

**Neue Alkin-1-ylsilane und -germane,
Sila- und Germacyclopentadiene –
Charakterisierung mittels
Multikern-NMR-Spektroskopie**

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der
Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) an der
Fakultät für Biologie, Chemie und Geowissenschaften der
Universität Bayreuth

vorgelegt von
Stefan Bayer
aus Münchberg

2005

Vollständiger Abdruck der vom Fachbereich Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften.

Tag der Einreichung der Arbeit: 12.01.2005

Tag des wissenschaftlichen Kolloquiums: 15.04.2005

Prüfungsausschuss:	PD Dr. M. Thelakkat	Vorsitzender
	Prof. Dr. B. Wrackmeyer	1. Gutachter
	Prof. Dr. R. Kempe	2. Gutachter
	Prof. Dr. R. Schobert	

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1999 bis Dezember 2003 unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Bernd Wrackmeyer am Laboratorium für Anorganische Chemie II der Universität Bayreuth angefertigt. Bei Herrn Professor Dr. Max Herberhold und Herrn Prof. Dr. Rhett Kempe möchte ich mich für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes bedanken.

Mein aufrichtiger Dank gilt meinem verehrten akademischen Lehrer

Herrn Professor Dr. Bernd Wrackmeyer

für die Überlassung des interessanten Themas. Danke für Ihr stillschweigendes Verständnis für all meine Kapriolen sowie das Akzeptieren meiner „Nachtarbeit“, was für die vielen benötigten NMR-Messzeiten erforderlich war. Ihre zwanglose und doch intensive Betreuung in freundlicher Atmosphäre ebenso wie Ihre stete Diskussionsbereitschaft und die wertvollen Hinweise und Anregungen haben sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Danksagung

Bedanken möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für Anorganische Chemie II für die gute Zusammenarbeit, die freundschaftliche Atmosphäre, die oft wertvollen Tipps und Ideen für diese Arbeit und ein sehr angenehmes Arbeitsklima. Besonderer Dank gilt Dr. Alexander Reeb, Prof. Dr. Ali Saqib, Dr. Amin Badshah, Andreas Pedall, Anna Dietel, Bettina Ullmann, Dr. Elena Klimkina, Heidi Maisel, Khadija Shahid, Dr. Marcus Seitz, Dr. Markus Helldörfer, Marlies Schilling, Dr. Moazzam Bhatti, Dr. Rainer Ernst, Stefan Deeken, Dr. Thomas Schmalz und Walter Kremnitz.

An dieser Stelle möchte ich mich speziell bei Dr. Oleg Tok für die Messung einiger NMR-Spektren am „500er“ und deren Diskussion bedanken.

Weiterhin gilt mein Dank Dr. Wolfgang Milius für die Erstellung der Röntgenstrukturanalyse sowie die freundschaftliche Leitung der Chemiepraktika an der „FAN“, in denen ich drei Jahre als Assistent tätig war. Hier auch gleich der Dank an alle Praktikanten für die gute Mitarbeit.

Ferner danke ich auch den ehemaligen Kollegen des Lehrstuhls für Makromolekulare Chemie sowie allen Freunden und Bekannten der anderen Chemiefakultäten für das freundschaftliche Verhältnis und die Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Ein besonderer Dank gilt auch den Mitarbeitern der Glasbläserei, der Mechanik, des Rechenzentrums, des Chemikalienverkaufs und der Zentralen Analytik. Wie jeder weiß, wäre ein Arbeiten im Labor ohne sie unmöglich.

Weiterhin möchte ich mich bei meinen Freunden für die immerwährende moralische und tatkräftige Unterstützung bedanken.

Ein besonders herzlicher Dank gilt meinen Eltern, Hermann und Brigitte Bayer, für ihre moralische und finanzielle Unterstützung. Ebenso herzlich danke ich meinen beiden Brüdern Gernot und Thomas und deren Familien sowie der Familie meiner Frau.

Der größte Dank gilt meiner Frau Katja Bayer für ihr Verständnis, ihre Geduld und ihre nicht endende moralische Unterstützung beim Anfertigen dieser Arbeit. In Liebe – vielen Dank für alles.

*Geschrieben steht: Im Anfang war das Wort!
Hier stock ich schon! Wer hilft mir weiter fort?
Ich kann das Wort so hoch unmöglich schätzen,
Ich muss es anders übersetzen,
Wenn ich vom Geiste recht erleuchtet bin.
Geschrieben steht: Im Anfang war der Sinn.
Bedenke wohl die erste Zeile,
Dass deine Feder sich nicht übereile!
Ist es der Sinn, der alles wirkt und schafft?
Es sollte stehen: Im Anfang war die Kraft!
Doch auch indem ich dieses niederschreibe,
Schon warnt mich was, dass ich dabei nicht bleibe.
Mir hilft der Geist! Auf einmal seh ich Rat
Und schreib getrost: Im Anfang war die Tat.*

Goethe, Faust

Für Katja

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

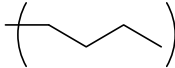
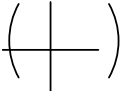
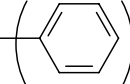
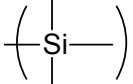
ν	Frequenz in Hertz
ρ	Dichte in g/cm^3
ΔH_f°	mittlere molare Bildungsenthalpie in kJ/mol
$^\circ\text{C}$	Grad Celsius
Å	Ångström
Abb.	Abbildung
br	breit; verbreitert (NMR)
Bu; ^nBu	normal-Butyl; $-(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$
d	Tag, Tage; Dublett (NMR)
DFT	D ichte- F unktionalitäts- T heorie
DMADC	D imethylacetylendicarboxylat
$\bar{E}(\text{M-C})$	mittlere molare Bindungsenthalpie in kJ/mol
EI	E lektronenstoßionisation
EN	E lektronegativität
Et	Ethyl; $-\text{CH}_2\text{CH}_3$
GIAO	G auge I ncluded A tomic O rbital
Gl.	Gleichung
h	Stunde, Stunden
$h_{1/2}$	Halbwertsbreite (NMR) in Hertz
HV	H och v akuum
Hz	Hertz
I	Kernspin
INEPT	I nsensitive N uclei E nhanced by P olarisation T ransfer
IR	I nfrarot
J	Kopplungskonstante in Hertz
K	Kelvin; reduzierte Kopplungskonstante in Hertz
L	Ligand
LM	Lösungsmittel
M	Molekulargewicht in g/mol ; Metallatom
M^+	Molekülion
Me	Methyl; $-\text{CH}_3$
mg	Milligramm
MHz	Megahertz

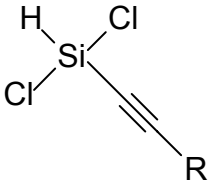
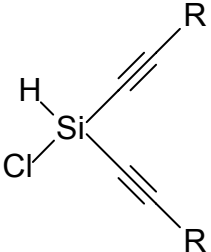
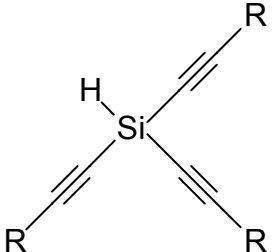
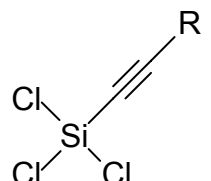
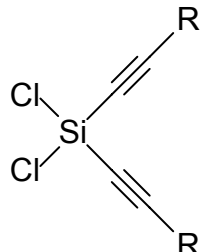
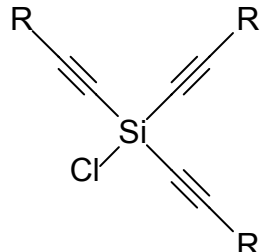
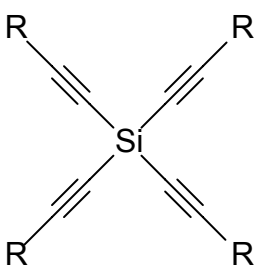
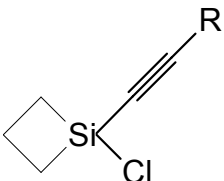
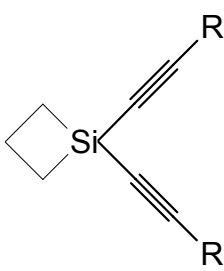
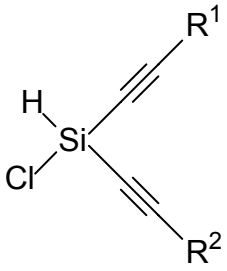
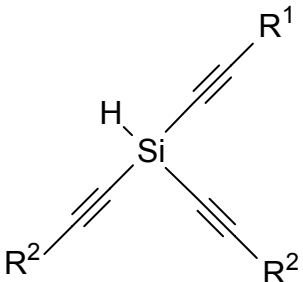
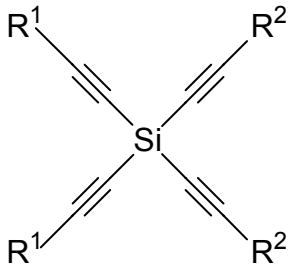
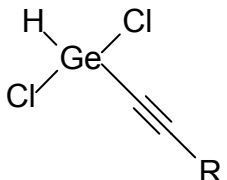
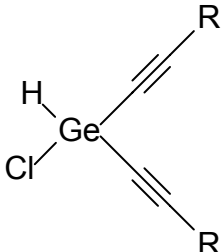
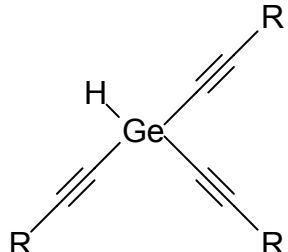
min	Minute, Minuten
ml	Milliliter
MS	Massenspektroskopie
MW	Mittelwert (\emptyset)
ⁿ Bu, Bu	Butyl; $-(\text{CH}_2)_3\text{-CH}_3$
n.d.	nicht detektiert
NMR	Kernspinresonanz (Nuclear Magnetic Resonanz)
NOE	Nuclear Overhauser Effect
Ph	Phenyl; $-\text{C}_6\text{H}_5$
ppb	parts per billion
ppm	parts per million
q	Quadruplett (NMR)
quint	Quintuplett
R	Rest
R ¹ , R ²	Alkylreste
R ^a , R ^o	Organylreste
RT	Raumtemperatur
S.	Seite
s.	siehe
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
t	Triplet (NMR)
Tab.	Tabelle
TCE	Tetracyanoethylen
tert.-Bu; ^t Bu	tertiär-Butyl; $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
THF	Tetrahydrofuran
X, Hal	Halogen
Zers.	Zersetzung

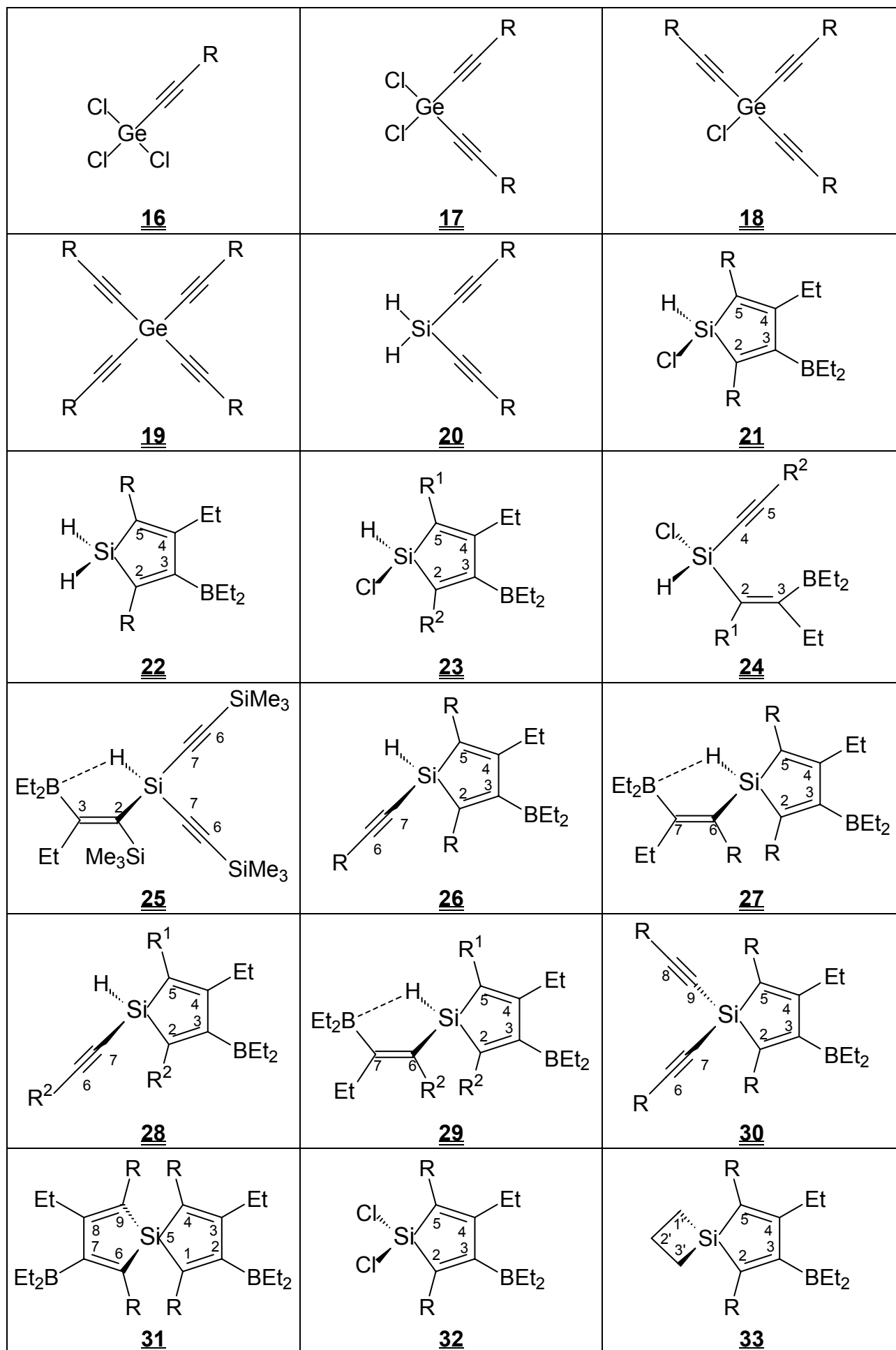
Aufgrund der Kompatibilität zu englischen Texten wird in Zahlenwerten Komma (,) durch Punkt (.) ersetzt.

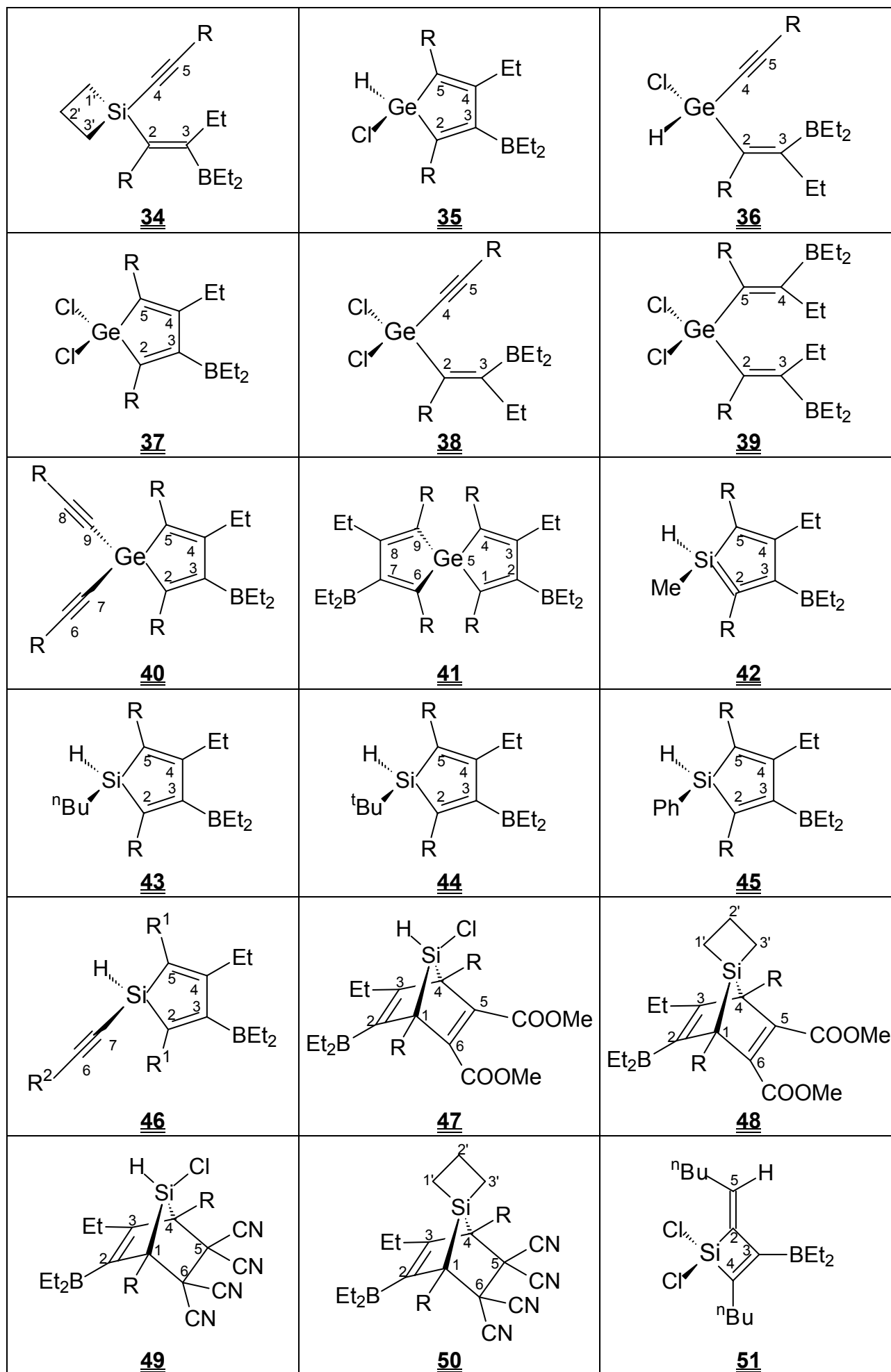
Normalerweise wurden folgende Messfrequenzen verwendet: ARX 250: ¹H (250.1 MHz), ¹¹B (80.3 MHz), ¹³C (62.9 MHz), ²⁹Si (49.7 MHz). Sollten abgebildete NMR-Spektren mit anderen Frequenzen (DRX 500: ¹³C (125.8 MHz), ²⁹Si (99.4 MHz)) aufgenommen worden sein, wird dies in () angegeben.

Tabellarische Aufstellung der Strukturen erhaltener Substanzklassen

<u>a</u> = ⁿ Bu		<u>b</u> = ^t Bu	
<u>c</u> = Ph		<u>d</u> = SiMe ₃	

 <u>1</u>	 <u>2</u>	 <u>3</u>
 <u>4</u>	 <u>5</u>	 <u>6</u>
 <u>7</u>	 <u>8</u>	 <u>9</u>
 <u>10</u>	 <u>11</u>	 <u>12</u>
 <u>13</u>	 <u>14</u>	 <u>15</u>





Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Einordnung der verwendeten Elemente.....	2
1.2	Metallorganische Chemie	5
1.3	1,1-Organoborierungsreaktion.....	12
2	Zielsetzung	17
3	Alkin-1-yl-Verbindungen	19
3.1	Verfügbarkeit von Alkin-1-yl-Gruppe-14-Element-Verbindungen.....	19
3.2	„Gleich-substituierte“ Alkin-1-ylsilane und -germane	22
3.3	„Gemischt-substituierte“ Alkin-1-ylsilane.....	36
4	Sila- und Germacyclopentadiene (Metallole)	39
4.1	Generelles	39
4.2	„Gleich-substituierte“ Silole und Germole	40
4.2.1	Aus Dialkin-1-yl-Verbindungen dargestellte Produkte	40
4.2.2	Experimente zur thermischen Stabilität.....	52
4.2.3	Aus Trialkin-1-yl-Verbindungen dargestellte Produkte	53
4.2.4	Aus Tetraalkin-1-yl-Verbindungen dargestellte Produkte	59
4.2.5	Vergleichende Übersicht der NMR-Daten	61
4.3	„Gemischt-substituierte“ Silole	62
4.3.1	Aus „gemischt-substituierten“ Dialkin-1-yl-Verbindungen.....	62
4.3.2	Aus „gemischt-substituierten“ Trialkin-1-yl-Verbindungen.....	67
5	Umsetzungen von Silolen	69
5.1	Substitution.....	69
5.1.1	Darstellung von 1,1-Dihydrido-silacyclopentadienen	69
5.1.2	Substitution mit Alkin-1-yllithium-Derivaten	70
5.1.3	Substitution mit Alkyl- und Aryllithium-Derivaten.....	71

5.2	Diels-Alder-Reaktionen.....	76
5.2.1	[4+2]-Cycloaddition mit <u>33</u>	76
5.2.2	[4+2]-Cycloaddition mit <u>21</u>	79
5.3	Weitere Syntheseveruche.....	86
5.3.1	Protodeborylierung.....	86
5.3.2	Komplexierung und Stabilität	86
5.3.3	Reduktion und Kopplung.....	87
6	Zusammenfassung.....	89
7	Summary	100
8	Experimenteller Teil	111
8.1	Arbeitsmethoden	111
8.2	Ausgangsmaterialien	111
8.3	Benennungen und Kürzel	111
8.4	Physikalisch-chemische Messungen	112
8.5	Darstellung von Alkin-1-ylsilanen.....	114
8.6	Darstellung der Alkin-1-ylgermane	129
8.7	Umsetzung von Alkin-1-ylsilanen.....	133
8.8	1,1-Organoborierung der Alkin-1-ylsilane	134
8.9	1,1-Organoborierung der Alkin-1-ylgermane	145
8.10	Weitere Synthesen	148
9	Literatur.....	158
10	Anhang	A 1
10.1	Tabellen.....	A 1
10.2	Abbildungen.....	A 48

Abbildungsverzeichnis

Abb. 3-1: ^1H -NMR-Spektrum von 1a , 2a , 3a	23
Abb. 3-2: ^{29}Si -NMR-Spektren von 1a , 2a , 3a	24
Abb. 3-3: Korrelation zwischen n aus $\text{L}_x\text{Cl}_{4-x-n}\text{Si}(\text{C}\equiv\text{C-R}^1)_n$ und $\delta^{29}\text{Si}$ -Werten	28
Abb. 3-4: ^{13}C -NMR-Spektrum von 9d	30
Abb. 3-5: ^{29}Si -NMR-Spektrum (SiMe_3 -Bereich) von 1d , 2d und 3d	31
Abb. 3-6: EI-Massenspektrum von $\text{Si}(\text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3)_4$ 7d	32
Abb. 3-7: Molekülstruktur von $\text{Ge}(\text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3)_4$ 19d	35
Abb. 3-8: ^{13}C -NMR-Spektren von 2a , 2b und 10ab	38
Abb. 3-9: ^1H -NMR-Spektren von 2a , 2b und 10ab	38
Abb. 4-1: ^{29}Si -NMR-Spektrum von 33c mit 34c*	41
Abb. 4-2: ^1H -NMR-Spektrum von 33d	43
Abb. 4-3: ^{11}B -NMR-Spektrum von 33d	44
Abb. 4-4: ^{13}C -NMR-Spektrum von 33d	44
Abb. 4-5: ^{29}Si -NMR-Spektrum (Si-H) von 21d	45
Abb. 4-6: ^{29}Si -NMR-Spektrum (INEPT ND) von 21d	45
Abb. 4-7: ^1H -NMR-Spektrum von 21d	46
Abb. 4-8: ^{13}C -NMR-Spektrum von 21d	46
Abb. 4-9: ^{29}Si -NMR-Spektrum (SiMe_3 -Bereich) von 33d	47
Abb. 4-10: ^{13}C -NMR-Spektrum von 37d , 38d* und 39d	50
Abb. 4-11: ^{29}Si -NMR-Spektrum (SiMe_3 -Bereich) von 37d , 38d* und 39d	50
Abb. 4-12: ^{29}Si -NMR-Spektren (SiMe_3 -Bereich) der Umsetzung von 3d mit BEt_3	55
Abb. 4-13: ^1H - und ^{29}Si -NMR-Spektren der Umsetzung von 3d mit BEt_3	56
Abb. 4-14: ^{13}C -NMR-Spektrum von 41d	60
Abb. 4-15: $\delta^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von C(2)–C(5) verschiedener Silole und Germole	61
Abb. 4-16: $\delta^{29}\text{Si}$ -NMR-Daten verschiedener Silole und Germole	62
Abb. 4-17: ^{29}Si -NMR-Spektrum der Organoborierung von 10ab	64
Abb. 5-1: ^1H -NMR-Spektrum von 43d	72
Abb. 5-2: ^{11}B -NMR-Spektrum von 43d	73
Abb. 5-3: ^{29}Si -NMR-Spektren von 43d (SiH - und SiMe_3 -Bereich)	74
Abb. 5-4: ^{13}C -NMR-Spektrum von 43d	75
Abb. 5-5: ^{13}C -NMR-Spektrum von 48d	78
Abb. 5-6: ^{29}Si -NMR-Spektrum (SiMe_3 -Bereich) von 48d	78
Abb. 5-7: ^{29}Si -NMR-Spektren von 47d	81

Abb. 5-8: ^1H -NMR-Spektrum von 47d	82
Abb. 5-9: Berechnete 7-Sila-norbornen- und 7-Sila-norbornadien-Gerüste	84
Abb. 10-1: ^1H -NMR-Spektrum von 1a	A 48
Abb. 10-2: ^{13}C -NMR-Spektrum von 1a	A 48
Abb. 10-3: ^{29}Si -NMR-Spektrum (99.4 MHz) von 1d	A 49
Abb. 10-4: ^{29}Si -NMR-Spektrum (99.4 MHz) von 2d	A 49
Abb. 10-5: ^{29}Si -NMR-Spektrum (99.4 MHz) von 3d	A 49
Abb. 10-6: ^{13}C -NMR-Spektrum von 7a	A 50
Abb. 10-7: ^{13}C -NMR-Spektren von 7b	A 50
Abb. 10-8: ^{13}C -NMR-Spektrum der Mischung aus 4c , 5c , 6c und 7c	A 51
Abb. 10-9: ^1H -NMR-Spektrum von 9d	A 51
Abb. 10-10: ^{29}Si -NMR-Spektren von 9d	A 52
Abb. 10-11: ^{13}C -NMR-Spektrum von 9d (<i>J</i> -moduliert).....	A 52
Abb. 10-12: ^1H -NMR-Spektrum von 9b	A 53
Abb. 10-13: ^{13}C -NMR-Spektrum von 9b	A 53
Abb. 10-14: ^{13}C -NMR-Spektren von 10ab	A 54
Abb. 10-15: ^{29}Si -NMR-Spektren von 10ad	A 55
Abb. 10-16: ^{13}C -NMR-Spektrum von 10ad	A 55
Abb. 10-17: ^1H -NMR-Spektrum von 10cd	A 56
Abb. 10-18: ^{29}Si -NMR-Spektrum von 10cd	A 56
Abb. 10-19: ^{29}Si -NMR-Spektrum (SiMe_3 -Bereich) von 10cd	A 57
Abb. 10-20: ^{13}C -NMR-Spektrum von 10cd	A 57
Abb. 10-21: ^{29}Si -NMR-Spektrum von 15d	A 58
Abb. 10-22: ^{13}C -NMR-Spektrum von 15d	A 58
Abb. 10-23: ^{13}C -NMR-Spektrum von 20d	A 59
Abb. 10-24: ^{29}Si -NMR-Spektren von 20d	A 59
Abb. 10-25: ^{29}Si -NMR-Spektrum (SiMe_3 -Bereich) von 20d	A 59
Abb. 10-26: ^{13}C -NMR-Spektrum von 21d	A 60
Abb. 10-27: ^{13}C -NMR-Spektrum von 21d	A 60
Abb. 10-28: ^1H -NMR-Spektrum von 22d (mit 21d).....	A 61
Abb. 10-29: ^{29}Si -NMR-Spektren von 22d (mit 21d).....	A 61
Abb. 10-30: ^{13}C -NMR-Spektrum von 22d (mit 21d).....	A 62
Abb. 10-31: ^{29}Si -NMR-Spektren (SiMe_3 -Bereich) von 22d (mit 21d).....	A 62
Abb. 10-32: ^{13}C -NMR-Spektren von 10ab , 23ab , 23ba und 24ab *	A 63

Abb. 10-33: ^1H -NMR-Spektrum von 23cd	A 64
Abb. 10-34: ^{13}C -NMR-Spektrum von 23cd	A 64
Abb. 10-35: ^{29}Si -NMR-Spektrum (SiMe_3 -Bereich) von 23cd	A 65
Abb. 10-36: ^{29}Si -NMR-Spektren von 23cd	A 65
Abb. 10-37: ^{13}C -NMR-Spektren der Organoborierung von 3d	A 66
Abb. 10-38: ^{29}Si -NMR-Spektrum der Organoborierung von 3d nach 2 h	A 67
Abb. 10-39: ^{29}Si -NMR-Spektrum der Organoborierung von 3d nach 29 h	A 67
Abb. 10-40: ^{29}Si -NMR-Spektrum (SiMe_3 -Bereich; 99.4 MHz) von 27d*	A 67
Abb. 10-41: ^{29}Si -NMR-Spektrum (SiMe_3 -Bereich) von 25d*	A 68
Abb. 10-42: ^{29}Si -NMR-Spektrum des Gemisches 27a/27a*	A 68
Abb. 10-43: ^{29}Si -NMR-Spektren von 26a (aus 21a)	A 69
Abb. 10-44: ^1H -NMR-Spektrum von 26a (aus 21a)	A 69
Abb. 10-45: ^{13}C -NMR-Spektrum von 26a (aus 21a)	A 69
Abb. 10-46: ^{13}C -NMR-Spektrum (125.8 MHz) von 27d/27d*	A 70
Abb. 10-47: ^{13}C -NMR-Spektrum (J -moduliert) von 31a	A 71
Abb. 10-48: ^{13}C -NMR-Spektrum von 31a	A 71
Abb. 10-49: ^{13}C -NMR-Spektrum von 31d	A 72
Abb. 10-50: ^{11}B -NMR-Spektrum von 31d	A 72
Abb. 10-51: ^{29}Si -NMR-Spektrum (SiMe_3 -Bereich) von 31d	A 73
Abb. 10-52: ^1H -NMR-Spektrum von 31d	A 73
Abb. 10-53: ^{29}Si -NMR-Spektrum (SiMe_3 -Bereich) von 32d	A 74
Abb. 10-54: ^{13}C -NMR-Spektrum von 37a	A 74
Abb. 10-55: ^{13}C -NMR-Spektrum von 37d und 39d	A 75
Abb. 10-56: ^{29}Si -NMR-Spektrum von 37d und 39d	A 75
Abb. 10-57: ^1H -NMR-Spektrum von 41d	A 76
Abb. 10-58: ^{29}Si -NMR-Spektrum von 41d	A 76
Abb. 10-59: ^1H -NMR-Spektrum von 47a , 47a[#]	A 77
Abb. 10-60: ^{13}C -NMR-Spektrum von 47d	A 77
Abb. 10-61: ^{13}C -NMR-Spektren von 47d bei verschiedenen Feldstärken	A 78
Abb. 10-62: ^{13}C -NMR-Spektrum von 47d (Olefinbereich)	A 79
Abb. 10-63: ^1H -NMR-Spektrum von 48d	A 79
Abb. 10-64: ^{13}C -NMR-Spektren von 50d	A 80
Abb. 10-65: ^{29}Si -NMR-Spektrum von 50d	A 81
Abb. 10-66: EI-Massenspektrum von 21d	A 82

1 Einleitung

Materie ist alles, was Raum beansprucht und Masse besitzt. Materie besteht aus unterschiedlichen Stoffen.^[1] Die Chemie als Lehre von den Stoffen und stofflichen Veränderungen^[1, 2] teilt alle Elemente in ein periodisches System ein.^[3] Daraus soll in dieser Arbeit besonders die Gruppe 14 betrachtet werden.

Schon 1789 führte Lavoisier in seinem Buch „Traité Elementaire de Chimie“ die heute in der Chemie übliche Terminologie ein.^[4] Im Laufe der Zeit hat sich die Chemie in verschiedene Fachgebiete verzweigt, deren Einteilung oft willkürlich und historisch bedingt ist. Neben analytischer Chemie, Biochemie, Kernchemie, physikalischer Chemie und makromolekularer Chemie sind die anorganische und die organische Chemie wohl die bekanntesten.^[5] Im Vergleich zur anorganischen Chemie, der quasi alle Elemente des Periodensystems zur Verfügung stehen, bedient sich die organische Chemie neben Kohlenstoff und Wasserstoff sowie Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor, Schwefel, Bor und der Halogene nur einer Hand voll anderer Elemente in geringen Mengen.^[6] Trotz dieser Einschränkung behandelt letzteres Gebiet weit mehr unterschiedliche Substanzen. Diese Vielfalt ist zurückzuführen auf die beinahe unbeschränkte Möglichkeit der Element-Element-Verknüpfung des Kohlenstoffs, des ersten Elements der 14ten Gruppe. Und selbst bei gleichen Atomverhältnissen ergibt sich durch unterschiedliche Sequenz und räumliche Orientierung der Bausteine eine beachtliche Strukturvielfalt.

Die metallorganische Chemie, die als zusätzliches Kriterium nur das Vorhandensein einer Kohlenstoff-Metall- σ -Bindung verlangt, spannt nun die unüberschaubar große Zahl organischer Verbindungen weiter auf. Dies geschieht durch Hinzunahme fast aller restlichen Elemente – eben der verbleibenden Metalle und Halbmetalle.^[7]

Als in einer Pariser Militärapotheke Cadet 1760 bei Untersuchungen zu Geheimtinten zufällig mit dem Kakodyloxid $((\text{CH}_3)_2\text{As})_2\text{O}$ die erste metallorganische Verbindung entdeckte, war niemandem klar, dass damit der Startschuss in ein neues Forschungsgebiet, die metallorganische Chemie, gegeben wurde.^[1, 7] Denn das Wettrennen, welches in den letzten 50 Jahren des vorigen Jahrhunderts einsetzte, begann zwar 1760, glich aber die nächsten 200 Jahre eher einem Spaziergang.

1.1 Einordnung der verwendeten Elemente

1.1.1 Bor

Obwohl in Borax schon seit der Antike bekannt, wurde elementares Bor ($[\text{He}] 2s^2 2p^1$) erst 1808 von Gay-Lussac und Thenard entdeckt und 1892 von Moissan rein dargestellt.^[8] Neben einer „schwarzen“, glasig amorphen Modifikation besitzt es noch vier weitere kristalline.^[1] Bor ist meist sp^2 -hybridisiert mit trigonal planarer Konfiguration, besitzt also ein leeres p_z -Orbital und zeigt so ein Elektronendefizit. Dies ist der Hintergrund für seine Lewis-Acidität, die Bereitschaft zur Ausbildung von Mehrzentrenbindungen und die Bildung nicht klassischer Clustersysteme.^[1, 9] Gemäß der „Schrägbeziehung“ besitzt Bor etliche Gemeinsamkeiten in seinen Elementeigenschaften (harte, schlecht leitende, hoch schmelzende Halbmetalle) mit Silicium. Ebenso bezüglich der Wasserstoff- (Borane/Silane), Halogen- (flüssig, monomer, leicht hydrolysierbar), Oxid- (Borate/Silicate) und Hydroxid-Verbindungen (Kondensation, Löslichkeit). Die Neigung von Bor zur Bildung von B-B-Bindungen ist zwar bemerkenswert, aber weit schwächer ausgeprägt als bei seinem rechten Periodennachbarn, dem Kohlenstoff. Anorganische Borverbindungen finden ihre Verwendung oft in der Glas- und Keramikindustrie sowie, wegen des hohen Neutroneneinfangquerschnitts von ^{10}B , in Kernreaktoren und der Nuklearmedizin und, wegen der hohen Beständigkeit, als Spezialwerkstoffe in der chemischen Industrie sowie der Luft- und Raumfahrttechnik.^[1, 3, 4] Bortriorganyle^[10], die organischen Derivate des Monoborans, stellen hydrolysestabile, oxidationsempfindliche, teilweise selbstentzündliche, mehr oder weniger giftige Substanzen dar, die ihre Verwendung hauptsächlich als Raketentreibstoff, Kraftstoffzusatz und in der organischen Synthese finden.^[11, 12] Der Aufschwung der „Borchemie“ zum viel beachteten Forschungsgebiet fand in der Verleihung der Nobelpreise 1976 an W. N. Lipscomb für strukturklärende und bindungstheoretische Arbeiten im Zusammenhang mit Boranen^[1, 13] sowie an H. C. Brown und G. Wittig für die Anwendung von Organoboranen in der organischen Synthese 1979^[1, 14] einen vorläufigen Höhepunkt.

1.1.2 Tetrele

Die Chemie der höheren Homologen des Kohlenstoffs C $\{[\text{He}]2s^22p^2\}$ – Silicium Si $\{[\text{Ne}]3s^23p^2\}$, Germanium Ge $\{[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^2\}$, Zinn Sn $\{[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^2\}$ und Blei Pb $\{[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^26p^2\}$ – lässt sich durch einige element- und gruppentypische Eigenschaften veranschaulichen.

Tab. 1: Allgemeine Eigenschaften der Elemente der Gruppe 14^[1, 2, 15]

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Häufigkeit auf der Erde [%]	$8.7 \cdot 10^{-2}$	27.75	$1 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Relative Atommasse [u]	12.0111	28.086	72.59	118.69	207.19
Dichte ρ [g/cm ³] bei RT	2.26 ^a	2.33	5.32	7.30	11.40
Erste Ionisierungsenergie [eV]	11.26	8.15	8.13	7.33	7.42
Elektronegativität nach Pauling nach Allred-Rochow ^[16]	2.50	1.74	2.02	1.72	1.55
	2.63	1.90	2.01	1.96	2.33
Kovalenzradien [pm] KZ 4 KZ 3 KZ 2	77	117	122	140	1.46
	67	107	112	130	
	60	100			
Bindungslänge E-C [pm]	154	188	195	217	224
Schmelzpunkt [°C]	3850 ^b	1414	958	232	327
Bildungsenthalpie ^c ΔH_f° [kJ/mol]	-167	-245	-71	-19	+136
Bindungsenthalpie ^c $\bar{E}(\text{M-C})$ [kJ/mol]	358	311	249	217	152

Fußnoten zu Tab. 1:

- a) Wert für Graphit; ρ (Diamant) = 3.51 g/cm³
- b) Wert für Graphit (sublimiert); Diamant geht bei ca. 1500 °C in Graphit über
- c) Von gasförmigen Methylverbindungen MMe_4

Der metallische Charakter nimmt vom Kohlenstoff zum Blei hin zu. C besitzt mit Graphit eine halbmetallische Modifikation. Si und Ge sehen metallisch aus, sind Halbmetalle und verhalten sich in ihren Verbindungen oft nicht metallisch, Sn und Pb sind metallisch. In einer Hauptgruppe mit geradzahligem Index gelten ungeradzahlige Valenzen als wenig begünstigt, außerdem zeigen die schwereren Homologen im Vergleich zu den leichteren Elementen eine wachsende Tendenz zur niederen Wertigkeit – vor allem in wässrigen Systemen. Element(IV)hydroxide von C und Si sind zunehmend schwache Säuren, alle anderen der Gruppe 14 amphoter.

Die nur von Ge, Sn und Pb bekannten Metall(II)hydroxide verhalten sich stärker basisch als die der vierwertigen Metalle, jedoch durchweg noch amphoter.

Die bei Kohlenstoff einzigartig ausgeprägte Bereitschaft zur Ausbildung von Ketten, Ringen und Netzwerken lässt wegen der abnehmenden Bindungsstärke der Element-Element-Verknüpfung zu schwereren Homologen stark nach, ebenso die Beständigkeit der Wasserstoff-Verbindungen.^[17] Die Chemie der Kohlenwasserstoffe ist so vielfältig, dass sie ein eigenes Gebiet der Chemie beansprucht. Siliciumwasserstoffe (Silane) gibt es weit weniger; die Zahl reduziert sich zum Blei hin stetig.^[1, 2, 15]

Als unverzichtbares analytisches Hilfsmittel ermöglicht die Multikern-NMR-Spektroskopie Aussagen über die Reinheit, die Struktur und die Bindungsverhältnisse der Substanzen. Neben den schon erwähnten ^{11}B und ^1H zeigt jedes Element der Gruppe 14 mindestens einen Halbspinkern.

Tab. 2: Eigenschaften natürlich vorkommender Nuklide der Gruppe 14

	Natürlich vorkommende Nuklide (Häufigkeit [%])	Kernspin I	$\mu_{\text{mag}}^{x/2}$
^6C	12 (98.9), 13 (1.1)	0, $\frac{1}{2}$	+0.7024
^{14}Si	28 (92.2), 29 (4.7), 30 (3.1)	0, $\frac{1}{2}$, 0	-0.5553
^{32}Ge	70 (21.2), 72 (27.7), 73 (7.7), 74 (36.0), 76 (7.4)	0, 0, $\frac{1}{2}$, 0, 0	-0.8792
^{50}Sn	112 (0.97), 114 (0.65), 115 (0.34), 116 (14.5),	?, 0, $\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$,	-0.9178
	117 (7.7), 118 (24.2), 119 (8.6), 120 (32.6), 122	0, $\frac{1}{2}$, 0, 0, 0 ^a	-1.0000
	(4.6), 124 (5.8)		-1.0461
^{82}Pb	204 (1.4), 206 (24.1), 207 (22.1), 208 (52.4)	0, 0, $\frac{1}{2}$, 0	+0.5783
$^5\text{B}^{\text{b}}$	10 (19.90 [$\mu_{\text{mag}} = +1.8006$]), 11 (80.10)	3, $\frac{3}{2}$	+2.6885
$^1\text{H}^{\text{b}}$	1 (99.985), 2 (0.015 [$\mu_{\text{mag}} = +0.8754$]), 3 (10^{-15})	$\frac{1}{2}$, 1, $\frac{1}{2}$	+2.7928
			+2.9789

Fußnoten zu Tab. 2:

- Die angegebenen Werte der gyromagnetischen Momente beziehen sich auf die Halbspinkern in der Reihenfolge der Massenzahlen
- Obwohl nicht in Gruppe 14, werden die Daten hier aufgeführt

1.2 Metallorganische Chemie

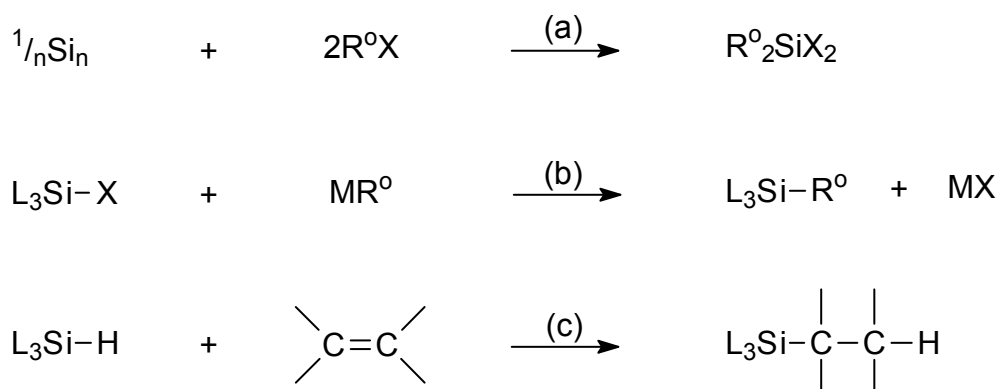
Arbeiten in diesem Gebiet der Chemie finden sich erst seit dem letzten Jahrhundert verstärkt. Nach der schon erwähnten Entdeckung von Kakodyloxid durch Cadet vergingen weitere 80 Jahre, bis Bunsen 1840 diese Verbindungsklasse weiterbearbeitete. Seinem Schüler Frankland, der damals bereits in bewundernswerter Weise die Handhabung luftempfindlicher Substanzen beherrschte, gelang es 1849 erstmals, Zinkdialkyle darzustellen.^[18, 19] Er prägte auch den Begriff „metallorganisch“.

Trotz dieser frühen Erfolge ließ der Durchbruch zu einem Forschungsschwerpunkt noch geraume Zeit auf sich warten und ging, wie so oft, einher mit verbesserten analytischen und präparativen Methoden^[1, 4, 7], der Schaffung neuer theoretischer Grundlagen und Bindungsmodelle^[20, 21, 22, 23] sowie der Verfügbarkeit ausgereifter Computersysteme^[24]. In der Analytik wären hier vor allem die Fortschritte in der NMR-Spektroskopie^[25, 26, 27, 28, 29, 30, 31] und auf dem Gebiet der präparativen Chemie die von Schlenk verfeinerten Arbeitsmethoden unter Ausschluss von Luftsauerstoff (Schlenktechnik) zu nennen^[7].

1.2.1 Silicium

1823 wurde mit der Darstellung von SiCl_4 durch J. J. Freiherr v. Berzelius ein Weg in die Chemie des Siliciums eröffnet.^[32] Das erste Organosilan, nämlich Tetramethylsilan SiMe_4 , wurde bereits 1863 von C. Friedel und J. M. Crafts synthetisiert.^[1] Zwar benutzte 1937 F. S. Kipping erstmals Grignard-Reagenzien zur Darstellung von Organosilanen^[33], aber nach Vorarbeiten von Müller, die durch den Zweiten Weltkrieg unterbrochen wurden, ermöglichte erst die „Direktsynthese“ von Rochow^[34] 1943 (Schema 1 a) die Erzeugung und Anwendung verschiedener Organosilane im großen Maßstab. Neben dieser oxidativen Addition von Organylhalogeniden an elementares Silicium sollen noch zwei weitere Möglichkeiten zum Aufbau von Si-C-Bindungen angeführt werden: die nucleophile Substitution von Silicium-gebundenen Halogeniden durch Organyl anionen (R^-), auch „Metathese“ (Schema 1 b) genannt, sowie die Insertion ungesättigter Kohlenstoff-Verbindungen in Si-H-Bindungen, die „Hydrosilylierung“ (Schema 1 c).^[35]

Schema 1:



Organosilane finden vielfältige Einsatzmöglichkeiten.^[36] Beispielhaft werden hier nur die Verwendung als Co-Katalysator bei der Ziegler-Natta-Polymerisation^[37], der Einsatz von Fluoroalkylsilanen zur Oberflächenbeschichtung^[38] sowie die Verwendung bei der Darstellung von organischen Polymeren^[39, 40] genannt. Im Zuge der Entdeckung und industriellen Nutzung polymerer Silicone^[41] hat die Organosiliciumchemie einen ungeheuren Aufschwung erlebt.^[42, 43, 44]

1.2.2 Germanium

Lange Zeit blieb das von Winkler im Jahre 1886 dargestellte Tetraethylgermanium die einzige germaniumorganische Verbindung.^[7] Andere Germaniumorganyle haben kaum technische Anwendung gefunden, und so blieb das erarbeitete Material vorwiegend von akademischem Interesse.^[45] Organische Germanium(IV)-Verbindungen lassen sich wie die entsprechenden Silicium-Derivate durch Direktsynthese, Metathese und Hydrogermylierung darstellen (s. 1.2.1, Schema 1).

Für einzelne ausgewählte Produkte findet man spezielle Synthesen. So lässt sich $\text{X}_3\text{Ge}(\text{C}\equiv\text{C-R})$ mit $\text{R} = \text{Me}, \text{Me}_2\text{CH}, \text{n-Hexyl}$ oder Ph aus GeX_4 und $\text{H-C}\equiv\text{C-R}$ in Et_3N direkt in ca. 80%iger Ausbeute erhalten.^[46] Tri- und Tetraorganogermene lassen sich auch über eine zweistufige Reaktion via hypervalente, hexakoordinierte Germanium-Komplexe direkt aus Germaniumdioxid darstellen.^[47, 48]

Germanium(II)-Verbindungen bilden sich in der Regel nur als reaktive, rasch polymerisierende Zwischenprodukte. Erst im Falle hoher sterischer Abschirmung werden Germylene isolierbar, z. B. Bis(disilyl)germylen $\text{Ge}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_2$.^[49] Neueste Erkenntnisse über organometallische Germanium-Verbindungen wurden zusammengefasst von Holloway und Melnik^[50].

1.2.3 Zinn und Blei

Frankland beschrieb 1849 mit Et_2SnI_2 die erste Organozinn-Verbindung.^[51] Ferner stellte er 1852 Tetraethylzinn(IV) dar. Aber erst ein Jahrhundert später gewannen Organozinn-Verbindungen als Biozide, Vulkanisationsmittel und Stabilisatoren bzw. Antioxidantien in Polymeren industriell an Bedeutung.^[1, 52] Die thermische und chemische Stabilität der $\text{Sn-C}\equiv\text{C}$ -Bindung ist zu Si und Ge vergleichsweise klein.

Aus Na/Pb-Legierung und Ethyliodid wurde zum ersten Mal 1852 von Löwig und Schweitzer PbEt_4 dargestellt. Daraus konnten 1929 von Paneth durch Pyrolyse erstmals Alkyl-Radikale erhalten werden.^[7] Seit der Einführung 1922 bis zum Ende der 80er-Jahre standen Bleialkyle hinter den Siliconen auf Platz zwei der Produktionsvolumina metallorganischer Verbindungen (Platz 3: Al; Platz 4: Sn; Platz 5: Li). Durch die gesetzliche Einführung von bleifreien Antiklopfmitteln war diese Tendenz jedoch extrem rückläufig. Erste Alkin-1-ylblei-Verbindungen ($\text{Pb}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_4$) wurden aus $\text{Rb}_2[\text{PbCl}_6]$ und Li-1-Alkinylen analog Gl. 3 c (S. 21) dargestellt.^[53] Weitere Alkin-1-yl-Zinn- und -Blei-Verbindungen und deren Umsetzung sind vielfach in der Literatur beschrieben. Ihre allgemeine Synthese ist in Gl. 1–3 auf S. 20–21 aufgeführt.

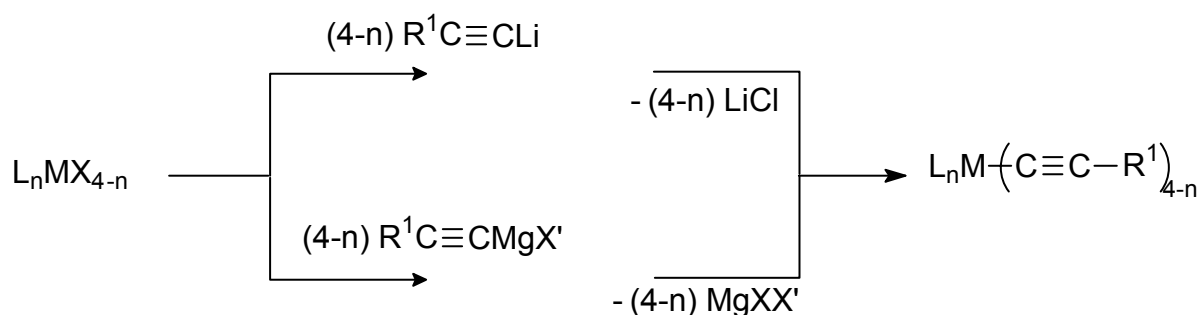
Bei diesen beiden Elementen sind stabile M(II)-Verbindungen verfügbar. Der divalente Status wird durch den „Effekt des inerten Elektronenpaares“ stabilisiert. Auf die Existenz von Pb(II)-organischen Verbindungen wurde bereits 1911 hingewiesen.^[54] Wenig später wurde von Krause Diphenylzinn beschrieben.^[55]

Im Weiteren soll hauptsächlich auf Silicium- und Germanium-Verbindungen eingegangen werden.

1.2.4 Metallalkinyle

Die erste organometallische Alkinyl-Verbindung wurde bereits 1923 von Wieland beschrieben.^[56] Darstellung und Charakterisierung von Alkinylgermanen wurden von Spivey und Diaper in der Literatur zusammengefasst.^[57] Fast jede Organometallalkinyl-Verbindung der Gruppen 13–15 kann bei geeigneten Bedingungen durch Reaktion der Alkaliacetylen- oder Grignard-Acetylen-Verbindung mit dem Metall- oder dem Organometallhalogen dargestellt werden.^[58]

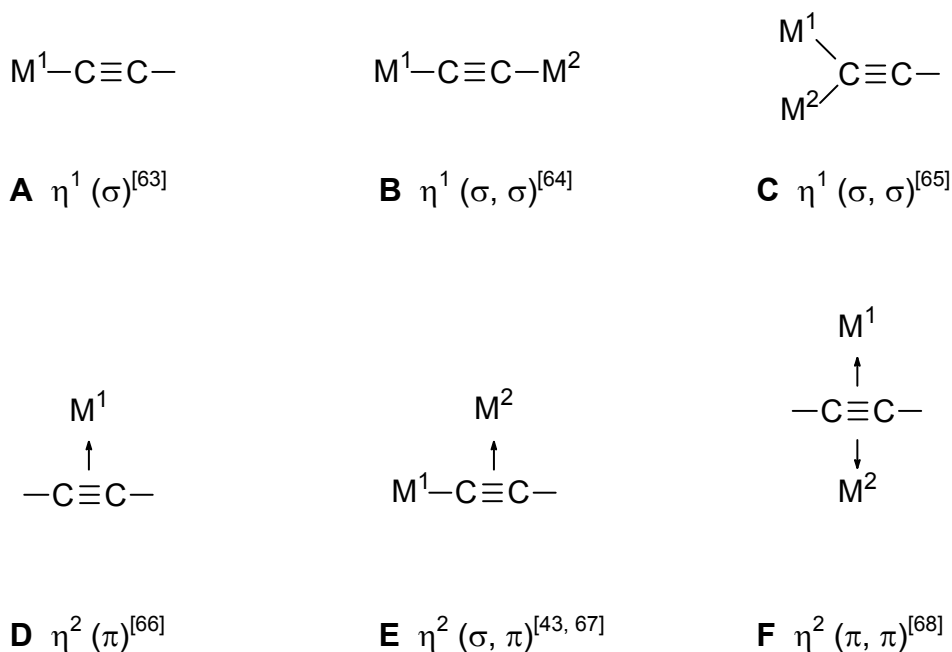
Schema 2:



Die Struktur- und Reaktionsvielfalt organometallischer Verbindungen wird durch die speziellen Eigenschaften des jeweiligen Metalls (z. B. Oxidationsstufe oder Koordinationszahl) sowie durch sterische als auch elektronische Effekte der Organyl-Liganden bestimmt, wobei der Polarität der M-C-Bindung eine herausragende Bedeutung zukommt. Zur Beurteilung der Polarität einer Bindung wird die Elektronegativitätsdifferenz der Bindungspartner herangezogen. Bei Metall-Kohlenstoff-Verbindungen ist einerseits zu berücksichtigen, dass in Verbindungen $\text{L}_n\text{M}-\text{CR}_3$ die Elektronegativität des Metalls durch die Liganden L und die des Alkylteils durch die Reste R beeinflusst wird. Hierbei überwiegt bei Übergangsmetallen eher die Natur der Liganden, bei Hauptgruppenelementorganylen die Natur des Metalls.^[7, 59] Von größter Bedeutung für $\text{M}-\text{C}\equiv\text{C}$ ist andererseits, dass die Elektronegativität des Kohlenstoffs von seinem Hybridisierungszustand stark abhängig ist. Da s-Elektronen einer stärkeren Kernanziehung unterliegen als p-Elektronen gleicher Hauptquantenzahl, steigt die Elektronegativität von Kohlenstoff mit zunehmendem s-Charakter im Hybrid. Sie reicht von 2.50 für sp^3 - über 2.75 für sp^2 - bis hin zu 3.29 für sp -hybridisierte Kohlenstoffatome.^[7, 60]

Also zeichnen sich Alkin-1-ylmetall-Verbindungen durch die maximale Polarisierung der M-C-Bindung aus. Die somit resultierende Elektrophilie des Metalls und Nucleophilie des $\text{C}\equiv\text{C}$ -Systems prägen das Verhalten dieser Verbindungsklasse.^[61] Da Alkinen neben einer σ -Bindung zum Metall-Rest auch die Wechselwirkung mit den π -Orbitalen der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung zum Bindungspartner offen steht, ergeben sich weitere Bindungsmöglichkeiten^[62], wie folgende Darstellung zeigt:

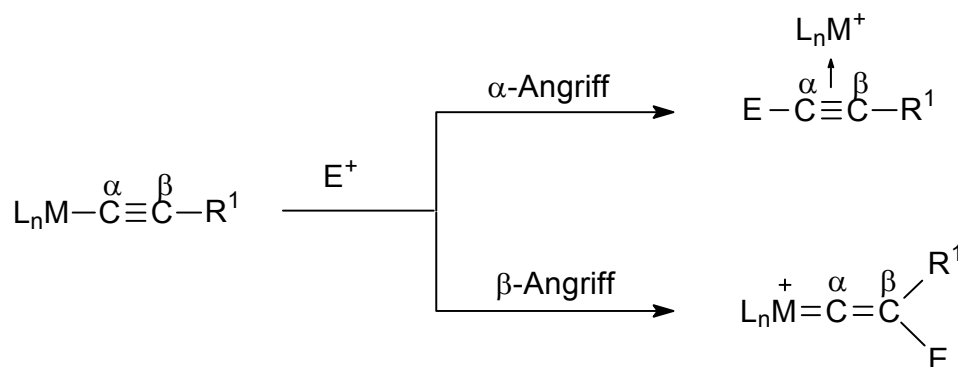
Schema 3:



Selbst schwache Elektrophile sind in der Lage, ein $C\equiv C$ -System der Struktur A oder B anzugreifen, da die σ -gebundenen Metallfragmente die Nucleophilie des Alkynyl-Liganden stark erhöhen, wobei sowohl das α - als auch das β -C-Atom als nucleophiles Zentrum wirken kann (s. Schema 4).^[69]

Erfolgt die Reaktion eines Elektrophils E^+ mit dem α -Kohlenstoffatom, bilden sich ausgehend von A Strukturen des Typs D (Schema 3) bzw. ausgehend von B (falls $R^1 = M^2$) Strukturen des Typs E (Schema 3). Der β -Angriff führt zur Bildung von Vinyliden-Komplexen.^[70] Für Verbindungen der Tetrele ist n in (L_nM) meist 3.

Schema 4:

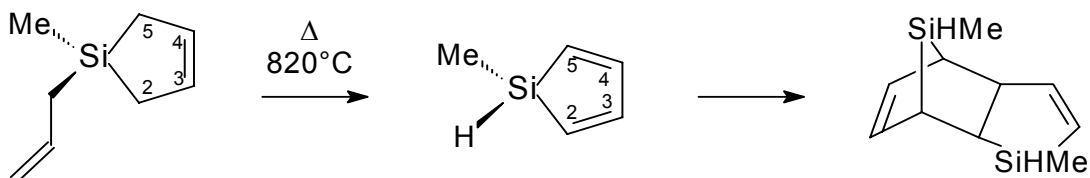


Verwendet man als Elektrophil Triorganoboran R_3B , so bezeichnet man die Reaktion als Organoborierung (s. 1.3, S. 12).

1.2.5 Metallacyclopentadiene (Metallole)

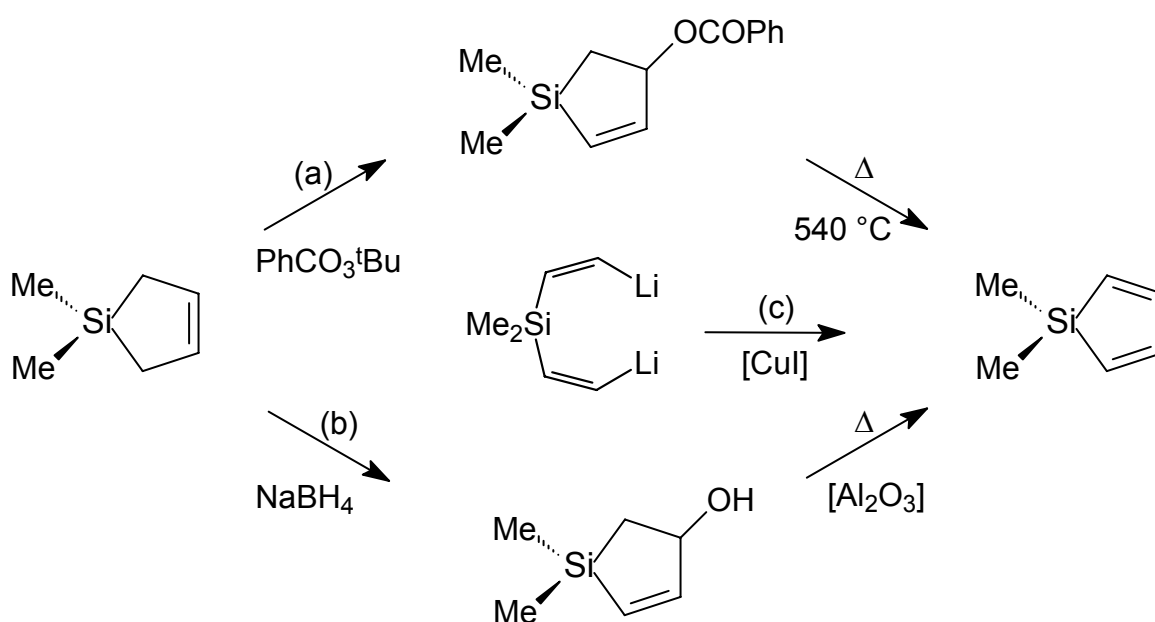
Die Bezeichnung leitet sich ab vom Pyrrol, dem doppelt ungesättigten organischen Stickstoff-Fünfringheterozyklus. Ersatz des Stickstoffatoms durch ein Metallzentrum führt zur Gruppe der Metallole. Bevor auf die in dieser Arbeit verwendete Methode der Darstellung von Metallolen eingegangen wird, sollen kurz historische Darstellungen dieser Verbindungsklasse, bei der N durch höhere Homologe des Kohlenstoffs, vor allem durch Silicium, aber auch Germanium, ersetzt ist, vorgestellt werden. Das erste Kohlenstoff-unsubstituierte Silol, 1-Methylsilol, wurde erst 1979 durch Barton^[71] mittels Vakuumblyzpyrolyse von 1-Allyl-1-methyl-1-silacyclopent-3-en erhalten und als Dimer identifiziert (s. Schema 5).

Schema 5:



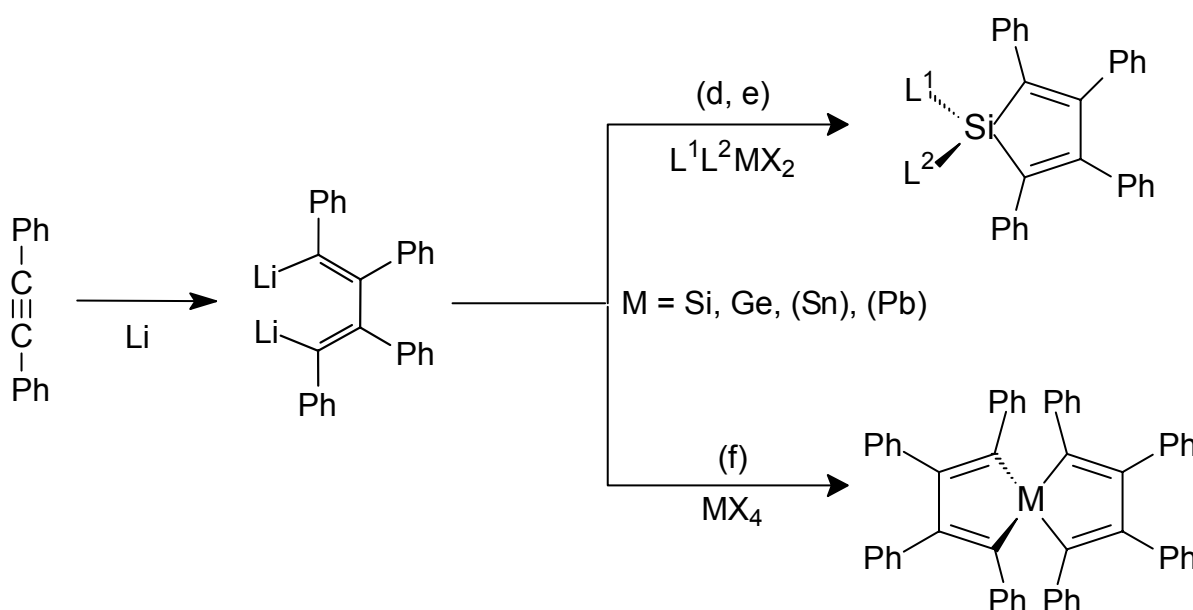
Das erste monomere C-unsubstituierte Silol, 1,1-Dimethylsilol, wurde 1981 gleichzeitig von Burns und Barton^[72] (Schema 6 a) sowie Laporterie, Mazarolles und Dubac^[73] (Schema 6 b) dargestellt.

Schema 6:



Der von Sakurai^[74] (Schema 6 c) vorgeschlagene Weg führte im Falle des Siliciums zwar zu niedrigen Ausbeuten, ermöglichte aber die erste Darstellung von 1,1-Dimethylgermol.^[75] Die Stabilität der Metallole mit vier C-H-Funktionen am Ring ist im Vergleich zu ringsubstituierten Derivaten jedoch weitaus geringer. Die ersten Gruppe-14-Heterocyclopentadiene, die 1959 von Leavitt, Manuel und Johnson^[76] erhalten wurden (Schema 7 d), waren 2,3,4,5-Tetraphenylmetallole (M = Ge, Sn). Es handelte sich dabei um eine Salzeliminierung aus entsprechenden Elementhalogeniden und Dilithiumtetraphenylbutadien^[77].

Schema 7:

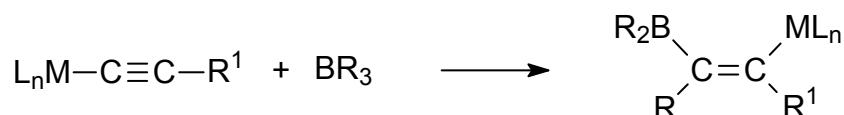


Analoge Silole wurden von Hübel und Braye (Schema 7 e) dargestellt.^[78, 79] Die Verwendung tetrahalogener Metalle führt zu 1,1-Dihalogenmetallole einerseits (analog d, e; $L^1, L^2 = \text{Hal}$) und entsprechenden Spiro-Derivaten (f) andererseits.^[78, 80] Durch Variation der Metallhalogenide und der Diensysteme wird eine gewisse Bandbreite ermöglicht. Bei sehr unterschiedlichen C-gebundenen Substituenten wird die Synthese des Li-Dien-Ausgangsmaterials immer schwieriger, und man verwendet vielstufige Synthesen mit oft nur geringen Ausbeuten.^[81, 82, 83, 84, 85, 86, 87] Ein von Wrackmeyer vorgestellter Darstellungsweg von Metallolen geht von Dialkin-1-yl-Verbindungen aus, die mittels 1,1-Organoborierung zum Ring geschlossen werden.^[88, 89, 90, 91]

1.3 1,1-Organoborierungsreaktion

Erste Organoborierungsreaktionen mit Alkin-1-ylmetall-Verbindungen der Kohlenstoffgruppe wurden 1976 von Nöth und Wrackmeyer beschrieben.^[92] Die Reaktionsbedingungen, unter denen die Organoborierung abläuft, sind stark von den an das C≡C-System gebundenen Substituenten L_nM abhängig. Je elektropositiver der Substituent L_nM ist, desto polarer ist die M-C-Bindung und umso leichter kann sie gespalten werden (Schema 9 d). Zur Veranschaulichung sind in Tab. 3 die experimentellen Bedingungen der Organoborierung der Trimethylmetall-substituierten 1-Propinyl-Derivate (L = Me, n = 3, R¹ = Me, R = Et) der 4. Hauptgruppe (s. Schema 8) angegeben.^[93]

Schema 8:



Tab. 3: Reaktivität von Me₃M-C≡C-CH₃ (M = C, Si, Ge, Sn, Pb) mit BEt₃

M	ΔEN (M-C≡) ^a	Reaktionstemp. (°C)	LM	% Umsetzung nach 0.5 h
C	0.79	—	BEt ₃	0
Si	1.55	≥ +95	BEt ₃	≤ 5
Ge	1.27	+25	Hexan	≈ 50
Sn	1.57	-40 – -20	Hexan	100
Pb	1.74	-90	Hexan	100

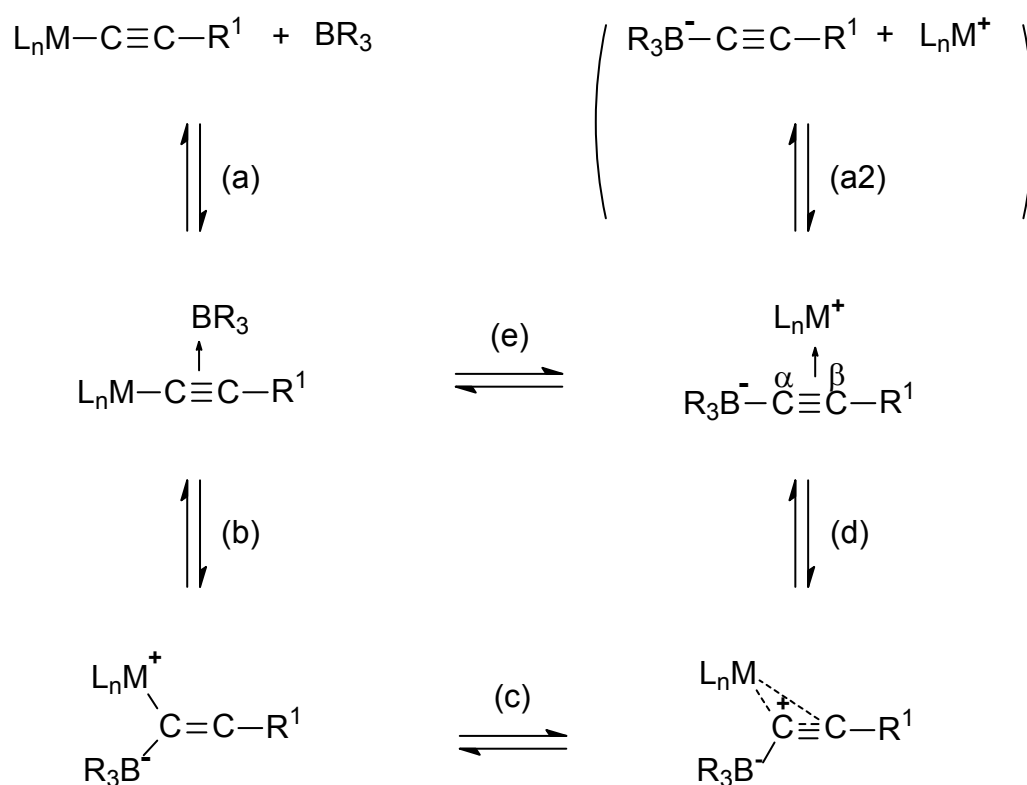
Fußnoten zu Tab. 3:

- a) Bezogen auf EN C(sp) = 3.29 und EN von Pauling (siehe Tab. 1)

Nicht nur die Polarisierung der Metall-Kohlenstoff-Bindung, ausgedrückt in der Elektronegativitätsdifferenz (s. Tab. 3), sondern auch die Spaltbarkeit der M-C-Bindung spielen für die Reaktionsbedingungen eine entscheidende Rolle. Der größere (M-C≡)-Abstand und die fallende mittlere molare Bindungsenthalpie (s. Tab. 1, S. 3) bewirken zu höheren Homologen hin einen gesteigerten Umsatz und niedrigere Reaktionstemperaturen. Ebenso hat auch der sterische Bedarf der Reste R, R¹ und L entscheidenden Einfluss auf die notwendigen Reaktionsbedingungen.^[94, 95]

Wie in 1.2.4 angesprochen, können auf diesem Weg aktivierte Dreifachbindungen selbst mit so schwachen Elektrophilen wie Trialkylboranen (BR_3) reagieren. Der Angriff von BR_3 erfolgt dann am stärksten polarisierten Nucleophil, dem α -Kohlenstoff. Der einleitende Schritt ist eine koordinierende Wechselwirkung zwischen den gefüllten π -Orbitalen der Dreifachbindung und dem freien p_z -Orbital des Bors (Schema 9 a), worauf die Ausbildung einer neuen B-C-Bindung am α -Kohlenstoff folgt (Schema 9 b). Dadurch wird die M-C-Bindung weiter geschwächt und schließlich unter Rückbildung des $\text{C}\equiv\text{C}$ -Systems gespalten (Schema 9 c), wobei sich das entstehende kationische Metallfragment durch π -Koordination an die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung des Alkynyls stabilisiert (Schema 9 d) und eine Borat-analoge Zwischenstufe bildet.^[94] Die Reaktion von Alkynylboraten mit analogen elektrophilen Metallfragmenten der Gruppe 14 führt zu identischen Zwischenstufen (Schema 9 a2). Hierbei ist in den Edukten lediglich das Alkin bereits auf das Trialkylboran übertragen.^[96]

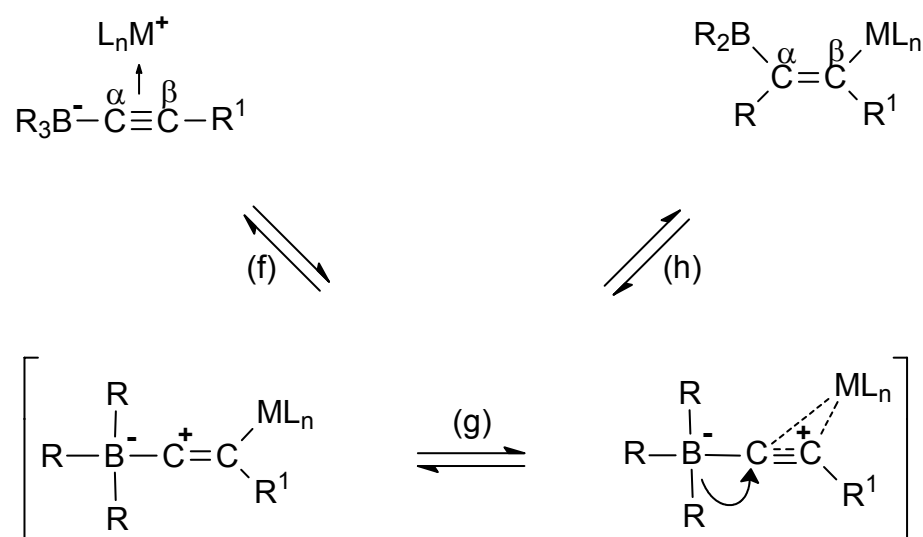
Schema 9:



Dem elektrophilen Metallfragment stehen nun zwei Reaktionswege offen: der Angriff am α - oder am β -Kohlenstoffatom. α -Angriff führt dabei zur Rückbildung der Edukte (Schema 9 e).

Bei Weiterreaktion mit dem β -Kohlenstoffatom (Schema 10 f) bildet sich eine Zwischenstufe mit side-on-kordiniertem Metallfragment L_nM^+ . Diese, und der entsprechende Vinyliden-Komplex (s. Schema 3, S. 9, Struktur C und E) mit einer neuen σ -Bindung von L_nM^+ zum β -Kohlenstoff, können fließend ineinander übergehen (Schema 10 g). Ein synchroner oder nachfolgender nucleophiler Angriff eines Organyl-Restes am α -Kohlenstoff schließt mit der Bildung eines Organometall-substituierten, borylierten Alkens ab (Schema 10 h). Die Bezeichnung 1,1-Organoborierung erklärt sich damit, dass sowohl R_2B als auch R am selben Atom, nämlich dem α -Kohlenstoff, enden.^[93, 97]

Schema 10:

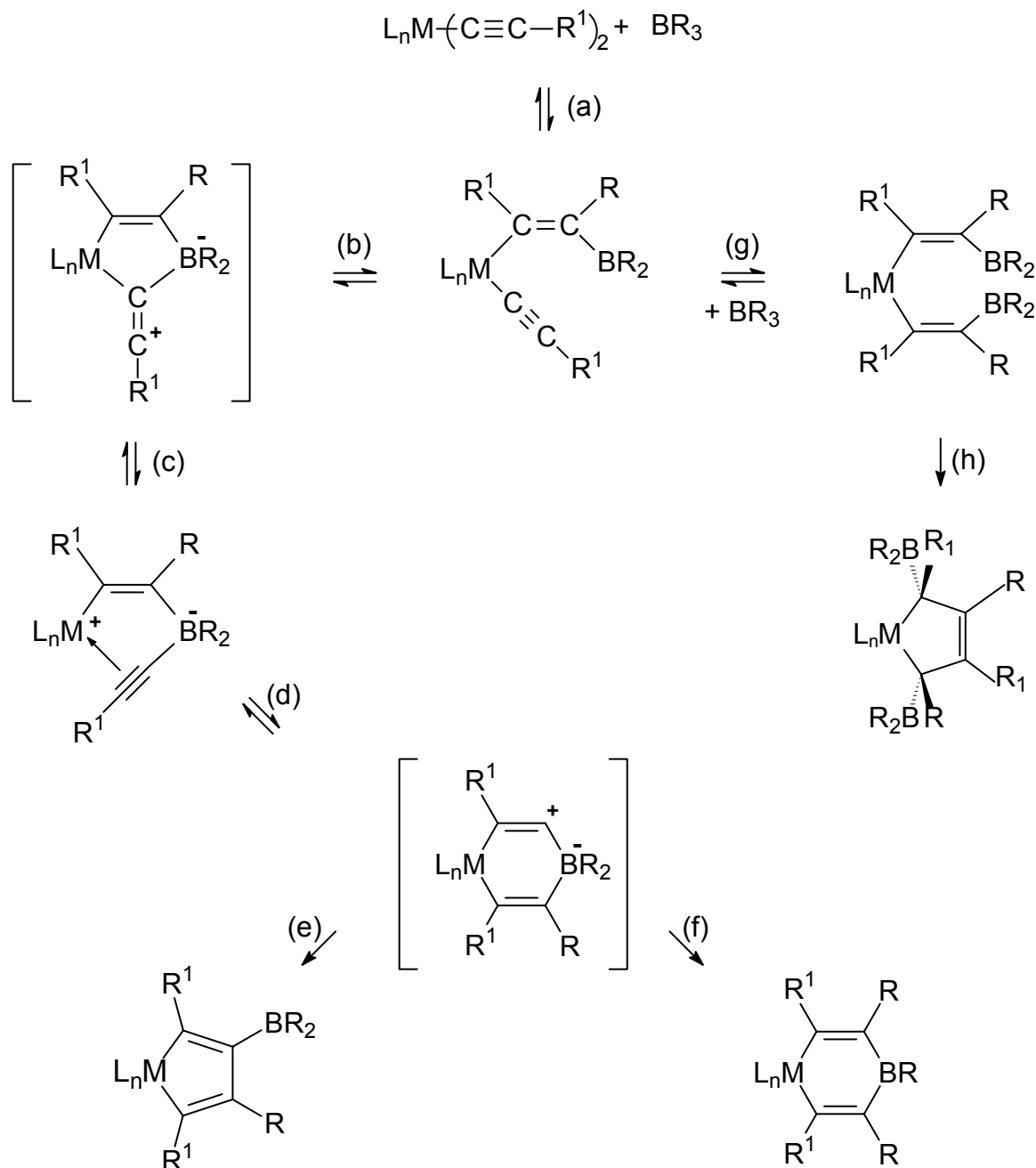


Falls R^1 nicht ein weiterer metallorganischer Substituent ist, entsteht in der Regel ausschließlich das *E*-konfigurierte Alken (R_2B - und L_nM -Gruppen *cis*-ständig), da das entstehende side-on-kordinierte Intermediat (Schema 10 g) eine Seite der Doppelbindung gegen die 1,2-Verschiebung abschirmt^[98]. Ist R^1 ebenfalls ein organometallischer Rest, wird zunächst das Alkin vom elektropositiveren Metall zum Trialkylboran übertragen, und es entstehen letztlich *E-Z*-Alken-Gemische.^[99, 100]

Setzt man Dialkin-1-ylmetall-Verbindungen ein, so verläuft die 1,1-Organoborierung der ersten Alkin-1-yl-Funktion analog einer Monoalkinyl-Verbindung (Schema 11 a). Dem entstandenen borylierten Alken steht nun noch eine weitere Alkin-1-yl-Funktion zur Verfügung, also die Möglichkeit, eine weitere Organoborierungsreaktion einzugehen.

Diese kann geschehen entweder mit einem weiteren Äquivalent Triorganoboran (Schema 11 g) oder durch intramolekulare Reaktion der Dialkylboryl-Gruppe mit der Alkynyl-Gruppe (Schema 11 b).

Schema 11:



Die intermolekulare Reaktion (Schema 11 g) führt zu einem diborylierten 3-Metallapentadien-Derivat^[93], das sich irreversibel in ein diboryliertes 1-Metalla-3-cyclopenten umwandeln kann (Schema 11 h).^[91, 101, 102]

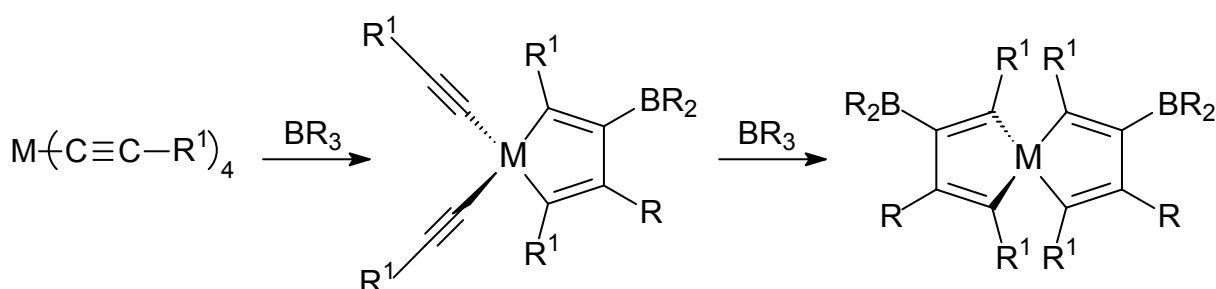
Beim intramolekularen Weg in Schema 11 handelt es sich im Falle von (b) und (c) um die in Schema 9 dargestellten entsprechenden dynamischen Gleichgewichte.

Es wird zunächst der Metall-gebundene Alkynyl-Ligand – vermutlich über ein vinylkationisches Intermediat – auf die *cis*-ständige Boryl-Gruppe übertragen. Die Existenz der gebildeten Borat-analogen Zwischenstufe (Schema 11 d) konnte für $M = \text{Pb}^{[103]}$ und $M = \text{Sn}^{[104, 105]}$ NMR-spektroskopisch und durch Röntgenstrukturanalysen belegt werden^[106]. Sie wird für deren niedrigere Homologe (Si, Ge) als analog angenommen, ist aber wegen der nötigen erhöhten Reaktionstemperatur nicht fassbar.^[107]

Wie schon in Schema 10, S. 14, veranschaulicht, entsteht auch hier ein Vinylkation (Schema 11 d), welches jedoch im Falle von Dialkin-1-yl-Edukten cyclisch gebaut ist. Im abschließenden, irreversiblen Reaktionsschritt besteht daher die Möglichkeit, dass vom Bor ein Alkenyl-Rest (Schema 11 e) oder ein Alkyl-Rest (Schema 11 f) übertragen wird. Die Übertragung eines Alkyl-Rests (1,1-Alkylborierung) führt zu den 1-Metalla-4-bora-cyclohexa-2,5-dienen.^[91, 108] Wandert der Alkenyl-Rest zum α -Kohlenstoff, so spricht man von einer 1,1-Vinylborierung und erhält als deren Produkte in 3-Stellung borylierte Metallacyclopentadiene (borylierte Metallole).^[93, 109] Welcher Reaktionsweg eingeschlagen wird oder ob die Reaktion gar zu Produktgemischen führt, ist nicht ohne weiteres vorhersehbar. Sowohl kinetische als auch thermodynamische Effekte kommen zum Tragen. Durch genaues Abstimmen der Reste (R , R^1) einerseits sowie exaktes Einstellen der Reaktionsbedingungen andererseits lässt sich die Reaktion oft in die gewünschte Richtung lenken.

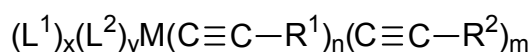
Bei $M = \text{Si}$ im L_nM -Fragment wurden bislang ausschließlich Silole erhalten, bei $M = \text{Ge}$ bekommt man Produktgemische.^[109, 110, 111] Im Gegensatz zu einfachen Metallolen wird es bei größer werdender Zahl von Alkynyl-Liganden immer wahrscheinlicher, unvollständig cyclisierte Derivate aufzufinden. Diese können aber häufig bei verlängerter Reaktionszeit vollständig umgesetzt werden (Schema 12).

Schema 12:



2 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollen bislang unbekannte und auch bereits beschriebene Alkin-1-ylsilane und -germane dargestellt und organoboriert werden. Die Gruppe der vorhandenen Alkin-1-ylmetall-Verbindungen wird ergänzt bzw. schon literaturbekannte Verbindungen werden vollständig durch NMR-Spektroskopie charakterisiert. Dabei erhaltene neue bzw. neu charakterisierte Verbindungen werden in das System bereits vorhandener Daten eingegliedert.



$$M = \text{Si, Ge} \qquad x + y + n + m = 4$$

$$L^1, L^2 = \text{H, Cl, Trimethylen} \qquad x + y = 3, 2, 1, 0$$

$$R^1, R^2 = {}^n\text{Bu, }^t\text{Bu, Ph, SiMe}_3 \qquad n + m = 1, 2, 3, 4$$

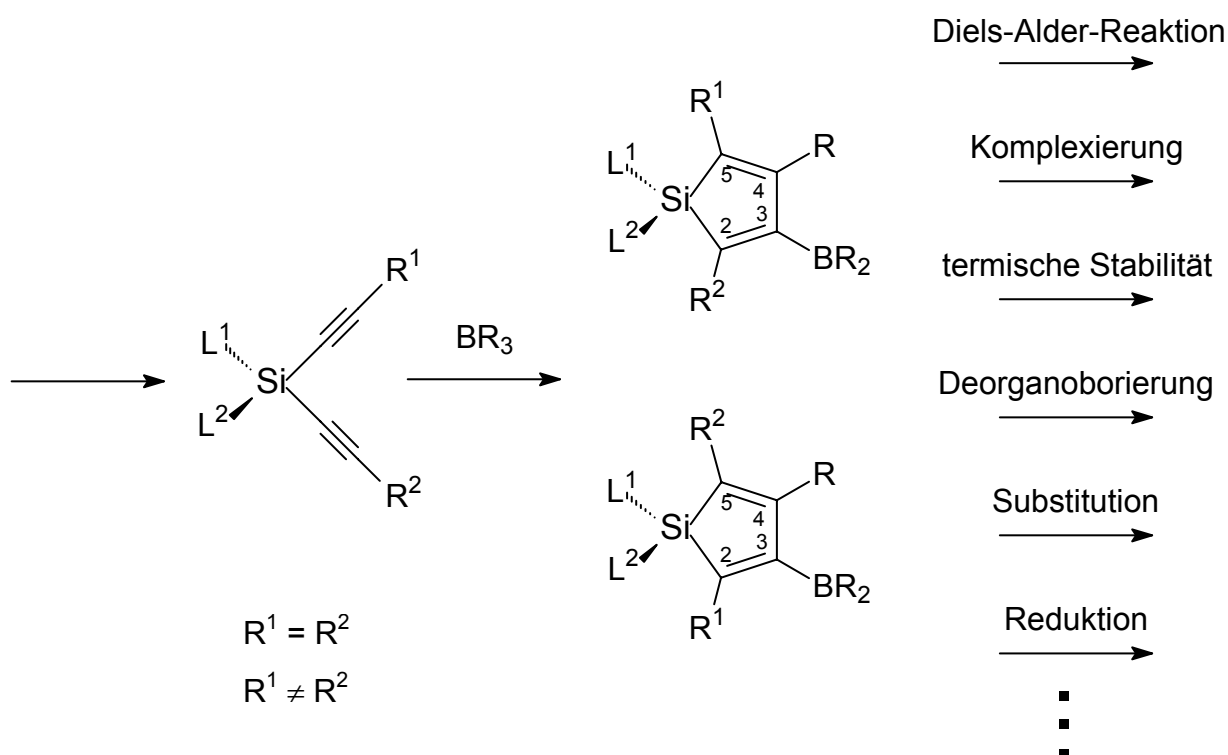
Das besondere Interesse an der 1,1-Organoborierung von Alkin-1-ylmetall-Verbindungen resultiert aus der Möglichkeit, organometallisch substituierte Alkene und Heterocyclen darzustellen, die auf andere Weise nur durch vielstufige Synthesen zu realisieren sind.^[83] Detektierbare Zwischenstufen sind meist auf diesem Weg darstellbar.^[112] Belege für den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus, die durch isolierbare Zwischenstufen für Sn und Pb erbracht wurden und für M = Si, Ge als analog angenommen werden, stehen für Si noch aus.^[107] Durch unterschiedliche Substitution an Alkynyl-Metall-Verbindungen können hier weitere Hinweise erhalten werden, die 1,1-Organoborierung gemischt-substituierter Alkin-1-yl-Verbindungen könnte tiefere Einblicke in den Reaktionsmechanismus erlauben.

Auf diesem Weg erhaltene neue Silole und Germole sollen hinsichtlich ihres Reaktionsverhaltens des Ringsystems einerseits und der Substituenten L bzw. R andererseits in die Reihe bereits vorhandener Verbindungen eingeordnet werden.

Durch die Verwendung bislang vernachlässigter L_2MX_2 -Vorstufen zur Organoborierung soll der Weg zu neuartigen Ringsystemen erschlossen werden, wobei die maximale Anzahl unterschiedlicher Substituenten am Silolring angestrebt wird. Sind

die Metallsubstituenten L^1 und L^2 unterschiedlich, erhält man Silole mit chiralem Si-Atom. So können neuartige, polyfunktionell substituierte Heterocyklen dargestellt werden, deren Reaktionen und Eigenschaften sich aufgrund unterschiedlicher Reaktionszentren schlecht vorhersagen lassen.

Schema 13: Veranschaulichung angestrebter Synthesen



Das Vorhandensein einer Silacyclobutyl-Gruppe bringt das Silicium in eine Spiroposition, mit $C(sp^3)$ - und $C(sp^2)$ -Nachbarn, wobei sich erneut die Frage nach ringöffnender Darstellung von $H_2C=Si$ -Gruppierungen stellt. Da viele Derivate der Silicium- und Germaniumchemie über Halogen- und Wasserstoff-Intermediate dargestellt werden, strebt man Silole und Germole an, die eine oder beide dieser funktionellen Gruppen am Metall tragen. Ähnliche Verbindungen sind wegen ihrer interessanten elektronischen Eigenschaften, die sie für organische LEDs^[113] und Polymere^[114, 115] einsetzbar machen, gerade wieder im Zentrum wissenschaftlicher Diskussion. Erste Prototypen wurden schon erfolgreich vorgeführt^[116], dabei spielen vor allem Silole mit Wasserstoff- oder Chlor-Substituenten am Metall eine wichtige Rolle.^[113, 117]

Als unverzichtbares Hilfsmittel für die Charakterisierung dient hierbei die Multikern-NMR-Spektroskopie.

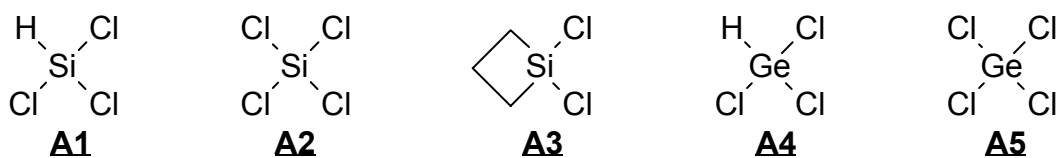
3 Alkin-1-yl-Verbindungen

3.1 Verfügbarkeit von Alkin-1-yl-Gruppe-14-Element-Verbindungen

Meist sind die Alkin-1-yl-Verbindungen für Gruppe-14-Elemente relativ einfach durch Anwendung von präparativen Standardprozeduren zugänglich (s. Einleitung). Die gängigsten Darstellungsverfahren wurden schon mehrfach zusammengefasst.^[58, 118, 119] Alkin-1-ylgermanium-Verbindungen haben dabei, verglichen mit Si, Sn und Pb, die geringste Aufmerksamkeit erfahren.^[93] Im Falle von Silicium- oder Germanium-Verbindungen werden die Elementhalogenide entweder mit Grignard-Reagenzien oder mit Alkin-1-yl-Alkalimetall-Verbindungen umgesetzt.

Als Metallkomponente wurden für diese Arbeit folgende Halogen-Wasserstoff- und Halogen-Metall-Verbindungen eingesetzt: Trichlorsilan **A1**, Tetrachlorsilan **A2**, 1,1-Dichlorosilacyclobutan **A3**, Trichlorgerman **A4** und Tetrachlorgerman **A5** (NMR-Daten der Ausgangsverbindungen s. Anhang, Tab. A, S. A 47).

Schema 14:



Jede erhaltene Substanzklasse wird mit einer Zahl gekennzeichnet und erhält zusätzlich, je nach vorhandenem Rest an der C≡C-Bindung, den Buchstaben **a** (ⁿBu), **b** (^tBu), **c** (Ph) und **d** (SiMe₃) (s. 8.3, S. 111). Ausgangsstoffe werden benannt durch **A** und eine entsprechende Zahl bei Metall-Halogen-Fragmenten sowie durch **A** für Alkin-Ausgangsverbindungen. Letztere werden spezifiziert mit Kleinbuchstaben der Reste. Sind diese terminalen Alkine zu Lithium-Derivaten umgesetzt, wird dies durch die Vorstellung von **Li-A** gekennzeichnet.

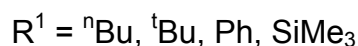
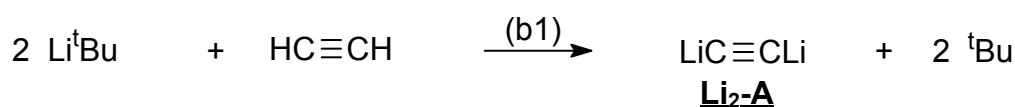
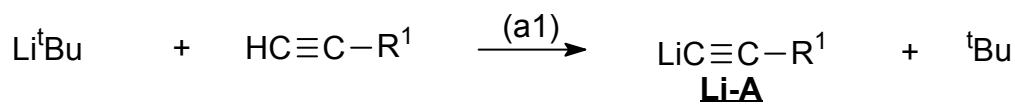
Schema 15:



Aus den entsprechenden Element-Halogeniden **A1–A5** und Alkin-1-yllithium-Verbindungen **Li-A** (Darstellung s. Gl. 1 a1; $R^1 = {}^n\text{Bu}, {}^t\text{Bu}, \text{Ph}, \text{SiMe}_3$) werden unter Salzeliminierung Gemische synthetisiert.

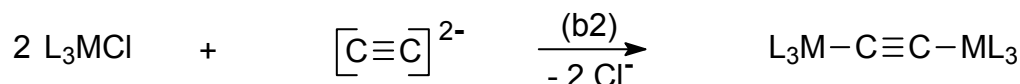
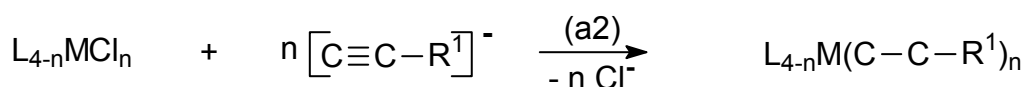
Li-A-Derivate sind leicht erhältlich durch Transmetallierung ausgehend von käuflichen Li-Organylen wie tert.-BuLi (Gl. 1 a1 und b1).^[120]

Gl. 1:



Es ist zwar möglich, **Li-A** als weiße oder gelbliche, pulverige, höchst hydrolyse- und sauerstoffempfindliche Feststoffe zu isolieren und bei RT über einen längeren Zeitraum zu lagern, ihre Reaktivität nimmt aber rapide ab und erschwert so schnelle, äquimolare Umsetzungen. Deshalb werden die erhaltenen Alkin-1-yllithium-Verbindungen am besten im Sinne einer „Ein-Topf-Reaktion“ direkt weiter umgesetzt (s. Gl. 2 a2 und b2).

Gl. 2:



n =	1	2	3	4
M =	Si	Si	Si	Si
	Ge	Ge	Ge	Ge
	Sn	Sn	Sn	Sn
	Pb	Pb	—	—

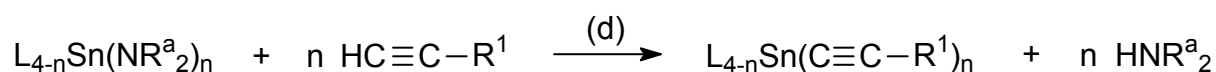
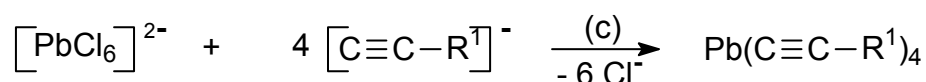
L = Alkyl, Aryl

R^1 = Alkyl, Aryl, SiMe_3 etc.

R^a = Me, Et

Die so nicht zugänglichen Blei(IV)-Derivate können aus $K_2[PbCl_6]$, wie in Gl. 3 c gezeigt, dargestellt werden. Ein anderer, einfacher Zugang zu Alkin-1-ylzinn-Verbindungen erfolgt beispielsweise über die Reaktion der entsprechenden Dialkylaminozinn-Verbindungen mit terminalen Alkinen (Gl. 3 d).

Gl. 3:



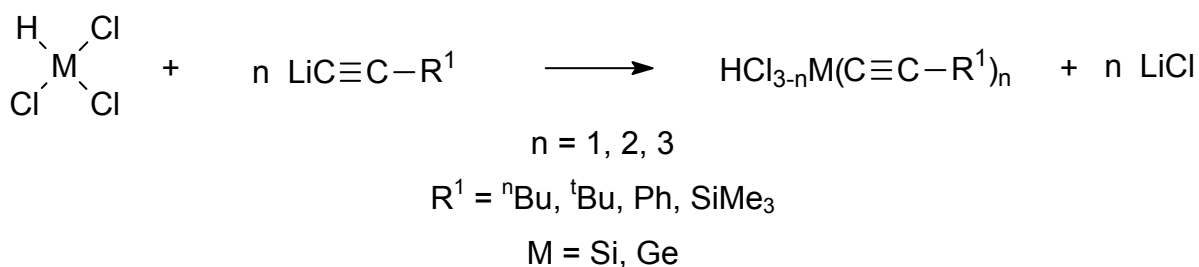
Mittels der Reaktionen a1 und a2 gelang es, diverse Alkin-1-ylsilicium- und Alkin-1-yl-germanium-Verbindungen darzustellen. Als Lösungsmittel wurden meist Hexan sowie in einigen speziellen Fällen deuteriertes Benzol verwendet. Die NMR-Daten der Ausgangsverbindungen sind im Anhang zusammengefasst (s. 10.1, Tab. A, S. A 47). Die Reaktion verläuft schrittweise, die Halogenatome werden sukzessive ersetzt. Sind mehrere Halogenfunktionen im Edukt enthalten, bietet sich einerseits die Möglichkeit, gemischt-substituierte Alkin-1-ylmetall-Verbindungen darzustellen, andererseits nicht alle Halogenfunktionen im Metall-Halogen-Edukt zu ersetzen. Bei einer unvollständigen Umsetzung erhält man in jedem Fall Gemische (s. Abb. 3-1, Abb. 3-2, Abb. 3-5 und Abb. 10-8) der verschieden oft substituierten Verbindungen, die anschließend noch aufgearbeitet werden müssen (Destillation und/oder Kristallisation).

Durch Überschuss von **Li-A**, bezogen auf die Anzahl der Halogenatome pro Molekül, werden alle Chloro-Liganden am Metall substituiert, und man erhält direkt die vollständig alkinylierten Produkte **3**, **7**, **9**, **15** und **19**.

3.2 „Gleich-substituierte“ Alkin-1-ylsilane und -germane

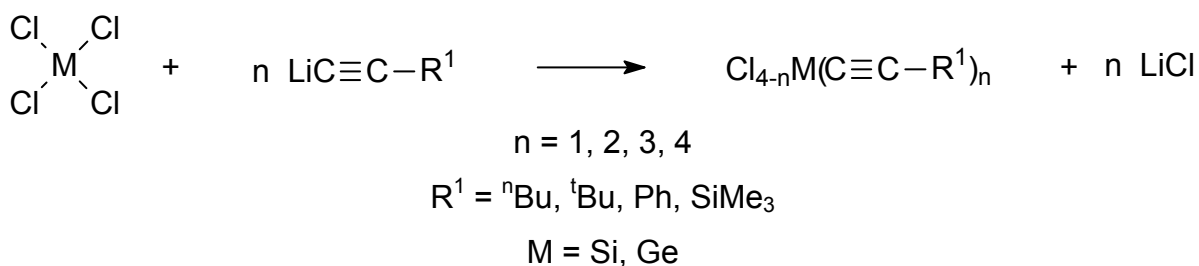
Mit **A1** und **A4** werden die entsprechenden Alkin-1-ylsilane **1**, **2**, **3** bzw. Alkin-1-ylgermane **13**, **14** und **15** synthetisiert (Gl. 4).

Gl. 4:



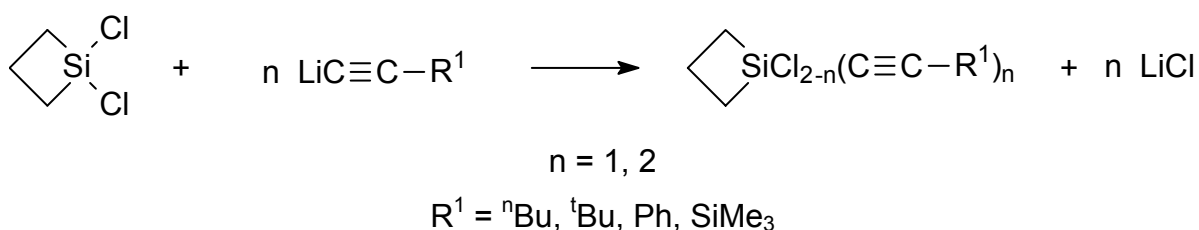
Die Umsetzung von Tetrachlorsilan **A2** und -german **A5** ergibt die Alkin-1-ylsilane **4**, **5**, **6**, **7** sowie die Alkin-1-ylgermane **16**, **17**, **18** und **19** (Gl. 5).

Gl. 5:



Und aus **A3** erhält man Alkin-1-yl(chloro)silacyclobutane **8** und Dialkin-1-ylsilacyclobutane **9** (Gl. 6).

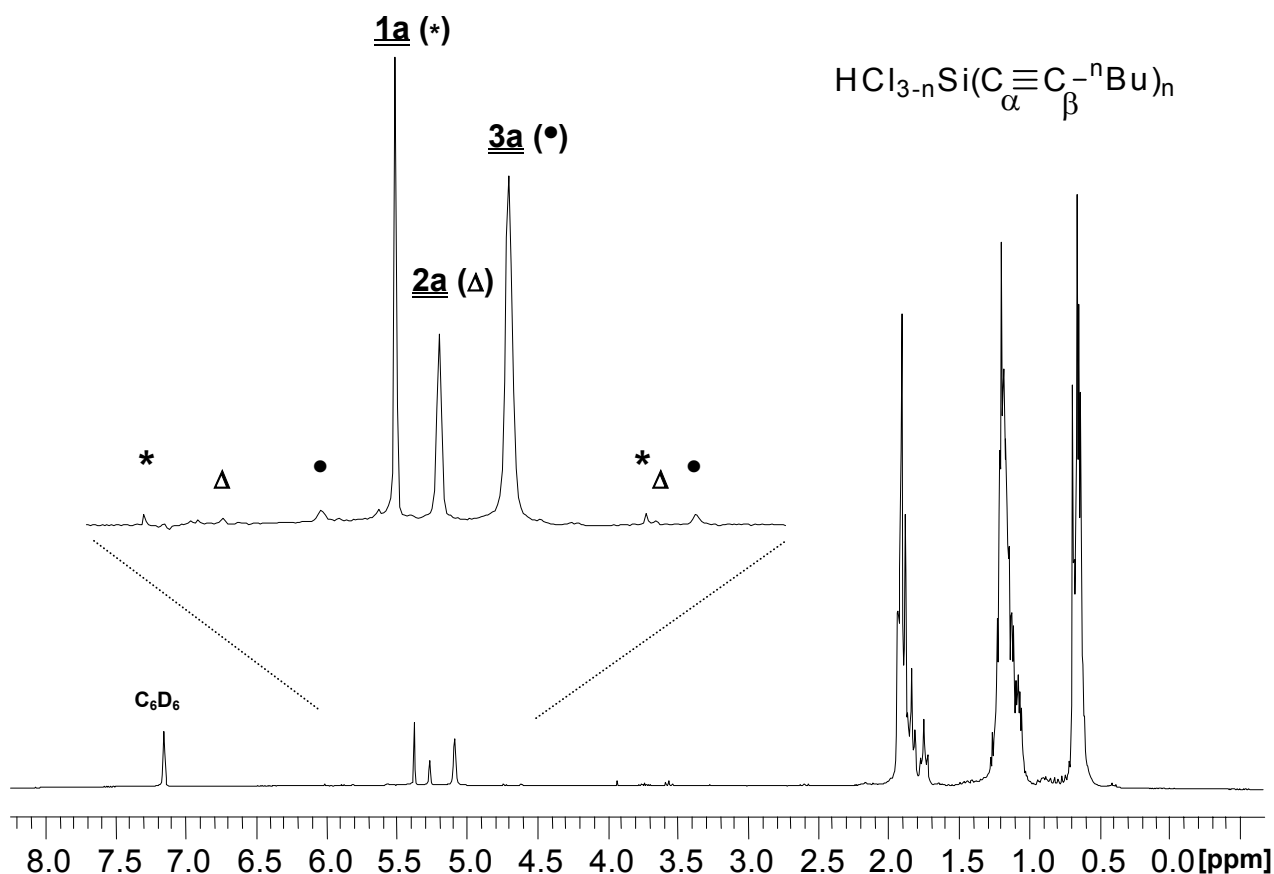
Gl. 6:



Genaue Synthesevorschriften sowie präparative Variationen findet man im experimentellen Teil (8.5 und 8.6).

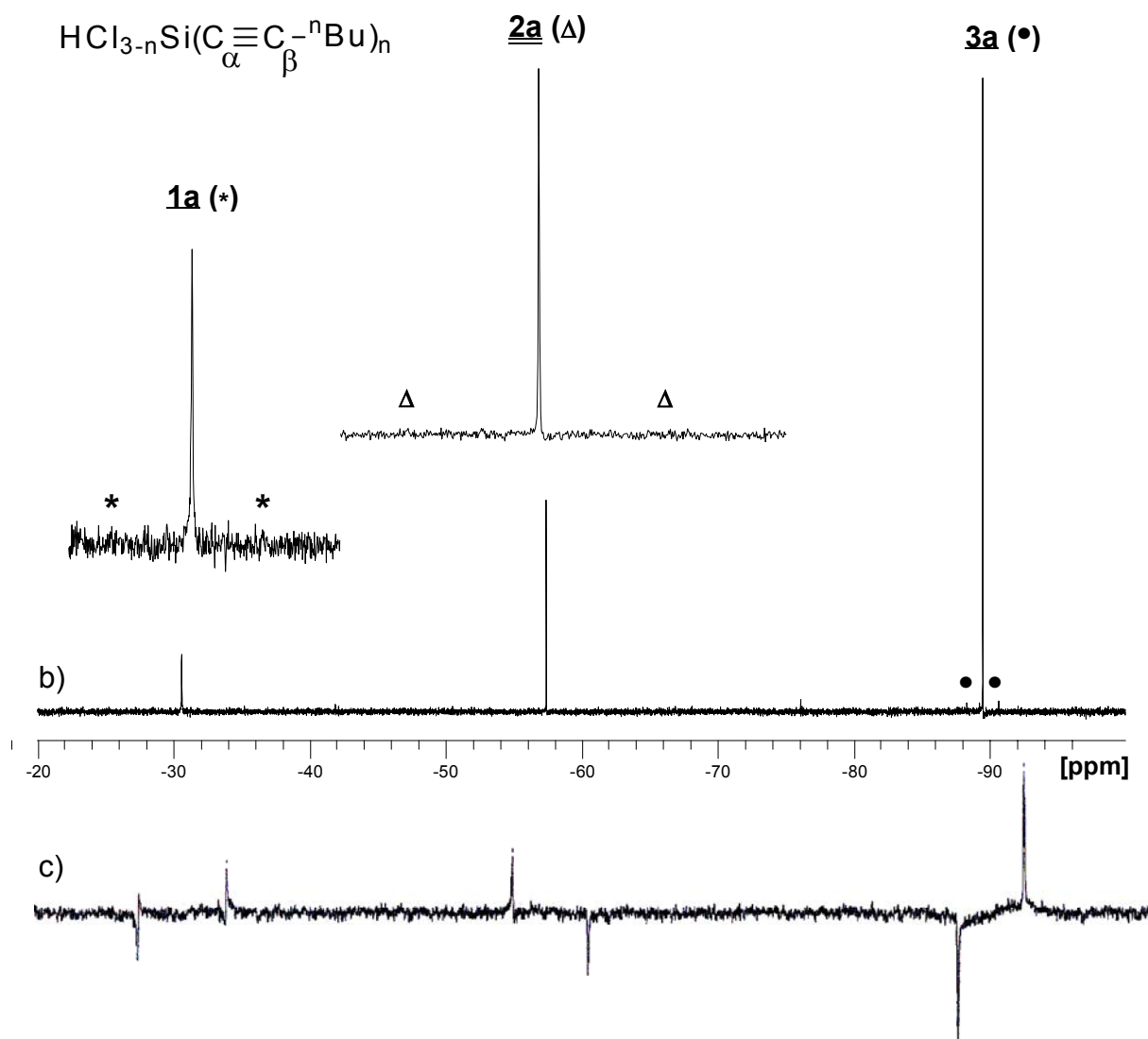
Nachstehend werden beispielhaft die NMR-Spektren mit den $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Werten der Reaktionsmischung, bestehend aus **1a**, **2a** und **3a**, vor der Reinigung abgebildet.

Abb. 3-1: ^1H -NMR-Spektrum des erhaltenen Gemisches von **1a** (*), **2a** (Δ) und **3a** (\bullet)



Je nach Alkinyl-Rest ergibt sich eine recht spezifische Produktverteilung. Diese Produktverhältnisse lassen sich selbst bei relativ großer Abweichung von der Stöchiometrie und Abwandlungen in Reaktionszeit und -temperatur nur wenig verändern. Für spätere Umsetzungen wird besonderes Augenmerk auf Dialkin-1-yl-Derivate gelegt. Durch Variation der Reaktionsbedingungen und Eduktverhältnisse wurde untersucht, ob sich die Produktverteilung hinsichtlich der Maximierung der zweifach Alkinyl-substituierten Produkte verändern lässt (s. 8.5.2 und 8.5.3).

Allgemein wirkt sich eine schnelle Zugabe des gesamten Metallhalogenids und eine kurze Aufwärmphase auf RT ohne weitere Temperaturerhöhung positiv in Richtung Zweifachsubstitution aus. Die Produktverhältnisse der erhaltenen Mischungen wurden den Reaktionsbedingungen zugeordnet (s. Tab. 22–Tab. 29, S. 115 ff). Die vollständig substituierten Derivate erhält man in guter Ausbeute am einfachsten durch Reaktion der Metallhalogenide mit einem Überschuss an **Li-A**.

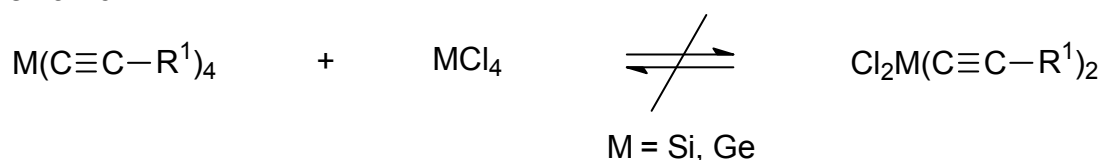
Abb. 3-2: ^{29}Si -NMR-Spektren^a von **1a** (*), **2a** (Δ) und **3a** (\bullet)

Fußnoten zu Abb. 3-2:

- a) Bezeichnung in der Strukturformel: **1a** ($n = 1$); **2a** ($n = 2$); **3a** ($n = 3$)
 b) Oben INEPT RD mit den entsprechenden $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ -Werten: **1a** (*) = 136.8 Hz; **2a** (Δ) = 125.8 Hz; **3a** (\bullet) = 116.3 Hz
 c) Unten INEPT ND (gleiche Skala) mit den entsprechenden $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Werten: **1a** (*) = 314.3 Hz; **2a** (Δ) = 275.3 Hz; **3a** (\bullet) = 237.4 Hz

Von Tetraalkyl-^[7] und Tetrakis(alkinyl)stannanen^[121] ist bekannt, dass sie mit Zinn(IV)chlorid, je nach Stöchiometrie, ihre Liganden austauschen.^[122]

Schema 16:



Versuche, $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{C-R}^1)_2$ **2** aus Tetrakis(alkinyl)silanen und **A1** und auf diesem Weg vor allem die schwerer destillativ zu reinigenden Germanium-Derivate $\text{Cl}_2\text{Ge}(\text{C}\equiv\text{C-R}^1)_2$ aus **A5** und **7** durch Ligandenaustausch zu erhalten, führten zu keinem Erfolg. Nach destillativer Trennung und/oder Kristallisation bzw. einiger gesonderter Darstellungsverfahren (s. 8.5.1, S. 114: Variationen der allgemeinen Arbeitsvorschrift) konnten die Verbindungen meist rein erhalten werden. Vor allem die Reinigung schwerer, nicht kristalliner Germanium-Verbindungen erweist sich als problematisch. Die dargestellten Silicium-Verbindungen sind klare, meist feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeiten (**1**, **2**, **3a**, **3b**, **4**, **5**, **6**, **7a**, **8**, **9**, **10**, **11**, **12**, **20**) oder Feststoffe (**3c**, **3d**, **6d**, **7**, **9b**), die Germanium-Verbindungen erhält man ebenfalls als klare, meist feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeiten (**13**, **14**, **15**, **16**, **17**, **18**) oder Feststoffe (**15d**, **19**).

Die thermische Stabilität einiger dieser Produkte wird in 4.2.2, S. 52, beschrieben. Da die NMR-spektroskopische Charakterisierung in vielen Literaturstellen unvollständig ist und vor allem auf Angaben von $\delta^{29}\text{Si}$ -Verschiebungen und/oder -Kopplungen verzichtet, wurden alle Verbindungen vollständig charakterisiert. Die physikalischen und ^1H -NMR-Daten findet man im experimentellen Teil, die ^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten sind tabellarisch im Anhang aufgeführt. Sie stimmen in chemischer Verschiebung und Kopplungskonstanten mit bereits existierenden Literaturdaten^[58, 64b, 112, 123, 124, 125, 126, 127, 128] überein oder entsprechen den erwarteten und extrapolierten Werten. Vorhandene Literaturwerte, die sich nicht in dieses System eingliedern, werden als falsch angesehen und durch eigene Werte ersetzt ($\delta^{29}\text{Si}$ -Wert von **3d** und $\delta^{13}\text{C}$ der Alkin-1-yl-Kohlenstoffe von **7d** in^[64b]).

Beim Vergleich der Daten muss immer bedacht werden, dass die entsprechenden Phenyl-substituierten Derivate (**c**) in CDCl_3 vermessen wurden, alle anderen in C_6D_6 . Häufig liegen Resonanzsignale gelöster Substanzen in aromatischen Lösungsmitteln bei höheren Feldstärken (Tiefelfeld) als in aliphatischen LM. Die Nummerierung der Silacyclobutankohlenstoffe in **8** und **9** erfolgt hier nicht nach IUPAC, sondern, wegen der besseren Vergleichbarkeit mit späteren Produkten, der Gegebenheit angepasst. Für die Besprechung werden im Folgenden nochmals einige NMR-Daten zusammengefasst:

Tab. 4: ^{29}Si - und ^1H -NMR-Daten der Trichlorsilan-Derivate $\text{HCl}_{3-n}\text{Si}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^1)_n$ **1**, **2**, **3**

	$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]			
	$\delta^1\text{H}$ [ppm]			
	$\{^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ [Hz]			
	A1 (n = 0)	1 (n = 1)	2 (n = 2)	3 (n = 3)
$\text{R}^1 = \underline{\mathbf{a}}$		-30.7 5.38 {314.3}	-57.5 5.17 {275.3}	-89.7 4.83 {237.4}
$\text{R}^1 = \underline{\mathbf{b}}$	-9.30 5.56 {368.8}	-30.1 5.38 {316.5}	-56.5 5.32 {274.1}	-88.5 5.15 {235.9}
$\text{R}^1 = \underline{\mathbf{c}}$		-29.4 5.49 {320.9}	-55.4 5.44 {280.6}	-86.4 5.36 {245.9}
$\text{R}^1 = \underline{\mathbf{d}}$		-32.0 5.29 {319.4}	-60.1 5.14 {278.8}	-92.7 4.89 {242.0}

Den größten Effekt auf die Si-Abschirmung haben natürlich Substituenten, die direkt ans Silicium gebunden sind. H bewirkt im Vergleich zu Alkyl-Substituenten im Allgemeinen eine Hochfeldverschiebung der ^{29}Si -Resonanz. Die elektronegativen Chloratome entschirmen das Silicium, wohingegen Alkin-1-yl-Substituenten den ^{29}Si -Kern besser abschirmen. Ersetzt man, ausgehend vom Trichlorsilan, sukzessive Chlor durch Alkin-1-yl-Liganden, so ergibt sich eine Verschiebung des ^{29}Si -Signals zu niedrigeren Frequenzen von durchschnittlich 21, 27 und 32 ppm. Die Trends der ^{29}Si -Resonanzen sind in Abb. 3-3, S. 28, graphisch dargestellt. Weil Chlor als 3/2-Spin-Nachbar zusätzlich die Linien etwas verbreitert, werden die ^{29}Si -Signale bei weiterer Substitution immer schärfer.

Das Vorzeichen von $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ ist negativ.^[31] Die reduzierte Kopplungskonstante $^1K(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ [mit $^1K(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 4\pi^2 \cdot ^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) \cdot (\gamma^{29}\text{Si} \cdot \gamma^1\text{H})^{-1}$] ist positiv. Hier werden nur die absoluten Werte betrachtet. Durch elektronegative Substituenten direkt am Si wird der absolute Wert vergrößert.^[31]

Mit abnehmender Elektronegativität der Substituenten verkleinert sich der „s-Charakter“ des Si-H-Hybridorbitals (Si-H-Rehybridisierung). So verringern sich die Kopplungskonstanten von HSiCl_3 zu $\text{HSi}(\text{CCR})_3$ schrittweise durchschnittlich um 51, 41 und 37 Hz je Substitutionsschritt.

Bei Abnehmen der Polarität der Si-H-Bindung wird die ^1H -Resonanz bei niedrigeren Frequenzen gefunden.

Tab. 5: ^{13}C -NMR-Daten der Trichlorsilan-Derivate $\text{HCl}_{3-n}\text{Si}(\text{C}\equiv\text{C-R}^1)_n$ **1**, **2** und **3**

	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm]							
	$[J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})]$							
	Alkin A		1 (n = 1)		2 (n = 2)		3 (n = 3)	
	C(α)	C(β)	C(α)	C(β)	C(α)	C(β)	C(α)	C(β)
$\text{R}^1 = \underline{\mathbf{a}}$	68.7	84.4	77.3 [136.8]	114.5 2 [28.6]	77.4 [125.8]	112.5 2 [25.9]	76.9 [116.3]	110.1 2 [23.5]
$\text{R}^1 = \underline{\mathbf{b}}$	67.3	92.5	75.5 [135.7]	121.6 2 [27.3]	75.6 [125.4]	120.1 2 [25.1]	75.2 [116.1]	117.8 2 [22.5]
$\text{R}^1 = \underline{\mathbf{c}}$	83.5	77.3	85.4 [134.2]	110.1 2 [28.4]	85.5 [124.3]	109.5 2 [25.5]	85.1 [116.4]	108.4 2 [23.7]
$\text{R}^1 = \underline{\mathbf{d}}$	93.9 2 [15.7]	89.7 [81.1]	102.9 [122.6] 2 [10.9]	121.6 2 [21.8] [69.4]	103.3 [114.0] 2 [11.5]	120.4 2 [20.0] [71.5]	102.9 [105.5] 2 [12.0]	118.6 2 [18.2] [73.7]

Die ^{13}C -Resonanzen des α -Kohlenstoffs sind vom Substitutionsgrad relativ unbeeinflusst, beim β -C zeigt sich eine leichte Tendenz zu höherem Feld. Die Trends, welche beobachtet werden, sind die Summe von σ - und π -Bindungseffekten. Vor allem an den sinkenden $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\alpha))$ -Werten ist zu erkennen, dass die Si-C(α)-Bindung scheinbar mit dem Substitutionsgrad schwächer wird^[31], was später an einer zunehmenden Reaktionsbereitschaft deutlich wird.

Vergleichbare Tendenzen zeigen sich auch bei den aus **A2** und **A3** dargestellten Derivaten. Mit Ausnahme von **6c** und **7c** ergibt sich das Abschirmpotenzial der Alkin-1-yl-Reste auf das zentrale Siliciumatom bei allen dargestellten Alkin-1-ylmetall-Verbindungen in der Abfolge $\underline{\mathbf{c}} < \underline{\mathbf{b}} < \underline{\mathbf{a}} \ll \underline{\mathbf{d}}$, wobei jeweils die Werte der SiMe_3 -Derivate durch den elektropositiven Einfluss der δ^+ -Metallsubstituenten den größten

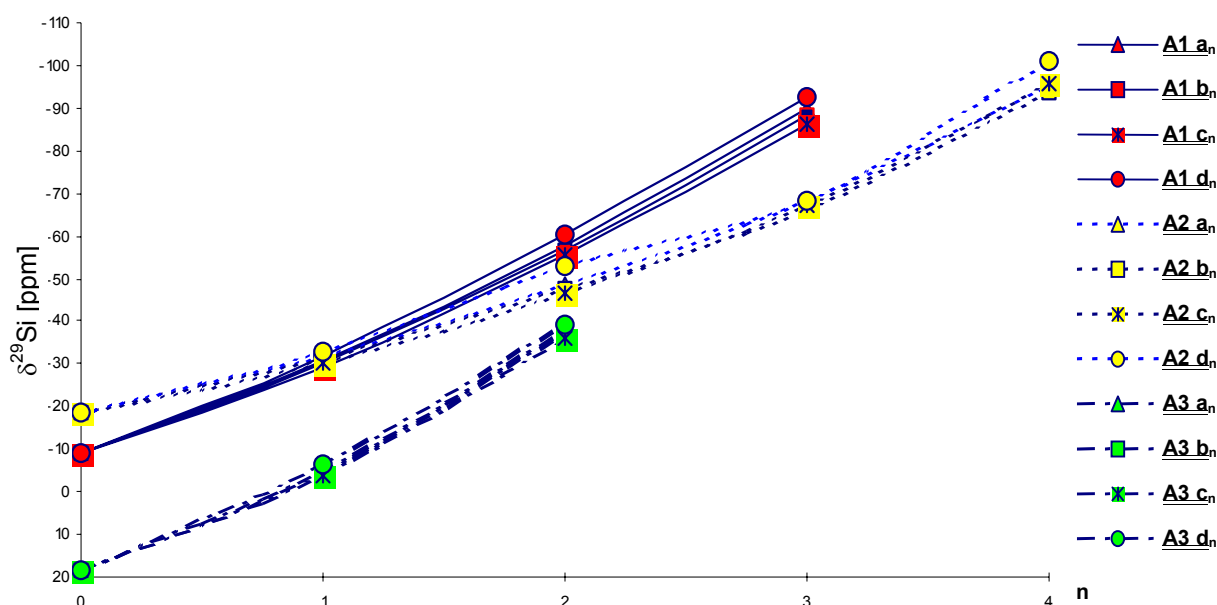
Unterschied aufweisen (s. Abb. 3-3). Diesem Trend folgen auch die $\delta^1\text{H}(\text{Si-H})$ -Resonanzen. Das Abschirmpotenzial der Reste selbst auf $\text{C}(\alpha)$ ist mit $\underline{\mathbf{d}} \leq \underline{\mathbf{c}} < \underline{\mathbf{a}} < \underline{\mathbf{b}}$ und $\text{C}(\beta)$ mit $\underline{\mathbf{d}} \approx \underline{\mathbf{b}} < \underline{\mathbf{a}} < \underline{\mathbf{c}}$ quasi unverändert gegenüber den nicht metallierten Alkin-Derivaten, wird aber mit Ge als Zentralmetall zunehmend uneinheitlicher.

Tab. 6: ^{29}Si -NMR-Daten der Tetrachlorsilan-Derivate $\text{Cl}_{4-n}\text{Si}(\text{C}\equiv\text{C-R}^1)_n$ 4, 5, 6 und 7

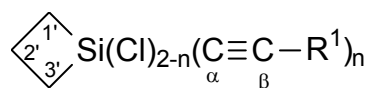
	$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]			
	<u>4</u> (n = 1)	<u>5</u> (n = 2)	<u>6</u> (n = 3)	<u>7</u> (n = 4)
$\text{R}^1 = \underline{\mathbf{a}}$	-31.6	-48.8	-68.2	-95.1
$\text{R}^1 = \underline{\mathbf{b}}$	-31.0	-47.7	-66.3	-93.8
$\text{R}^1 = \underline{\mathbf{c}}$	-30.4	-46.8	-67.4	-95.8
$\text{R}^1 = \underline{\mathbf{d}}$	-33.0	-52.8	-68.0	-101.1

Die Zusammenhänge der ^{29}Si -Resonanzen vom Substitutionsgrad n der erhaltenen Alkin-1-ylsilane werden graphisch in Abb. 3-3 veranschaulicht.

Abb. 3-3: Korrelation zwischen n aus $\text{L}_x\text{Cl}_{4-x-n}\text{Si}(\text{C}\equiv\text{C-R}^1)_n$ und $\delta^{29}\text{Si}$ -Werten



Bei Alkin-1-yl-silacyclobutan-Derivaten sind außerdem verschieden hybridisierte Kohlenstoffe ans Metallzentrum gebunden. Neben den besprochenen Effekten auf ^{29}Si - und ^{13}C -Alkin-Signale und -Kopplungen kann die Auswirkung des Substitutionsgrades auch auf die hier vorhandenen Alkyl-Liganden am Si beobachtet werden.

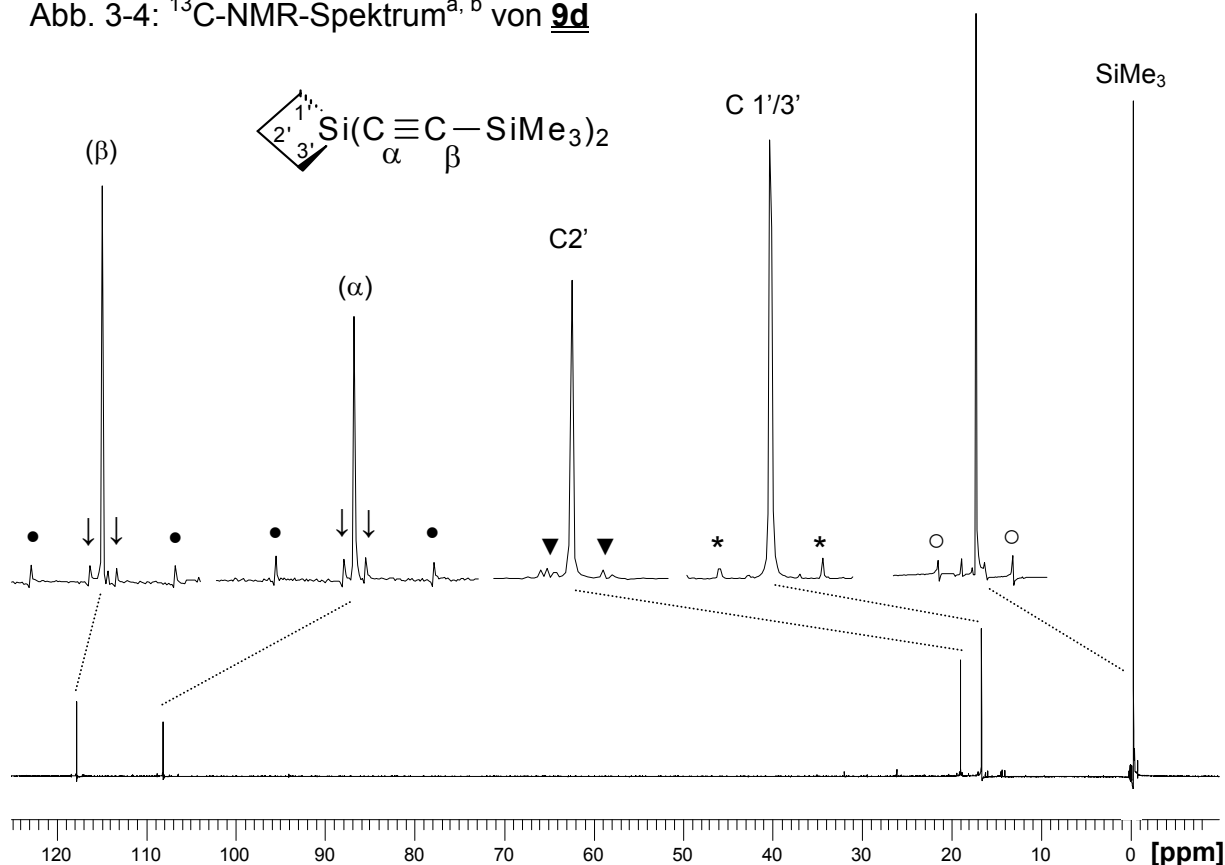
Tab. 7: ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten der Dichlorosilacyclobutan-Derivate **8** und **9**

	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm], $\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]								
	$[J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})]$								
	A3 (n = 0)			8 (n = 1)			9 (n = 2)		
	$\delta^{13}\text{C}$ (1'/3')	$\delta^{13}\text{C}$ (2')	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{13}\text{C}$ (1'/3')	$\delta^{13}\text{C}$ (2')	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{13}\text{C}$ (1'/3')	$\delta^{13}\text{C}$ (2')	$\delta^{29}\text{Si}$
$\text{R}^1 = \underline{\mathbf{a}}$	27.7 [51.9]	14.2 $^2[19.1]$	+18.3	22.1	16.1	-5.0	17.1	18.7	-37.7
$\text{R}^1 = \underline{\mathbf{b}}$				[51.7]	$^2[18.4]$		[50.4]	$^2[18.8]$	
$\text{R}^1 = \underline{\mathbf{c}}$				22.1	16.0	-4.4	17.3	18.1	-37.1
$\text{R}^1 = \underline{\mathbf{d}}$				[51.6]	$^2[18.7]$		[51.3]	$^2[18.8]$	
				21.9	15.9	-4.0	17.2	19.2	-35.8
				[51.5]	$^2[18.8]$		[50.6]	$^2[18.5]$	
				21.9	16.1	-6.6	16.6	18.9	-39.2
				[51.3]	$^2[18.5]$		[49.9]	$^2[18.7]$	

Die ^{13}C (1'/3')-Resonanzen werden pro Substitutionsschritt um ca. 5.7 bzw 5.0 ppm zu niedrigeren Frequenzen verschoben, die Signale von C(2') bewegen sich um durchschnittlich 1.8 bzw. 2.7 ppm zu tiefem Feld. Die Reihenfolge der Signale vertauscht sich also beim Gang von n = 1 zu n = 2. Die Signale bleiben aber aufgrund ihrer Intensität (Verhältnis 1 : 2) und ihrer Kopplungen zum Silicium unterscheidbar (s. Abb. 3-4, S. 30). Die Bindungsstärke M-C(Alkyl) verändert sich dabei kaum, was an den relativ konstanten Kopplungen erkennbar ist (durchschnittlich: $\Delta ^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(1'/3')) = 0.4$ bzw. 1.0 Hz und $\Delta ^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(2')) = 0.5$ bzw. 0.3 Hz). Die $\delta^{29}\text{Si}$ -Signale verschieben sich erwartungsgemäß vom Ausgangsmaterial (+ 18.3 ppm) um durchschnittlich 23 bzw. 33 ppm zu höherem Feld.

Die destillative Trennung von **8/9** erweist sich als schwierig, weil bei diesen hohen Temperaturen evtl. durch ringöffnende Polymerisation sehr viel polymerer Rückstand entsteht und fast kein Destillat erhalten wird. Deshalb wird zur Reinigung vor allem von ^tBu- und Ph-Derivaten nur leicht flüchtiges **8** abgetrennt.

Weitere Abb. von Alkin-1-yl-NMR-Spektren (^1H , ^{13}C , ^{29}Si) findet man im Anhang unter 10.2.1, Abb. 10-1 bis 10-25, S. A 48 bis A 59.

Abb. 3-4: ^{13}C -NMR-Spektrum^{a, b} von **9d**

- a) Kopplungen der Alkin-1-yl-Kohlenstoffe: $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = \bullet$: C (α) = 75.1 Hz, C (β) = 86.2 Hz; $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = \downarrow$: C (α) = 12.1 Hz, C (β) = 13.9 Hz
- b) Kopplungen der restlichen Kohlenstoffe: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(2')) = \blacktriangledown = 18.7$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(1'/3')) = * = 49.9$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me})) = \circ = 56.2$ Hz

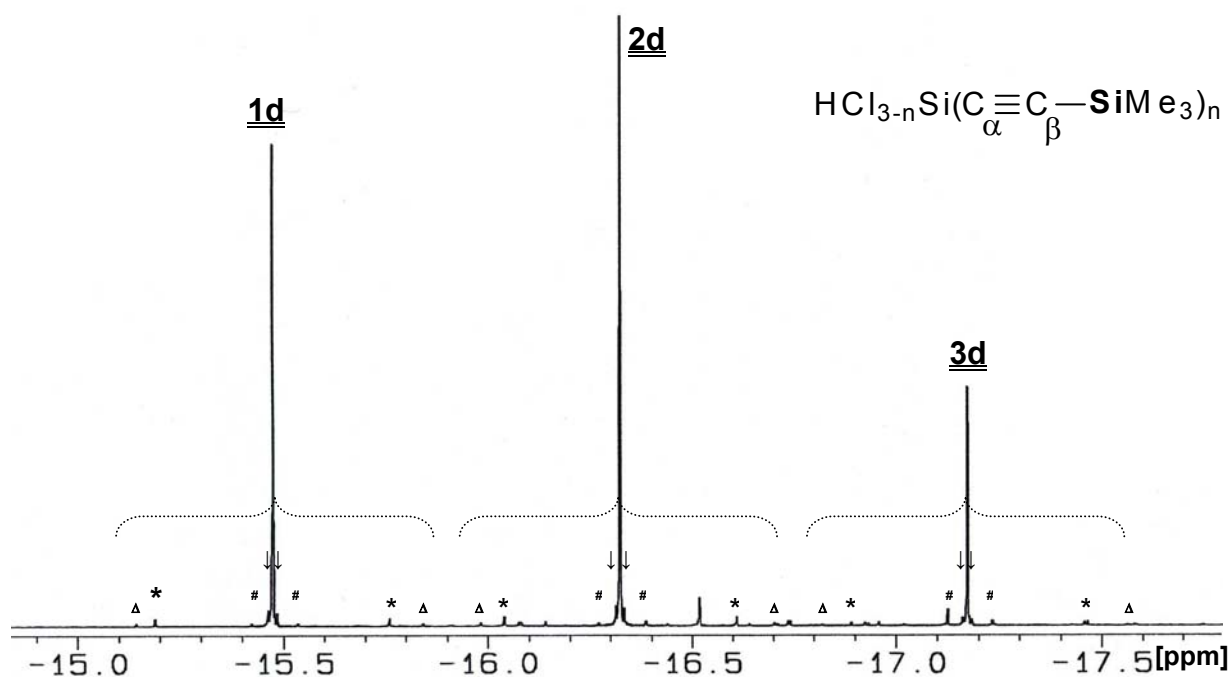
Die ^{29}Si -NMR-Spektren ($\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$) zeigen mit zunehmender Substitution eine Verschiebung der ^{29}Si -Resonanzen zu hohem Feld um jeweils ca. 1 ppm. Das Abschirmpotenzial der Zentralmetallatome auf die SiMe_3 -Reste ergibt sich in der Abfolge **A4** \approx **A5** < **A2** < **A1** < **A3**.

Tab. 8: ^{29}Si -NMR-Daten (SiMe_3) der Trimethylsilylethynylmetall-Derivate $\text{L}_x\text{Cl}_{4-x-n}\text{Si}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3)_n$ und $\text{L}_x\text{Cl}_{4-x-n}\text{Ge}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3)_n$

	$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]			
	(n = 1)	(n = 2)	(n = 3)	(n = 4)
aus A1 (x = 1)	-15.5	-16.3	-17.2	—
aus A2 (x = 0)	-14.6	-15.4	-16.3	-16.8
aus A3 (x = 2)	-17.0	-17.9	—	—
aus A4 (x = 1)	-13.8	-14.9	-15.8	—
aus A5 (x = 0)	-13.8	-14.9	-15.9	-16.9

Da der Isotopeneffekt keinem erkennbaren Trend (s. Anhang, Tab. 1–3, S. A 1–A 3) folgt, wird bei weiteren Messungen auf seine Auswertung verzichtet.

Abb. 3-5: ^{29}Si -NMR-Spektrum^a (SiMe_3 -Bereich) einer Mischung aus **1d**, **2d** und **3d**

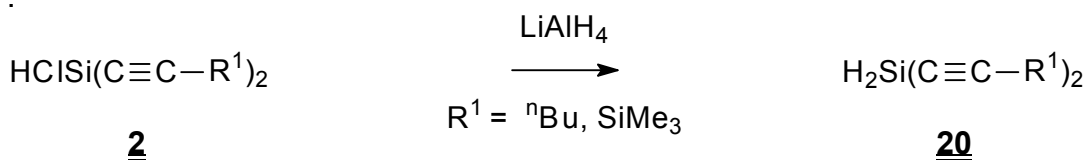


- a) ^{29}Si -NMR-Daten (99.4 MHz): jeweils $^3J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = \downarrow$; $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\beta)) = \#$; $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me})) = *$; $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\alpha)) = \Delta$ (Einzelspektren s. Anhang, Abb. 10-3 bis 10-5, S. A 49)

Vor allem bei Germaniumalkinyl-Verbindungen besitzt man mit der Trimethylsilyl-Gruppe eine schnell detektierbare Messsonde als Reinheits- oder Umsatzkriterium, da Germanium als 9/2-Spinnern das Detektieren von $\delta^{73}\text{Ge}$ schwierig macht.

Eine Darstellung von Dialkin-1-ylsilanen **20** erfolgt der Einfachheit halber nicht über das leicht flüchtige, schlecht handhabbare Dichlorosilan, sondern durch Substitution sämtlicher Halogene bei den bereits erhaltenen Dialkin-1-yl(chloro)silanen **2** und Dialkin-1-yl(dichloro)silanen **5**. Reduktionsmittel ist hierbei LiAlH_4 .

Gl. 7:

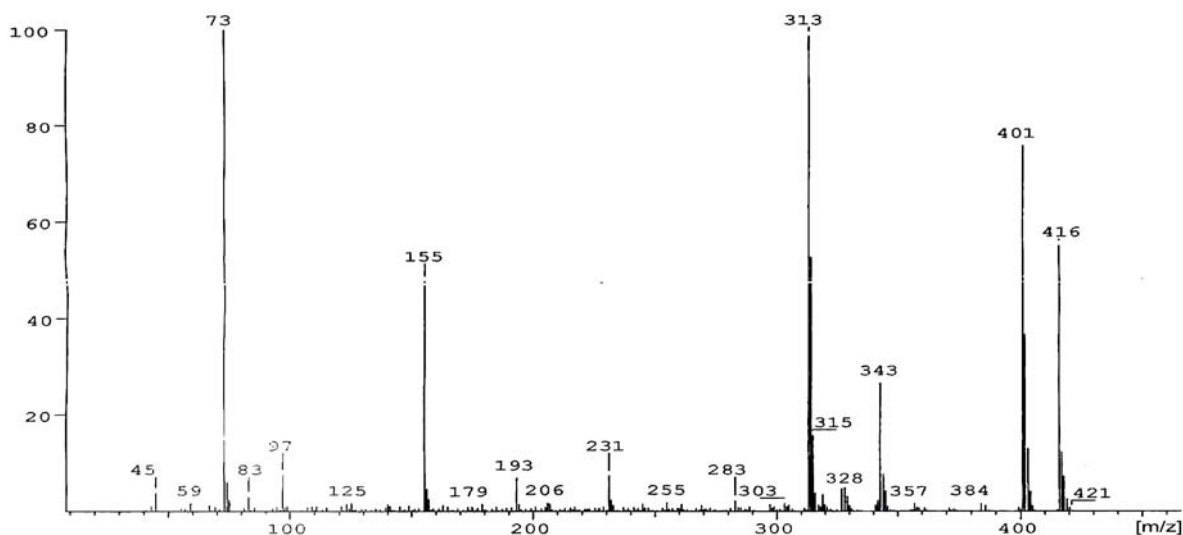


Tab. 9: Vergleich der ^{13}C -NMR- und ^{29}Si -NMR-Daten von Edukt **2** und Produkt **20**

	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm], $\delta^{29}\text{Si}$ [ppm] $[J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})], \{J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})\}$					
	$\delta^{13}\text{C}(\alpha)$	2 $\delta^{13}\text{C}(\beta)$	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{13}\text{C}(\alpha)$	20 $\delta^{13}\text{C}(\beta)$	$\delta^{29}\text{Si}$
R = a	77.4 [125.8]	112.5 2 [25.9]	-57.5 {275.3}	74.5 [106.4]	111.5 2 [21.3]	-87.0 {226.2}
R = d	103.3 [114.0] 2 [11.5]	120.4 2 [20.0] [71.5]	-60.1 {278.8} -16.3	101.7 [117.9] 2 [12.0]	119.7 2 [17.9] [74.1]	-88.6 {231.0} 17.3

Wie erwartet sind die jeweiligen ^{13}C -NMR-Werte der α - und β -Kohlenstoffe von der Hydrierung am Si relativ unbeeinflusst. Der bereits erwähnte Hochfeldschieft des Siliciums beim Ersatz eines Cl-Nachbaratoms durch einen weniger elektronegativen Substituenten (H-Atom) wird mit ca. 29 ppm beobachtet, fällt allerdings nur beim letzten ersetzten Chloratom so drastisch aus (vgl. $\Delta(\mathbf{6} \rightarrow \mathbf{3}) \approx \emptyset$ 32 ppm, $\Delta(\mathbf{5} \rightarrow \mathbf{2}) \approx \emptyset$ 8 ppm). Die $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Werte verkleinern sich erwartungsgemäß um ca. 50 Hz.

Anhand einiger Alkin-1-ylmetall-Verbindungen mit $\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$ werden substanzspezifische Gemeinsamkeiten in Massenspektren gezeigt. Die intensivsten und markantesten Signale sind in Tab. 10 aufgeführt.

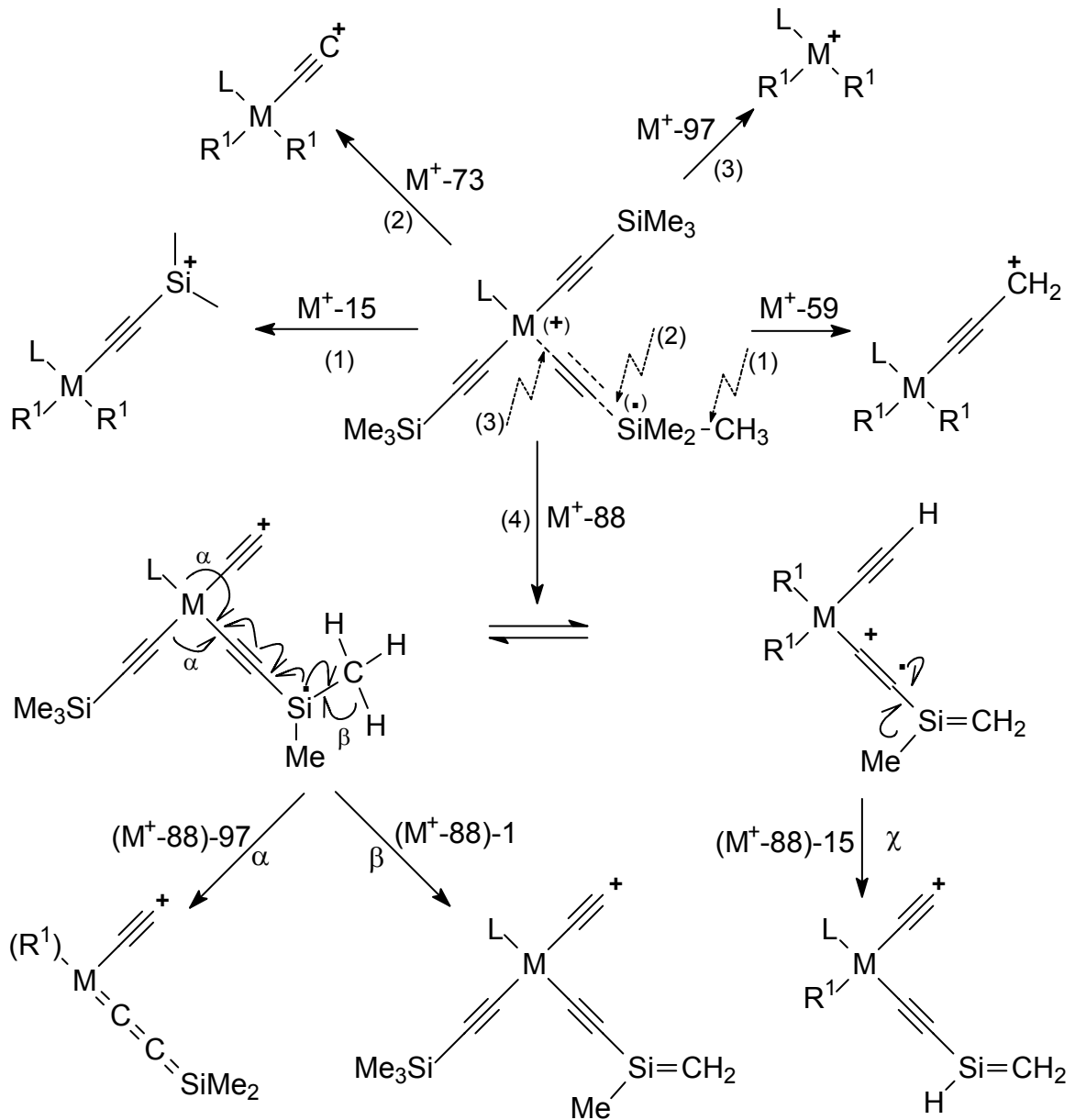
Abb. 3-6: EI-Massenspektrum von $\text{Si}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3)_4$ **7d**

Es zeigt sich ein sehr einheitliches Spaltungsmuster, welches relativ unabhängig vom Zentralmetall und kleinen Änderungen der Reste ist. Die Signalintensitäten variieren – abhängig von der Stabilität der Zerfallsprodukte – stärker. Nach dem Ionisationsprozess können sich Radikal und Ladung im gesamten π -System und an den Metallzentren stabilisieren.

Tab. 10: Übersicht der Spaltprozesse bei der MS verschiedener Alkin-1-yl-Derivate

Fragment	Produkt	3d m/z [g/mol] (Peak %)	7d m/z [g/mol] (Peak %)	19d m/z [g/mol] (Peak %)
M ⁺ ---	---	320 (10)	416 (55)	462 (3.8)
M ⁺ -15 CH ₃	s. Schema 17 (1)	305 (100)	401 (75)	447 (74)
M ⁺ -59 HSi(CH ₃) ₂	s. Schema 17	261 (5)	357 (1)	403 (1)
M ⁺ -73 SiMe ₃	s. Schema 17 (2)	247 (17)	343 (27)	389 (11)
M ⁺ -88 SiMe ₄	s. Schema 17 (4)	232 (5)	328 (5)	374 (2)
(M ⁺ -88)-1 H	s. Schema 17 (β)	231 (44)	327 (5)	373 (3)
(M ⁺ -88)-15 CH ₃	s. Schema 17 (χ)	217 (5)	313 (98)	359 (17)
M ⁺ -97 \equiv -SiMe ₃	s. Schema 17 (3)	223 (3)	319 (4)	365 (3)
(M ⁺ -73)-38 C ₃ H ₂		209 (8)	305 (2)	351 (4)
(M ⁺ -88)-97 \equiv -SiMe ₃	s. Schema 17 (α)	135 (1)	231 (8)	277 (2)
m/z = 201	[Me ₂ Ge-C \equiv C-SiMe ₃] ⁺	—	—	201 (43)
m/z = 155	[Me ₂ Si-C \equiv C-SiMe ₃] ⁺	155 (5)	155 (47)	155 (10)
m/z = 97	[C \equiv C-SiMe ₃] ⁺	97 (4)	97 (8)	97 (14)
m/z = 73	[SiMe ₃] ⁺	73 (98)	73 (100)	73 (100)

Nach Stevensen trägt der Molekülteil mit dem kleineren Ionisierungspotenzial meist die Ladung, hier bevorzugt das kleinere Trimethylsilylion (m/z = 73). Bei der Stabilität der Molekülionen findet man bei **7d** ein lokales Maximum, wohingegen bei der Methylabspaltung das Zwischenprodukt von **3d** dominiert (Schema 17 (1)), dieses aber allgemein sehr stabil ist. Ebenso ist die Eliminierung von Trimethylsilyl-Resten aus dem Ion stark vertreten (Schema 17 (2)). Der Spaltprozess (3) kann auch schrittweise ablaufen ((M⁺-73)-24). Ein ebenfalls markantes, stärker bevorzugtes Zwischenprodukt ist [Me₂M-C \equiv C-SiMe₃]⁺ (mit M = Si (155) bzw. M = Ge (201)).

Schema 17: MS-Aufspaltung mit L = H (**3d**), R¹ (**7d**, **19d**); R¹ = C≡C-SiMe₃

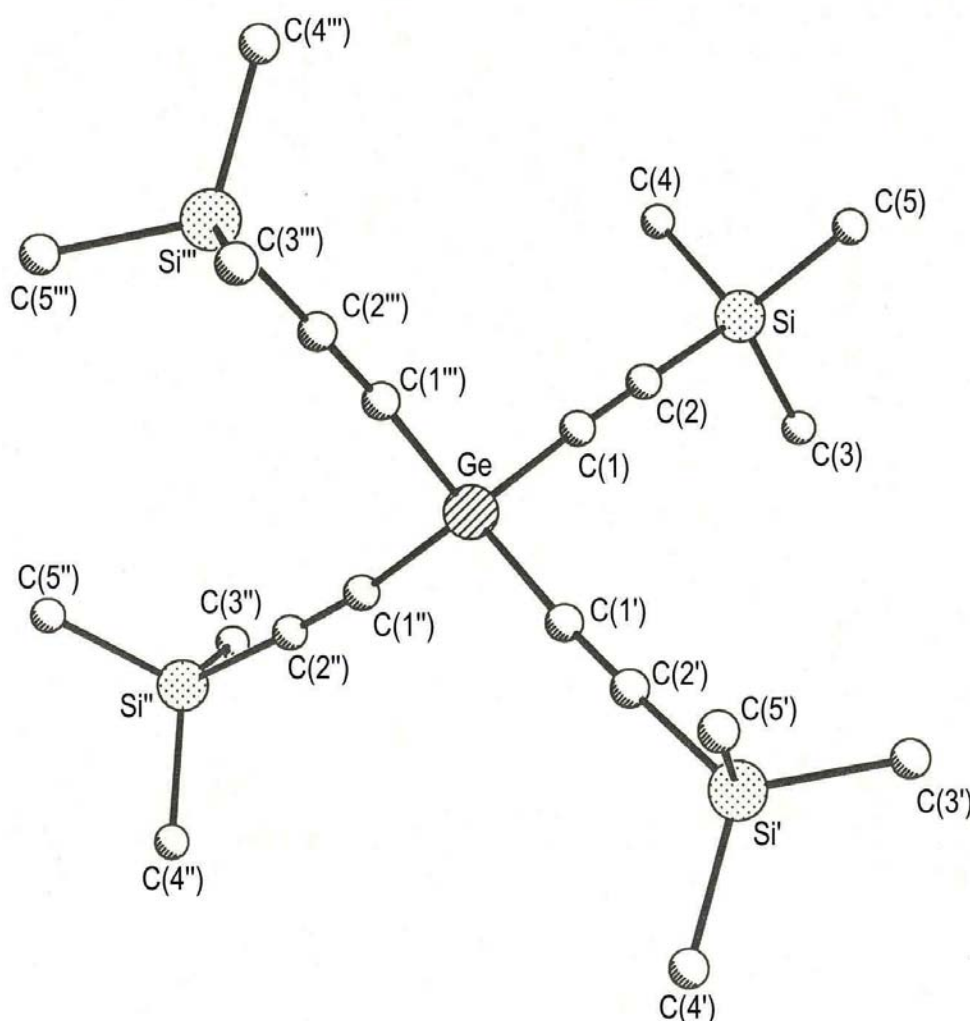
Für **3d** (R¹ = H) ist (M⁺-88)-1 anscheinend deshalb so stark ausgeprägt (44 %), weil zusätzlich zu β hier bei α statt eines kompletten C≡C-SiMe₃-Restes beim selben Spaltungsprozess α auch das Proton vom Metall direkt entfernt werden kann. Bei den Tetraalkynylmetallen wird die Methylabspaltung bevorzugt (bei **7d**: 98 %). Allgemein zeigen die Massenspektren das literaturbekannte^[129], erwartete oder extrapolierte Aufspaltungsmuster.

Markante Abspaltungsprodukte (M⁺-15, M⁺-73, m/z = 97, m/z = 73) treten auch beim Massenspektrum vom Silol **21d** in hohem Maße auf (s. Abb. 10-66, S. A 82).

Auf eine Analyse mittels IR-Spektroskopie wurde in diesen Fällen meist verzichtet. Die Wellenzahlen ν ($\text{C}\equiv\text{C}$) und ν (SiH) liegen oft zu dicht beieinander und verändern sich mit dem Substitutionsgrad nur wenig. Beim Übergang zu Ge wird aufgrund der größeren Masse und Kraftkonstante eine Rotverschiebung erwartet.^[58] Zwar ist die Intensität der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung proportional zur Anzahl der Ethinyl-Gruppen, die ans Metall gebunden sind, und kann in Verbindungen des Typs $\text{L}_{4-n}\text{M}(\text{C}\equiv\text{C-R}^1)_n$ verwendet werden, um die Anzahl der Alkin-Substituenten n zu bestimmen.^[62] Diese Methode erweist sich aber der Kernresonanzspektroskopie als weit unterlegen. Vorhandene Daten findet man im experimentellen Teil.

Die Röntgendaten von **19d** stimmen mit vorhandenen Daten der Literatur überein und reihen sich in entsprechende Vergleichsverbindungen **7d** bzw. $\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3)_4$ ein.^[129, 130]

Abb. 3-7: Molekülstruktur von $\text{Ge}(\text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3)_4$ **19d** (T_d – 43m)



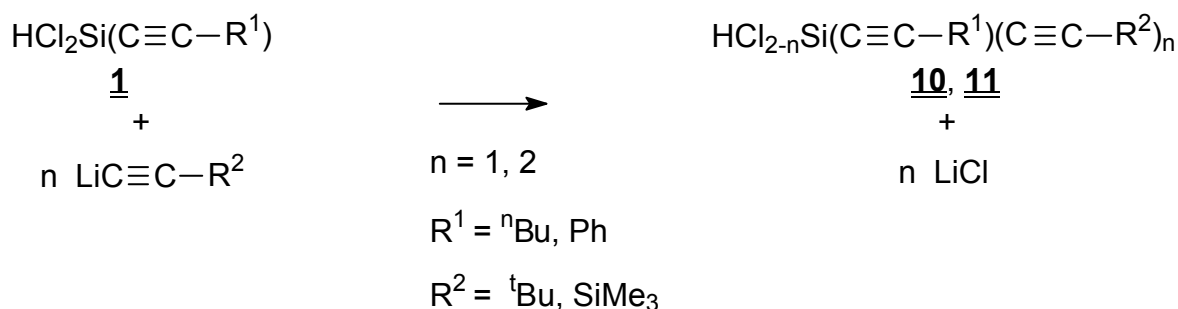
3.3 „Gemischt-substituierte“ Alkin-1-ylsilane

Ausgehend von den oben beschriebenen Alkin-1-yl(dichloro)-Verbindungen **1** und **5** wurden weitere Umsetzungen mit, bezogen auf das Ausgangsmaterial, anderen Resten im Alkin-1-yllithium-Edukt untersucht.

Als Lösungsmittel dienten meist Hexan sowie in einigen speziellen Fällen deuteriertes Benzol. Sind noch mehrere Halogen-Funktionen im Edukt enthalten, bekommt man für den Fall einer unvollständigen Umsetzung wieder Gemische der verschieden oft substituierten Verbindungen, die anschließend noch destillativ aufgearbeitet werden müssen. Genaue Synthesevorschriften sowie präparative Variationen finden sich im experimentellen Teil (8.5.7 und 8.5.8).

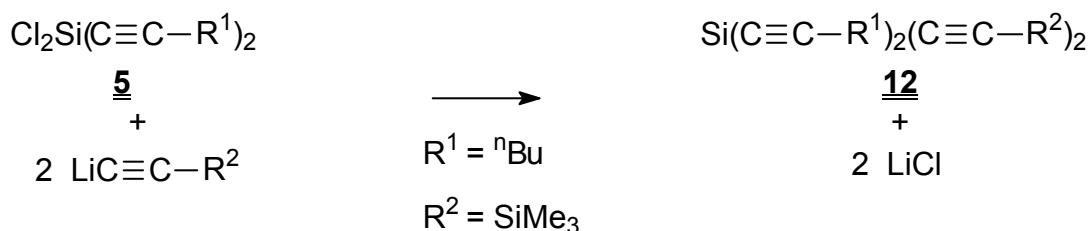
Dabei wurden die „gemischt-substituierten“ [Alkin-1-yl(R¹)]-[alkin-1-yl(R²)]_n-Silane **10** (n = 1) und **11** (n = 2) erhalten (Gl. 8).

Gl. 8:



Ebenso wurden „gemischt-substituierte“ Di-[Alkin-1-yl(R¹)]-di-[alkin-1-yl(R²)]-Silane **12** erhalten (Gl. 9), ausgehend von **5** mit Alkin-1-yl(R²)-Lithium im Überschuss.

Gl. 9:

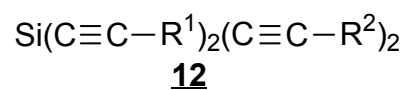
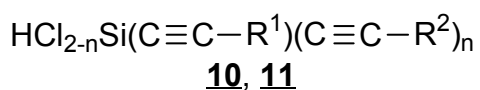


Die Substanzen werden zur genauen Kennzeichnung mit einem der Art und Anzahl der Reste entsprechenden Buchstaben gekennzeichnet (s. 8.3, S. 111).

Die dargestellten Verbindungen sind klare, feuchtigkeitsempfindliche Flüssigkeiten (**10**, **11**, **12**). Dabei spielt es für die Produkte des ersten Substitutionsschrittes **10** in Gl. 8 keine Rolle, ob vom Alkin-1-yl(dichloro)-Derivat R^1 ausgegangen und R^2 eingeführt wird oder umgekehrt. Erst bei der Substitution zweier Halogene durch R^2 zum Produkt **11** ist hier zu unterscheiden. Ebenso erhält man **12aadd** analog Gl. 9 oder aus **5d** mit zwei Äquivalenten **Li-a**.

Die gemessenen ^{13}C -Resonanzen und $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ -Werte der Alkin-1-yl-Kohlenstoffe eines Restes zeigen sich dabei unabhängig vom zweiten. Die erhaltenen ^1H - und ^{13}C -Werte der Reste R^1 und R^2 stimmen in Verschiebung und Intensität fast vollständig mit denen der entsprechend einheitlich substituierten Derivate überein (s. Abb. 3-8, S. 38, weitere Spektren s. Abb. 10-14–10-19, S. A 54 bis A 57). Natürlich bildet hierbei die ^1H -Resonanz am neuen, bei **10** chiralen Si-Zentrum eine Ausnahme. Die berechneten $\delta^{29}\text{Si}$ -Verschiebungen und $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten ergeben sich einfachst als arithmetische Mittel entsprechender Alkin-1-yl-Verbindungen mit gleichen Resten – bei den Trialkinyl-Verbindungen mit entsprechend doppelter Gewichtung des zweimal vorhandenen Restes – und stimmen mit den gemessenen ^{29}Si -Werten überein. Sie zeigen den bekannten Shift von durchschnittlich 31 ppm bei weiterer Substitution von **10** nach **11**.

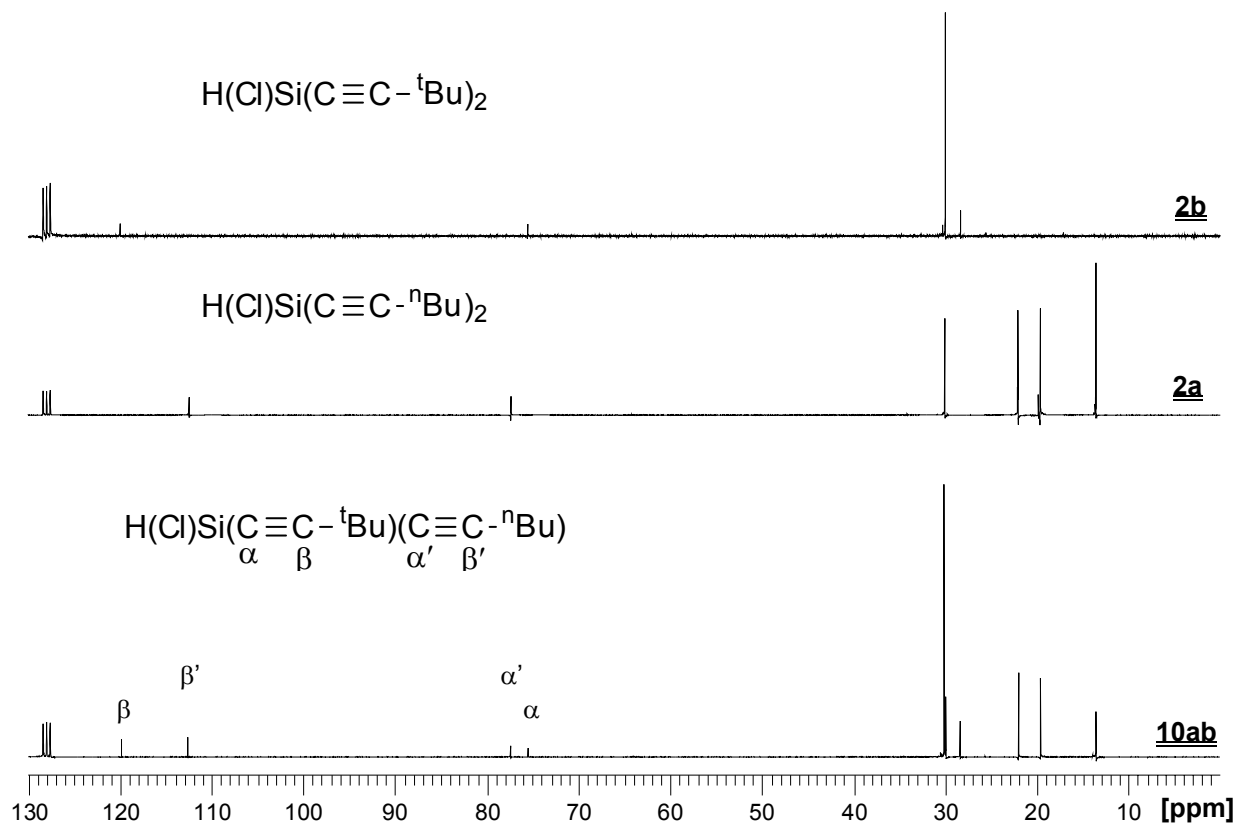
Tab. 11:



Reste	Art	$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm] $\{^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ [Hz]		
		10 (n = 1)	11 (n = 2)	12
$R^1 = \underline{\mathbf{b}} / R^2 = \underline{\mathbf{a}}$	gemessen	-57.1 {273.6}	-89.2 {237.3}	—
	berechnet ^a	-57.0 {274.7}	-89.3 {236.9}	—
$R^1 = \underline{\mathbf{d}} / R^2 = \underline{\mathbf{a}}$	gemessen	-58.8 {275.7}	-90.7 {238.9}	-97.7
	berechnet ^a	-58.8 {277.1}	-90.7 {238.9}	-98.1
$R^1 = \underline{\mathbf{d}} / R^2 = \underline{\mathbf{c}}$	gemessen	-58.0 {279.0}	-88.6 {246.5}	—
	berechnet ^a	-57.8 {279.7}	-88.5 {244.6}	—

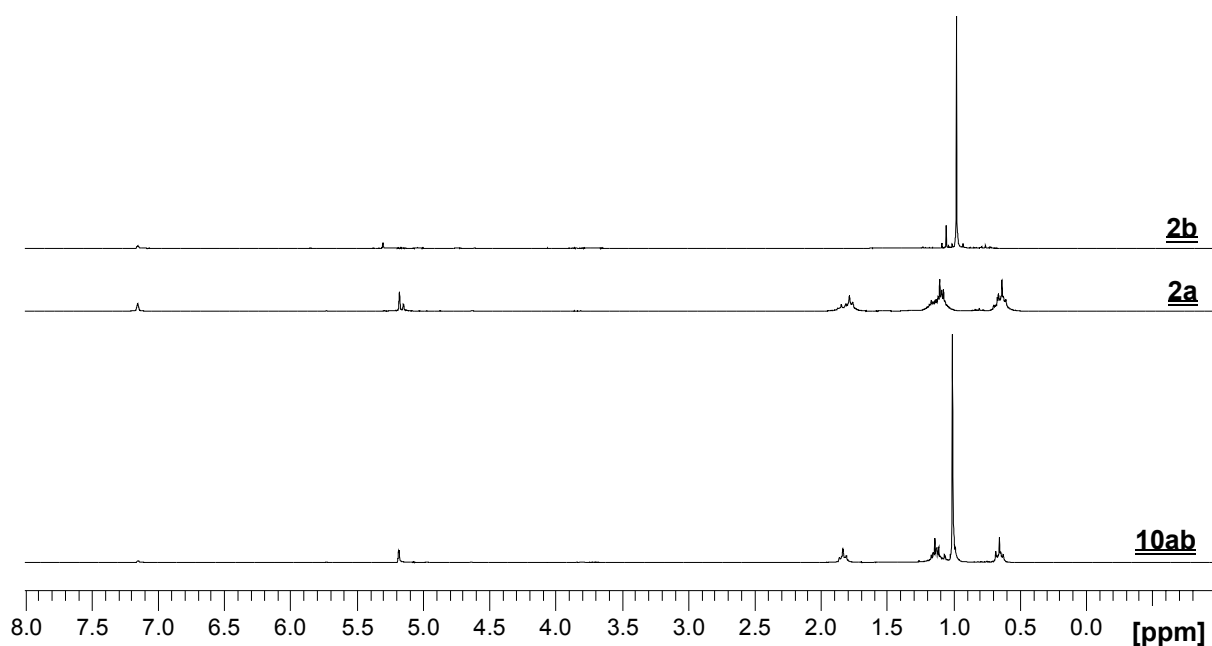
a) Arithmetisches Mittel der Daten entsprechender Alkin-1-yl-Verbindungen mit gleichen Resten

Abb. 3-8: ^{13}C -NMR-Spektren^a gleichmäßig (**2a**, **2b**) und ungleichmäßig (**10ab**) substituierter Alkin-1-yl-Verbindungen



a) ^{13}C -NMR-Spektrum von **10ab** s. Abb. 10-14, S. A 54

Abb. 3-9: ^1H -NMR-Spektren gleichmäßig (**2a**, **2b**) und ungleichmäßig (**10ab**) substituierter Alkin-1-yl-Verbindungen



4 Sila- und Germacyclopentadiene (Metallole)

4.1 Generelles

Silole und Germole werden in dieser Arbeit mittels 1,1-Organoborierung dargestellt. Hier fungiert ausschließlich BEt_3 als ringschließendes Agens. Der allgemeine Reaktionsmechanismus ist in der Einleitung unter 1.3, S. 12 ff, beschrieben. BEt_3 ist als sehr schwaches Elektrophil bekannt, das mit einer großen Bandbreite starker Nucleophile Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen eingeht. Auf eine 1,1-Ethylborierung folgt unter Ringschluss eine – wegen dem intramolekularen Charakter des zweiten Reaktionsschrittes – schnelle und selektive 1,1-Vinylborierung. Als Lösungsmittel für die Reaktion eignet sich am besten überschüssiges BEt_3 selbst, da andernfalls, infolge von B-Substituentenaustausch, hochzähe Borane entstehen können.^[131]

Die stark elektronegativen Chloro-Liganden in den dargestellten Alkin-1-ylmetall-Verbindungen $\text{L}_x\text{M}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^1$ **1**, **4**, (**8**.) **13**, **16** setzen die negative Polarisierung des α -Kohlenstoffatoms so weit herab, dass erst bei hohen Reaktionstemperaturen (110 °C) und extrem langer Reaktionszeit (14 d) 1,1-Organoborierung, wie in der Einleitung 1.3, S. 12–14, beschrieben und in Schema 8, 9 und 10 dargestellt, stattfindet. Erst mit Triallylboran als stärkeres Elektrophil wird diese Reaktion leichter möglich.^[132] Bei Alkin-1-ylmetall-Verbindungen $\text{L}_x\text{Cl}_{4-x-n}\text{M}(-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R})_n$ mit mindestens zwei Alkin-1-yl-Funktionen ($n \geq 2$) werden mittels zweifacher 1,1-Organoborierung mit Si als Metallatom bevorzugt^[109, 110, 111, 112], mit Ge als Zentralmetall teilweise Metallole erhalten.

Erste stabile, einfache Silole mit Si-H-Funktion, meist mit gleichen Substituenten an C(2/5) und/oder C(3/4), wurden ab 1989 veröffentlicht.^[82] Einige sehr einheitlich substituierte Silole mit zwei Halogen-Substituenten am Si sind bekannt^[133] und zeigen interessante Eigenschaften.^[134] Bei Tetraphenylsilolen wurden auch Zwischenstufen^[113] und Produkte^[135] mit H und Cl am Metall postuliert. In dieser Arbeit werden vor allem Silole, aber auch Germole dargestellt, in denen das Metall zwei Chlor bzw. je ein Cl und ein H trägt oder Teil eines Metalla-Cyclobutylrings ist. Diese sind chiral, wenn der Ring unsymmetrisch substituiert ist sowie H und Cl am Metall gebunden sind.

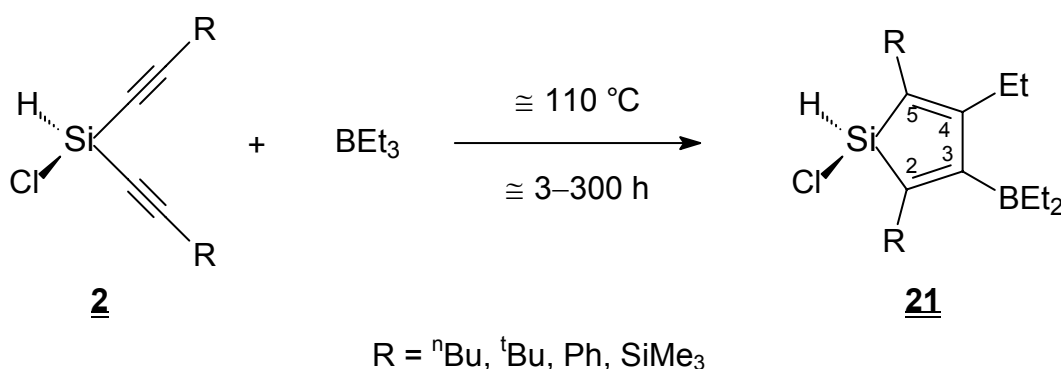
4.2 „Gleich-substituierte“ Silole und Germole

„Gleich-substituiert“ bezieht sich hierbei nur auf die Reste R. Diese Silole werden aus Dialkin-1-yl-Verbindungen mit einheitlichen Resten R dargestellt.

4.2.1 Aus Dialkin-1-yl-Verbindungen dargestellte Produkte

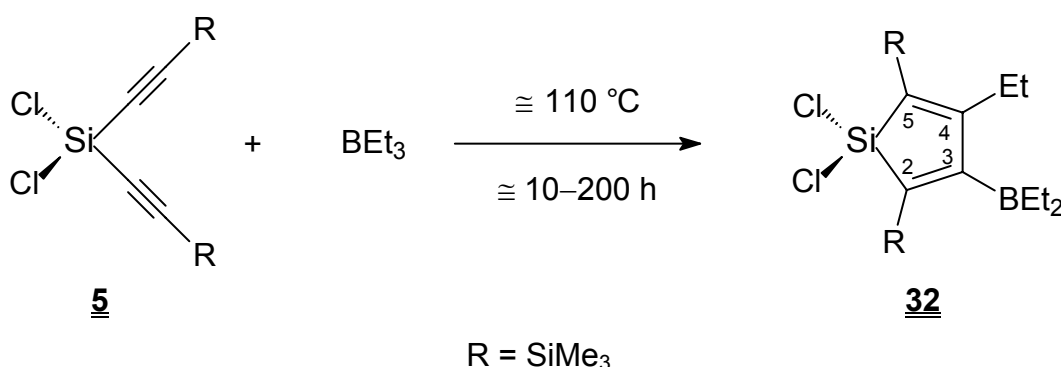
Aus **2** werden in Triethylboran die entsprechenden 1-Chloro-3-diethylboryl-4-ethyl-1-silacyclopentadiene **21** synthetisiert (Gl. 10).

Gl. 10:



In siedendem BEt₃ werden aus **5** die entsprechenden 1,1-Dichloro-3-diethylboryl-4-ethyl-1-silacyclopentadiene **32** erhalten (Gl. 11).

Gl. 11:

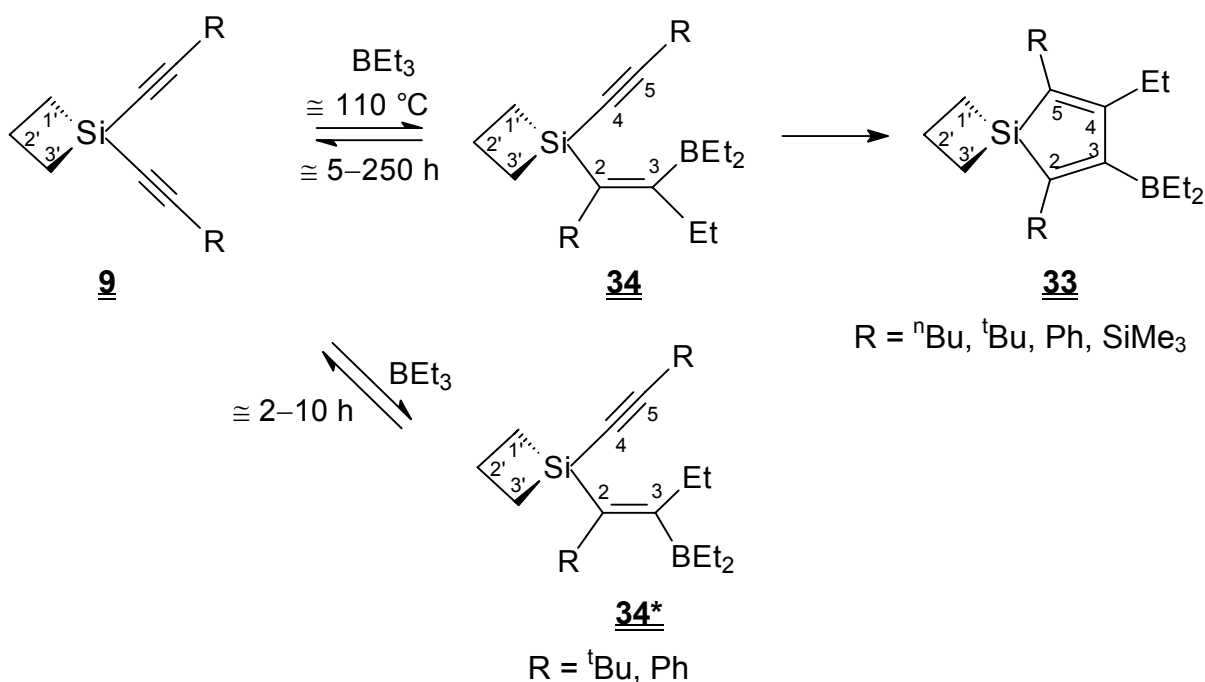


Unter diesen Reaktionsbedingungen kommt es bei der Umsetzung von **5a** zu einem völlig anderen Reaktionsverlauf. Schon kleinste Spuren von HBEt₂, die in siedendem BEt₃ vorhanden sein können, führen zu einer 1,2-Hydroborierung, wie sie bei der kontrollierten 1 : 1-Umsetzung von Me₂Si(C≡C-^tBu)₂ oder Me(H)Si(C≡C-^tBu)₂ mit Dialkylboranen HBR₂ bekannt sind.^[136, 137] Nach abschließender intramolekularer 1,1-

Organoborierung erhält man hier **51a**. Auf diesen Reaktionstypus wird jedoch nicht näher eingegangen.

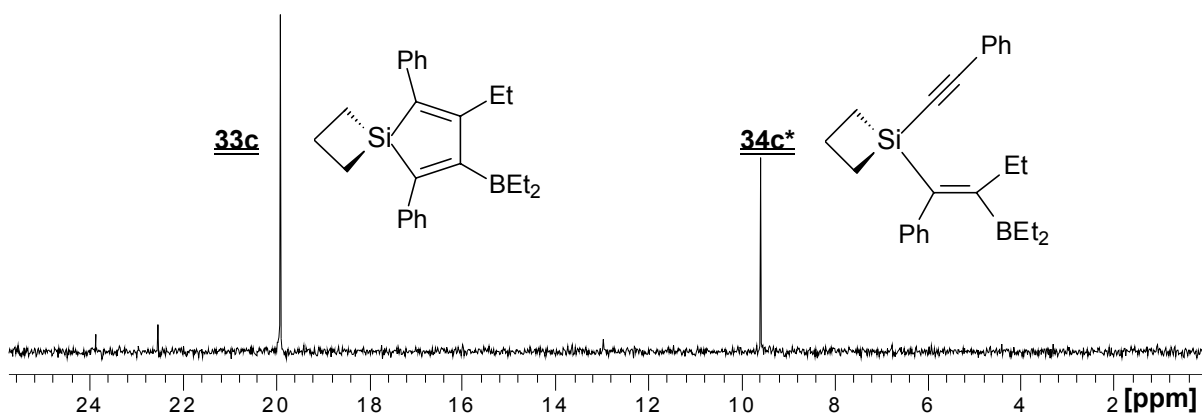
Mit Triethylboran als LM und **9** können die entsprechenden 1,1-Dichloro-3-diethylboryl-4-ethyl-1-silacyclopentadiene **33** dargestellt werden (Gl. 12).

Gl. 12:



Bei kürzeren Reaktionszeiten sind hier bei der Darstellung, vor allem der sterisch gehinderten Derivate **33b** und **33d**, auch nicht vollständig cyclisierte Zwischenprodukte **34*** detektierbar. Durch die Spiroposition des Si liegt dessen ^{29}Si -NMR-Resonanz im Vergleich zu anderen Silolen bei wesentlich höheren Frequenzen.

Abb. 4-1: ^{29}Si -NMR-Spektrum von **33c** mit **34c***



Dabei zeigt sich der Einfluss der Alkynyl-Reste auf die Reaktionsgeschwindigkeit des ersten und auch zweiten Organoborierungsschrittes. Sowohl elektronische als auch sterische Faktoren müssen hierbei beachtet werden.

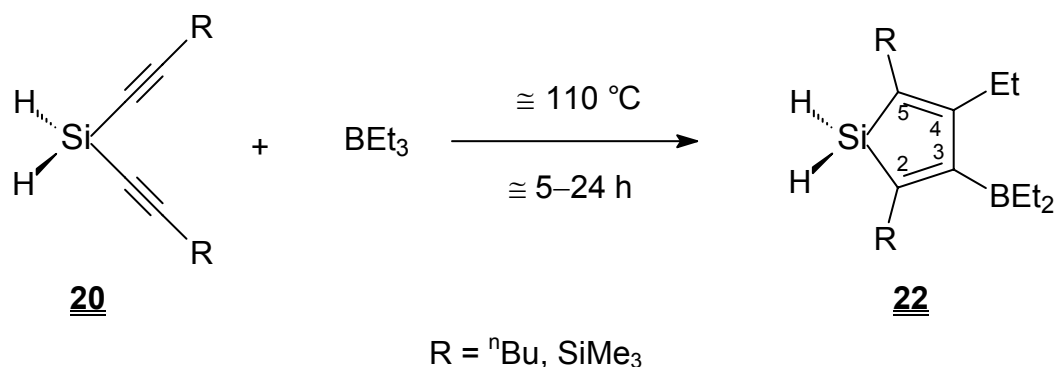
Es ergibt sich empirisch folgende Abstufung der Reaktionszeit bis zum vollständigen Umsatz bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen^[93, 107]:



Der erste Bruch der Metall-Alkin-Bindung erweist sich als geschwindigkeitsbestimmender Schritt. Ist eine Dialkin-1-ylsilicium-Verbindung erst einmal in der nötigen Konfiguration (*cis* bezogen auf M und BEt₂) organoboriert, so reagiert sie schnell und vollständig zum 1-Silacyclopentadien-Derivat ab. Beim Vergleich der Butyl-Derivate können augenscheinlich nur kinetische Effekte zum Tragen kommen, der größere Raumbedarf der ^tBu-Gruppen verlangsamt die Reaktion. Beim ebenfalls sterisch anspruchsvollen SiMe₃ wird diese Hinderung durch elektronische Einflüsse, also die zusätzliche Polarisierung durch das zweite Metallfragment, kompensiert. Ebenso ermöglicht der zweite, somit offene Reaktionsweg statistisch eine wahrscheinlichere Reaktion (s. Schema 20, S. 63). In dieser Arbeit wurden fast alle 1,1-Organoborierungsreaktionen mit Triethylboran (BEt₃) erst in NMR-Röhrchen durchgeführt und mittels NMR überwacht. Anschließend wurde im präparativen Maßstab gearbeitet. **21a** und **21d** werden quantitativ erhalten, durch die langen nötigen Reaktionszeiten und die hohen Reaktionstemperaturen nimmt die Ausbeute und Reinheit über **21b** nach **21c** ab; Gleiches gilt für **33**. Bei der Organoborierung der Dichloro-Derivate wurden dementsprechend nur **5a** und **5d** umgesetzt.

Aus **20** werden in Triethylboran die entsprechenden 3-Diethylboryl-4-ethyl-1-silacyclopentadiene **22** synthetisiert (Gl. 13).

Gl. 13:

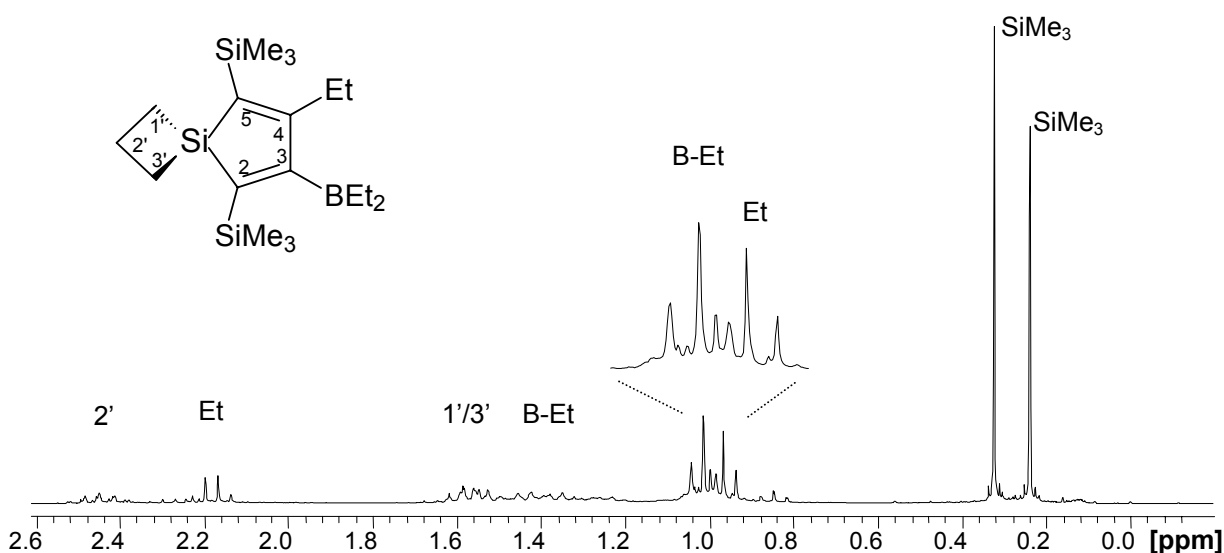


Die Darstellung der am Metall vollständig hydrierten Spezies ist auf dreierlei Methoden durchführbar. Wegen der schlechten Handhabbarkeit von leicht flüchtigem Dichlorsilan H_2SiCl_2 wird der Weg über Alkinylierung von H_2SiCl_2 und anschließender 1,1-Organoborierung nicht besprochen. Die Hydrierung von $\text{H}(\text{Cl})\text{M}$ - oder $\text{Cl}_2\text{-M}$ -dialkin-1-ylen mit LiAlH_4 bietet hier einen einfachen Zugang. Außerdem sind die Produkte **22** auch leicht aus geeigneten, am Metall halogenierten Silol-Derivaten durch Hydrierung darstellbar (s. 5.1.1, S. 69). Entsprechende NMR-Spektren findet man unter 10.2.2, Abb. 10-28–10-30, S. A 61 und A 62.

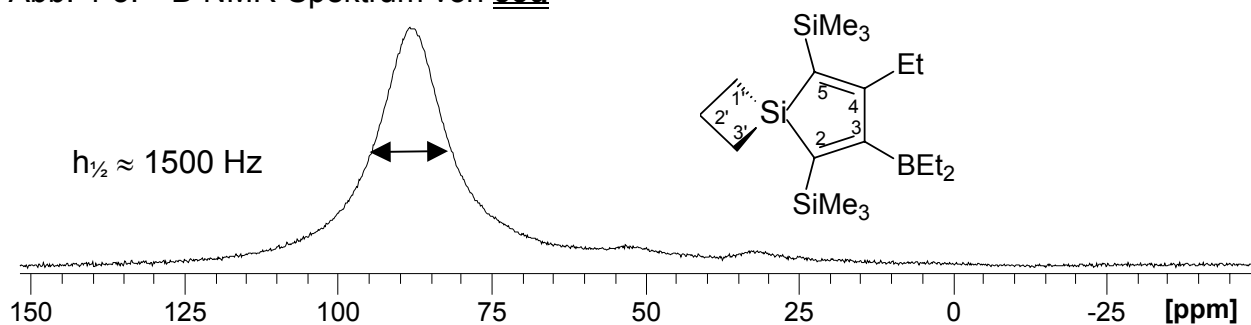
Die erhaltenen Silole **21**, **22**, **33** sind farblose oder leicht gelbliche, luft und feuchtigkeitsempfindliche, ölige Flüssigkeiten. Die NMR-Daten sämtlicher Atome der Silol-Derivate sind mit den vorgeschlagenen Strukturen im Einklang.^[83, 93, 107, 109, 117, 128]

Die ^1H -NMR-Daten dienen hier hauptsächlich zur Reaktionskontrolle und als Reinheitskriterium und liefern Informationen über eine vorhandene Si-H-Bindung (z. B. s. Abb. 4-7, S. 46).

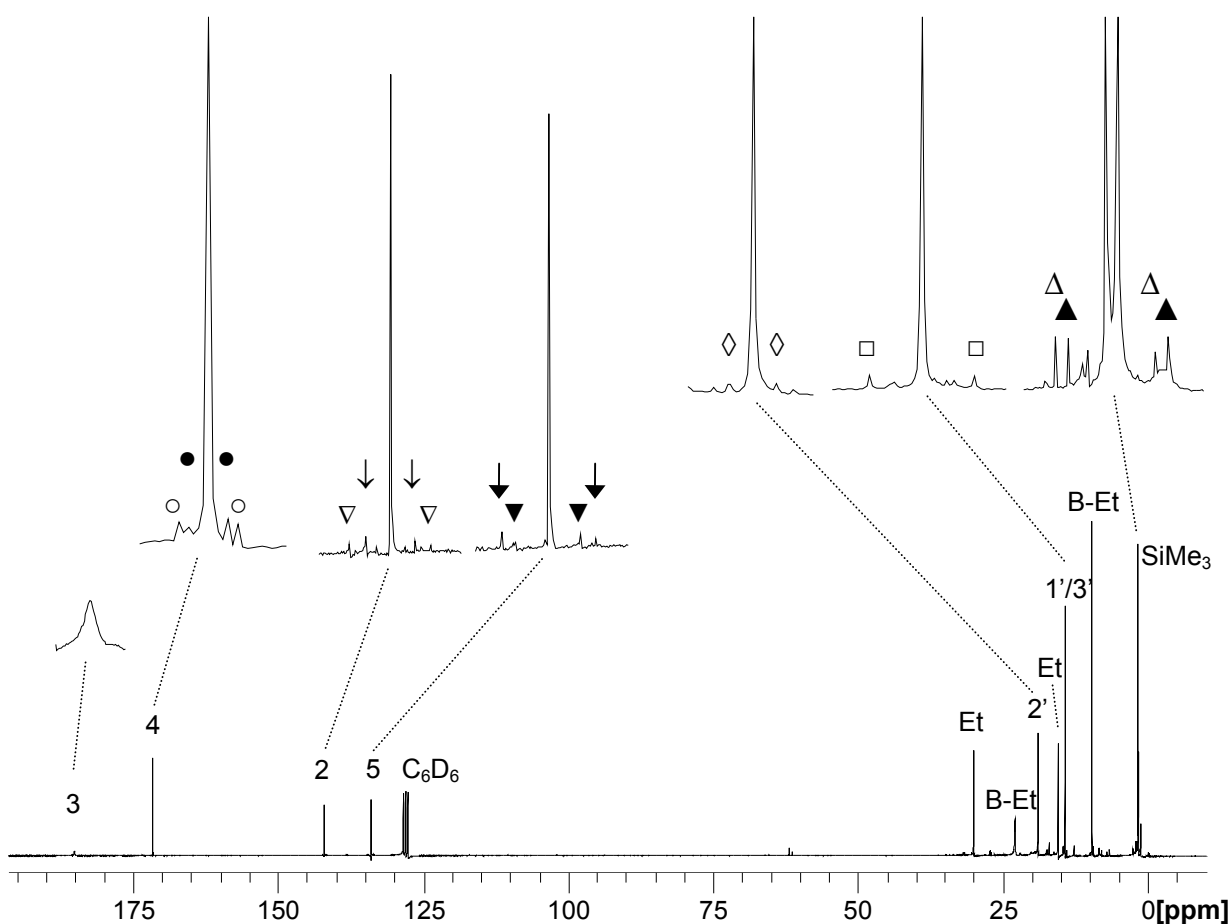
Abb. 4-2: ^1H -NMR-Spektrum von **33d**



Die ^{11}B -Spektren zeigen, typisch für Triorganoboran mit kleinen oder gar keinen C-B-(pp) π -Wechselwirkungen, stark verbreiterte $\delta^{11}\text{B}$ -Signale im Bereich zwischen 80 und 90 ppm mit Halbwertsbreiten $h_{1/2}$ von bis zu 2000 Hz – im Gegensatz zu den eher scharfen Signal von BET_3 bei 86.5 ppm ($h_{1/2} = 100$ Hz).^[138] Empfindlich zeigen sie Oxidation durch scharfe Signale um 55 ppm.

Abb. 4-3: ^{11}B -NMR-Spektrum von **33d**

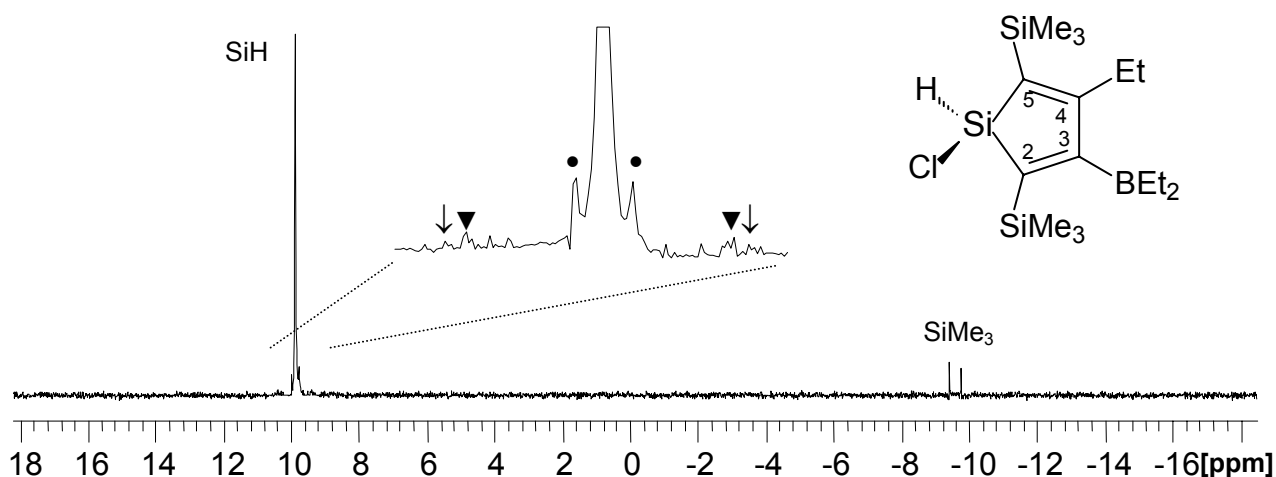
Die wertvollsten Informationen liefern unter anderem die ^{13}C -NMR-Spektren. Die ^{29}Si -Satelliten-Signale – resultierend aus $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ und $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ – sowie die ^{13}C -Resonanzsignale der Bor-gebundenen Kohlenstoffe, die infolge partiell relaxierter scalarer Kopplung $^1J(^{13}\text{C}, ^{11}\text{B})$ merklich verbreitert sind, unterstützen die Zuordnung.

Abb. 4-4: ^{13}C -NMR-Spektrum^a von **33d**

- a) ^{13}C -Kopplungen: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(4)) = 8.1 \text{ Hz} = \bullet$; $^2J(^{29}\text{Si}(\text{SiMe}_3), ^{13}\text{C}(4)) = 11.1 \text{ Hz} = \circ$; $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(2')) = 15.5 \text{ Hz} = \diamond$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(1')) = 38.8 \text{ Hz} = \square$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(2)) = 38.6 \text{ Hz} = \downarrow$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(5)) = 43.0 \text{ Hz} = \blacktriangledown$; $^1J(^{29}\text{Si}(\text{SiMe}_3 \text{ an } \text{C}(2)), ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 51.3 \text{ Hz} = \blacktriangle$; $^1J(^{29}\text{Si}(\text{SiMe}_3 \text{ an } \text{C}(5)), ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 51.7 \text{ Hz} = \triangle$; $^1J(^{29}\text{Si}(\text{SiMe}_3), ^{13}\text{C}(5)) = 62.2 \text{ Hz} = \blacktriangledown$; $^1J(^{29}\text{Si}(\text{SiMe}_3), ^{13}\text{C}(2)) = 63.6 \text{ Hz} = \blacktriangledown$

Ein Vergleich mit weiteren Silolen und Stannolen sowie Germolen zeigt, dass ähnliche Bindungsverhältnisse vorliegen. Bei den Silolen mit elektropositiven SiMe_3 -Gruppen in 2- und 5-Position (**d**) bewirkt deren Präsenz eine Entschirmung des ^{29}Si -Kerns im Ring um 20–30 ppm, verglichen mit Alkyl-substituierten Derivaten.

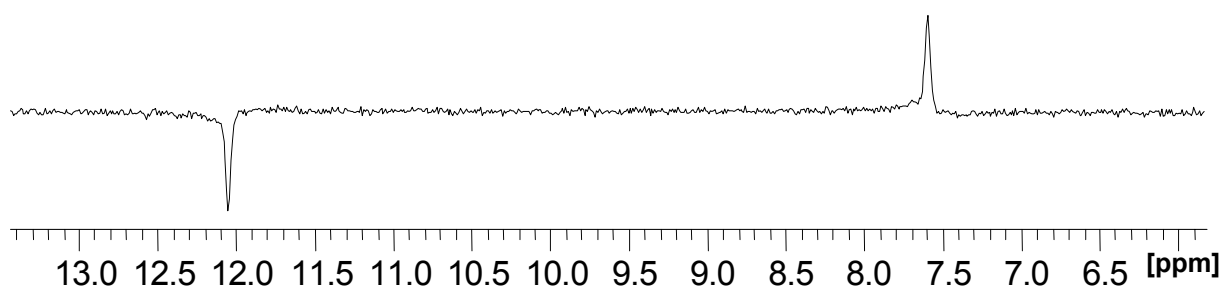
Abb. 4-5: ^{29}Si -NMR-Spektrum^a (Si-H) von **21d**



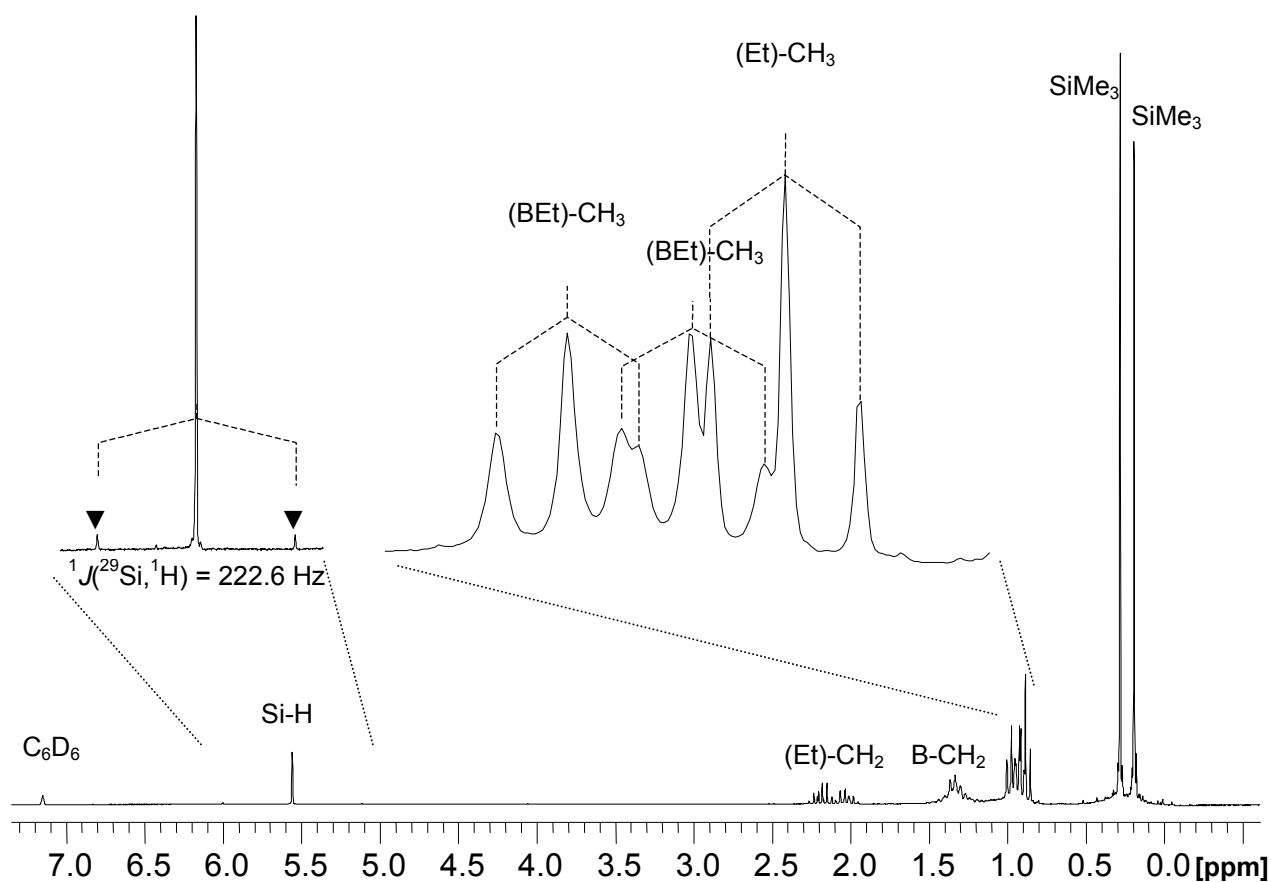
- a) ^{29}Si -Kopplungen: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = 10.8 \text{ Hz} = \bullet$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{SiMe}_3)) = 56.4 \text{ Hz} = \blacktriangledown$;
 $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = 48.3 \text{ Hz} = \blacktriangledown$

Ist eine Si-H-Bindung am zentralen Siliciumatom vorhanden, ergeben sich zwei wesentliche Vorteile: Durch Polarisationstransfer lässt sich die natürliche Häufigkeit von ^1H ($\approx 100\%$) für eine schnelle Messung von ^{29}Si ausnutzen (INEPT RD), und zusätzlich können mit der leicht messbaren $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstante (INEPT ND) weitere Informationen gewonnen werden.

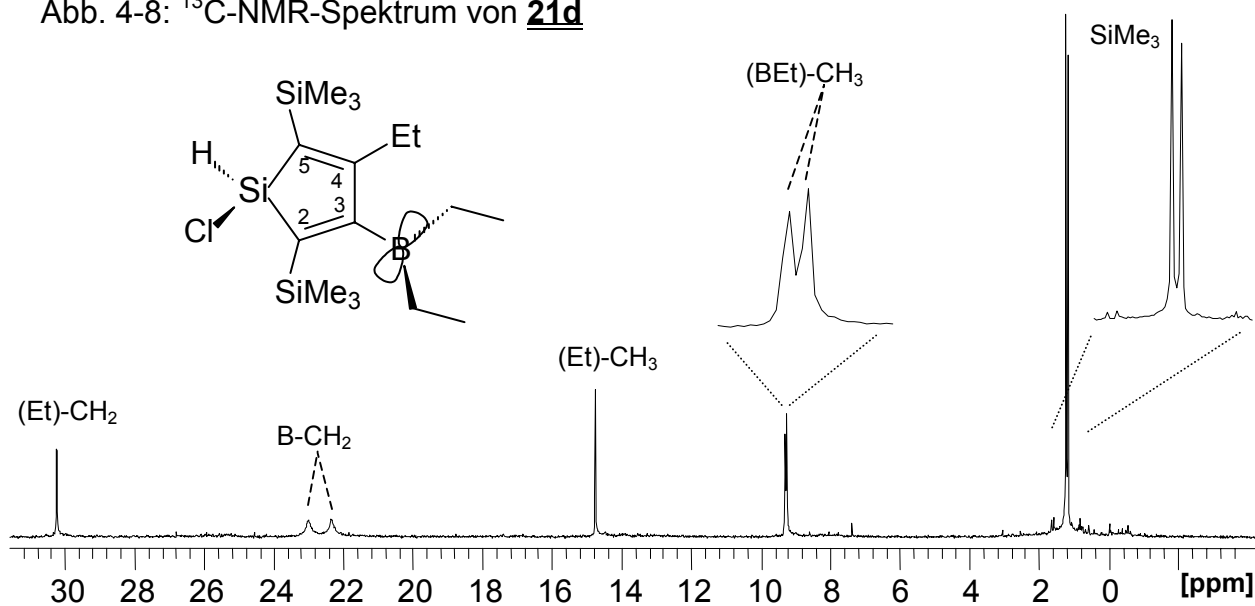
Abb. 4-6: ^{29}Si -NMR-Spektrum^a (INEPT ND) von **21d**



- a) ^{29}Si -Kopplungen (Si-H-Bereich): $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 222.6 \text{ Hz}$

Abb. 4-7: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **21d**

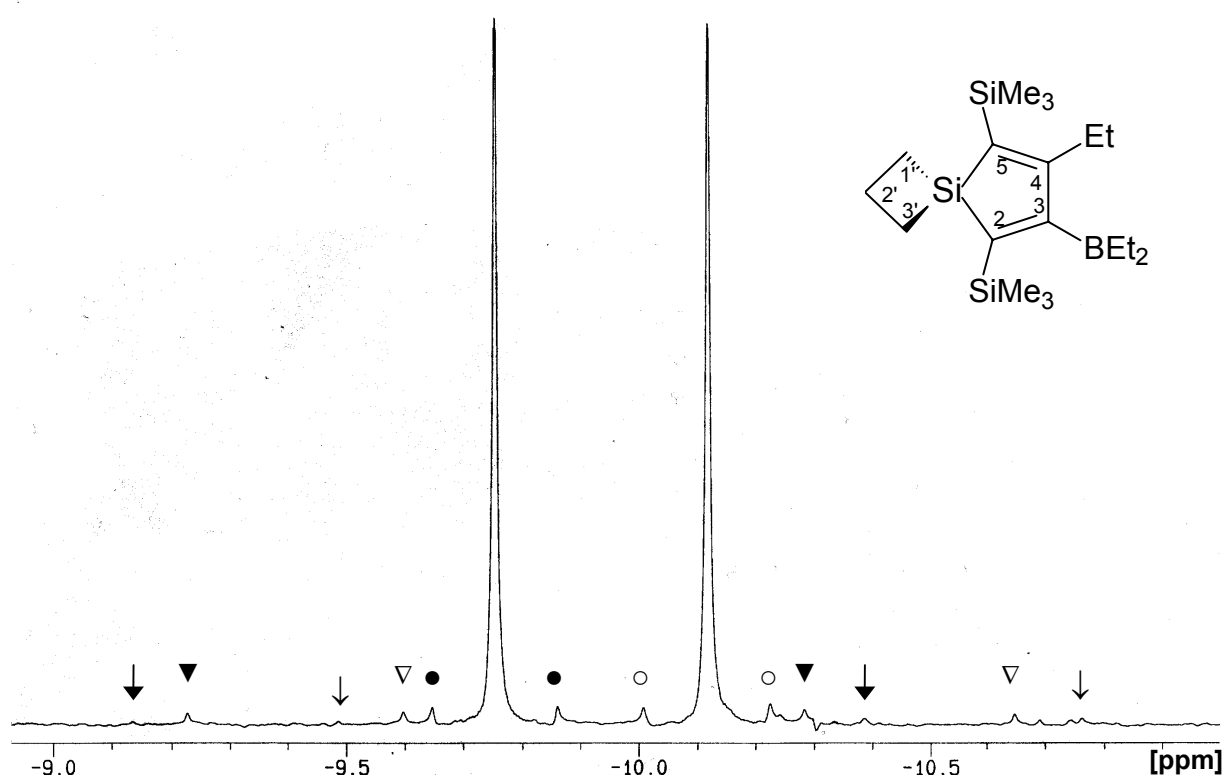
Ein Vergleich mit den entsprechenden Bor-freien Silolen zeigt, dass die BEt₂-Gruppe im Mittel wohl eine *or*-Stellung bevorzugt.^[107, 138] Die Diastereotopie der BEt₂-Protonen und -Kohlenstoffe bei RT (s. Abb. 4-7 und Abb. 4-8) folgt aus der gehinderten Rotation um die B-C(3)-Bindung.

Abb. 4-8: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **21d**

Bei dieser Anordnung sind die C-B-(pp) π -Bindungsanteile minimal und die $\delta^{13}\text{C}$ -Resonanzen werden lediglich durch σ -Wechselwirkungen beeinflusst. Die zwei B-CH₂-Signale zeigen, dass die Rotation um die B-C(3)-Achse langsam bezüglich der NMR-Zeitskala erfolgt.

Im Edukt und Produkt vorhandene SiMe₃-Gruppen bieten einige Vorteile: die Reaktion verläuft schneller und ausschließlich zum Silol, die zusätzlichen Kopplungen $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(2/5))$ und $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(4))$ erleichtern die Zuordnung der ^{13}C -Resonanzen, und außerdem sind diese Gruppen ideale Sonden zur Reinheits- und Reaktionskontrolle auch in verdünnten Reaktionslösungen. Um die langen Relaxationszeiten von ^{29}Si zu umgehen, wird dabei durch Polarisationstransfer über die Kopplung der neun Protonen der Me-Gruppen schnell und einfach gemessen (INEPT RD).

Abb. 4-9: ^{29}Si -NMR-Spektrum^a (SiMe₃-Bereich) von **33d** (5 Scans)



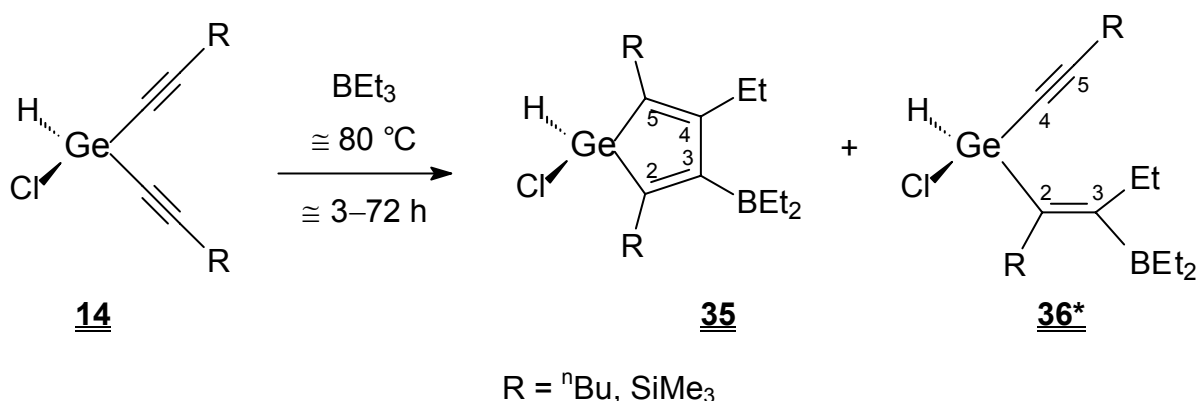
- a) ^{29}Si -Kopplungen; für -9.77 ppm: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = 11.4 \text{ Hz} = \bullet$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{SiMe}_3)) = 51.7 \text{ Hz} = \blacktriangledown$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = 62.0 \text{ Hz} = \blacktriangledown$; für -10.11 ppm: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = 11.6 \text{ Hz} = \circ$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{SiMe}_3)) = 51.2 \text{ Hz} = \nabla$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = 63.6 \text{ Hz} = \blacktriangledown$

Weitere ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren zu **21** findet man unter 10.2.2, S. A 60 ff.

Bei der 1,1-Organoborierung von **14** und **17** mit Triethylboran erhält man – im Gegensatz zu den entsprechenden Si-Derivaten – weit uneinheitlichere Reaktionsgemische. Die Konkurrenz des zentralen Ge-C≡-Fragments und der terminalen ≡C-SiMe₃-Gruppen ist ein Grund für verschiedene Reaktionsprodukte (s. Schema 18, S. 51). Ein weiterer Grund für zusätzliche NMR-Signale ist die Schwierigkeit, die Ausgangsmaterialien destillativ 100%ig zu reinigen; man setzt also mit niedriger (**13**, **16**) und höher alkylierten (**15**, **18**) Verbindungen leicht verunreinigte Edukte ein. Auch zeigen die aktiven H-M- und Cl-M-Molekülteile bei Germanium im Vergleich zum Silicium stärkere Bereitschaft für Nebenreaktionen (Austausch, Hydrogermylierung, Substitution).

Mit **14** werden in Triethylboran die 1-Chloro-3-diethylboryl-4-ethyl-germacyclopentadiene **35** in schlechterer Ausbeute, verglichen mit entsprechenden Silicium-Derivaten, erhalten (Gl. 14).

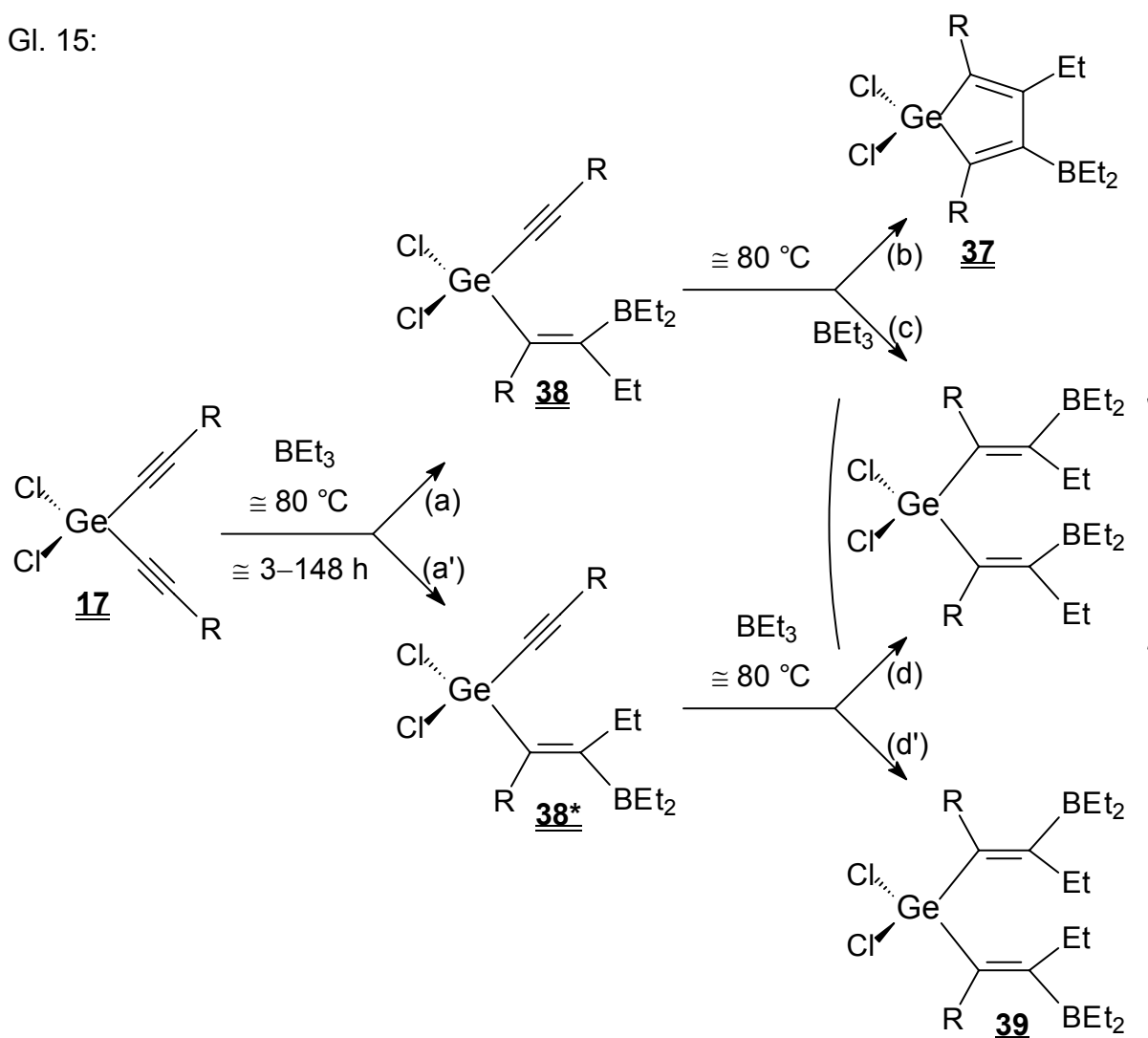
Gl. 14:



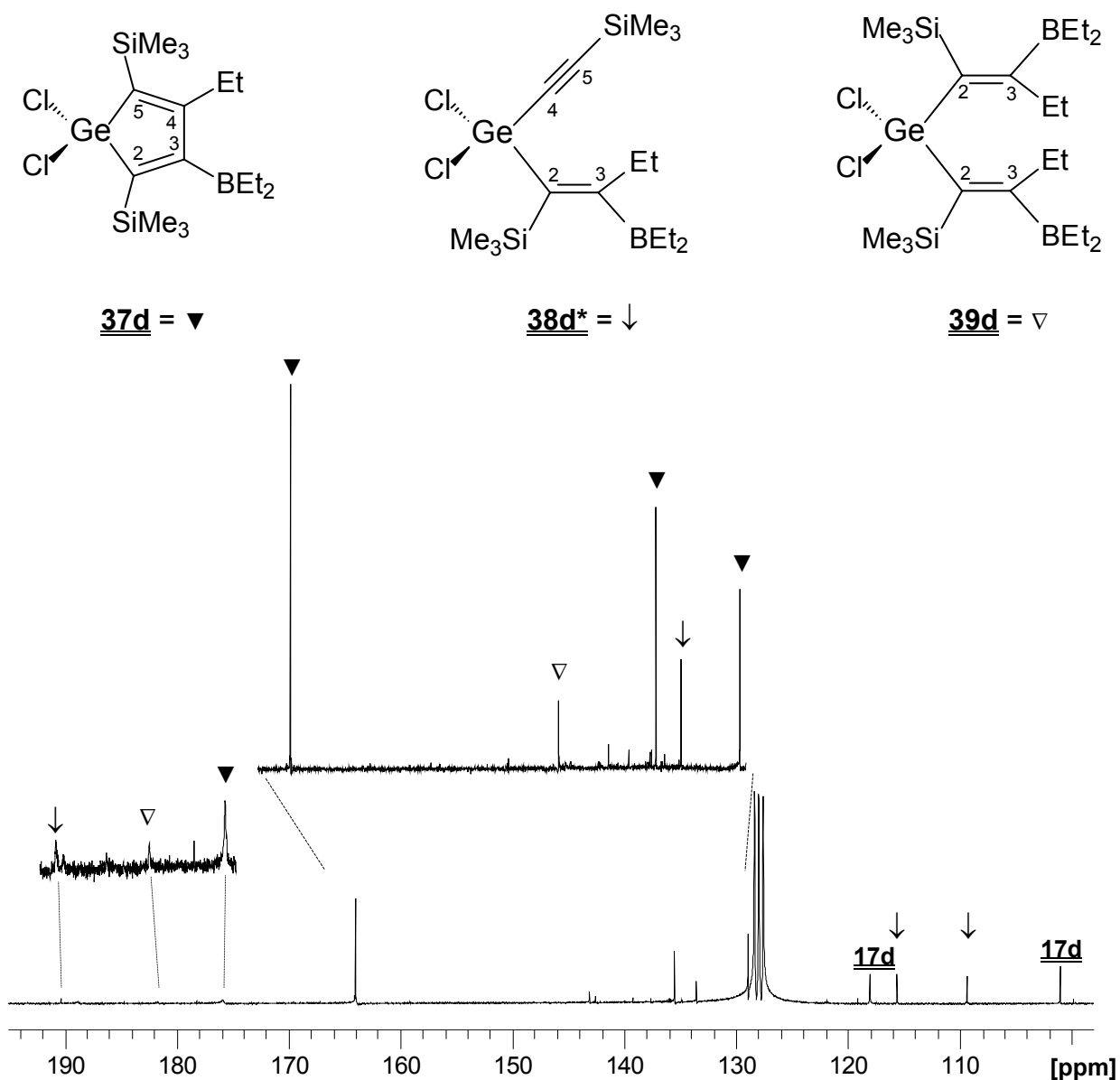
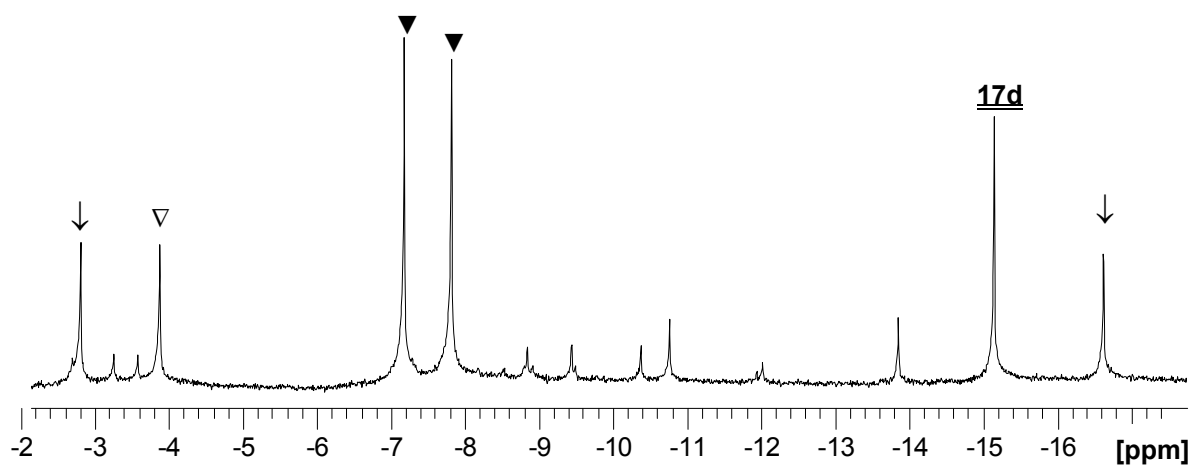
Ebenso entstehen einfach organoborierte, nicht zum Ring geschlossene Derivate, von denen, wegen seiner längeren Lebensdauer in der Reaktionslösung, bei den gewählten Reaktionsbedingungen nur **36*** detektiert wird, und wahrscheinlich, wie in Gl. 15, doppelt intermolekular organoborierte Produkte.

In siedendem BEt₃ werden aus **17** die entsprechenden 1,1-Dichloro-3-diethylboryl-4-ethyl-germacyclopentadiene **37** erhalten. Ebenso entstehen hierbei **38** und **39** (s. Gl. 15). Die Reaktionsfolge a), b) (s. Gl. 15) führt zu den Silicium-analogen Germacyclopentadienen.

Gl. 15:

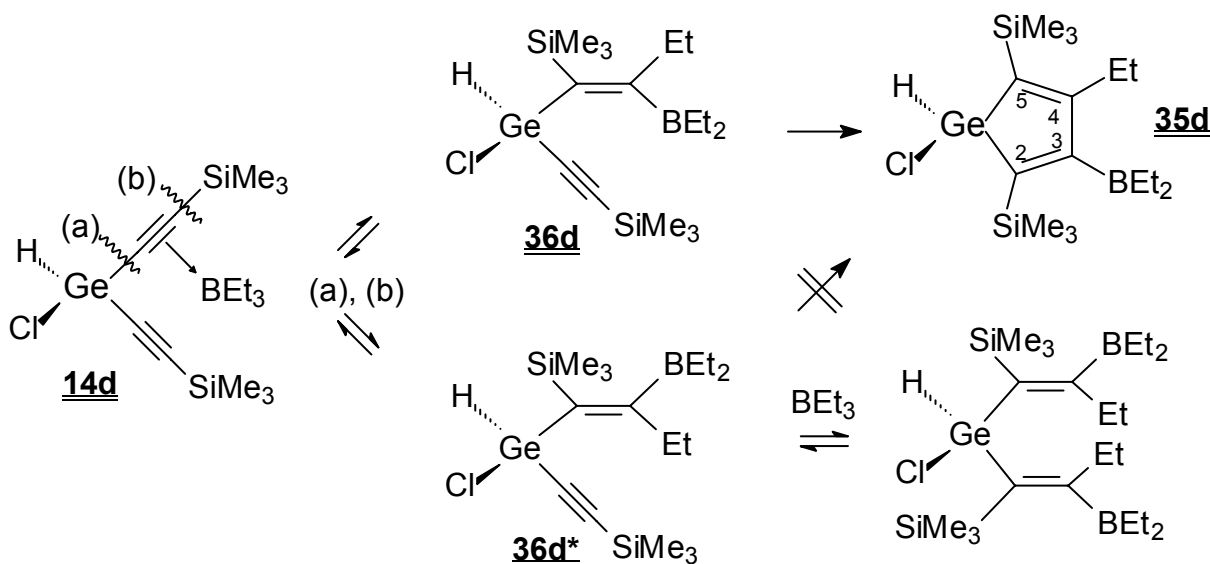


Offenbar ist aber mit Ge als Zentralmetall die Stereoselektivität der Organoborierung im Vergleich zu entsprechenden Silicium-Derivaten herabgesetzt, so dass nicht dominant *E*-konfigurierte Organoborierungsprodukte entstehen (s. Gl. 15 a', c und d'). Deshalb kommt im Reaktionsgemisch selbst nach längerer Zeit noch Substanz **38*** vor, so dass dieser genügend Zeit für die Möglichkeit einer zweiten, intermolekularen Reaktion mit Triethylboran bleibt (s. Gl. 15 und Abb. 4-10 sowie Abb. 4-11). Dies führt weg von den bei Silicium so einheitlichen Produkten hin zu immer komplexeren Produktgemischen, was vor allem für eine weitere Umsetzung Schwierigkeiten bereitet. Da es sich aber mit Ausnahme der 1,1-Vinylborierung unter Ringschluss zu **37** bei allen abgebildeten Reaktionsschritten um Gleichgewichtsreaktionen handelt, kann im Falle von **17a** nach längerer Reaktionszeit (164 h, 90°C) **37a** in guter Ausbeute erhalten werden, wohingegen selbst nach 15 d bei 90°C trotz steter Abnahme von **38d*** im Gemisch neben **37d** noch viel **39d** vorliegt (s. Anhang, Abb. 10-54 und 10-55, S. A 74 bis A 75).

Abb. 4-10: ^{13}C -NMR-Spektrum einer Mischung aus **37d**, **38d*** und **39d**Abb. 4-11: ^{29}Si -NMR-Spektrum (SiMe₃-Bereich) der Mischung aus **37d**, **38d*** und **39d**

Ist der Alkynyl-Rest, wie im Falle des Trimethylsilyls, metallorganisch, so muss beachtet werden, dass somit weitere Reaktionswege offen stehen (s. Schema 18 (b)), welche die oben genannten Schwierigkeiten noch vergrößern (vgl. S. 57 ff).

Schema 18:



Nach der schwachen Wechselwirkung des Triethylborans mit einer C≡C-Bindung erfolgt entweder die Spaltung der Ge-C≡- (a) oder der Si-C≡-Bindung (b). Beide Reaktionsmöglichkeiten führen zu den gleichen Isomeren **36d** und **36d***. Die verminderte Stereoselektivität bei Ge als Zentralmetall, im Gegensatz zu Si, steigert den Anteil an nicht weiter cyclisierbarem **36d*** im Reaktionsgemisch. Nur **36d** kann zum Germol **35d** abreagieren. Dagegen kann **36d*** noch ein zweites Mal mit BEt₃ reagieren, so dass das Gleichgewicht nur schwer in Richtung Germol verschoben werden kann (vgl. auch Gl. 15, S. 49).

Im Vergleich zu den entsprechenden Si-Derivaten sind die ¹³C-Resonanzen alle zu niedrigeren Frequenzen verschoben. Eine eindeutige Zuordnung von C(2) und C(5) konnte nicht getroffen werden, sie wird den Silolen entsprechend gewählt. Der Unterschied der Verschiebung der Signale von C(2/5) (∅ 3.5 ppm C(2) > C(5)) nimmt in Bezug auf Si (∅ 10.6 ppm C(2) > C(5)) deutlich ab (s. Tab. 12, S. 52).

Dies liegt vor allem am Signal von C(2), welches, verglichen mit Si, um durchschnittlich 11 ppm hochfeldverschoben ist, wohingegen sich C(5) relativ unverändert zeigt (∅Δ -2 ppm). Obwohl Germole mit gefalteter Ringstruktur, die einen kleineren Unterschied der magnetischen Umgebung von C(2) und C(5) vielleicht besser erklä-

ren, bekannt sind, kann dieses Ergebnis nicht in Zusammenhang mit der Ringstruktur gebracht werden^[139], da keine Röntgenstrukturen von **14** oder **37** erhalten wurden. Die ²⁹Si-Resonanzen der SiMe₃-Substituenten an C(2/5) der Germole erscheinen im Vergleich zu entsprechenden Silol-Derivaten leicht tieffeldverschoben ($\Delta = 1.5$ ppm). Die ¹J(²⁹Si, ¹³C(Me))-Kopplungskonstanten sind annähernd unverändert ($\Delta = 0.5$ Hz). Die ¹J(²⁹Si, ¹³C(2/5))-Werte konnten nicht immer ermittelt werden, scheinen aber keinem eindeutigen Trend zu folgen.

Tab. 12: Vergleich der ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten von Silolen und Germolen

	$\delta^{13}\text{C}(2)$	$\delta^{13}\text{C}(3)$	$\delta^{13}\text{C}(4)$	$\delta^{13}\text{C}(5)$	$\delta^{29}\text{Si}(\text{SiMe}_3)$
21d	139.9	186.9 (br)	173.3	132.3	-9.4 -9.8
35d	130.9	173.3 (br)	152.6	129.3	-8.1 -8.5
32a	147.8	179.6 (br)	158.3	129.3	—
37a	132.6	159.6 (br)	149.4	130.3	—
32d	145.2	186.4 (br)	171.4	132.4	-9.2 -9.5
37d	135.6	175.9 (br)	164.0	129.0	-7.1 -7.7

Der Einfluss der Alkynyl-Reste auf die Reaktionsgeschwindigkeit des ersten und auch zweiten Organoborierungsschrittes ergibt ein zum Si analoges Bild von der Abstufung der Reaktionszeit bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen:



4.2.2 Experimente zur thermischen Stabilität

Bei einigen Silolen wurden in Substanz Untersuchungen zu deren thermischer Stabilität durchgeführt (ebenfalls untersuchte Alkin-1-yl-Verbindungen werden hier einbezogen). Es zeigt sich, dass die untersuchten Silole, je nach Rest an C(2/5), bis 200 °C temperaturstabil sind. Bei den Derivaten mit einem Silacyclobutyling **33b** und **33d** zeigen sich ab 200 °C deutliche Zersetzungserscheinungen; sie sind also bei diesen Temperaturen nur bedingt einsetzbar. Die erhofften Derivate mit CH₂=Si-Bindung zum Si des Silolrings sind meist instabil.^[139] Sie sollten durch die sterisch anspruchsvollen Substituenten in 2- und 5-Position inaktiviert/stabilisiert werden, können dabei als Zwischenprodukte der Polymerisation wohl auftreten, wurden aber nicht detektiert.

Tab. 13: Thermische Untersuchungen verschiedener Silole und Alkin-1-ylsilane

	40 h 120 °C	4 d 120 °C	11 d 120 °C	+7 d 150 °C	ca.1 h ca. 200 °C	+36 h 200 °C	+8 d 200 °C
<u>21a</u>			+++++	+++++		++---	-----
<u>21d</u>			+++++	+++++		+++++	++++-
<u>33d</u>	+++++	+++++		+++++	+ ^{-b}		
<u>33b</u>	+++++	+++++		+++++	+ ^{-b}		
<u>2b</u>		+++++		+++++	+ ^b		
<u>2d</u>		+++++		+++++	+ ^b		
<u>3b</u>		+++++		+++++	+ ^b		
<u>3d</u>		+++++		+++++	+ ^b		
<u>9b</u>		+++++			+ ^{-b}		
<u>9c</u>		+++++			+ ^{-b}		

- a) Qualitative NMR-Untersuchung: + bedeutet NMR-Resonanzen unverändert;
 - bedeutet NMR-Resonanzen deuten auf Zersetzung hin; jedes Zeichen steht für ca. 20 % der Ausgangssubstanz
- b) Erkenntnisse wurden bei der Destillation gewonnen

Wie schon bei der Destillation der vorausgehenden Alkin-1-yl-Derivate von **8/9**, wird der Silacyclobutylring nicht kontrolliert geöffnet. Aufgrund der hohen Temperaturen tritt auch hier Zersetzung – wohl unter ringöffnender Dimerisierung oder Polymerisation des Cyclobutylfragments – ein. Man erhält einen zähflüssigen bis festen Rückstand.

Bei der Thermogravimetrie von **33d** unter N₂-Atmosphäre zeigt sich ab 185 °C verstärkt Zersetzung durch Masseverlust der Probe (unter Normaldruck setzt bei dieser Temperatur keine Verdampfung ein).

4.2.3 Aus Trialkin-1-yl-Verbindungen dargestellte Produkte

Wie in 1.3, S. 12, erläutert, ist der erste Organoborierungsschritt der geschwindigkeitsbestimmende der Reaktion (s. Gl. 16 (a)). Darauf folgt unmittelbar die intramolekulare Cyclisierung zum Metallolring (s. Gl. 16 (b)). Beim abschließenden 1,1-Organoborierungsschritt des dritten Alkin-1-ylfragments werden zwei Isomere mit *E*- oder *Z*-Konfiguration erhalten. Bei jeweils einem entstandenen Isomer **27** stehen die BEt₂-Fragmente *cis*-ständig zur Si-H-Funktion. Dadurch ergibt sich die räumliche Anordnung der Atome so, dass zwischen dem Proton des Si-H-Fragments und dem freien Orbital des BEt₂-Teils eine Elektronenmangelbrückenbindung möglich ist, beim anderen Isomer **27*** ist dies nicht der Fall (s. Gl. 16, S. 54).

Die Zwischenstufen **26** sind auf diesem Weg aber nur als Zwischenprodukt greifbar. Da ihnen ein weiterer Metallalkin-1-yl-Rest zur Weiterreaktion zur Verfügung steht, werden sie bei längeren Reaktionszeiten aus dem erhaltenen Gemisch vollständig zu **27** umgesetzt. Als Reinstoff ist **26** nur mittels Substitution des Halogen-Teilchens aus **21** durch Alkin-1-yl-lithium-Verbindungen mit entsprechenden Resten **a–d** zu erhalten, wie in Gl. 16 (e) gezeigt (s. 5.1.2, S. 70). Diese können durch Zugabe von BEt_3 ebenfalls zu **27** umgesetzt werden und zeigen ein analoges Isomerenverhältnis **27** : **27*** sowie gleiche Resonanzen in ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Messungen. Setzt man einen, in Bezug auf das verwendete Ausgangsilol, anderen Alkin-1-yl-lithium-Rest ein, erhält man „ungleichmäßig substituierte“ Silole **45**. Diese gleichen **26**, haben aber im nicht umgesetzten Alkynyl-Teil einen anderen Rest R^2 .

Gl. 16: Umsetzung von Trialkin-1-ylsilicium-Verbindungen mit BEt_3

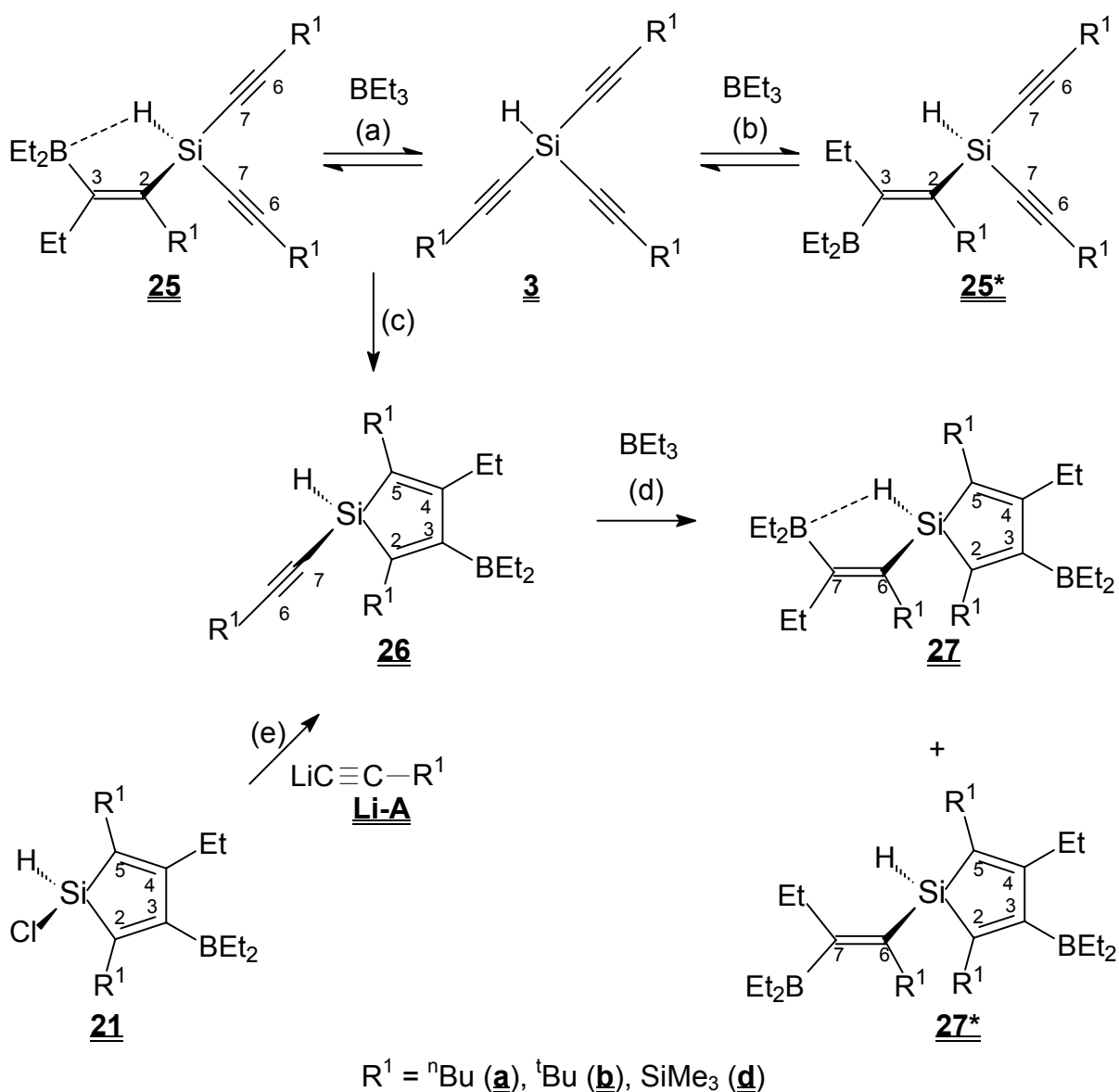


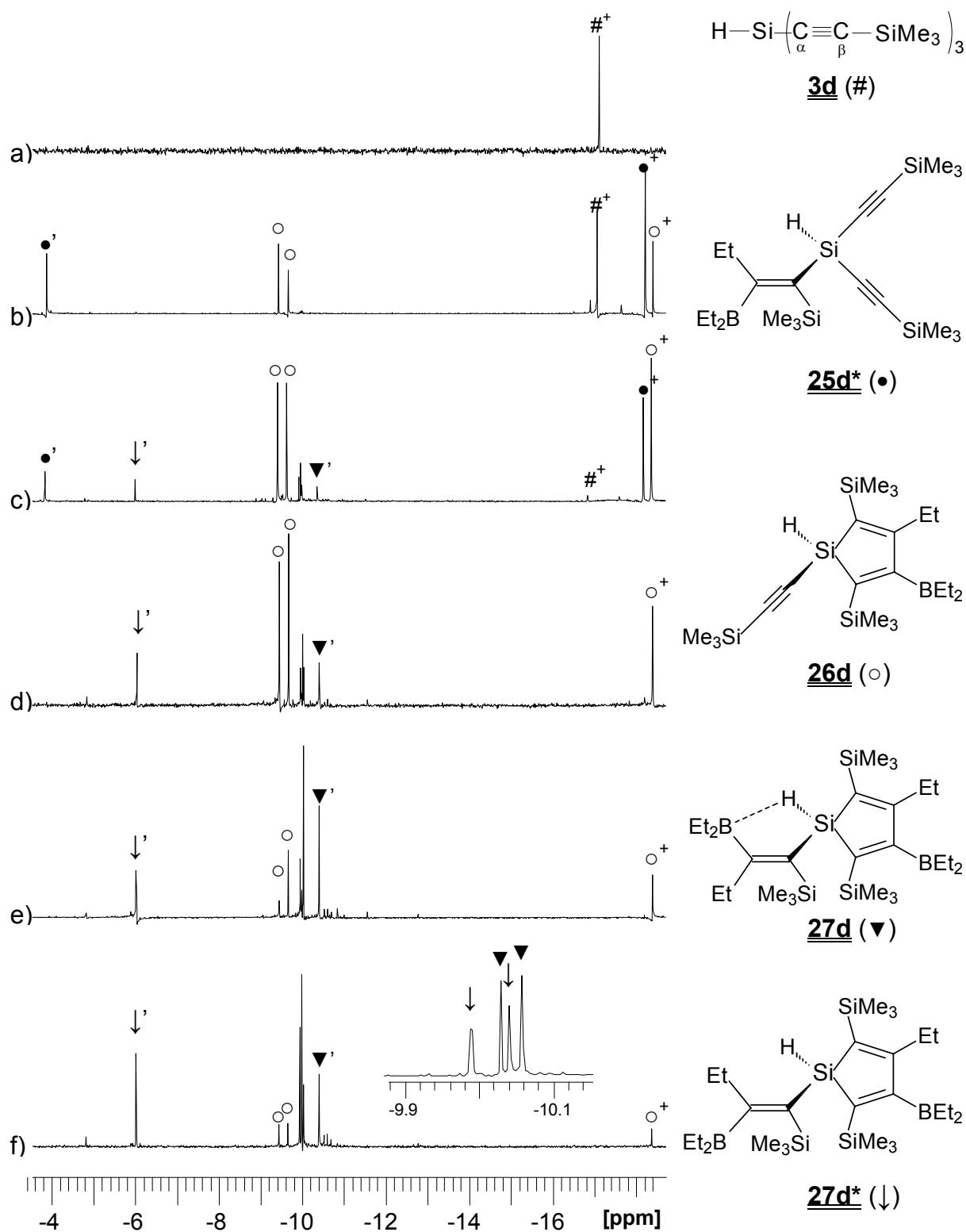
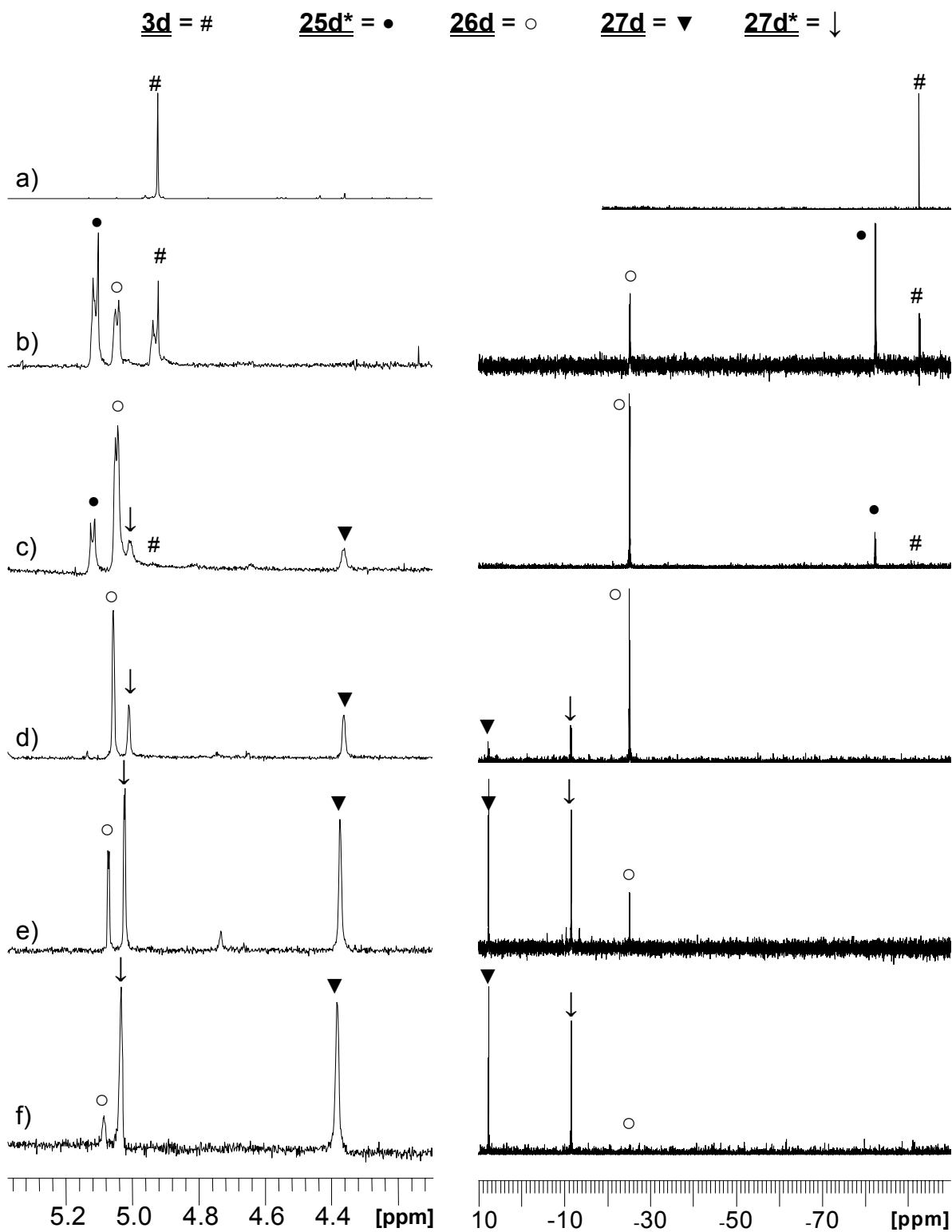
Abb. 4-12: ^{29}Si -NMR-Spektren (SiMe₃-Bereich)^g der Umsetzung von **3d** mit BEt₃


Abb. 4-13: ^1H - (links) und ^{29}Si -NMR-Spektren (rechts) der Umsetzung von **3d** mit BEt_3



a) Edukt, b) nach 2 h, c) nach 4 h, d) nach 10 h, e) nach 29 h und f) nach 48 h

Findet die 1,1-Organoborierungsreaktion von **3d** nicht wie gewöhnlich in siedendem Triethylboran, sondern in einer verdünnten Lösung ($C_6D_6 : BEt_3 = 1 : 1$) bei geringerer Temperatur (ca. 90 °C) statt, so können bei NMR-Messungen in kürzerem Abstand (Probenentnahme nach Abschrecken auf RT) weitere Organoborierungsprodukte (z. B. **25d***) detektiert werden. Die Lebensdauer von **25d*** im Reaktionsgemisch ist wegen seiner Konfiguration an der C=C-Bindung relativ groß.^[140] Es bildet sich durch die Organoborierungsreaktion die statistisch bevorzugte (3 : 1) und vor allem leichter zugängliche, terminale Alkin-1-ylmetall-Funktion ($Me_3Si-C\equiv$) in der stereochemisch erwarteten Konfiguration (s. Schema 10, S. 14, und Schema 18, S. 51). Dieses Produkt kann wegen der „ungünstigen“ räumlichen Orientierung des BEt_2 -Fragmentes keine weitere intramolekulare Organoborierung vollziehen. Bildet sich **25d** mit den $(Me_3SiC\equiv C)_3Si$ - und BEt_2 -Gruppen in *cis*-Stellung (stereochemisch bevorzugt durch 1,1-Ethylborierung mit der Alkin-1-yl-Zentralmetall-Funktion), so lagert es sich bei den gewählten Reaktionsbedingungen schnell und irreversibel unter intramolekularer 1,1-Vinylborierung zum Silol **26** um. Da es sich bei der Bildung von **25** um eine Gleichgewichtsreaktion^[93] handelt, wird mit zunehmendem Verbrauch von **3d** zum Silol auch **25d*** aus dem Gleichgewicht gezogen.

Tab. 14: Produktverhältnisse⁹ im Reaktionsverlauf der Organoborierung von **3d**

	a)	b)	c)	d)	e)	f)
t_{Ges} (Δt)	0 h	2 h (2 h)	4 h (2 h)	10 h (6 h)	29 h (19 h)	48 h (19 h)
3d	100 %	20 %	1 %	0 %	0 %	0 %
25*	0 %	51 %	15 %	0 %	0 %	0 %
26d	0 %	29 %	78 %	77 %	15 %	2 %
27d	0 %	0 %	3 %	8 %	46 %	55 %
27d*	0 %	0 %	3 %	15 %	38 %	43 %

a), b), c), d), e) und f) spezifizieren die Reaktionsbedingungen (s. 8.8.5.4, S. 140)
 g) Produktverhältnisse wurden durch 1H -NMR- und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie ermittelt

Die Zwischenstufe **25d** konnte nicht nachgewiesen werden. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum fehlt ein entsprechendes Signal zwischen -9 und -11 ppm, wo es aufgrund der *trans*-Stellung dieser $SiMe_3$ -Gruppe zum Bor zu erwarten wäre. Man erhält nur das $^{29}Si(SiMe_3)$ -Signal der zu BEt_2 *cis*-ständigen Gruppe von **25d*** bei -3.9 ppm.

Außerdem ist das 1H -Signal im Vergleich zum Ausgangsprodukt leicht tieffeldverschoben ($\Delta = 0.25$ ppm), was untypisch für B-H-Si-Wechselwirkungen wäre.^[132]

Verglichen zum Ausgangsstoff **3** sind die ^{29}Si -Signale von **26** stark tieffeldverschoben (ca. 50 ppm). Hier fällt wieder der noch stärkere Shift von **26d** aufgrund der elektropositiven SiMe_3 -Reste auf. Leicht erkennbar sind die entsprechenden ^{13}C -NMR-Signale der unveränderten Alkynyl-Gruppe von **26** – nur wenig verschoben im Vergleich zum Edukt – und die daran gebundenen Reste, weil sie ebenfalls relativ unveränderte Signale aufweisen. Dies gilt auch für die entsprechende SiMe_3 -Gruppe. Im ^{29}Si -NMR-Spektrum zeigen Isomere **27*** im Vergleich zu **27** Signale bei höherem Feld von $\Delta 6$ –19 ppm. Eine $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ -Isotopen-induzierte Verschiebung über die hier vorhandene B-H-Si-Brückenbindung konnte nicht beobachtet werden.^[132] Die Bildung von H-Brücken führt im Allgemeinen zu starken Verschiebungen des Protonensignals in den ^1H -NMR-Spektren zu hohem Feld, hier um durchschnittlich 0.6 ppm. Es ist mehr Elektronendichte am Proton lokalisiert und schirmt dieses besser ab. Der Einfluss des Quadrupolkernes Bor führt zur Verbreiterung der Si-H-Resonanz von **27**. Auch die $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Werte von **27** zeigen einen um ca. 20 Hz kleineren Wert, weil die Si-H-Bindung durch den Abfluss von Ladungsdichte in die B-H-Bindung geschwächt wird. Dies ist typisch für eine Si-H-Aktivierung und wird in vielen Übergangsmetallkomplexen von Silanen gefunden.^[141, 142, 143]

Tab. 15: ^1H -NMR-, ^{29}Si -NMR- und IR-Daten der Organoborierungsprodukte von **3** und **11**

	26a	26b	26d	46dda	27a	27a*	27b	27b*	27d	27d*
$\delta^1\text{H}$ [ppm]	4.97	5.05	5.11	5.11	4.07	4.74	4.93	(5.38)	4.39	5.03
$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	-47.7	-43.5	-25.2	-24.1	-14.5	-26.6	-4.8	-11.2	+8.0	-11.6
$^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ [Hz]	206.6	200.8	205.5	201.7	164.8	187.7	184.8	n.d.	161.6	178.9
$\nu(\text{Si-H})$ [cm $^{-1}$]	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2088	2178	n.d.	n.d.	2101	2152

Durch die Brückenbindung ist die Si-H-Valenzschwingung bei IR-Messungen um 50–90 cm^{-1} rotverschoben, was ebenfalls eine Schwächung der Si-H-Bindung durch das benachbarte Bor belegt. Die ^{29}Si -NMR-Signale von an der exocyclischen C=C-Bindung vorhandenen SiMe_3 -Substituenten sind bei **27d** im Vergleich zu **27d*** um ca. 5 ppm hochfeldverschoben, was auf eine *trans*-Stellung zum Diethylborylfragment zurückgeht.^[132, 144] Die Kohlenstoffresonanzen von **27** und **27*** sind sehr ähnlich, also

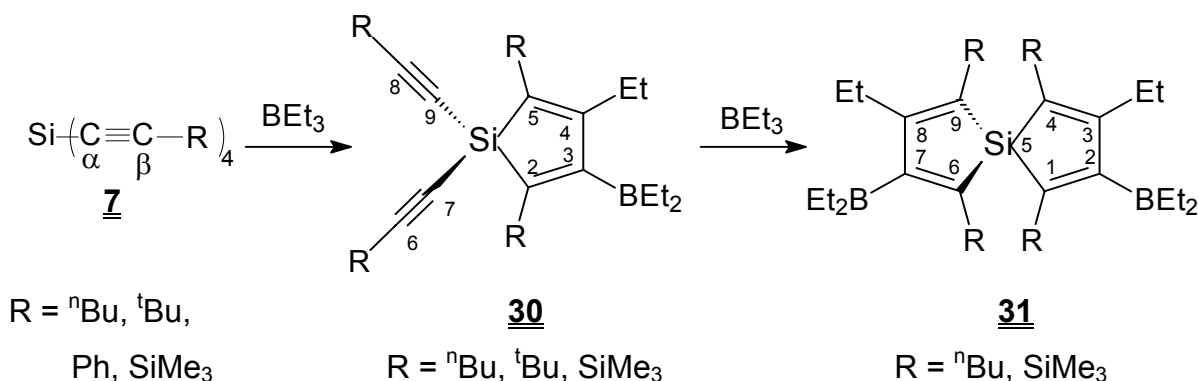
erwartungsgemäß von der B-H-Si-Wechselwirkung relativ unbeeinflusst.

Entsprechende ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren findet man im Anhang unter 10.2.2, Abb. 10-37 bis 10-46, S. A 66–A 70.

4.2.4 Aus Tetraalkin-1-yl-Verbindungen dargestellte Produkte

Bei Silicium als Zentralmetall führen die Stereoselektivität der 1,1-Organoborierungsreaktion (s. S. 14), die Annahme, dass jeweils die intramolekulare Reaktionsgeschwindigkeit die intermolekulare stark überwiegt (s. S. 15), sowie die Verzögerung des Ringschlusses durch sterisch anspruchsvolle Reste bei kürzeren Reaktionszeiten von **7** mit BEt_3 zu Gemischen, hauptsächlich bestehend aus **30** und **31**. Bei der Umsetzung von **7c** konnten keine Produkte eindeutig identifiziert werden. Das zu **25d** analoge, monoorganoborierte Reaktionsprodukt von **7d** konnte schon früher als Zwischenstufe detektiert werden^[112], entsprechende Zwischenstufen wurden bei der Umsetzung von **7a** und **7b** nicht erhalten. Bei ausreichend langen Reaktionszeiten werden vollständig umgesetzte **31a** und **31d** erhalten, wohingegen die Reaktion bei **30b** endet. Dessen weitere Umsetzung gelingt unter den gewählten Reaktionsbedingungen auch bei sehr langen Reaktionszeiten nicht.^[112]

Schema 19: Produkte der 1,1-Organoborierung von Tetraalkin-1-ylsilanen



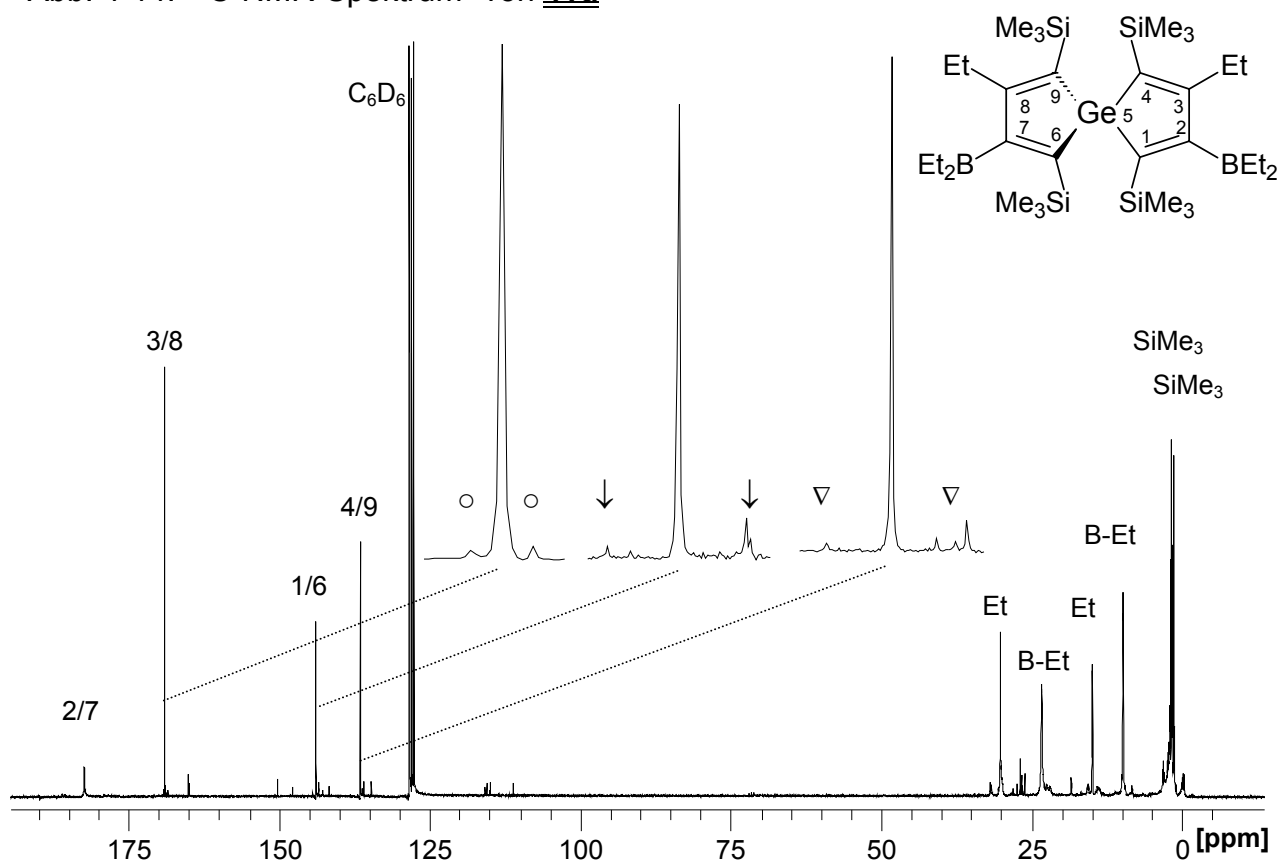
Die am entstandenen Silolring in 2- und 5-Position lokalisierten ${}^t\text{Bu}$ -Gruppen verhindern durch ihren sterischen Bedarf den weiteren Angriff von BEt_3 . Die weit weniger Raum beanspruchenden ${}^n\text{Bu}$ -Substituenten in diesen Positionen bei **30a** ermöglichen problemlos eine Weiterreaktion zu **31a**. Die SiMe_3 -Gruppen in **30d**, die einen zu ${}^t\text{Bu}$ vergleichbaren sterischen Anspruch haben, gestatten die Weiterreaktion in zweierlei Hinsicht: ihr aktivierender Einfluss als Ringsubstituent schwächt die zentrale Si-C \equiv -Bindung – erkennbar an der Entschirmung des Zentral-Si-Atoms –, und gleichzeitig

eröffnen sie einen zweiten Reaktionsweg durch Bruch der terminalen $\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv$ -Bindungen. Entsprechende Spektren von **31a** und **31d** sind im Anhang abgebildet (s. Abb. 10-47 bis 10-52, S. A 71–A 73).

Mit Germanium als Metallatom im Ring verläuft die Reaktion analog zu vergleichbaren Silicium-Derivaten, nur entsprechend schneller. Es treten, wie in Gl. 15, S. 49, gezeigt, aber mehr Nebenreaktionen auf, die Stereospezifität wird vermindert. Dies führt zu komplexen Gemischen, aus denen neben **41** keine weiteren Verbindungen eindeutig identifiziert wurden. Der finale, nicht reversible Ringschluss zieht das Gleichgewicht schließlich auf die Seite von **41**, nach längeren Reaktionszeiten wird auch hier **41d** annähernd rein erhalten.

Die erhaltenen Produkte sind farblose bis gelbliche, luft- und feuchtigkeitsempfindliche, hoch viskose Flüssigkeiten. Die ^1H -, ^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten entsprechen den Erwartungen (weitere Spektren s. Abb. 10-57 und 10-58, S. A 76).

Abb. 4-14: ^{13}C -NMR-Spektrum^a von **41d**

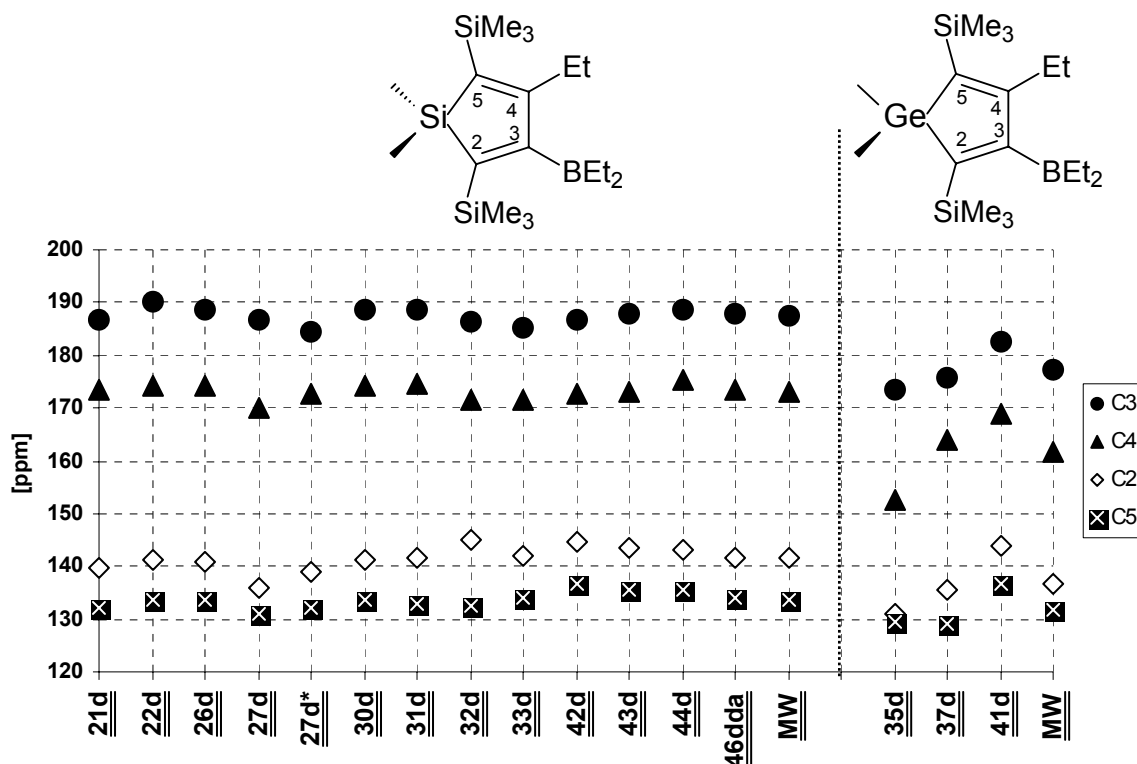


- a) ^{13}C -Kopplungen: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = 10.6 \text{ Hz} = \circ$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(4/9)) = 63.8 \text{ Hz} = \downarrow$;
 $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(1/6)) = 64.7 \text{ Hz} = \nabla$

4.2.5 Vergleichende Übersicht der NMR-Daten

Hier werden beispielhaft die bei den einzelnen Derivaten besprochenen NMR-Informationen für ein bestimmtes Ringsubstitutionsmuster, mit SiMe₃-Resten in Position 2 und 5, graphisch zusammengefasst.

Abb. 4-15: $\delta^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von C(2)–C(5) verschiedener Silole^{a, c} und Germole^b



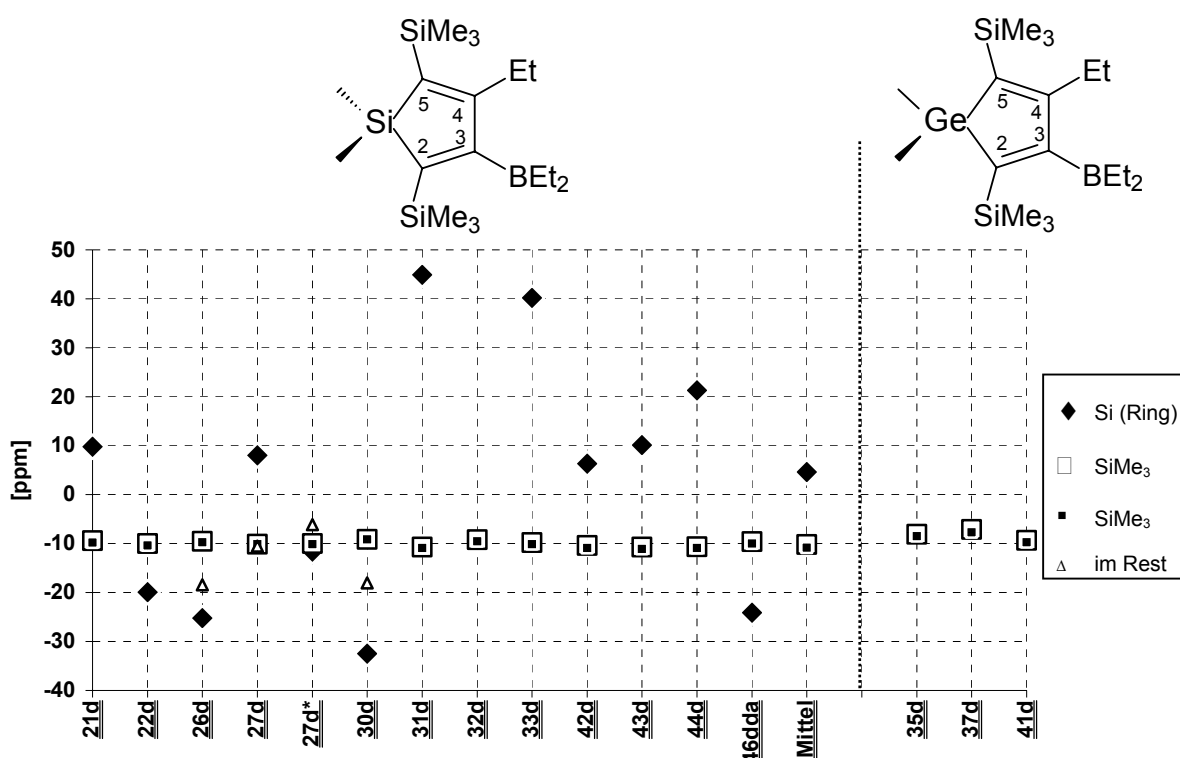
- a) Silol-Mittelwerte (MW) von $\delta^{13}\text{C}$ [ppm] mit $\{\Delta s\}$: C(2) 141.5 {1.2}; C(3) 187.4 {1.7}; C(4) 173.1 {1.1}; C(5) 133.7 {1.3}
- b) Germol-Mittelwerte (MW) von $\delta^{13}\text{C}$ [ppm] mit $\{\Delta s\}$: C(2) 136.8 {3.3}; C(3) 177.2 {4.7}; C(4) 161.9 {6.2}; C(5) 131.6 {3.5}
- c) Nummerierung der Ringkohlenstoffe von **31d**: C(2) entspricht C(1/6), C(3) entspricht C(2/7), C(4) entspricht C(3/8) und C(5) entspricht C(4/9)

Die Ringkohlenstoff-Signale der Silol-Derivate liegen alle in erwarteten und damit vorhersagbaren, getrennten Bereichen.^[58, 64b, 112, 123, 124, 125, 126, 127, 145] Die einzige Überschneidung bildet lediglich die C(2)-Resonanz von **27d**. Die Standardabweichung (Δs) der ^{13}C -Resonanzen der Germanium-Derivate von deren Mittelwert ist bedeutend größer, eine eindeutige Vorhersage von erwarteten ^{13}C -Verschiebungen ist hier demzufolge nicht möglich.

Die ^{29}Si -NMR-Resonanzen müssen unterschieden werden in Kernatome – lokalisiert im Cyclopentadienylring – und SiMe₃-Substituenten. Letztere sind fast völlig unbe-

einflusst vom Substitutionsmuster am Ringmetall bei ca. -10 ppm (ausgenommen die SiMe₃-Substituenten (Δ) in variierenden Resten in Verbindung **26d**, **27d**, **27d*** und **30d**). Kernsiliciumatome reagieren sehr sensibel auf Veränderungen der direkt ans Metall gebundenen Liganden und zeigen so Verschiebungen mit einer Bandbreite von ca. 100 ppm. Tritt Si in Bicyclen in Spiroposition auf, so sind die entsprechenden ²⁹Si-Resonanzen (**31d**, **33d**) bei herausstechend hohen Frequenzen zu finden.^[112]

Abb. 4-16: δ^{29} Si-NMR-Daten verschiedener Silole und Germole



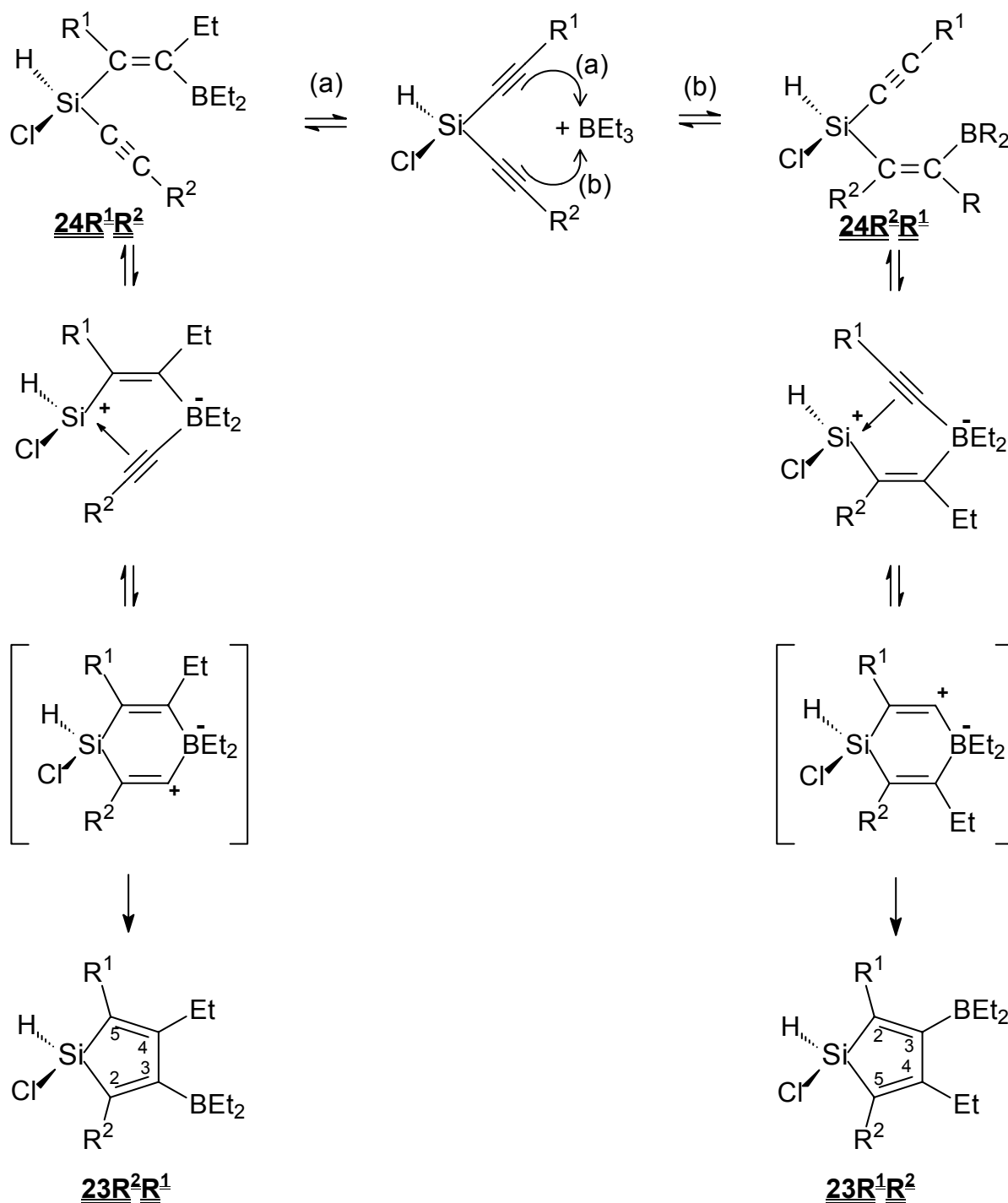
4.3 „Gemischt-substituierte“ Silole

Sind in Alkin-1-yl-Verbindungen mehrere Alkynyl-Substituenten mit verschiedenen Resten enthalten, so ist nicht von vornherein klar, an welchen Molekülteilen Organoborierungsschritte stattfinden. Man erhält häufig Isomerengemische, die somit Aufschluss über den Reaktionsweg und den geschwindigkeitsbestimmenden Einfluss der einzelnen Substituenten geben. Mittels NMR-Messungen (¹H, ¹³C, ²⁹Si) werden die Produktverhältnisse bestimmbar.

4.3.1 Aus „gemischt-substituierten“ Dialkin-1-yl-Verbindungen

Aus **10** werden mit Triethylboran die entsprechenden Isomerengemische der ungleichmäßig substituierten Silole **23** synthetisiert (Gl. 13, S. 42).

Schema 20: 1,1-Organoborierung ungleichmäßig substituierter Dialkin-1-yl-Derivate

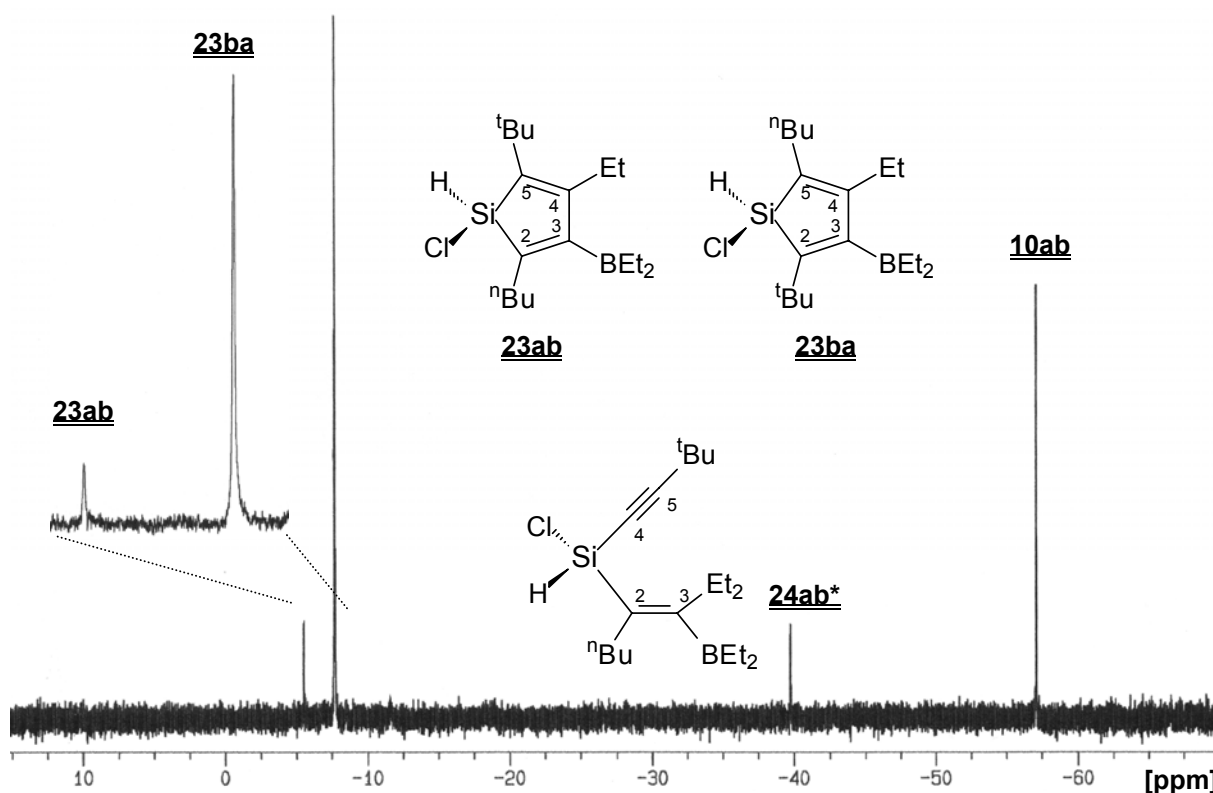


Auch wenn Alkin-1-yl-Gruppen mit unterschiedlichen Resten an der Dreifachbindung am gleichen Metallfragment substituiert sind, zeigt sich der Einfluss dieser Reste auf die Aktivierungsenergie der 1,1-Organoborierungsreaktion. Die in 4.2.1, S. 42, erhaltene Abstufung der Ethylborierungsgeschwindigkeit wird bestätigt. Wegen der unterschiedlichen Reaktionsbereitschaft mit Triethylboran ist beim ersten Reaktionsschritt die Anlagerung an den aktiveren $\text{Si-C}\equiv$ -Rest bevorzugt. Nach Bildung der

Zwischenstufen **24** reagieren diese schnell und vollständig zum entsprechenden Silol **23** ab. Der Rest der Alkin-1-yl-Gruppe, welcher die erste, intermolekulare Reaktion vollzieht, endet somit am C(5).^[109] Dadurch wird bei ungleichmäßig substituierten Dialkin-1-yl-Verbindungen **10** der erste Reaktionsschritt zum geschwindigkeits- und produktbestimmenden. Wie deutlich das Isomerenverhältnis auf einer Seite liegt, erlaubt also direkt Rückschlüsse auf die Reaktionsbereitschaft der verschiedenen Alkin-1-yl-Substituenten (s. auch Schema 21, S. 65).

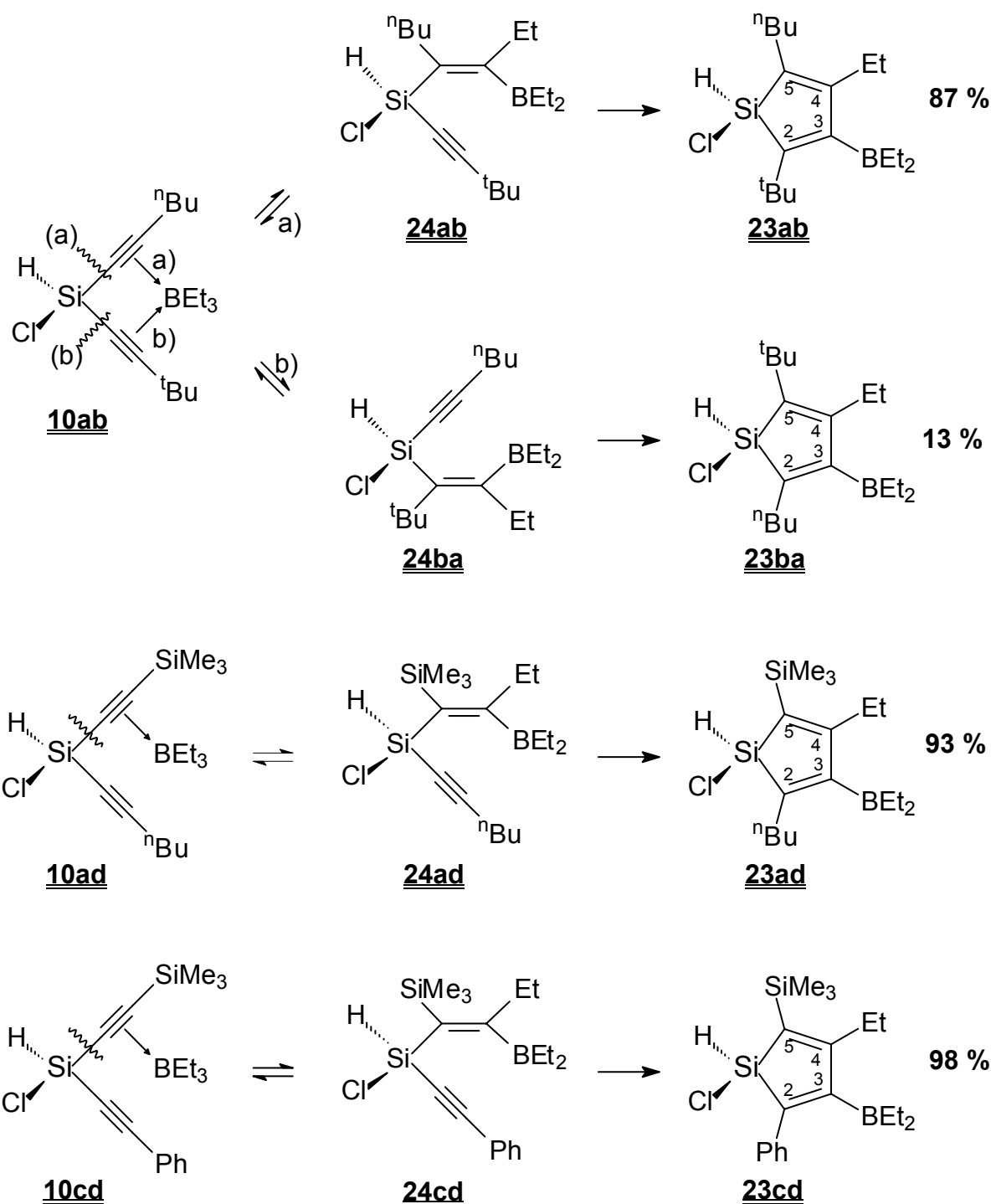
Im Falle von **10ab** ergibt sich ein Verhältnis **23ab** : **23ba** von 1 : 8. Die Reaktion startet vorzugsweise an der ⁿBu-substituierten Alkin-1-yl-Gruppe. Aufgrund ähnlicher elektronischer Einflüsse der Alkyl-Reste auf die Si-C≡-Bindung können hier nur sterische Faktoren zum Tragen kommen, die räumlich anspruchsvollere ^tBu-Gruppe verlangsamt die 1,1-Organoborierungsreaktion.

Abb. 4-17: ²⁹Si-NMR-Spektrum der Organoborierung von **10ab** nach 20 h



Bei **10ad** liegen ähnliche sterische Verhältnisse vor. Das SiMe₃-Fragment überkompensiert aber die räumliche Behinderung durch seine stark elektropositiven Einflüsse und die zusätzliche Möglichkeit einer Reaktion am terminalen ≡C-SiMe₃. Es ergibt sich ein Verhältnis **23ad** : **23da** von 15 : 1; die 1,1-Organoborierung beginnt verstärkt an der Si-C≡C-SiMe₃-Gruppierung.

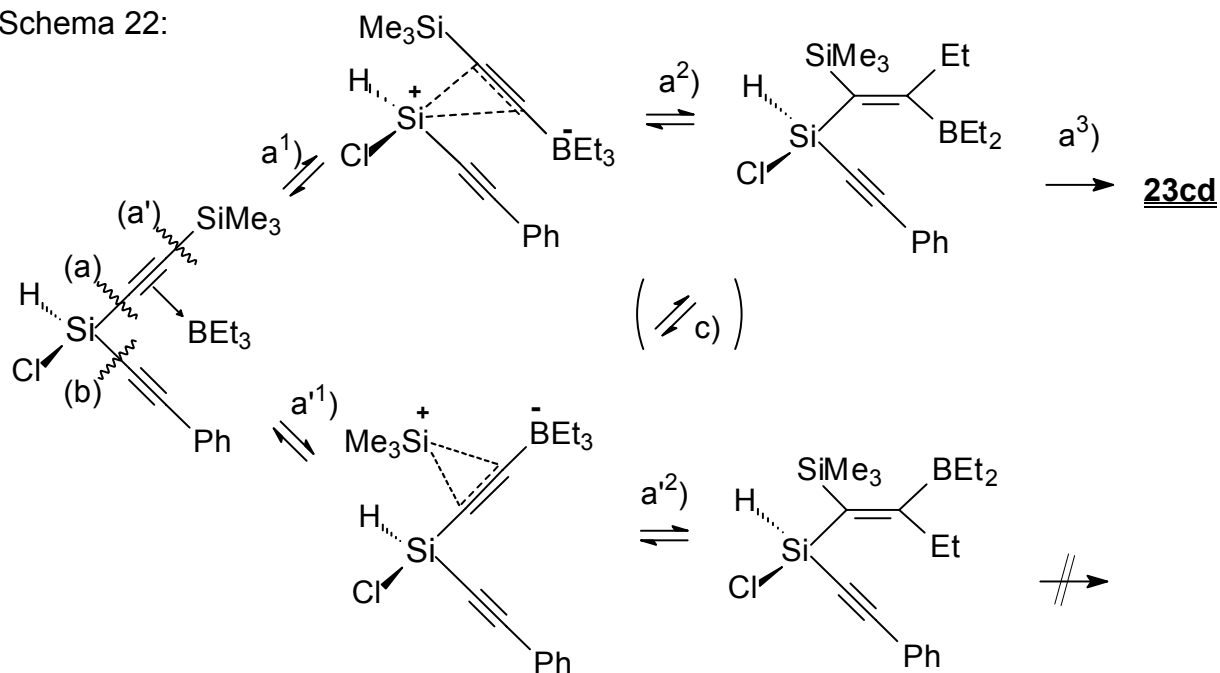
Schema 21: Produkte bei verschiedenen Alkin-1-ylmetall-Bindungen



Das Isomerenverhältnis von **23cd** : **23dc** liegt mit 30 : 1 extrem auf der Seite von **23cd**, da jetzt sterische sowie elektronische Faktoren für eine Reaktion am SiMe₃-substituierten Alkin-1-yl sprechen. Bindungsbruch (b) findet hier annähernd nicht statt, die daraus resultierende Verbindung **23dc** kommt nur in Spuren vor. Wie in Schema 22 gezeigt, erhöht der SiMe₃-Substituent nicht nur die Reaktionsbereitschaft der Si-C≡C-Si-Gruppierung, diese kann auch zusätzlich am terminalen

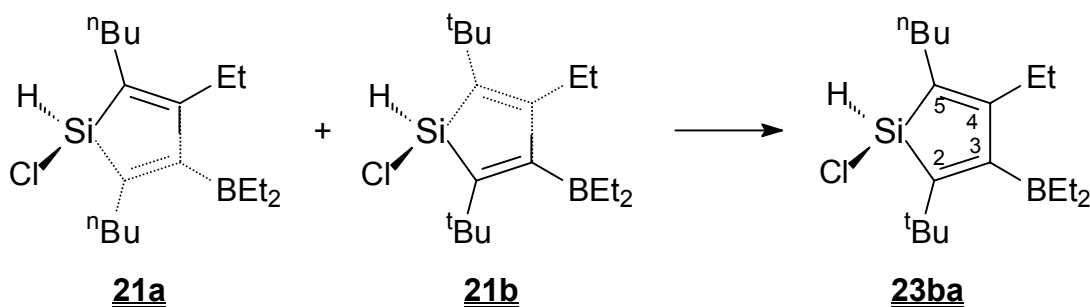
Metallfragment $\equiv\text{C-SiMe}_3$ gespalten werden (a') und sich die Zwischenstufe demzufolge auf zwei Arten stabilisieren. Zusätzlich zur bekannten Reaktionsabfolge a) kann hier unterstützend die Weiterreaktion nach a¹), c), unter stereochemisch ungünstiger Verschiebung auf die vom Metallfragment abgeschirmte Seite, zur Bildung des Silols beitragen.

Schema 22:



Als Extrem hierfür sei die 1,1-Organoborierung von $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}\equiv\text{C-R})(\text{C}\equiv\text{CSnMe}_3)$ mit $\text{R} = {}^n\text{Bu}, {}^t\text{Bu}, {}^i\text{Pent}, \text{Ph}$ und SiMe_3 in BEt_3 genannt.^[109] Wegen der viel höheren Reaktionsbereitschaft der $\text{C}\equiv\text{C-SnMe}_3$ -Gruppierung liegt jeweils nur ein Isomer vor.

Für eine Extrapolation der ^{13}C -Resonanzen gemischt-substituierter Silole denkt man sich die Verbindungen **23** aus zwei Molekülhälften zusammengesetzt – herrührend von gleichmäßig substituierten Silolen **21**, welche den jeweiligen Rest in der Position tragen, den dieser auch im Zielmolekül innehat –, wie in Schema 23 veranschaulicht.

Schema 23: Berechnungsmodell gemischt-substituierter Silole **23**

Tab. 16: Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten von gemischt-substituierten Silolen **23**

	$\delta^{13}\text{C}(2)$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}(3)$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}(4)$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}(5)$ [ppm]	$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]
21a	135.3	169.1	157.2	131.7	-7.0
21b	145.7	166.4	156.7	139.3	-5.8
23ab^c	135.5	168.8	157.7	139.3	-5.6
23ab^{a, b}	135.3 ^a	169.1 ^a	156.7 ^b	139.3 ^b	
23ba^c	145.7	164.4	155.3	132.2	-7.4
23ba^{a, b}	145.7 ^b	166.4 ^b	157.2 ^a	131.7 ^a	

a) Wert wurde vom Derivat **21a** extrapoliert

b) Wert wurde vom Derivat **21b** extrapoliert

c) Gemessene Signale

Vor allem die ^{13}C -Resonanzen von C(2) und C(5) stimmen mit den extrapolierten Werten sehr gut überein ($\Delta\delta = \varnothing 0.2$ ppm), der jeweils andere Rest auf der gegenüberliegenden Molekülseite zeigt keinen Einfluss. Die Signale von C(3) und C(4) zeigen größere Abweichungen, stimmen aber immer noch gut mit den berechneten Daten überein ($\Delta\delta = \varnothing 1.3$ ppm). Der wachsende Einfluss der jeweilig anderen Reste auf die magnetische Umgebung der entsprechend näheren Kohlenstoffe wird deutlich.

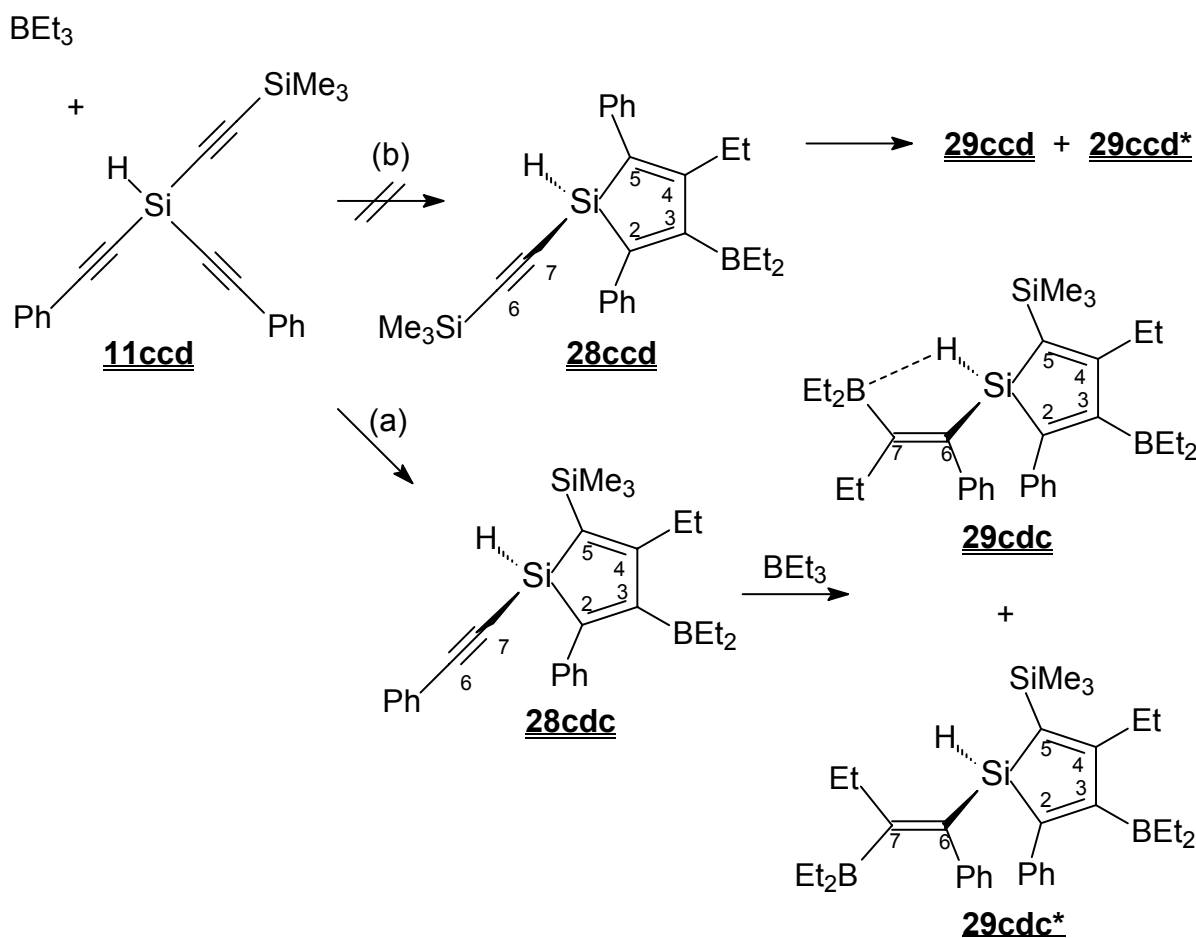
Diese Berechnung stimmt am besten bei Alkyl-substituierten Derivaten überein, mit Ph und/oder SiMe_3 in 2- bzw 5-Position weichen die gemessenen Werte deutlicher von den extrapolierten ab ($\Delta s_{\text{Gesamt}} \approx 3$ ppm), vor allem die der Kohlenstoffe 2 und 5 ($\Delta s(\text{C}(3)) = 0$ ppm; $\Delta s(\text{C}(4)) = 1.3$ ppm; $\Delta s(\text{C}(2)) = 5.3$ ppm; $\Delta s(\text{C}(5)) = 6$ ppm). Die ^{29}Si -NMR-Signale lassen sich so nicht extrapolieren, die Übereinstimmung der Resonanzen von **21** und **23** sind eher zufällig.

Weitere Abb. zu unsymmetrisch substituierten Silolen (^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -NMR-Spektren) befinden sich im Anhang, Abb. 10-32 bis 10-36, S. A 63–A 65.

4.3.2 Aus „gemischt-substituierten“ Trialkin-1-yl-Verbindungen

Silole mit unterschiedlichen Resten an C(2/5) und C(6) erhält man ebenfalls (s. 4.2.3, S. 53), wenn man entsprechend ungleichmäßig substituierte Trialkin-1-yl-Verbindungen organoboriert. Dabei ergeben sich theoretisch sechs Verbindungen (s. Schema 24), von denen jedoch nur drei detektiert werden können, und zwar diejenigen, bei welchen der erste Organoborierungsschritt am $\text{Si-C}\equiv\text{C-SiMe}_3$ -Molekülfragment stattfindet, also die **cdc**-Derivate.

Schema 24:



Wie im Falle von **23** liegt das Produktverhältnis des Isomerengemisches stark auf der Seite von **28cdc**, was von der viel größeren Reaktionsbereitschaft des Si-C \equiv C-SiMe₃-Molekülfragments gegenüber dem ersten Ethylborierungsschritt herrührt. Zwischenprodukt **28** ist aber schlecht detektierbar, wird also bei diesen Reaktionsbedingungen sofort weiter zu **29** umgesetzt. Aus der ²⁹Si-NMR-Messung kann man jedoch durch die Abwesenheit eines Wertes zwischen -17 und -19 ppm schließen, dass keine SiMe₃-Gruppe an einer nicht umgesetzten Alkinyln-Funktion vorliegt, also auch im weiteren Verlauf nur **cdc**-Derivate vorkommen. Isomer **29cdc** tritt im Produktgemisch deutlich auf, **29cdc*** konnte wegen seines geringen Vorkommens nur teilweise charakterisiert werden. Wie bei den einheitlich substituierten Derivaten **27** ist das ²⁹Si-NMR-Signal von **29cdc*** im Vergleich zu **29cdc** leicht hochfeldverschoben ($\Delta = 3$ ppm) und zeigt wegen der fehlenden B-H-Si-Brückenbindung eine um 33.9 Hz größere ¹J(²⁹Si,¹H)-Kopplungskonstante.

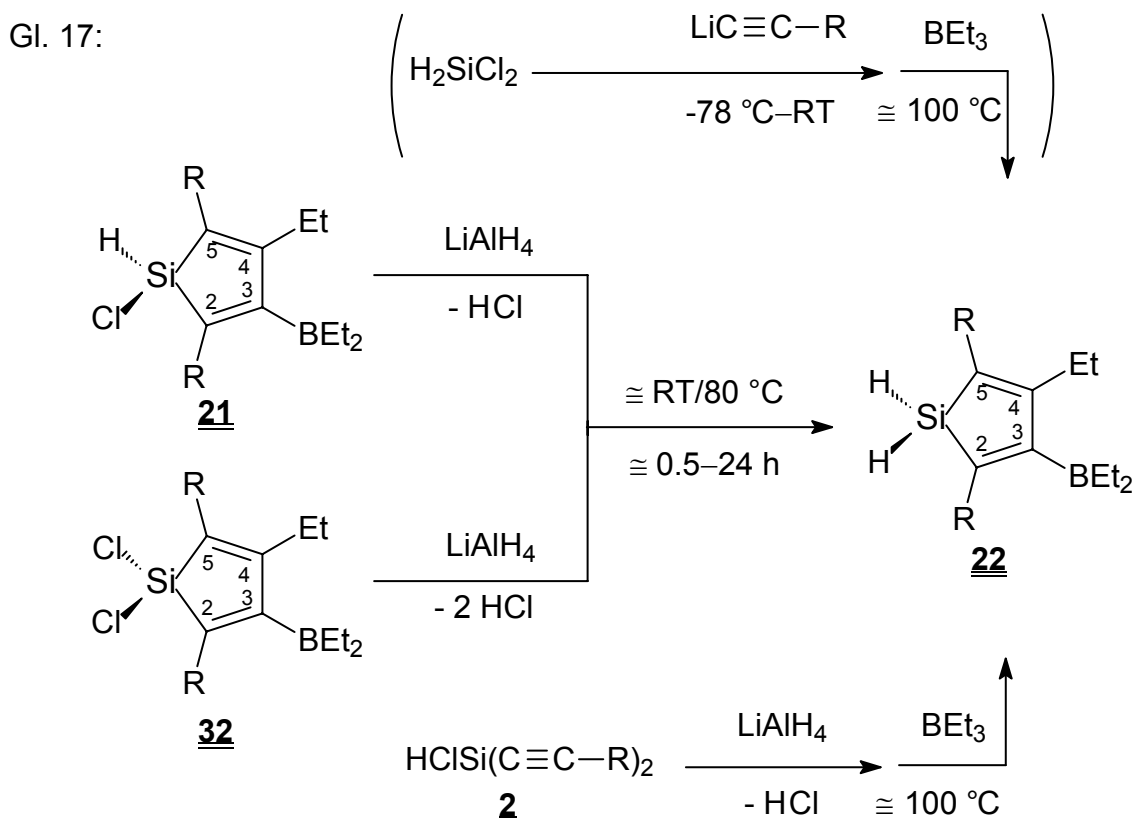
5 Umsetzungen von Silolen

Um die erhaltenen Silole und Germole besser einordnen zu können, wurden verschiedene Umsetzungen durchgeführt. Dafür stehen mehrere Reaktionszentren zur Verfügung, was dazu führt, dass bekannte Reaktionen durch die anderen funktionellen Gruppen gestört werden.

5.1 Substitution

5.1.1 Darstellung von 1,1-Dihydrido-silacyclopentadienen

Zur Darstellung von 1,1-Dihydrido-silacyclopentadienen **22** gibt es mehrere Möglichkeiten (s. Gl. 17). Dabei ist die 1,1-Organoborierung von H_2SiCl_2 , welches leicht flüchtig und schwer handhabbar ist, die ungeeignetste.



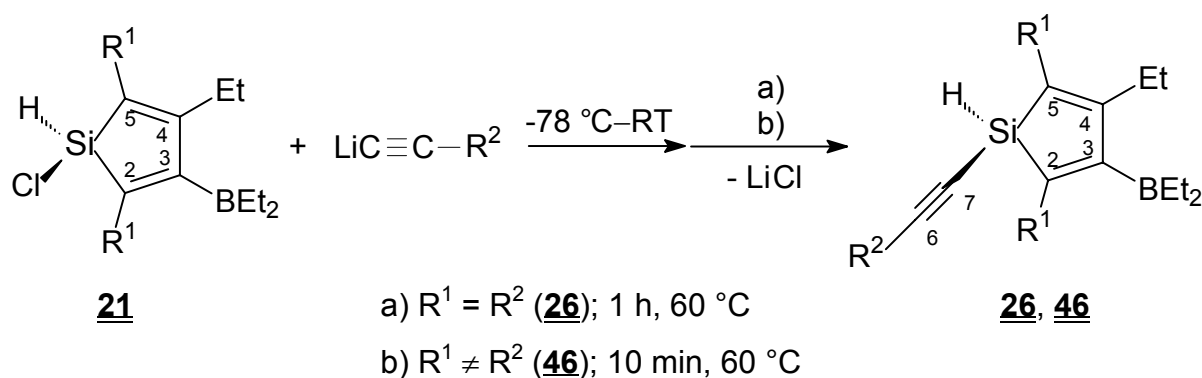
Je nach Rest R des gewünschten Zielmoleküls ist die Reaktion von leicht erhältlichem **21** oder **32** mit entsprechenden Mengen bzw. Überschuss an LiAlH_4 oder die Hydrierung von **2** mit LiAlH_4 und anschließender Organoborierung mit

Triethylboran (s. 4.2.1, S. 40, und Gl. 13, S. 42) zu bevorzugen. Bei äquimolaren Verhältnissen und RT wird kein Umsatz detektiert, man erhält jedoch nach 10 min Rühren bei 80 °C **22d** im 1 : 1-Gemisch mit Ausgangsstoff **21d**, nach 2 h bei 80 °C zu 68 % (NMR), wohingegen **22a** nach 2 h bei 80 °C unter zunehmenden Nebenreaktionen erst zu 10 % (NMR) gebildet wurde. Die größere sterische Abschirmung des Halogens bei **21d** spielt beim sehr kleinen Hydridion als angreifendes Agens offensichtlich eine untergeordnete Rolle, die unterschiedliche Aktivität der Ausgangssilole überkompensiert dies. Die NMR-Daten der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Produkte **22** stimmen überein (s. 8.8.3, S. 136, 8.10.5, S. 152, und Tab. 22, S. A 23; ^1H -, ^{13}C -, ^{29}Si -NMR-Spektren im Anhang unter Abb. 10-28 bis 10-31, S. A 61–A 62).

5.1.2 Substitution mit Alkin-1-yllithium-Derivaten

Wie schon in Abschnitt 4.2.3 und Gl. 16, S. 54, angesprochen, ist es bei der Organoborierung von Trialkin-1-yl-Verbindungen nicht möglich, die Reaktion so zu kontrollieren, dass ausschließlich **26** erhalten wird. Die extremen Reaktionsbedingungen (siedendes BEt_3) begünstigen eine Weiterreaktion dieser Zwischenstufe nach erfolgter Cyclisierung. Eine einfache Möglichkeit zu dessen Darstellung bietet die Substitution geeigneter Ausgangssilole mit entsprechenden Alkin-1-yl-lithium-Verbindungen. Verwendet man Ausgangsstoffe mit gleichen Resten an den Alkinylfragmenten, so erhält man „gleichmäßig substituierte“ Silole **26**. Unterscheidet sich der Rest des verwendeten Lithium-Alkinyl-Eduktes, so bekommt man „ungleichmäßig substituierte“ Silole **46** als gelbliche Flüssigkeiten.

Gl. 18:

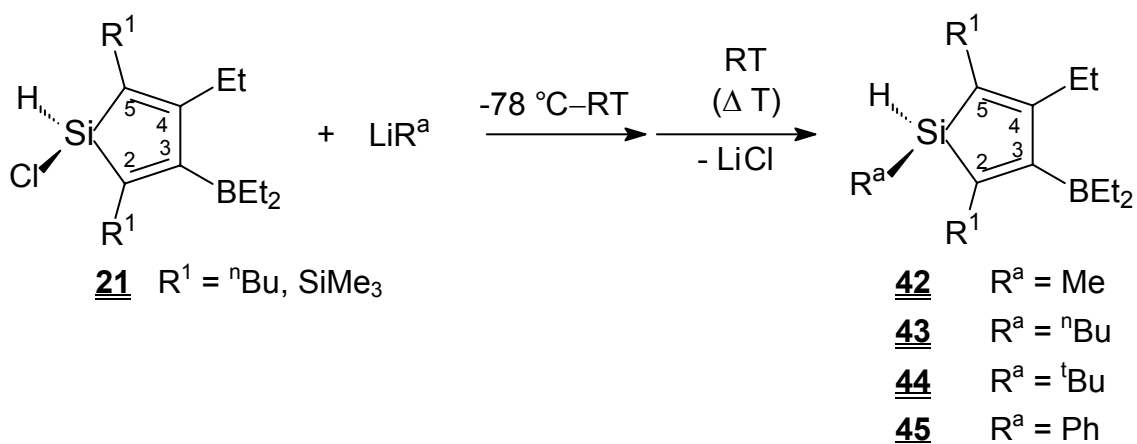


Im Falle der Alkinylierung wirken sich räumlich anspruchsvolle Reste in 2- und 5-Position wesentlich stärker aus als in 5.1.1, S. 69. Mit **Li-Aa** erhält man aus **21a** über 80 % **26a**, wohingegen mit **21d** nur ca. 40 % **44dda** detektiert werden. Die erhaltenen Substanzen sind gelbliche bzw. bräunliche, luft- und feuchtigkeitsempfindliche, ölige Flüssigkeiten. Die ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten entsprechen den in 8.8.5, S. 138 ff, als Zwischenstufen erhaltenen Substanzen oder den Erwartungswerten (Daten s. 8.10.6.2, S. 153, und Tab. 23, S. A 25–A 26) und wurden schon in 4.2.5, S. 61, und Tab. 15, S. 58, besprochen.

5.1.3 Substitution mit Alkyl- und Aryllithium-Derivaten

Bei der Substitution von **21** mit verschiedenen Lithium-Alkanylen ist das Vorhandensein mehrerer funktioneller Gruppen zu beachten. Trotzdem verläuft diese mit 10%igem Überschuss an Li-Organyl-Edukt bei RT oft problemlos, wenn auch nicht immer vollständig.

Gl. 19:

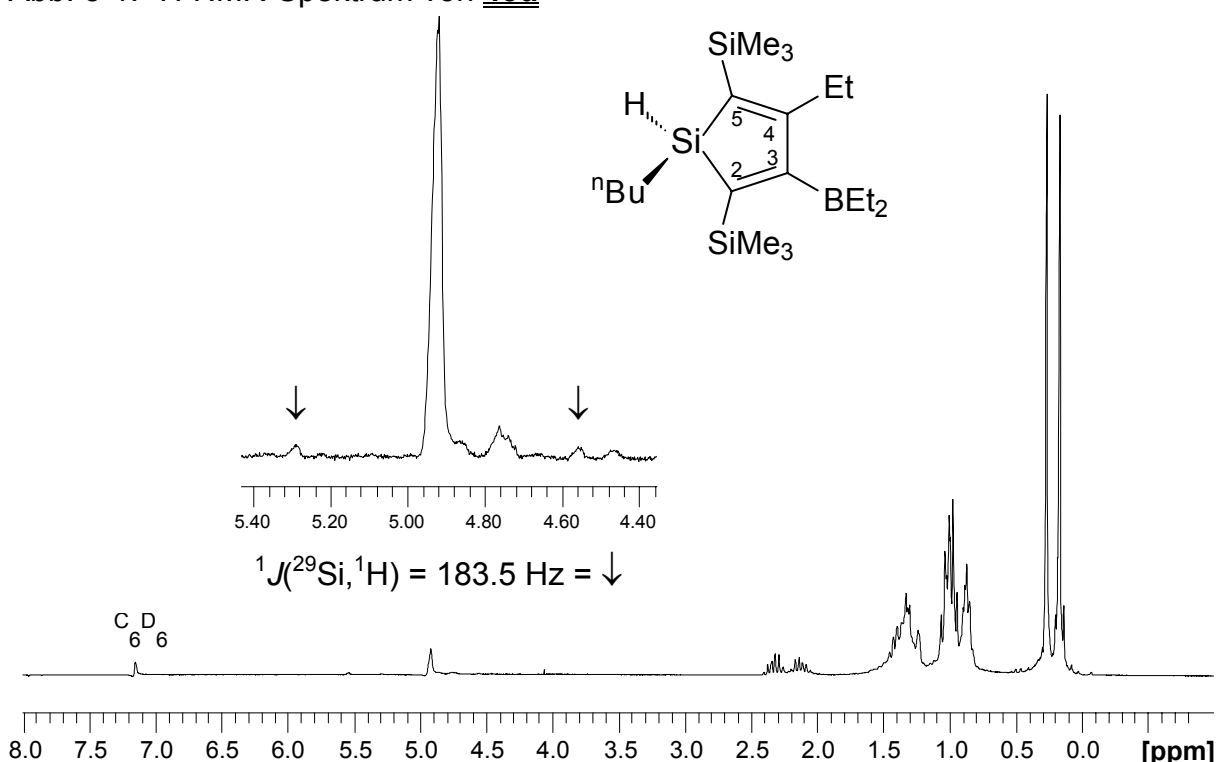


Bei der Substitution von **21** mit verschiedenen Li-Alkanylen müssen zwei Faktoren besonders beachtet werden, um das Produkt-Nebenreaktion-Verhältnis zu maximieren. Zum einen muss die Reaktivität der lithiierten Verbindung im verwendeten LM ausreichend groß sein für die Abstraktion des Halogen-Liganden. Allgemein wird die Reaktion durch sperriger werdende Reste R^1 und sterisch anspruchsvollere Li-Alkanyle verlangsamt bzw. verhindert. Da Chlor eine hervorragende Abgangsgruppe darstellt, ist zu erwarten, dass die erste Reaktion leicht stattfindet.

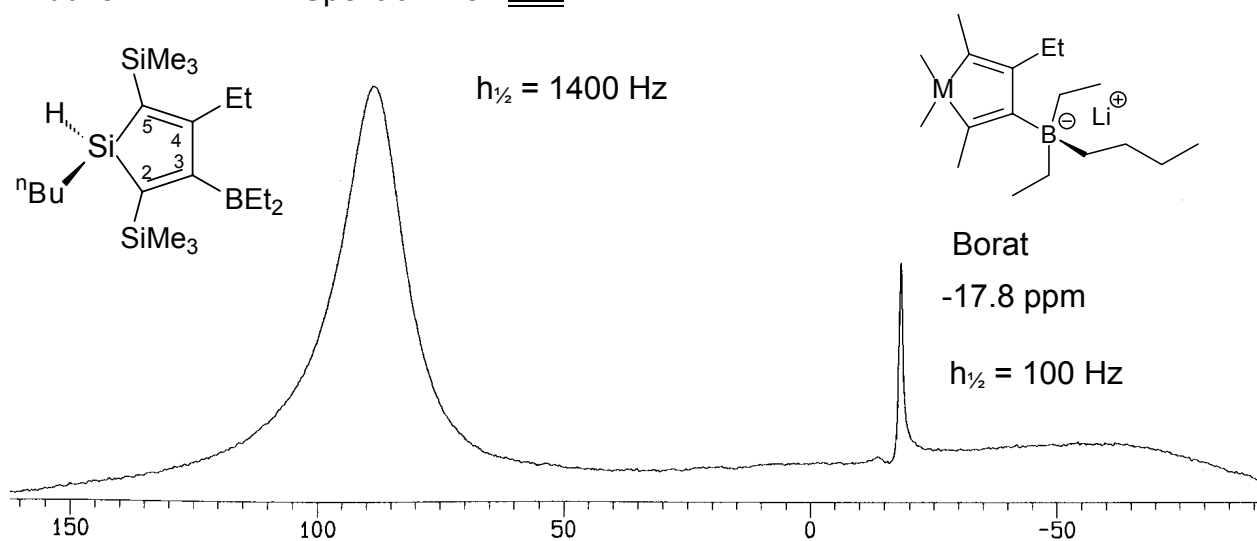
Manchmal führt Arbeiten im Li-R-Überschuss zur Weiterreaktion^[139] zum Anion **[21-R]** Li^+ (mit fünffach koordiniertem Si-Übergangszustand)^[146] und dessen nach-

folgende Dissoziation sukzessive zu einer generellen Substitution der Silicium-Liganden mit R. Beides wurde nicht detektiert, obwohl H für gewöhnlich leichter ausgetauscht wird als Phenyl- und vor allem Alkyl-Substituenten^[147], vielleicht aber mitverantwortlich ist für die teilweise schlechten Ausbeuten. Im Gegensatz dazu konnte hier immer eine Si-H-Resonanz und die entsprechende $^1J(^{29}\text{Si},^1\text{H})$ -Kopplungskonstante detektiert werden (s. Tab. 17, S. 73).

Abb. 5-1: ^1H -NMR-Spektrum von **43d**



Wahrscheinlicher ist eine Nebenreaktion am Bor. Also muss zum anderen die Reaktivität der lithiierten Verbindung ausreichend klein sein, um nicht die BEt_2 -Funktion im Silol anzugreifen. Auch diese Reaktion wird durch sperriger werdende Reste R^1 , aber vor allem durch sterisch anspruchsvollere Li-Alkyle verlangsamt bzw. verhindert. Üblicherweise werden ^{11}B -NMR-Spektren dazu verwendet, den Grad der Substitution von Bor-Alkylen festzustellen.^[148] Borate (sp^3) zeigen stark hochfeldverschobene, viel schärfere Signale als ihre trigonalen (sp^2) Boran-Gegenstücke. Aufgrund ihrer viel symmetrischeren elektronischen Umgebung um das Bor-Atom verkleinert sich der elektrische Feldgradient am Quadrupolkern, was zu größeren Relaxationszeiten und somit schärferen Signalen führt.^[149] Vor allem mit sterisch am wenigsten behindertem MeLi und $^n\text{BuLi}$ entstehen als Nebenprodukte teilweise Borate durch Addition von Li-Alkylen am Bor.

Abb. 5-2: ^{11}B -NMR-Spektrum von **43d**

Man detektiert beim Nebenprodukt ein relativ scharfes Signal ($h_{1/2} \approx 100$ Hz) im Bereich von -18 ppm – im Gegensatz zu den bei Diethylboryl-substituierten Silolen üblichen stark verbreiterten Resonanzen ($h_{1/2} = 1000\text{--}2000$ Hz) bei ca. 90 ppm. Offensichtlich findet diese Nebenreaktion bei **21** mit $^n\text{BuLi}$ aber nur in geringem Maße statt, denn die durchschnittliche Ausbeute bei Verwendung unterschiedlicher Li-Organyl-Edukte nimmt in der Reihe ^nBu (94 %) > ^tBu (55 %) \approx Me (50 %) \gg Ph (18 %) ab.

Tab. 17: Übersicht von ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten der Alkylsubstitutionsprodukte^a

	$\delta^{13}\text{C}$ (2)	$\delta^{13}\text{C}$ (3)	$\delta^{13}\text{C}$ (4)	$\delta^{13}\text{C}$ (5)	$\delta^{13}\text{C}$ (SiMe ₃)	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{29}\text{Si}$ (SiMe ₃)	$\delta^1\text{H}$	1J (^{29}Si , ^1H)
42a	139.4	168.2	155.7	135.2	—	-15.8	—	4.74	182.9
43a	134.3	168.9	156.3	138.7	—	-12.8	—	4.78	183.7
44a	133.7	168.9	156.7	137.7	—	-4.3	—	4.53	181.7
45a	138.6	170.1	157.4	133.9	—	-14.6	—	4.62	188.1
42d	144.6	186.9	172.6	136.8	1.5/1.6	+6.3	-10.4/-10.9	4.94	183.4
43d	143.5	187.7	173.2	135.4	1.6/1.6	+10.1	-10.7/-11.1	4.91	184.3
44d	143.2	188.6	175.3	135.7	2.2/2.3	+21.3	-10.6/-10.9	4.84	183.1
45d	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-0.5/-0.6	+4.6	-10.2/-10.8	4.88	185.2

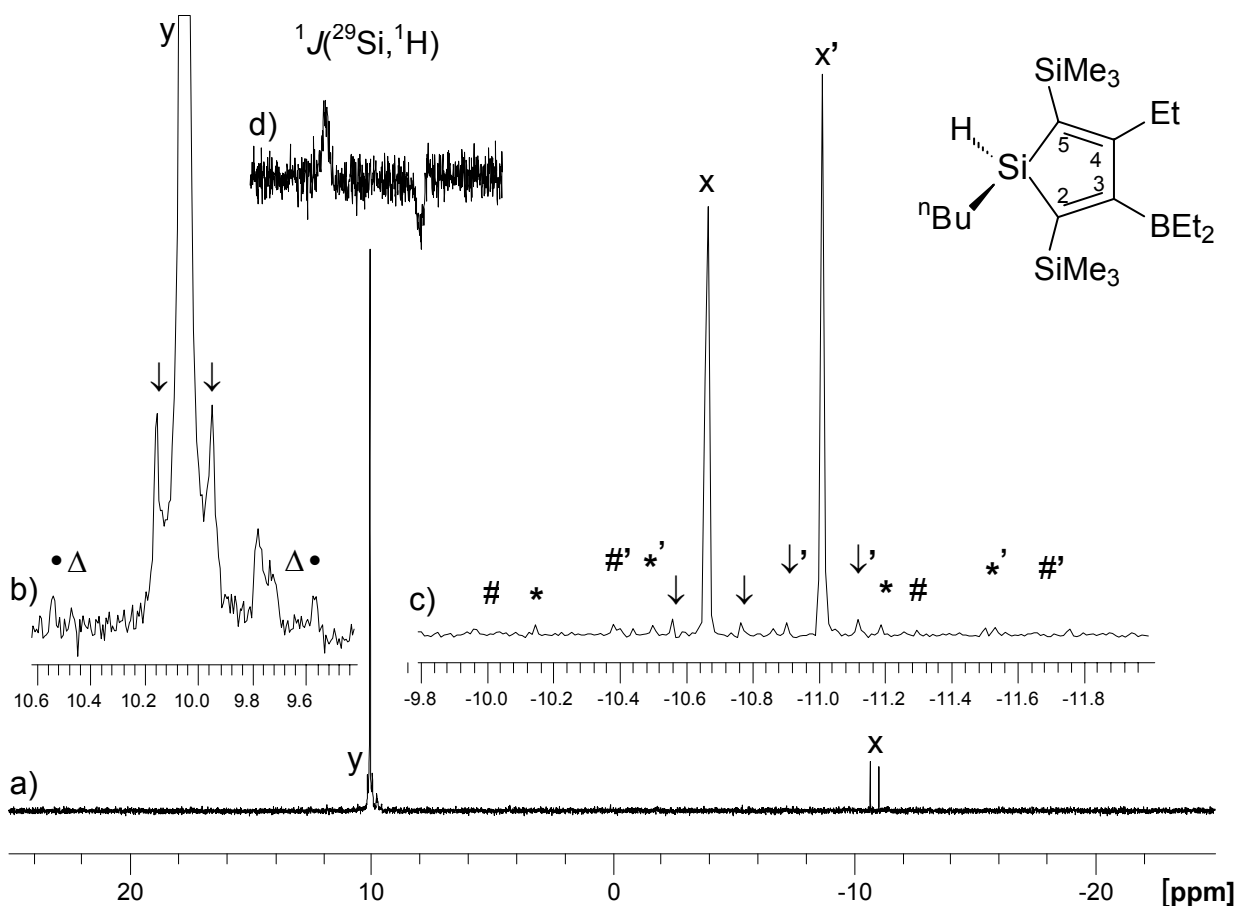
a) in [ppm]; J in [Hz]

Betrachtet man den Einfluss der unterschiedlichen Substituenten in 2- und 5-Position der Silol-Edukte, so zeigt sich, dass SiMe₃ als weiteres Reaktionszentrum zur

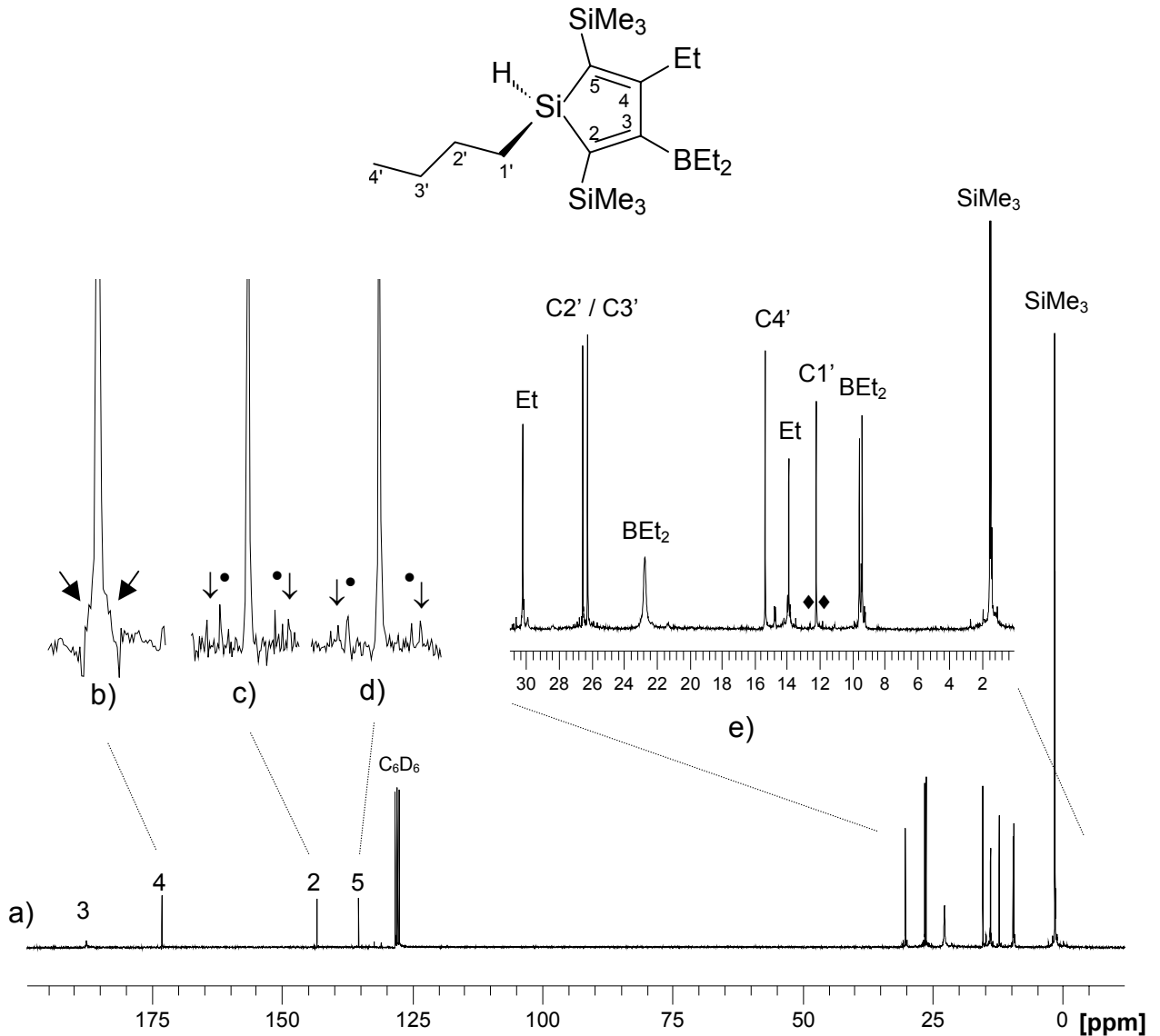
Verfügung stehen kann, was zu vermehrten Nebenreaktionen führt und die durchschnittliche Ausbeute stark herabsetzt: **21a** (\emptyset 69 %) >> **21d** (\emptyset 39 %). Die erhaltenen $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten der neu geknüpften Si-C-Alkyl-Bindung steigen in der Reihe Me, ^nBu und ^tBu von durchschnittlich 47, 48 auf 52 Hz.

Bei den Produkten **42**, **43**, **44** und **45** handelt es sich um klare bis gelbliche Flüssigkeiten. Die mit Methyl am Silicium substituierten Derivate **42** wurden auch durch 1,1-Organoborierung von $\text{H}(\text{Me})\text{Si}(\text{C}=\text{C}-\text{R})_2$ mit BET_3 dargestellt.^[145] Die jeweiligen NMR-Daten stimmen überein. Alle anderen Daten entsprechen den erwarteten bzw. extrapolierten Werten und sind zu finden in Abschnitt 8.10, S. 148 ff, sowie in Tab. 34–37, S. A 39–A 42.

Abb. 5-3: ^{29}Si -NMR-Spektren von **43d** (SiH- und SiMe_3 -Bereich)



- a) ^{29}Si -NMR-Spektrum von **43d**; y = $\delta^{29}\text{Si}$ (Ring); x = $\delta^{29}\text{Si}$ (SiMe_3)
 b) Vergrößerung mit Kopplungen: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = \downarrow = 10.1$ Hz ; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(5)) = \Delta = 42.8$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(2)) \approx ^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(^n\text{Bu})) = \bullet = 48.0$ Hz
 c) ^{29}Si -NMR-Spektrum (SiMe_3) von **43d** (gesonderte Messung): $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me})) = * \text{ bzw. } *'$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(2/5)) = \# \text{ bzw. } \#'$; $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = \downarrow \text{ bzw. } \downarrow'$
 d) ^{29}Si -NMR (INEPT ND) von **43d**; Kopplungskonstante $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 183.7$ Hz

Abb. 5-4: ^{13}C -NMR-Spektrum von **43d**

a) ^{13}C -NMR-Spektrum von **43d**

b) Vergrößerung mit Kopplung: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(4)) = \blacktriangleleft = 10.7 \text{ Hz (br)}$

c) Vergrößerung mit Kopplungen: $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(2)) = \bullet = 42.8 \text{ Hz}$; $^1J(^{29}\text{SiMe}_3, ^{13}\text{C}(5)) = \downarrow = 62.9 \text{ Hz}$

d) Vergrößerung mit Kopplungen: $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(5)) = \bullet = 48.1 \text{ Hz}$; $^1J(^{29}\text{SiMe}_3, ^{13}\text{C}(2)) = \downarrow = 62.0 \text{ Hz}$

e) Vergrößerung des aliphatischen Bereiches von 0 bis 35 ppm; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{nBu})) = \blacklozenge = 48.1 \text{ Hz}$; Kohlenstoffe der Si-ⁿButyl-Gruppe werden mit C(1') bis C(4') gekennzeichnet, Ringkohlenstoffe nur mit den entsprechenden Zahlen

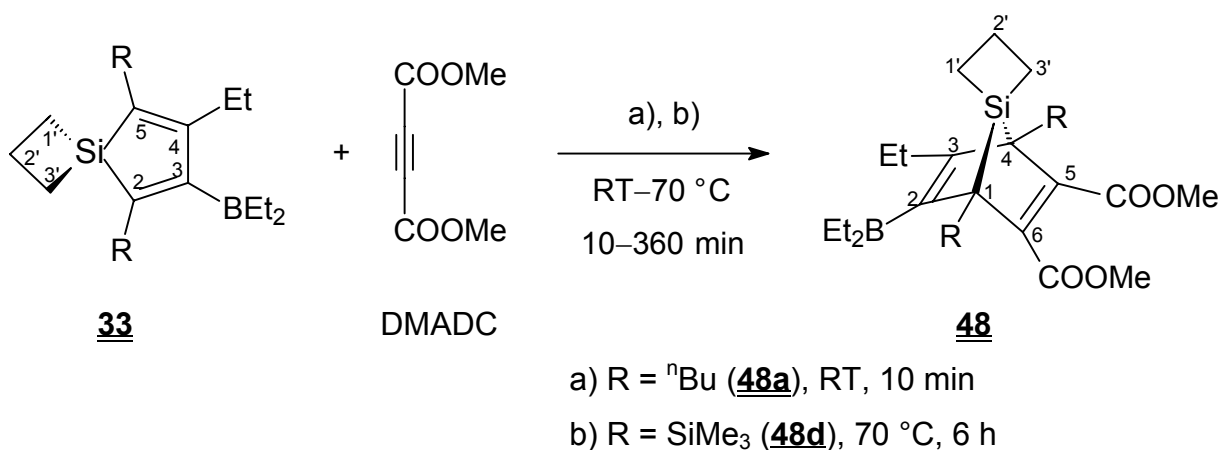
5.2 Diels-Alder-Reaktionen

Die Reaktion von konjugierten elektronenreichen Dienen mit elektronenarmen Doppel- oder Dreifachbindungen wird [4+2]-Cycloaddition oder einfach Diels-Alder-Reaktion genannt. Als Folge des konzentrierten Mechanismus der [4+2]-Cycloaddition ist diese stereospezifisch und es werden endo-Produkte erhalten.^[85] Die neu gebildete Doppelbindung ist elektronenreich genug, um weitere Diels-Alder-Reaktionen an eben dieser zu verhindern. Mit Silolen bilden sich [2.2.1]-Bicyclen, mit **33** sogar Tricyclen. Als Dienophil wird hier Dimethylacetylendicarboxylat (DMADC) und Tetracyanoethylen (TCE) verwendet, der Silolring der Derivate **21a**, **21d**, **33a** und **33d** bildet das Diensystem. Es entstehen Substanzen mit 7-Sila-norbornadien- (**47**, **48**) oder 7-Sila-norbornen-Grundgerüst (**49**, **50**).

5.2.1 [4+2]-Cycloaddition mit **33**

Die Reaktionen von **33** mit DMADC verlaufen schon bei niedrigen Temperaturen in C₆D₆ schnell und vollständig.

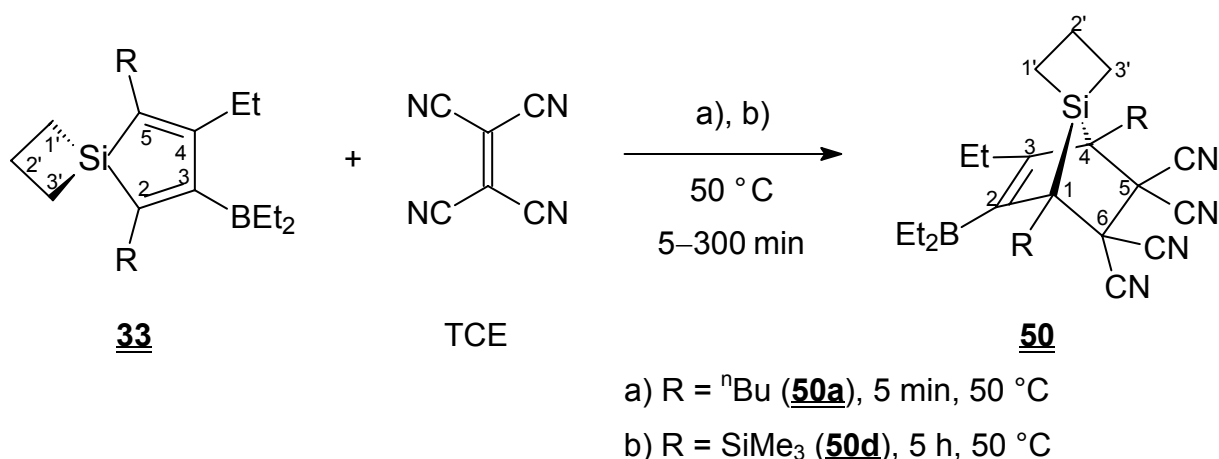
Gl. 20:



48a wird bereits nach 10 min Reaktionszeit bei RT zu 99 % (NMR) erhalten. Bei **33d** erfolgt unter diesen Bedingungen mit DMADC keine Cycloaddition, die Umsetzung zu **48d** ist erst nach 6 h bei 70 °C abgeschlossen. Die erhaltenen Reinstoffe sind zähe gelbliche Flüssigkeiten.

Mit TCE in C₆D₆ reagiert **33** im Sinne einer Diels-Alder-Addition bei gelindem Erwärmen innerhalb von Minuten vollständig ab.

Gl. 21:



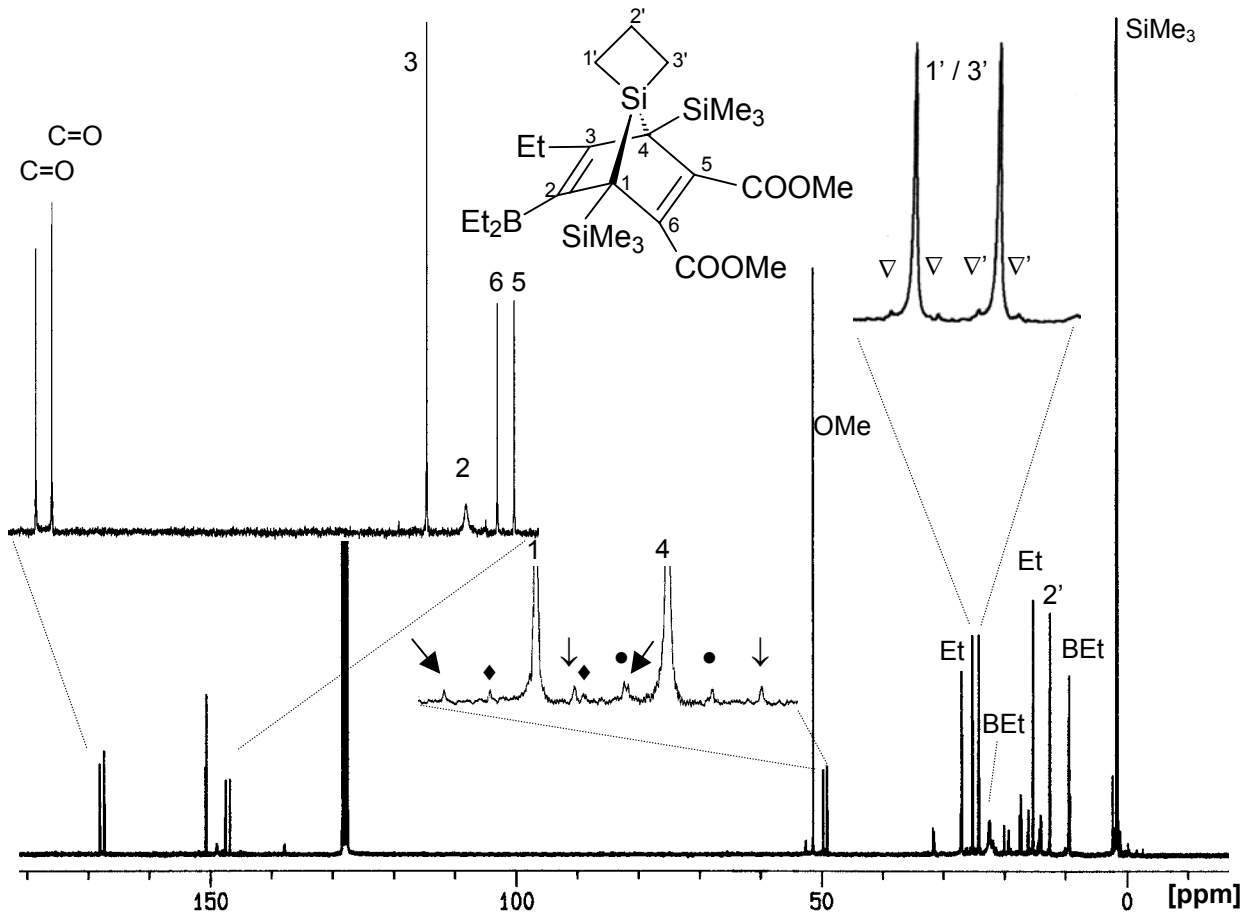
Die [4+2]-Cycloaddition von **33a** zu **50a** ist nach 5 min bei 50 °C abgeschlossen, im Falle von **50d** wird erst nach 5 h Reaktionszeit bei dieser Temperatur vollständiger Umsatz (NMR) detektiert. Die Produkte sind bräunliche Flüssigkeiten, die noch leicht mit TCE verunreinigt sind. Bei **50d** sind nach 2 Wochen bei RT erste Zersetzungserscheinungen durch das Auftreten zusätzlicher kleiner ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Signale erkennbar. Die ¹H-, ¹¹B-, ¹³C- und ²⁹Si-Resonanzen entsprechen den Erwartungen und stimmen vollständig mit den vorgeschlagenen Strukturen überein (s. Abb. 5-5 und 5-6, S. 78, sowie 10.2.2, Abb. 10-64 und 10-65, S. A 80–A 81).

Bei **48** liegen die am Si gebundenen CH₂-Gruppen 1' und 3' des Silacyclobutylrings beide im anisotropen Bereich einer Doppelbindung des 7-Sila-norbornadien-Systems. Diese ¹H- und ¹³C-Resonanzen unterscheiden sich kaum, wohingegen bei den 7-Sila-norbornen-Derivaten **50** nur die *syn*-ständige Gruppierung (1') durch die C(2)-C(3)- π -Bindung abgeschirmt wird.^[83, 150] In **50a** und **50d** (s. Abb. 10-64, S. A 80) findet man die Signale der *syn* zur Doppelbindung stehenden Atome C(1') stark hochfeldverschoben, verglichen mit den entsprechenden *anti*-ständigen C(3').

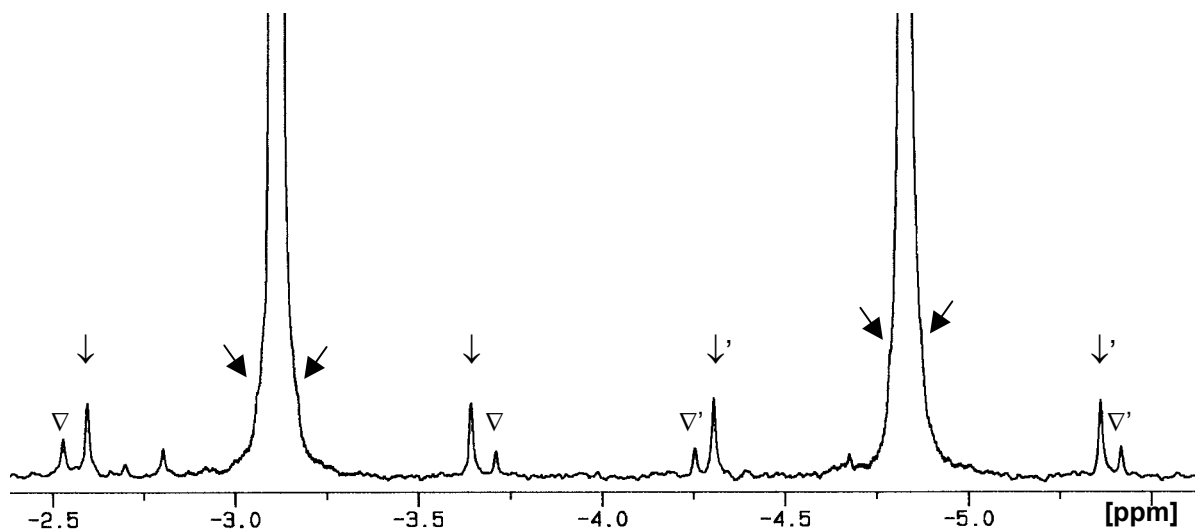
Tab. 18: ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten von **48** und **50**

	$\delta^{29}\text{Si}$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}(1')$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}(3')$ [ppm]	Reaktionsbed.
48a	67.9	22.4, 23.5		10 min; 25 °C
48d	66.2	24.2, 25.3		6 h; 70 °C
50a	34.7	18.1	26.4	5 min; 50 °C
50d	44.3	18.4	26.4	5 h; 50 °C

Weitere wichtige Zuordnungshinweise liefern außerdem das verbreiterte ¹³C-Signal der Bor-gebundenen Kohlenstoff-Atome sowie die ²⁹Si-¹³C-Kopplungen.

Abb. 5-5: ^{13}C -NMR-Spektrum^a von **48d**

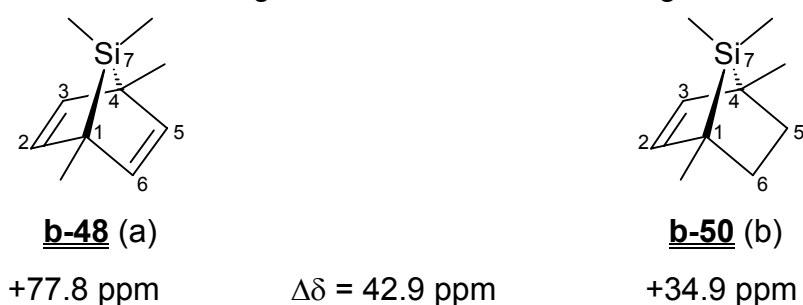
- a) ^{13}C -Kopplungen: $^1J(^{29}\text{Si}(\text{CH}_2), ^{13}\text{C}(1)) = 29.3 \text{ Hz} = \blacklozenge$; $^1J(^{29}\text{Si}(\text{CH}_2), ^{13}\text{C}(4)) = 28.0 \text{ Hz} = \bullet$; $^1J(^{29}\text{Si}(\text{Me}), ^{13}\text{C}(1)) = 57.8 \text{ Hz} = \blacktriangleleft$; $^1J(^{29}\text{Si}(\text{Me}), ^{13}\text{C}(4)) = 59.0 \text{ Hz} = \blacktriangledown$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(1'/3')) = 32.4/37.4 \text{ Hz} = \nabla/\nabla'$

Abb. 5-6: ^{29}Si -NMR-Spektrum^a (SiMe_3 -Bereich) von **48d**

- a) ^{29}Si -Kopplungen für -3.1 ppm: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = 1.5 \text{ Hz} = \blacktriangleleft$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me})) = 52.1 \text{ Hz} = \blacktriangledown$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(4)) = 59.0 \text{ Hz} = \nabla$; für -4.8 ppm: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = 1.5 \text{ Hz} = \blacktriangleleft$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me})) = 52.5 \text{ Hz} = \blacktriangledown$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(1)) = 57.9 \text{ Hz} = \nabla'$

Die bemerkenswerte Entschirmung des ^{29}Si -Kerns im Norbornadien-Gerüst ist auf die Position, die dieser Kern zu den Doppelbindungen einnimmt und die daraus resultierenden σ - π^* - bzw. π - σ^* -Wechselwirkungen, ebenso wie auf Winkelspannungen zurückzuführen.^[74, 83, 150]

Schema 25: Veranschaulichung der ^{29}Si -NMR-Entschirmung



- a) Berechnung zugrunde liegendes 1,4,7,7-Tetramethyl-7-sila-norbornadien (**b-48**)
 b) Berechnung zugrunde liegendes 1,4,7,7-Tetramethyl-7-sila-norbornen (**b-50**)

Der berechnete Kern-Abschirmungs-Tensor von 1,4,7,7-Tetramethyl-7-sila-norbornadien verläuft durch die Ebene der vier olefinischen Kohlenstoffe und das Silicium-Atom.^[150] Dies deutet ebenfalls darauf hin, dass C-C(π)- und Si-C-Bindungen zur Abschirmung des Si-Kerns beitragen. Diese wird hier durch die zusätzliche Einbindung von Si in den Cyclobutylring nicht wesentlich verändert. Die ^{29}Si - und ^{13}C -Werte stimmen mit analogen Verbindungen gut überein.^[83, 150, 151, 152, 153] Von ähnlichen Gerüststrukturen berechnete ^{29}Si -Abschirmungen (Schema 25)^[150] sind vergleichbar und zeigen entsprechende Tendenzen.

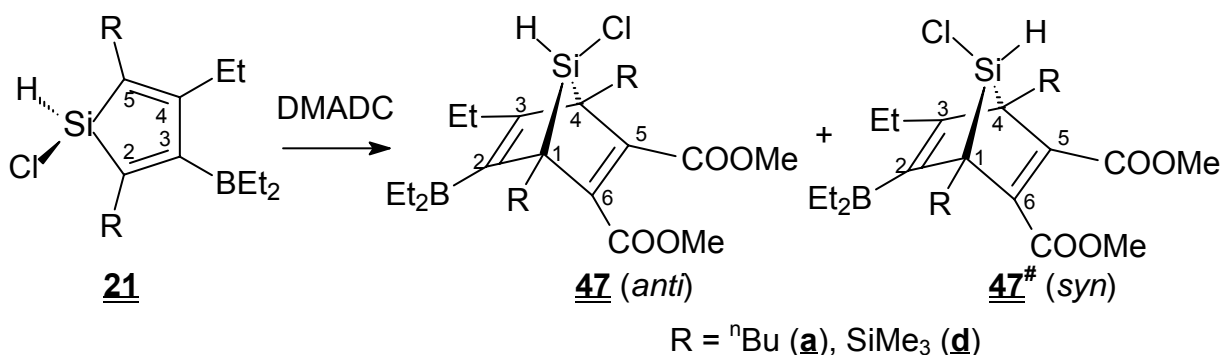
5.2.2 [4+2]-Cycloaddition mit **21**

Da die Ausgangssilole **21** am Silicium zwei unterschiedliche Substituenten tragen, können bei der [4+2]-Cycloaddition zwei verschiedene Isomere entstehen.^[83] Hier wird *syn*-Stellung von Cl bezogen auf die C(2)-C(3)- π -Bindung durch # markiert.

Mit DMADC führt die Umsetzung von **21d** bei 75 °C nach 16 h Reaktionszeit in hoher Ausbeute zum *anti*-Isomer **47d**, welches als zähe, gelbliche Flüssigkeit vorliegt.

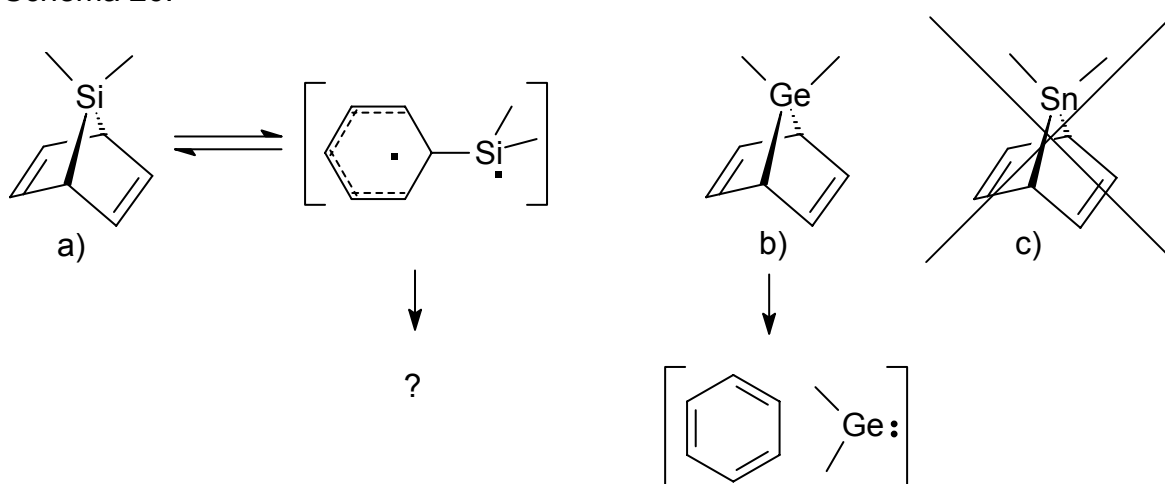
Bei der Diels-Alder-Reaktion von **21a** mit DMADC bildet sich zunächst ein Isomerengemisch von **47a** und **47a**[#] im Verhältnis 15 : 1, welches sich im Laufe mehrerer Tage langsam zu einem unbekanntem Produkt umwandelt. Nach ca. einer Woche bei RT ist die unbekanntem Verbindung Hauptprodukt. Anhand der erhaltenen NMR-Daten konnte diesem noch keine Struktur zugeordnet werden.

Gl. 22:



Verschiedene Umlagerungen ähnlicher Grundgerüste werden in der Literatur beschrieben.^[83, 127, 154] Von Si-Cl-substituierten [4+2]-Cycloadditionsprodukten der Silole ist bekannt, dass sie meistens weniger stabil sind als entsprechende Alkyl-Derivate.^[83] Die ¹³C-NMR-Signale des unbekanntes Produktes implizieren eine Öffnung des Norbornadien-Gerüsts, wie bei der Thermolyse bekannt.^[155] In diesem Gleichgewicht (Schema 26 a) liegt das thermodynamisch stabilere 7-Sila-norbornadien-Isomer bevorzugt vor, Folgereaktionen sind nicht absehbar. Die 7-Metalla-norbornadien-Derivate der höheren Homologen Ge und Sn werden zunehmend instabiler. Ge-Derivate zerfallen oft schon bei RT zu Aromaten und Germolen-Zwischenstufen, entsprechende Sn-Strukturen sind aufgrund derer Instabilität bei RT meist gar nicht greifbar.^[139]

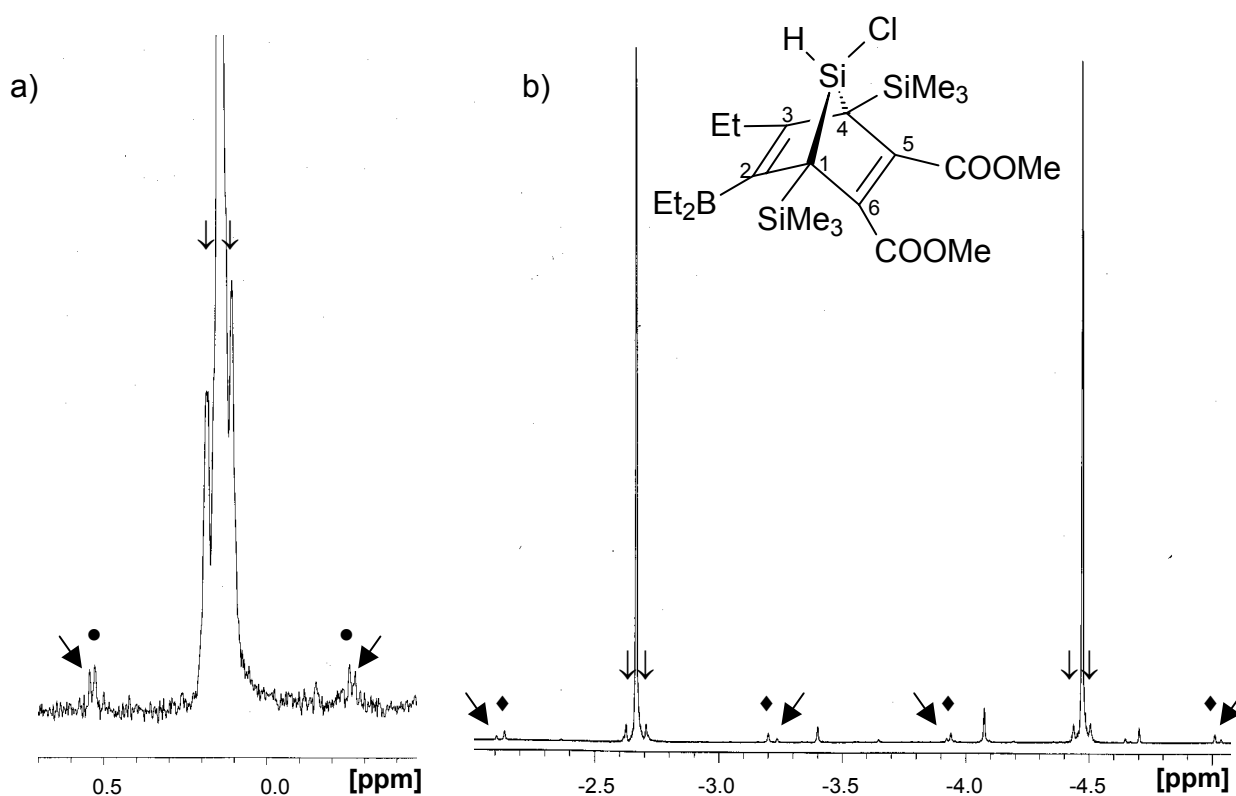
Schema 26:



Die $^{13}\text{C}(1/4)$ -NMR-Messungen wurden auch mittels INEPT über die SiMe_3 -Gruppierung vorgenommen [$^3J(^{13}\text{C}, \text{SiC}^1\text{H})$], um die ^{29}Si - ^{13}C -Kopplungen schneller zu erfassen. Der Erfolg dieser Methode belegt gleichzeitig die Konfiguration, welche an diesen Kohlenstoffen angenommen wurde.

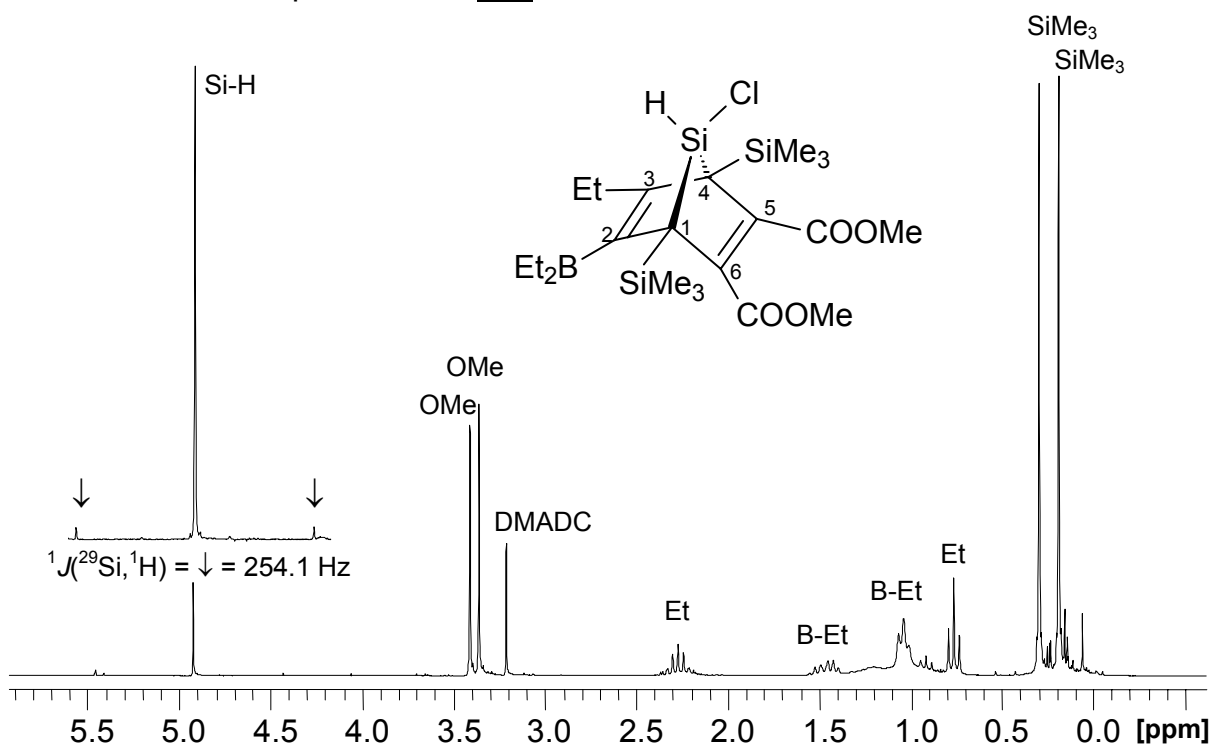
Bei $^1\text{H}/^1\text{H}$ -NOE-Differenzexperimenten [Einstrahlung der ^1H -Resonanzfrequenz einer oder beider COOMe -Gruppen ergab keine Korrelation zum Si-H-Proton, wohingegen bei Einstrahlung der CH_2 - (BEt_2) -, CH_2 - (Et) -, CH_3 - (BEt_2) - und CH_3 - (Et) -Resonanzen NOE-Effekte (Intensitätsveränderungen) beim Si-H-Proton zu beobachten waren] wurde die räumliche Nähe von Si-Proton und BEt - bzw. Et -Gruppe verifiziert. Im erhaltenen Isomer **47d** ist somit Cl *anti*-ständig zur $\text{C}(2)$ - $\text{C}(3)$ - π -Bindung.

Abb. 5-7: ^{29}Si -NMR-Spektren^{a, b} von **47d**



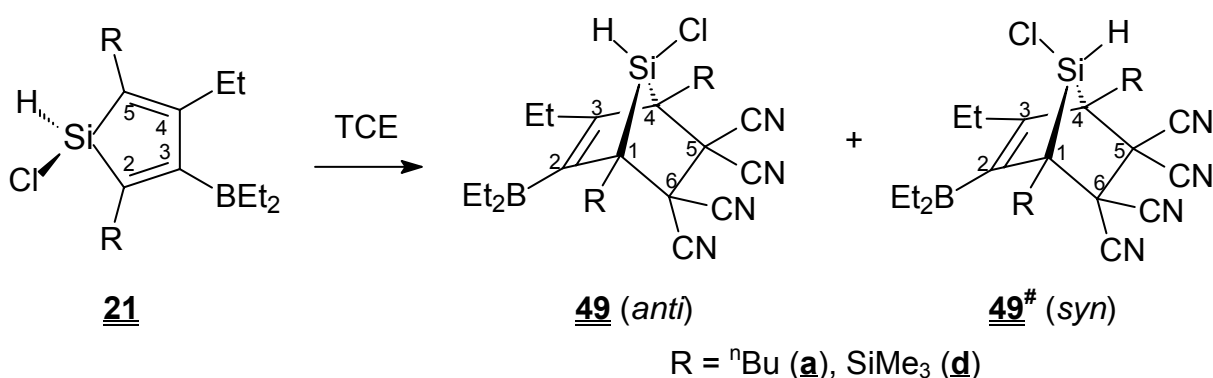
- a) ^{29}Si -NMR-Spektrum links (Si-H-Bereich); Kopplungen: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = \downarrow$;
 $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(1)) = \bullet$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(4)) = \blacktriangledown$
- b) ^{29}Si -NMR-Spektrum rechts (SiMe_3 -Bereich); Kopplungen: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = \downarrow$;
 $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(1/4)) = \blacktriangledown$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me})) = \blacklozenge$

Weitere ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren s. 10.2.2, Abb. 10-59 bis 10-63, S. A 77–A 79.

Abb. 5-8: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **47d**

Mit TCE und **21** werden 7-Sila-norbornen-Derivate erhalten. Die [4+2]-Cycloaddition von **21a** und TCE verläuft glatt in ca. 2 h. Es konnte nur das *anti*-Isomer **49a** detektiert werden.

Gl. 23:



Bei der Reaktion von **21d** erhält man nach 5 d mit mäßigem Umsatz **49d** und **49d[#]** im Verhältnis von ca. 10 : 1. Nach längerer Zeit bei 75 °C verschiebt sich dieses auf ungefähr 2 : 1, immer noch neben ca. 70 % des Ausgangsmaterials. Bei verlängerter Reaktionszeit deuten kleine, nicht zuordenbare NMR-Signale auf Zersetzung oder Umlagerung hin.

Die ^{13}C -Resonanzen liegen in den bekannten, erwarteten Regionen von 7-Sila-norbornadien- (**47**) und 7-Sila-norbornen-Derivaten (**49**). Die ^{29}Si -Resonanzen liegen aber oft nicht in den üblichen Bereichen für stark entschirmte 7-Sila-norbornen- und 7-Sila-norbornadien-Grundgerüste.

Die erhaltenen ^1H -Resonanzen der Isomere **49d** und **49d[#]** zeigen die bei **49d** erwartete Entschirmung des über der π -Bindung lokalisierten Protons.

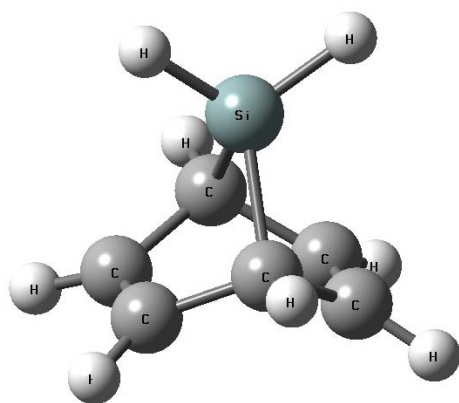
Tab. 19: ^1H - und ^{29}Si -NMR-Daten von **47** und **49**

	47a	47a[#]	47d	47d[#]	49a	49a[#]	49d	49d[#]
$\delta^{29}\text{Si}$	+6.3	+44.4	+0.1	—	-33.6	(+17)	-23.5	+27.7
$\delta^1\text{H}$	5.07	4.95	4.93	—	4.11	(5.53)	4.23	5.69
$^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$	236.0	(239.1)	246.0	—	304.9	n.d.	296.5	245.0

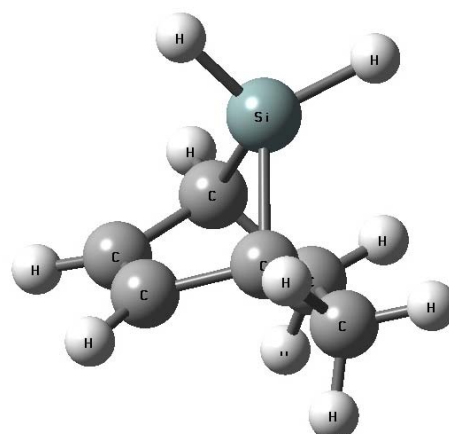
Von *syn*- und *anti*-7-Chloro-7-sila-norbornen wurden Berechnungen für optimierte Geometrie (DFT) mit Gaussian 03 durchgeführt und mit B3LYP/6-311+G(d, p) optimiert. Das *anti*-Isomer **b-49** erweist sich um ca. 16 kJ/mol stabiler als die entsprechende *syn*-Verbindung **b-49[#]**.

Ebenfalls wurden relative $\delta^{29}\text{Si}$ -Verschiebungen berechnet (GIAO). Da keine weiteren Substituenten bei der Berechnung berücksichtigt wurden, sind nicht die Absolutwerte, sondern vor allem die Relationen der $\delta^{29}\text{Si}$ -Resonanzen zueinander relevant. Erhaltene Werte wurden auf $\delta^{29}\text{Si}$ (**b-47^{HH}**) \equiv 0 ppm normiert. Die Nummerierung synthetisierter Verbindungen wird für analoge berechnete Strukturen beibehalten. Letzteren wird ein **b-** für berechnet vorangestellt, und die 7,7-Dihydrido-Spezies erhalten ein nachgestelltes ^{HH}. Bei der Berechnung auf diesem Niveau sind die $\delta^{29}\text{Si}$ -Resonanzen **b-47** und **b-47[#]** identisch (s. Abb. 5-9, S. 84).

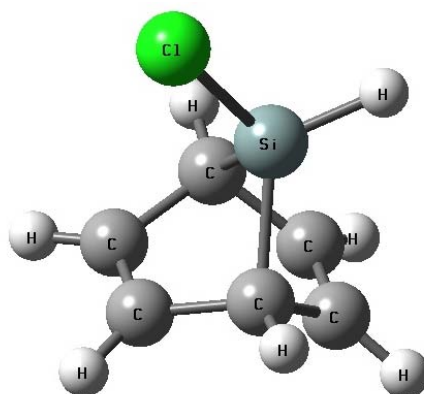
Beim Gang vom 7-Sila-norbornadien-Grundgerüst (**b-47^{HH}**) zum 7-Sila-norbornen-Grundgerüst (**b-49^{HH}**) nimmt die Abschirmung erwartungsgemäß zu ($\Delta\delta = 54.1$ ppm; vgl. Schema 25, S. 79). Beachtenswert ist außerdem, dass die berechnete ^{29}Si -Abschirmung der Dihydrido-Spezies **b-47^{HH}** geringer ist ($\Delta = +27.2$ ppm) als die bei den entsprechenden H-Cl-Derivaten **b-47**. Die berechnete Entschirmung des ^{29}Si -Kerns der *syn*-Verbindung **b-49d[#]** verglichen mit *anti*-**b-49d** bestätigt sich bei den entsprechenden gemessenen Daten von **49d[#]** und **49d**.

Abb. 5-9: Berechnete 7-Sila-norbornen- und 7-Sila-norbornadien-Gerüste (H₂; H, Cl)

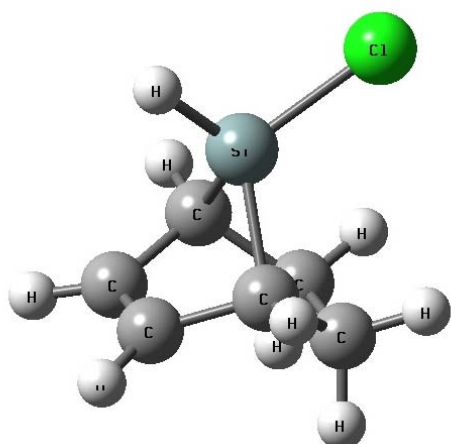
b-47^{HH}
 $\Delta\delta^{29}\text{Si} \equiv 0$



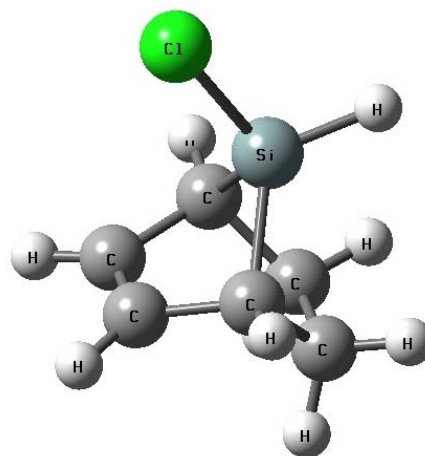
b-49^{HH}
 $\Delta\delta^{29}\text{Si} = -54.1$



b-47 \equiv **b-47**[#]
 $\Delta\delta^{29}\text{Si} = -27.2$



b-49
 $\Delta\delta^{29}\text{Si} = -70.4$



b-49[#]
 $\Delta\delta^{29}\text{Si} = +6.8$

Die berechneten Si(7)-C(2)- und Si(7)-C(3)-Abstände bei **b-49** sind um ca. 10 pm verkürzt, verglichen mit entsprechenden **b-49[#]**- oder **b-49^{HH}**-Bindungsabständen.

Die in Bezug auf C(5)-C(6) elektronenreichere C(2)-C(3)- π -Bindung kann dem ^{29}Si -Kern im *anti*-Isomer mehr Elektronendichte anbieten und könnte so maßgeblich zu dessen erhöhter Abschirmung beitragen.

Eine Bestätigung der vorgeschlagenen Strukturen durch Röntgenstrukturanalysen wird erst mit Erhalt kristalliner Feststoffe bei analogen Verbindungen ermöglicht.

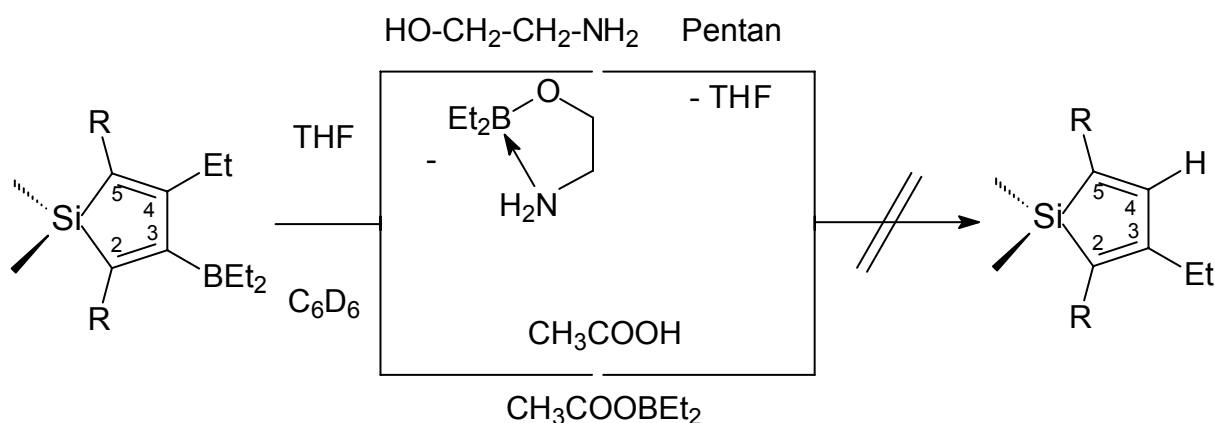
Vergleichbare Umsetzungen mit H und Cl am Metall des Silolringes wurden noch nicht beschrieben. Mit anderen Substituenten am Si sind in der Literatur bis auf wenige Beispiele^[156] die Produkte mit räumlich anspruchsvollerem Rest *syn*-ständig zur C(2)-C(3)- π -Bindung bevorzugt, die sich durch Annäherung des Dienophils von der sterisch weniger gehinderten Seite ergeben. Scheinbar sind beim vorliegenden Substitutionsmuster die komplexen Einflüsse des π -Systems – vielleicht verbunden mit der Tatsache, dass der Bindungsabstand Si-Cl mit ca. 210 pm wesentlich größer ist als bei Si-H mit ca. 144 pm – verantwortlich dafür, dass eine Annäherung von der Chlor-Seite ermöglicht wird. Die Orientierung der Anlagerung ist in diesem Fall nicht entscheidend, da bei der benötigten Reaktionstemperatur und aufgrund der Labilität der Produkte Isomerisierung (s. Schema 26, S. 80) zu den thermodynamisch bevorzugten *anti*-Produkten eintritt.

5.3 Weitere Syntheseversuche

5.3.1 Protodeborylierung

Zur Protodeborylierung wurden verschiedene Silol-Derivate (**21a**, **21d**; **31a**, **31d**; **26a/27a/27a***) in THF mit Aminoethanol HO-CH₂-CH₂-NH₂ im Verhältniss 1 : 1, 1 : 2 und 1 : 5 bei -20 °C versetzt.^[157]

Schema 27:

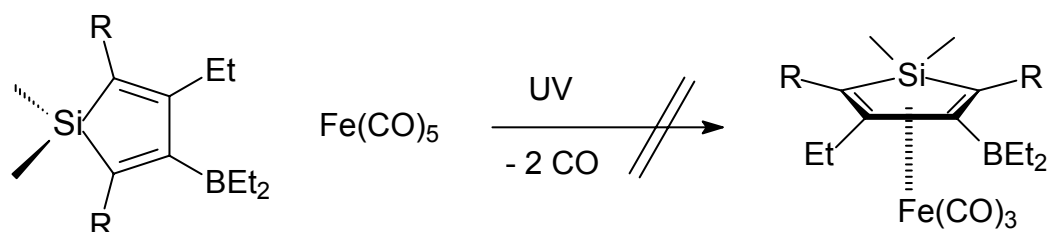


Nach Rühren bei RT wurde das LM abgezogen und mit Pentan aufgeschlämmt. Das entstehende Nebenprodukt sollte in Pentan unlöslich sein. Es setzte sich zwar etwas glasiger Rückstand am Kolben fest, im abgezogenen und eingedampften Pentanüberstand war aber das gewünschte Produkt nicht NMR-spektroskopisch nachweisbar. Vergleichbare Versuche wurden mit Essigsäure^[158] bei RT im Verhältnis 1 : 1 und 1 : 10 als Protodeborylierungsagens unternommen. Weder im entstandenen weißen, klumpigen Niederschlag noch in der überstehenden Lösung konnte ein Produkt identifiziert werden.

5.3.2 Komplexierung und Stabilität

Von vielen Silol-Derivaten sind Übergangsmetall-Komplexe bekannt.^[85, 107, 159, 160, 161] Verschiedene Silol-Derivate (**21a**, **21d**, **33a**, **33d**) wurden mit Fe(CO)₅ in THF unter UV-Bestrahlung zur Reaktion gebracht. Zwar deutete der CO-Ausstoß auf bis zu 88%igen Umsatz hin, in der Restlösung konnte aber kein Produkt identifiziert werden. Auch nach Sublimation (1*10⁻³ mbar, 60 °C) oder Filtration über Alox wurde der gewünschte Komplex nicht erhalten.

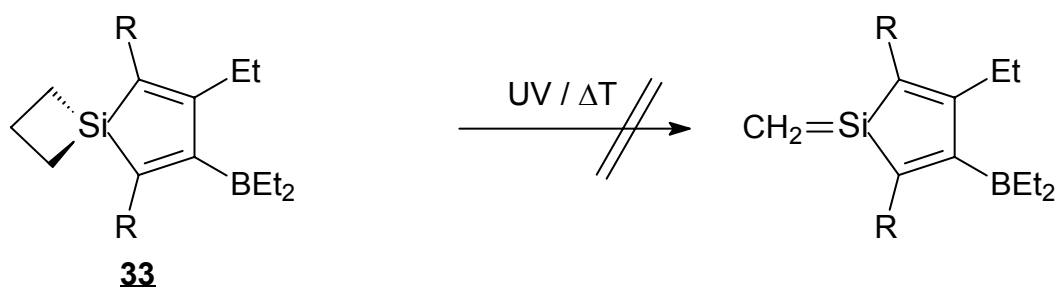
Schema 28:



Die schlechten Ausbeuten für Hydridosilole können damit erklärt werden, dass Eisentricarbonyl ein Katalysator für Hydrosilylierung ist, und auch oxidative Addition von Silanen an Eisen bekannt sind.^[85]

Um eine Zersetzung des Silolrings einerseits und des Silacyclobutylrings bei **33** andererseits auszuschließen, wurden **9d** und **33d** in THF mit gleicher Wellenlänge UV-bestrahlt. Dabei traten keine Zersetzungserscheinungen auf (NMR).

Schema 29:



Leider konnte auch auf diese Weise, ebenso wenig wie durch Temperaturerhöhung (s. 4.2.2, S. 52), der kontrollierte Abbau des Silacyclobutylrings **32** zum Silylen-Baustein nicht erreicht werden.

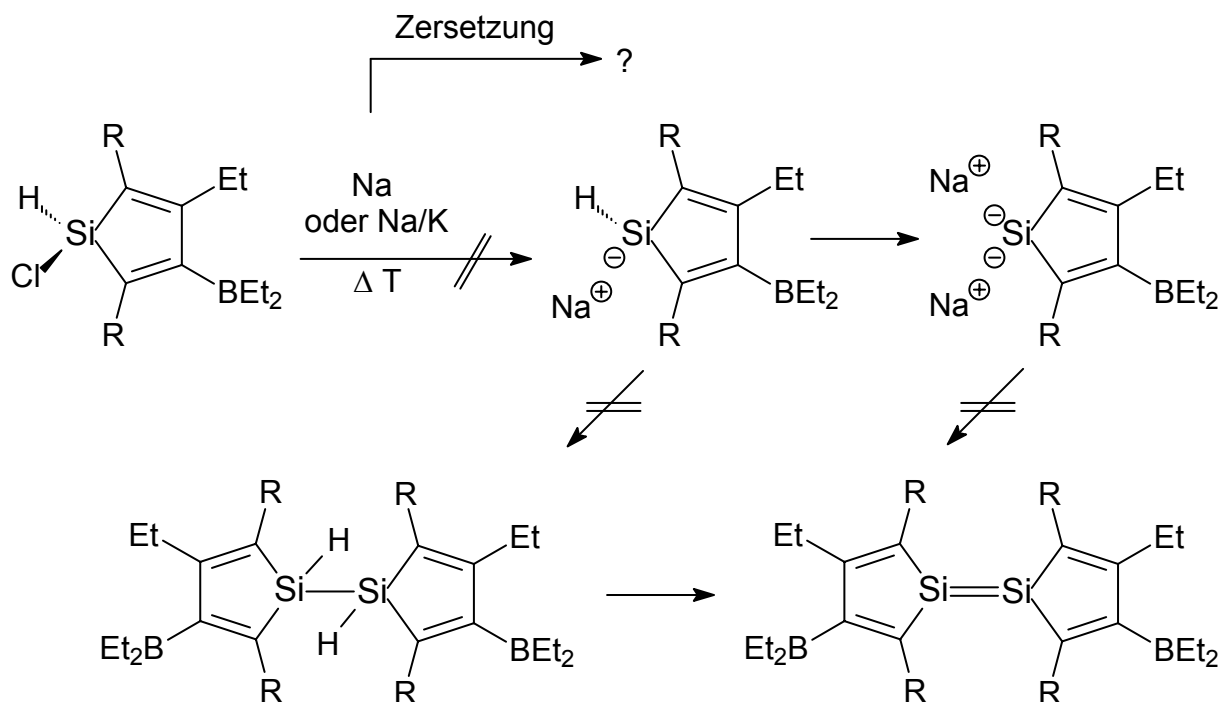
5.3.3 Reduktion und Kopplung

Die Reaktion von **21a** oder **21d** mit Na- oder Na/K-Überschuss in THF oder Toluol^[162, 163] bei 80 °C führte im Gegensatz zu einfachen Chlorosilanen^[164], z. B. $\text{H}(\text{Cl})\text{SiMe}_2$, nicht zu den erhofften Kopplungsprodukten.^[165] Die Reaktionslösung färbt sich anfangs braun, später gelblich, und es fällt sehr wenig Feststoff aus, der wohl eher aus Zersetzungsprodukt oder hochvernetzten Boranen/Boraten als aus NaCl besteht.

Die gezielte Reaktion zu einem, dem Cyclopentadienyl-Anion vergleichbaren, aromatischen^[166] Silolyllion **[21]**, wie sie z. B. bei 1,2,3,4,5-Pentaphenyl-Metallo-

Derivaten beschrieben wird^[167], konnte bei Arbeiten im Na-Überschuss nicht beobachtet werden, ebenso wenig die Salze der entsprechenden Dianionen Na₂[21].^[166, 168] Den einzigen Hinweis auf deren Anwesenheit liefert die kurzfristige starke Färbung^[169] der Reaktionslösung.

Schema 30:

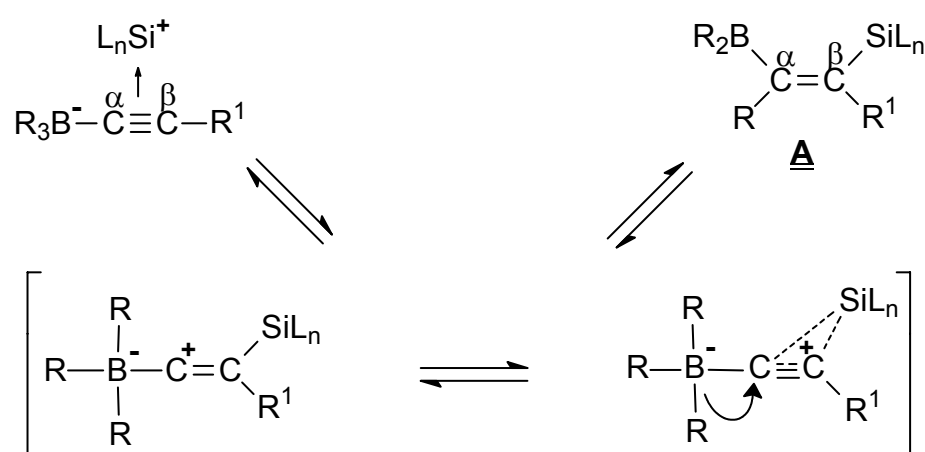


Eine kontrollierte Weiterreaktion in gewünschter Weise unter Kopplung konnte ebenfalls nicht detektiert werden.

6 Zusammenfassung

1-Metalla-2,4-cyclopentadiene (Metallole) wie z. B. Silole und Germole sind seit 1959 bekannt. Ihre Darstellung war allerdings nur durch vielstufige Synthesen zu realisieren und auf C(2–5)-Aryl-substituierte Derivate begrenzt. Es gibt bisher kaum Methoden, die in hoher Ausbeute zu verschiedenartig substituierten Silolen und Germolen führen. Die Organoborierung von Di- und Poly(alkin-1-yl)metall-Verbindungen bietet hier eine vielseitig einsetzbare Alternative, nachdem bereits Stannole und Plumbole auf diesem Weg hergestellt wurden. Metallole sind attraktive Bausteine für die organische und metallorganische Synthese.

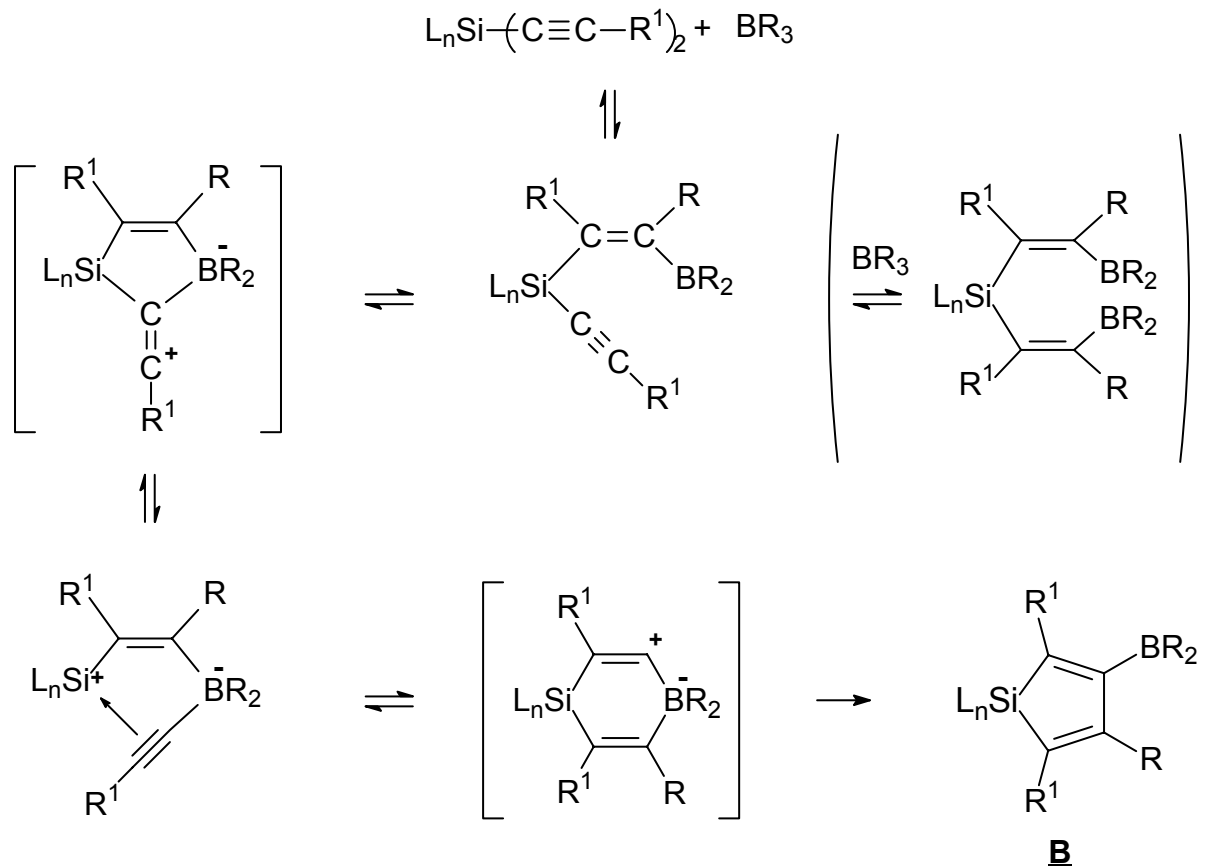
Der einleitende Schritt ist eine koordinierende Wechselwirkung zwischen der Dreifachbindung und Triorganoboran unter gleichzeitiger Ausbildung einer neuen B-C \equiv -Bindung am α -Kohlenstoff und Si-C \equiv -Bindungsspaltung. Die Zwischenstufe stabilisiert sich durch side-on-Koordination der Dreifachbindung an das kationische Metallfragment. Ein nucleophiler Angriff eines Organyl-Restes am α -Kohlenstoff schließt mit der Bildung eines Organometall-substituierten, borylierten *E*-Alkens (A) ab, da das side-on-kordinierte Intermediat eine Seite der Doppelbindung gegen die 1,2-Verschiebung abschirmt. Die Bezeichnung 1,1-Organoborierung erklärt sich damit, dass sowohl R₂B als auch R am selben Kohlenstoff (α) enden.



Setzt man Dialkin-1-ylsilane ein, so kann das borylierte *E*-Alken mit der verbleibenden Alkin-1-yl-Funktion eine weitere Organoborierungsreaktion eingehen. Der intramolekulare Charakter des zweiten Reaktionsschrittes, verbunden mit den extremen Reaktionsbedingungen, führt in einer schnellen und selektiven 1,1-Vinylborierung

unter irreversiblen Ringschluss zu den Silolen **B**. Bei Syntheseversuchen zu entsprechenden Germolen ergaben sich weniger befriedigende Ergebnisse.

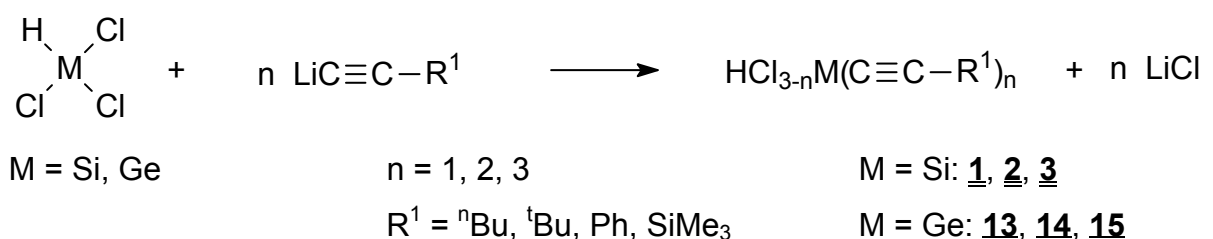
Der Bruch der Si-C \equiv -Bindung erweist sich als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Da die weiteren Reaktionsschritte stereoselektiv sind, ist eben dieser für das Substitutionsmuster in den erhaltenen Silolen verantwortlich.

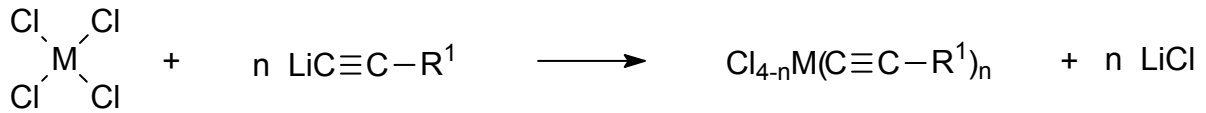


Für diesen Reaktionstyp wurden zahlreiche Alkin-1-ylsilane und -germane dargestellt und anhand der Multikern-NMR-Spektroskopie untersucht.

Alkin-1-ylsilane und -germane

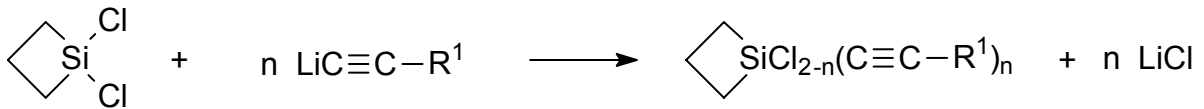
Di-, Tri- und Tetraalkin-1-ylsilane und -germane sind interessante Vorstufen für die Synthese von verschiedensten Silolen und Germolen. Bei der Darstellung wurden normalerweise Produktmischungen erhalten und destillativ aufgearbeitet.





M = Si, Ge

n = 1, 2, 3, 4

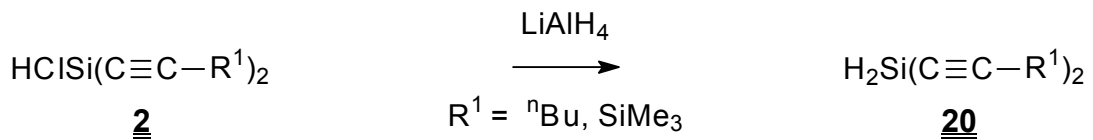
M = Si: 4, 5, 6, 7R¹ = ⁿBu, ^tBu, Ph, SiMe₃M = Ge: 16, 17, 18, 19

M = Si

n = 1, 2

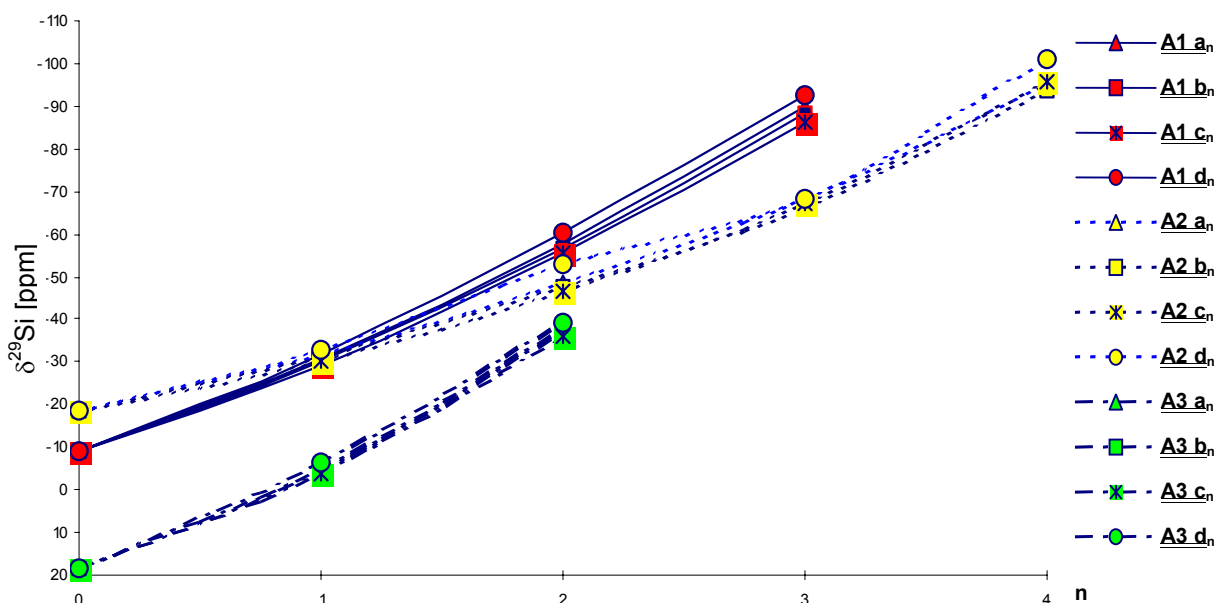
M = Si: 8, 9R¹ = ⁿBu, ^tBu, Ph, SiMe₃

Alkin-1-ylsilane vom Typ 20 wurden durch Reduktion der entsprechenden Chloro-Derivate mit LiAlH₄ erhalten.

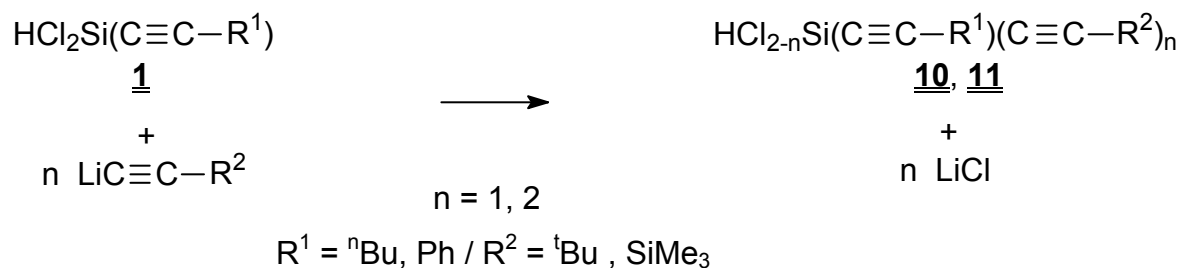


Besonders gut lässt sich der Verlauf der Substitution durch ²⁹Si-NMR-Spektroskopie detektieren, selbst in verdünnten Lösungen und komplexen Mischungen.

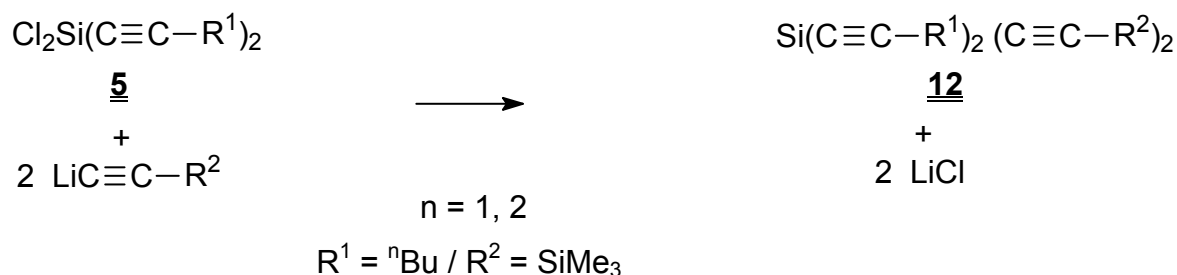
Die folgende Abbildung zeigt die Korrelation zwischen ²⁹Si-NMR-Resonanzen und dem Substitutionsgrad n in L_x(Cl_{4-x-n})-Si(C≡C-R¹)_n.



„Gleich-substituierte“ Dialkin-1-yl-Verbindungen mit zwei oder mehr gleichen Resten konnten so erhalten werden. „Gemischt-substituierte“ Alkin-1-yl-Verbindungen **10**, **11** und **12** mit zwei oder mehr verschiedenen Alkin-1-ylfragmenten konnten durch sukzessive Alkinylierung von Silicium-Chloro-Verbindungen dargestellt werden. Aus Alkin-1-yl-Verbindungen **1** wurden die Produkte **10** und **11** erhalten.



Umsetzungen von **5** mit einer Alkin-1-yl-Verbindung, die einen noch nicht an **5** gebundenen Rest trägt, ergaben „gemischt-substituierte“ Silole **12**.



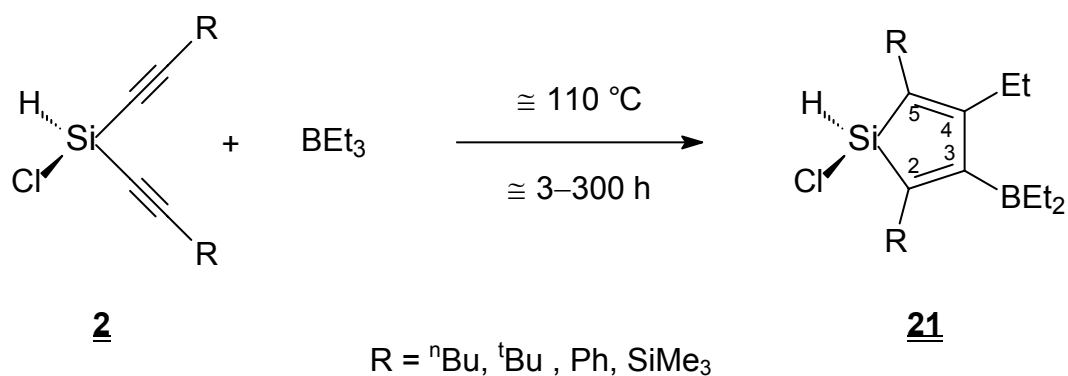
Silole und Germole (Metallacyclopentadiene)

Gruppe-14-Element-Cyclopenta-2,4-diene (Metallole) haben wachsende Aufmerksamkeit erfahren. Obwohl eine große Vielzahl an Sila- und Germacyclopentadienen dargestellt wurde, gibt es wenige Berichte über Halogen-substituierte Spezies.

Da viele Derivate der Silicium- und Germaniumchemie über Halogen- und Wasserstoff-Intermediate synthetisiert werden, strebt man Silole und Germole an, die eine oder beide dieser funktionellen Gruppen am Metall tragen.

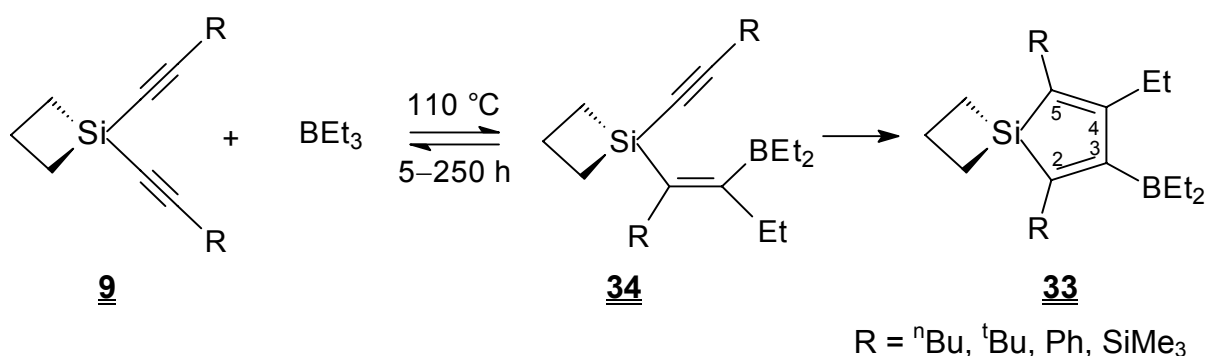
In dieser Arbeit wurden fast alle 1,1-Organoborierungsreaktionen mit Triethylboran (BEt_3) erst in NMR-Röhrchen durchgeführt und mittels NMR-Spektroskopie überprüft. Anschließend wurde im präparativen Maßstab gearbeitet.

Die 1,1-Organoborierung toleriert während der Reaktion H- und Cl-Substituenten direkt am Silicium. Aus **2** konnte auf diesem Wege **21** dargestellt werden.

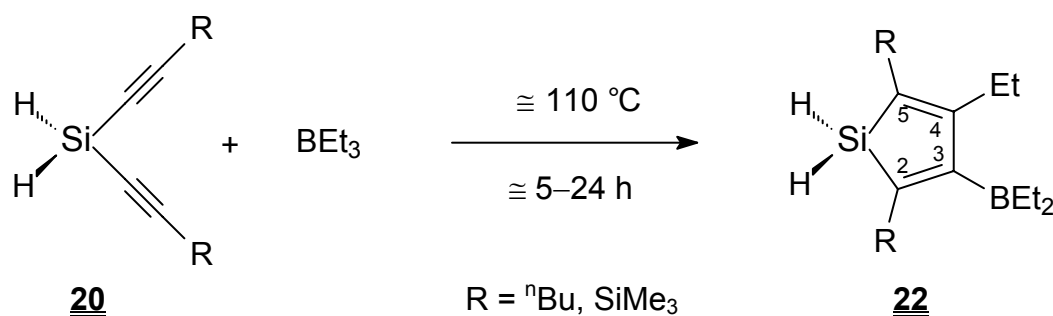


Dabei zeigte sich der Einfluss der Alkynyl-Reste auf die Reaktionsgeschwindigkeit des ersten und auch zweiten Organoborierungsschrittes. Es ergab sich folgende Abstufung der Reaktionsgeschwindigkeit bis zum vollständigen Umsatz bei sonst gleichen Bedingungen: SiMe₃ > ⁿBu > ^tBu > Ph.

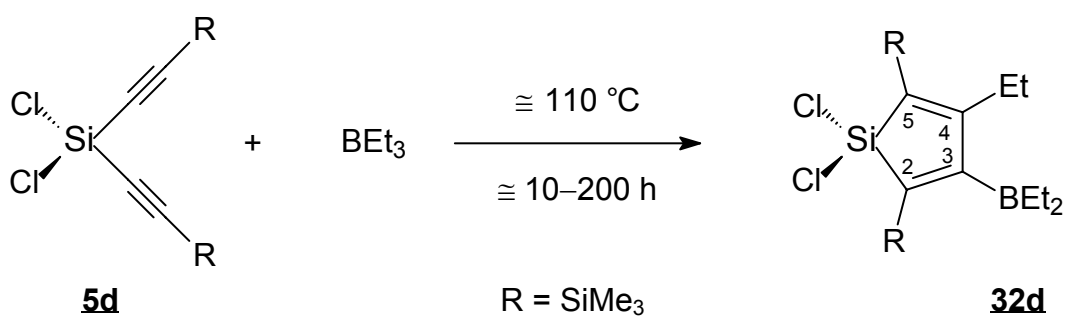
Durch Überwachung der Reaktion mittels ¹H-, ¹¹B-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektroskopie konnten die Reaktionsbedingungen für inter- und intramolekulare 1,1-Organoborierung erfasst und Zwischenstufen vor der Bildung der Silole detektiert werden. Die Verbindungen **33** konnten aus **9** synthetisiert werden.



Die Silole **22** wurden durch Erhitzen der Silane **20** unter Rückfluss in BEt₃ erhalten. Letzteres diente bei den 1,1-Organoborierungsreaktionen gleichzeitig als Lösungsmittel.

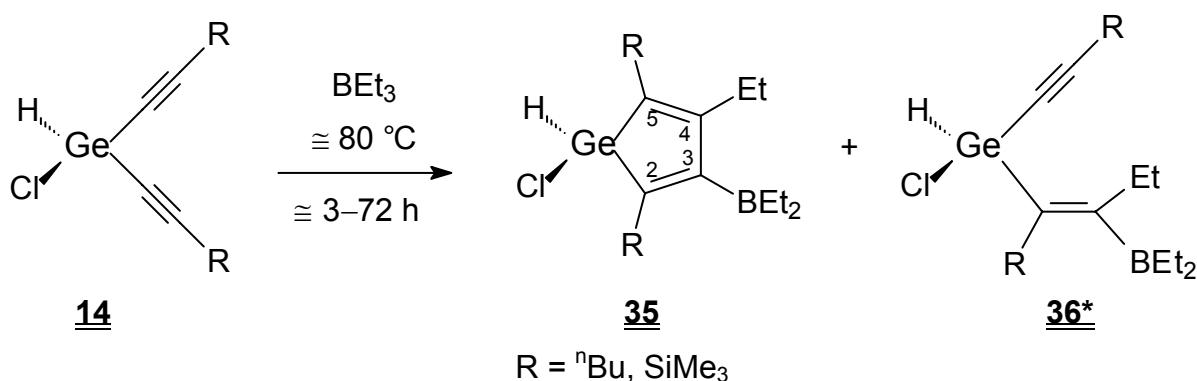


Aus **5d** wurde unter gleichen Reaktionsbedingungen die Silole **32d** dargestellt.



In allen Fällen waren die Endprodukte Silole, die als luft- und feuchtigkeitsempfindliche, ölige Flüssigkeiten isoliert wurden.

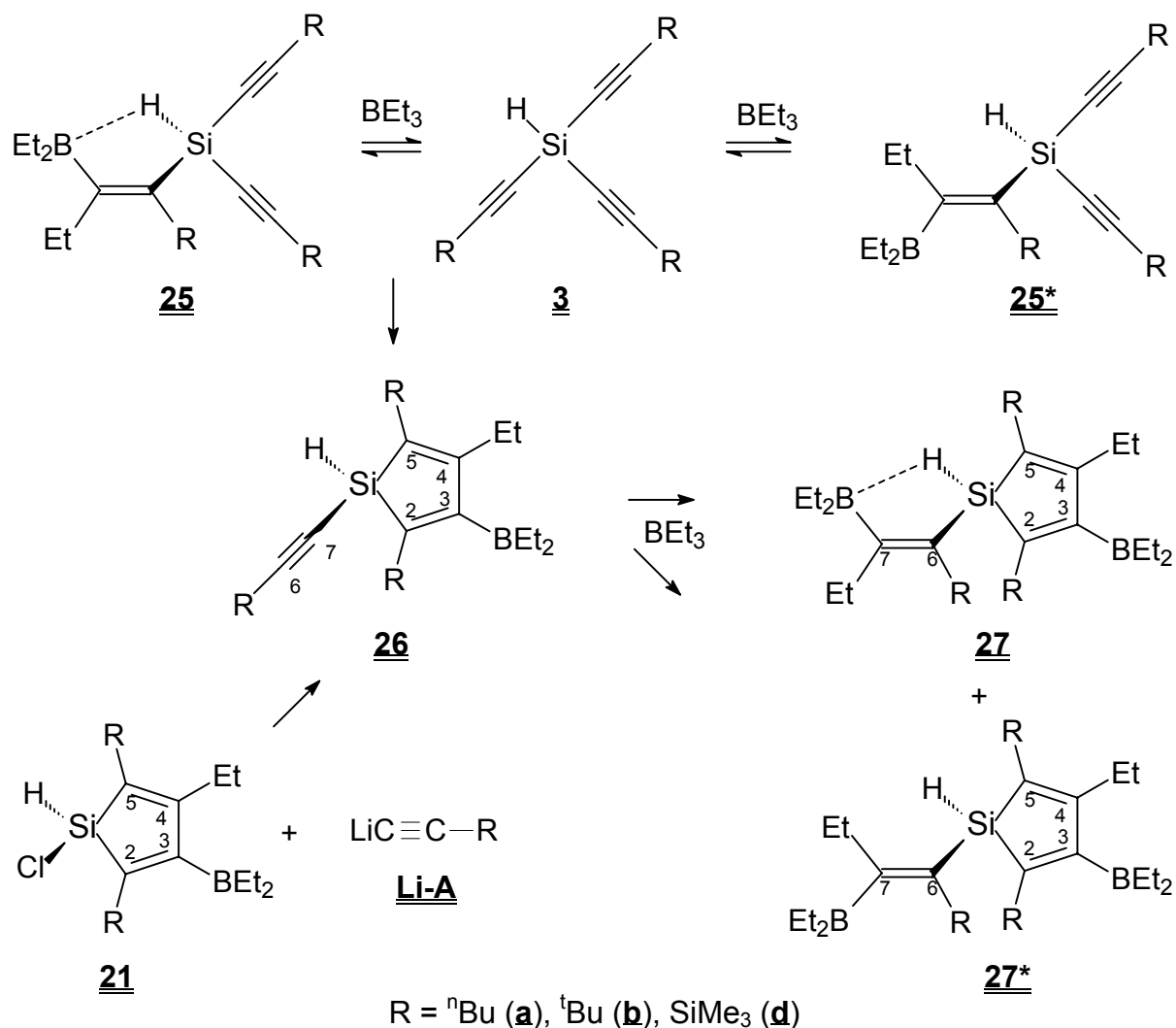
Analog hierzu reagieren Alkin-1-ylgermane mit BEt_3 im Allgemeinen bereits bei niedrigeren Temperaturen zu Germolen, die mit anderen Verbindungen verunreinigt sind.



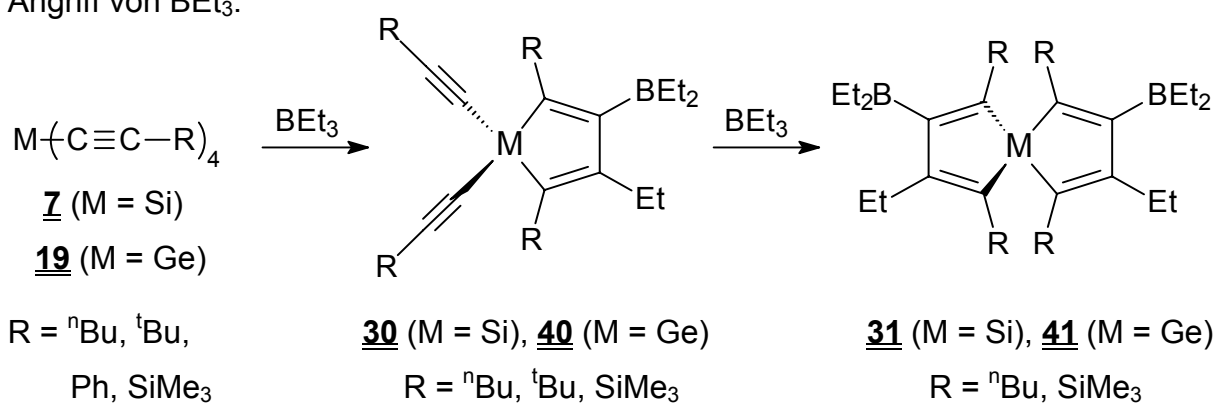
Erstmals war es möglich, diese besonderen Substitutionsmuster in Position 1–5 zu erhalten. Besonders die funktionellen Gruppen am Silicium- und Germanium-Atom versprechen weitere Umsetzungen.

Enthält das Edukt mehr als zwei Alkin-1-yl-Gruppierungen, so muss die 1,1-Organoborierung nicht mit der Ausbildung des ersten Ringsystems enden. Unter diesen schroffen Reaktionsbedingungen reagieren verbleibende Alkin-1-yl-Funktionen mit BEt_3 unter zusätzlicher 1,1-Organoborierung. Dies führt zu verschiedenen Isomeren (*E/Z*) **27** mit und ohne Silicium-Wasserstoff-Bor-Brückenbindung. Verglichen mit dem anderen Isomer zeigt das Brücken-H-Atom stark unterschiedliche $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten, $\nu(\text{Si-H})$ -Valenzschwingungen (IR) und $^1\text{H-NMR}$ -Werte.

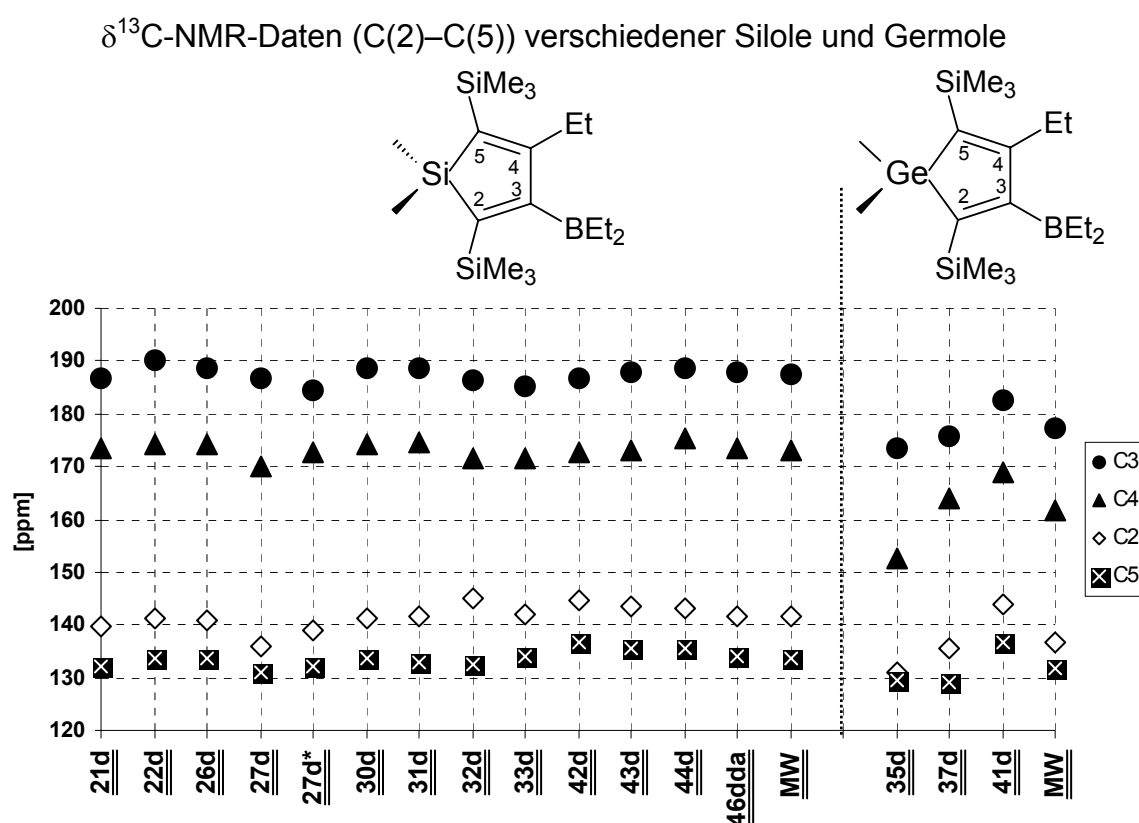
Es war nicht möglich, die Weiterreaktion von **26** unter diesen Reaktionsbedingungen zu verhindern. Trotzdem konnten diese Verbindungen über einen alternativen Reaktionsweg, ausgehend von **21**, isoliert werden.



Die 1,1-Organoborierung von 7 und 19 mit BEt_3 ergab durch zwei nacheinander erfolgende Ringschlüsse 1,1'-Spiro-di-silole 31 oder entsprechende -germole 41. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen gelingt die Umsetzung von erhaltenem 30b auch bei sehr langen Reaktionszeiten nicht. Die am entstandenen Silolring lokalisierten ${}^t\text{Bu}$ -Gruppen verhindern durch ihren sterischen Bedarf den weiteren Angriff von BEt_3 .

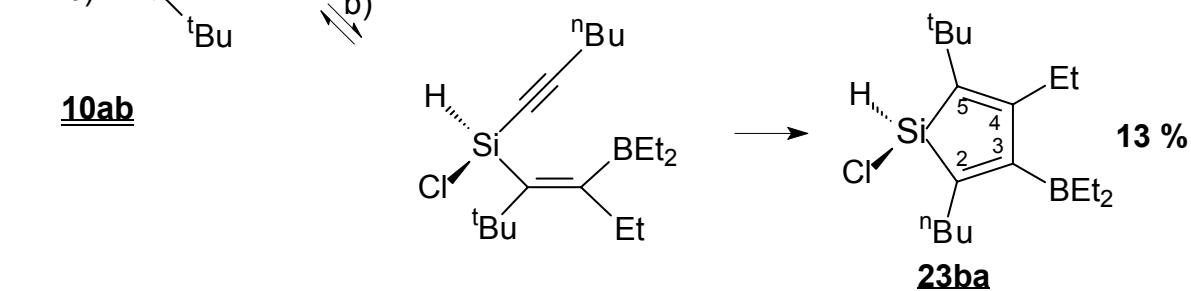
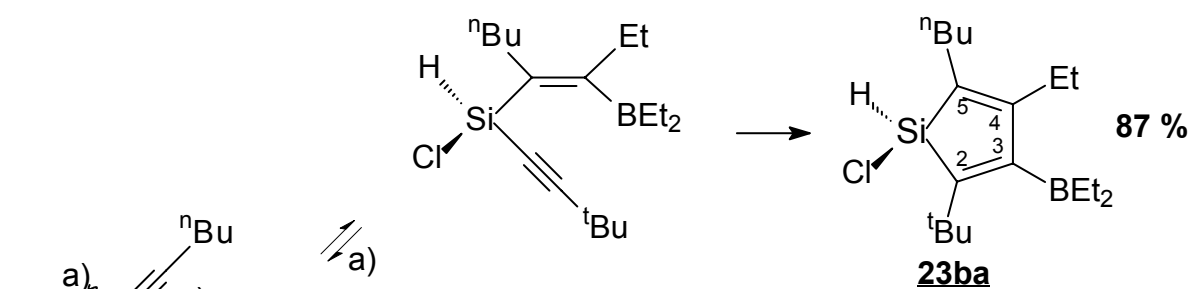
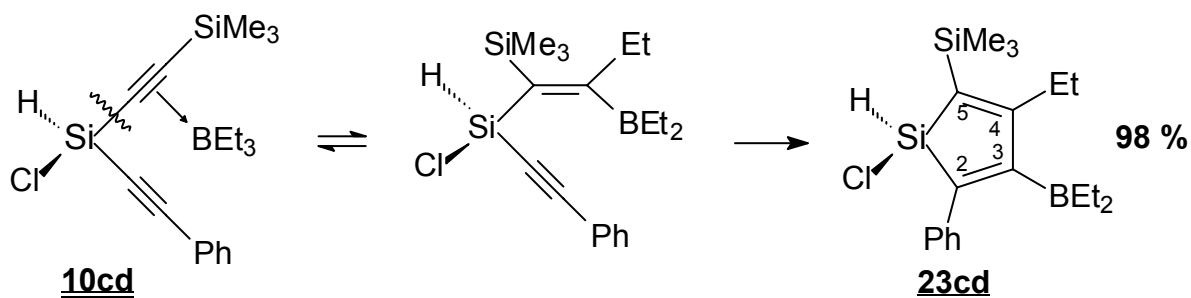


Wie in der Abbildung unten veranschaulicht, zeigen sich die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der olefinischen Kohlenstoffatome relativ unbeeinflusst von der Beschaffenheit der Substituenten am Ring-Siliciumatom. In allen Fällen mit $M = \text{Si}$ wurden diese Signale in den erwarteten Bereich gefunden, wohingegen die magnetische Abschirmung vom Silicium extrem sensibel selbst auf kleine Veränderungen in seiner Umgebung reagiert. Letzteres zeigt sich an den stark unterschiedlichen chemischen Verschiebungen des Ring-Siliciumatoms, hier in einer Bandbreite von -45 bis +45 ppm.



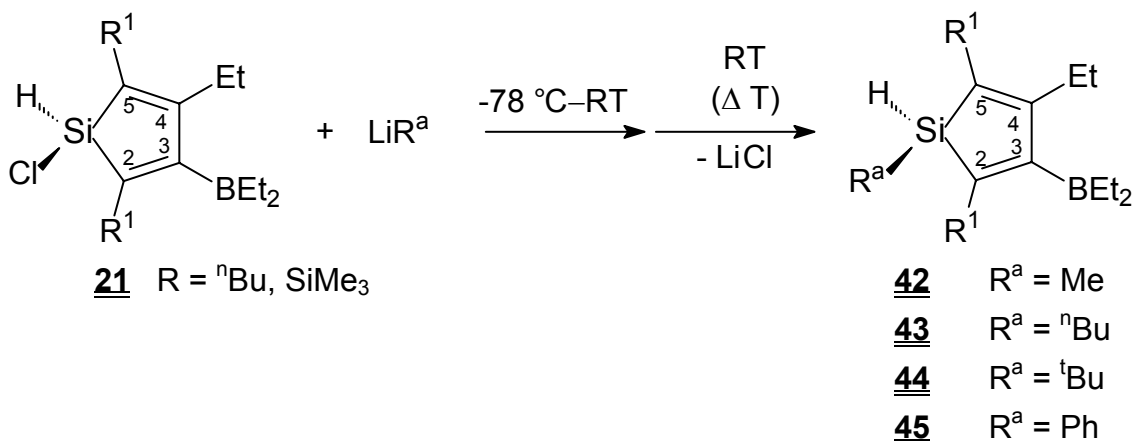
Die Verfügbarkeit von „ungleichmäßig-substituierten“ Alkin-1-ylsilanen **10** und **11** ermöglichte die Darstellung „ungleichmäßig-substituierter“ Silole **23**.

Die labilere Si-C \equiv -Bindung in einem „ungleichmäßig-substituierten“ Alkin-1-ylsilan wird im ersten Schritt der 1,1-Organoborierung viel schneller gespalten. Unterscheidet sich der Einfluss der Alkin-1-yl-Gruppen auf die Reaktionsgeschwindigkeit der 1,1-Organoborierung erheblich, wie im Falle von SiMe₃/Ph-Substituenten, bezieht der erste Schritt nur die reaktivere Si-C \equiv -SiMe₃-Gruppierung in die Reaktion mit ein. Für R¹ = ⁿBu und R² = ^tBu ist die analoge Reaktion weit weniger selektiv, und es werden beide möglichen Isomere erhalten.

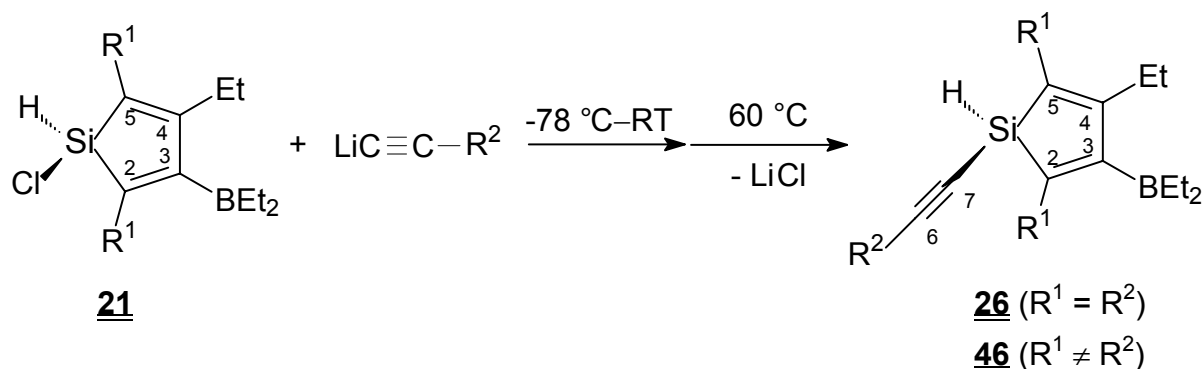


Umsetzungen von Silolen

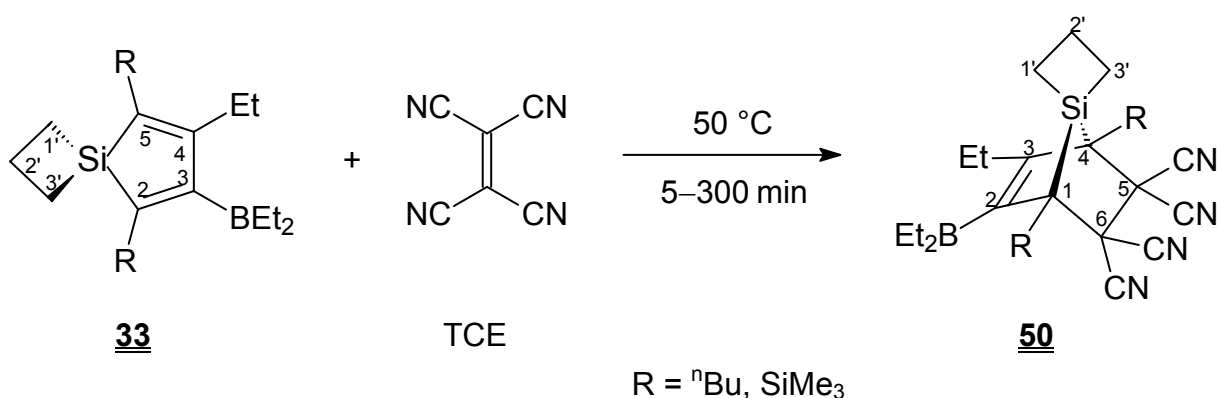
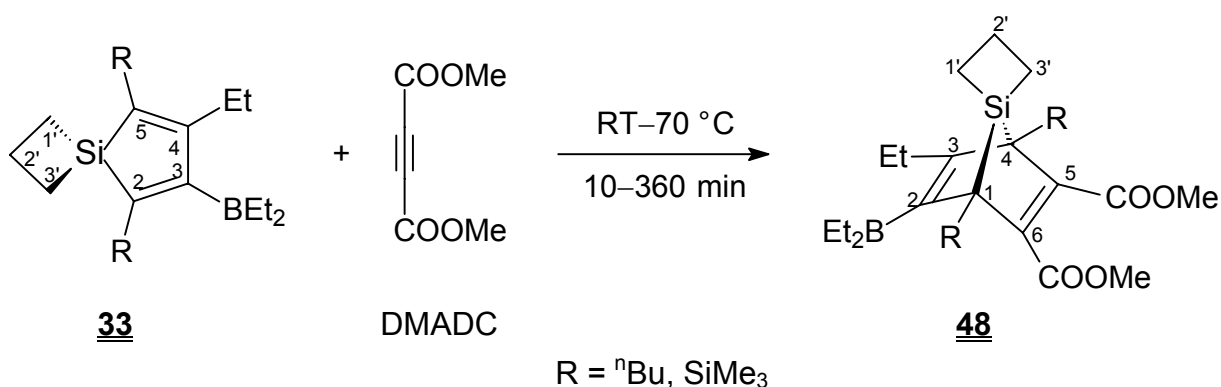
Die Chloro-Funktion in **21** ist eine attraktive Abgangsgruppe bei Substitutions-Reaktionen. Auf diese Weise konnten verschiedene Organyl-Reste direkt am Siliciumatom eingeführt werden. Man erhielt **42–45**.



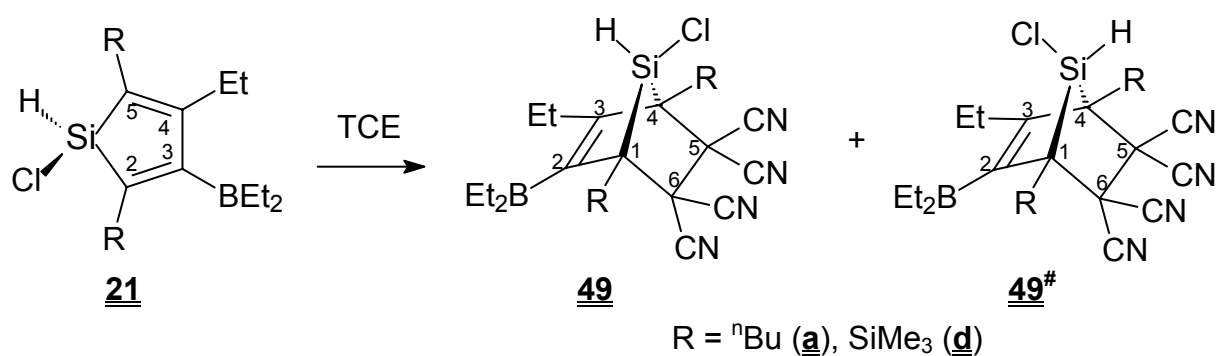
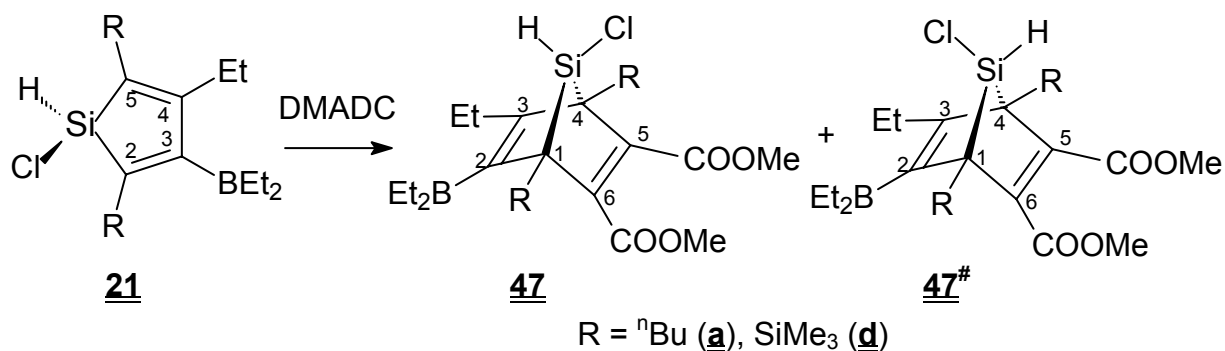
Ebenso konnten mit lithiierten Alkinylen substituierte Silole **26** und **46** erhalten werden.



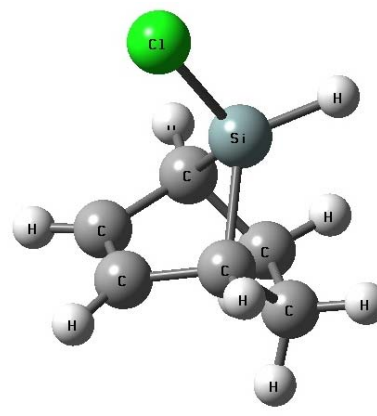
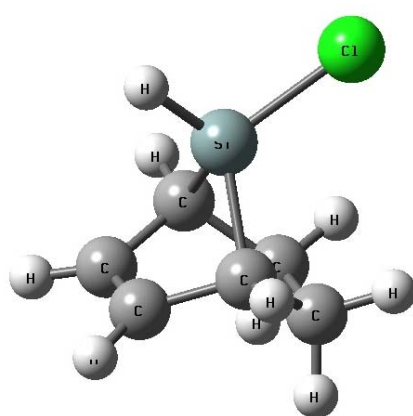
Eine große Anzahl an [4+2]-Cycloadditionen von C-phenylierten Silolen mit Dienophilen, die zur Bildung von 7-Sila-norbornenen oder 7-Sila-norbornadienen führen, wurden bereits beschrieben. Mit DMADC oder TCE und **33** wurden schnell und unter relativ milden Reaktionsbedingungen analoge Diels-Alder-Produkte dargestellt.



Mit H und Cl am Siliciumatom können [4+2]-Cycloadditionen zu zwei verschiedenen Isomeren führen. Die Diels-Alder-Reaktion der Silole **21** mit DMADC und TCE führte entweder selektiv zu **47** und **49**, oder man erhielt, nicht vorhersehbar, Gemische aus **47/47[#]** und **49/49[#]**.



47d und **49a** wurden jeweils als die einzigen gebildeten Isomere detektiert. NOE-Messungen bestätigten diese Konfiguration, und die Struktur wird durch DFT-Berechnungen unterstützt. Die neu erhaltenen *anti*-Isomere zeigten sich bei Berechnungen um ca. 16 kJ/mol thermodynamisch stabiler. Errechnete ²⁹Si-Verschiebungen (GIAO) ergaben zu experimentellen Daten analoge Trends.

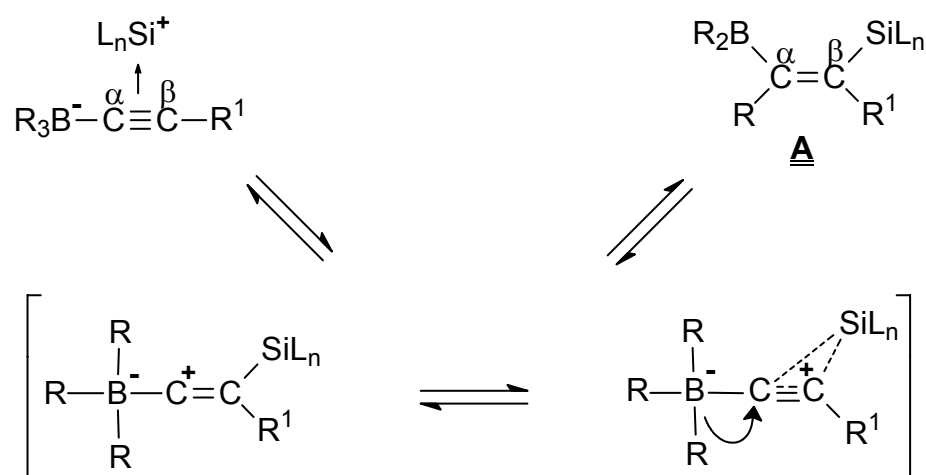


Neue Silole und Germole, die hier erstmals dargestellt und untersucht wurden, eröffnen zahlreiche Möglichkeiten für weiterführende Forschungen.

7 Summary

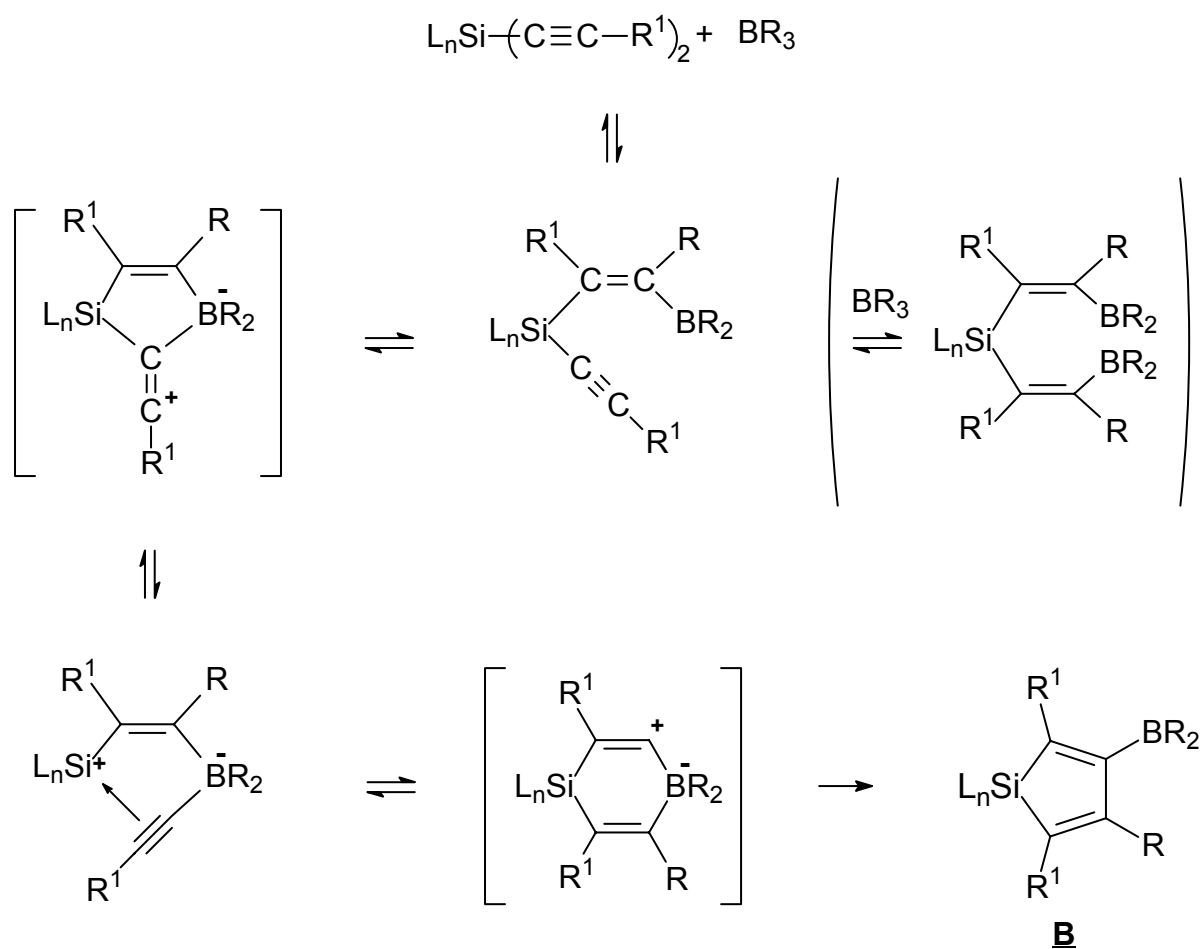
1-Metalla-2,4-cyclopentadiene derivatives (metalloles) such as siloles and gerroles are known since 1959. However, most synthetic routes had been restricted to C(2–5)-aryl substituents and multi-step syntheses. A versatile alternative is provided by the 1,1-organoboration of bis- and poly(alkyn-1-yl)metal compounds. Metalloles are attractive compounds in organometallic and organic synthesis. It has been shown that numerous siloles, gerroles, stannoles or plumboles can be prepared by 1,1-organoboration.

The first step is an electrophilic attack of a Triorganoborane at an alkynyl-carbon atom under simultaneous cleavage of the Si-C \equiv bond and B-C \equiv bond formation. The intermediate is stabilized by side-on coordination of the triple bond to the cationic silyl fragment. After the shift of the latter a borylated *E*-alkene (**A**) is obtained, because the silyl fragment shields one side of the π -bond in the intermediate. This sequence of reactions is called 1,1-organoboration, because both transformed groups (R₂B, R) end at the same carbon atom.



Starting from di(alkyn-1-yl)silanes, the *E*-alkene can react with the remaining alkynyl function by a further 1,1-organoboration reaction. The intramolecular character of this second reaction step, combined with the rather harsh reaction conditions, leads to fast 1,1-vinylboration resulting in selective rearrangement by irreversible ring closure, yielding the siloles **B**. Attempts at the synthesis of corresponding gerroles gave less satisfactory results.

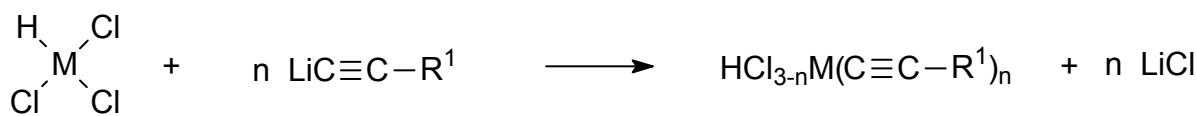
The cleavage of the Si-C \equiv bond is the rate determining step. Since further steps are stereoselective, it is therefore responsible for the substitution pattern in the siloles.



For these reactions various alkyne-1-ylsilanes and -germanes were prepared and studied by multi-nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR).

Alkyne-1-ylsilanes and -germanes

Di-, tri- and tetra-alkyne-1-yl-silanes and -germanes are interesting precursors for the synthesis of various substituted siloles and some germales. In general, product mixtures were obtained, which were purified by distillation.



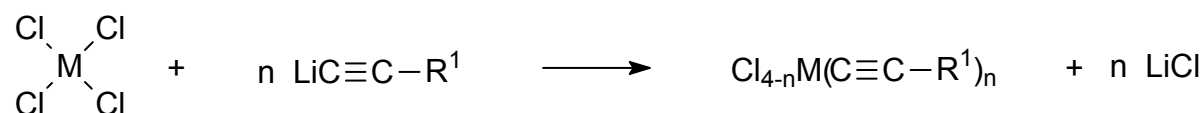
M = Si, Ge

n = 1, 2, 3

M = Si: 1, 2, 3

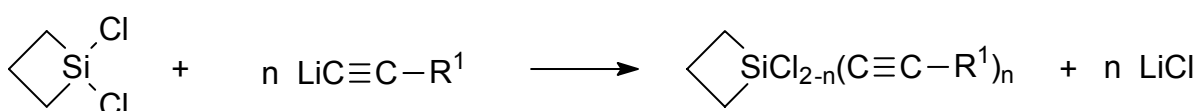
R¹ = ⁿBu, ^tBu, Ph, SiMe₃

M = Ge: 13, 14, 15



M = Si, Ge

n = 1, 2, 3, 4

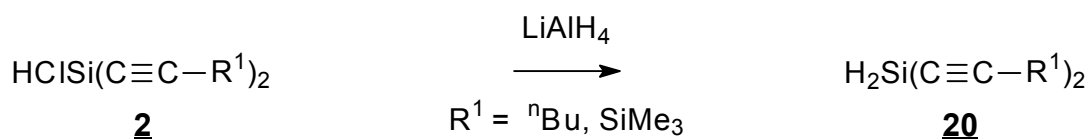
M = Si: 4, 5, 6, 7R¹ = ⁿBu, ^tBu, Ph, SiMe₃M = Ge: 16, 17, 18, 19

M = Si

n = 1, 2

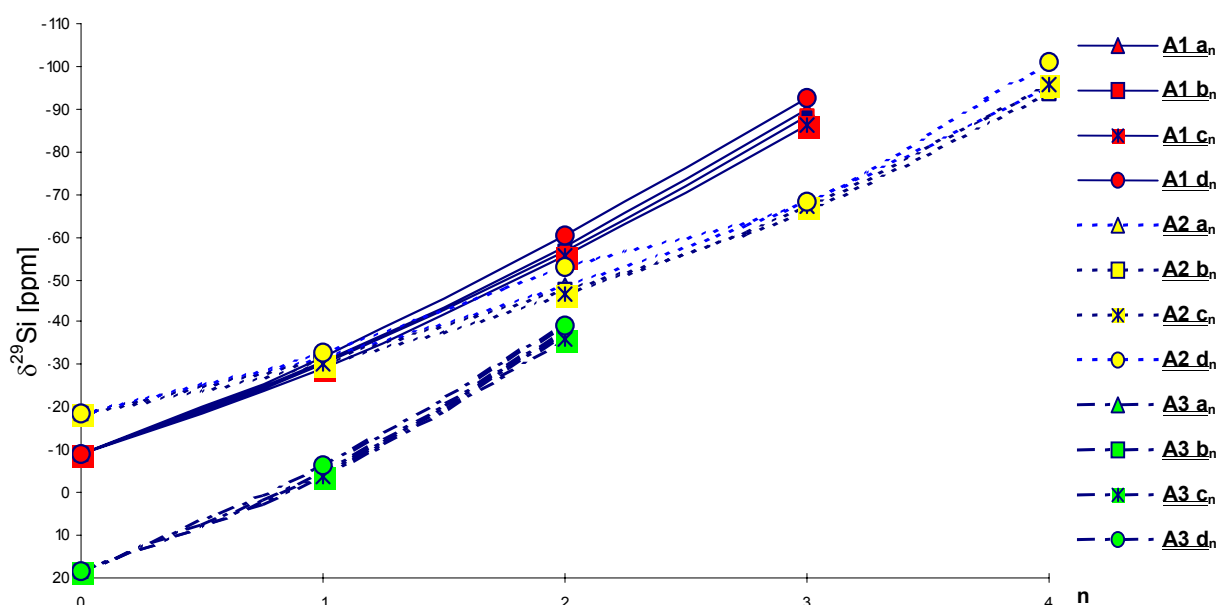
M = Si: 8, 9R¹ = ⁿBu, ^tBu, Ph, SiMe₃

Alkyn-1-ylsilicon hydrides of type 20 became accessible by reduction of the chlorides with LiAlH₄.

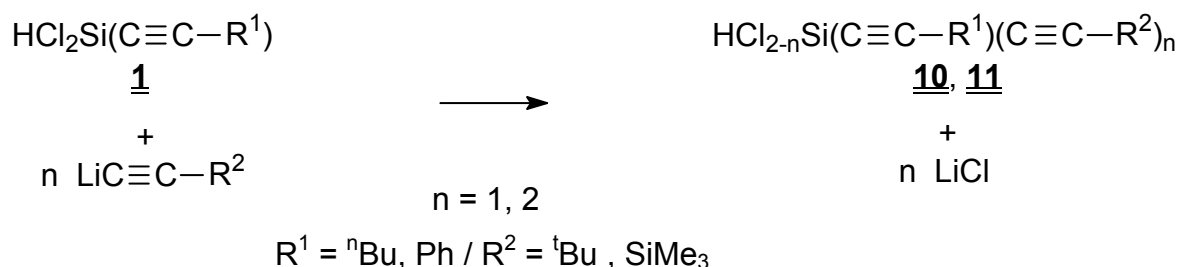


Especially ²⁹Si NMR spectroscopy of both, ring silicon atoms and SiMe₃ groups serve extremely well for monitoring the progress of substitution even in the case of diluted reaction solutions and complex mixtures.

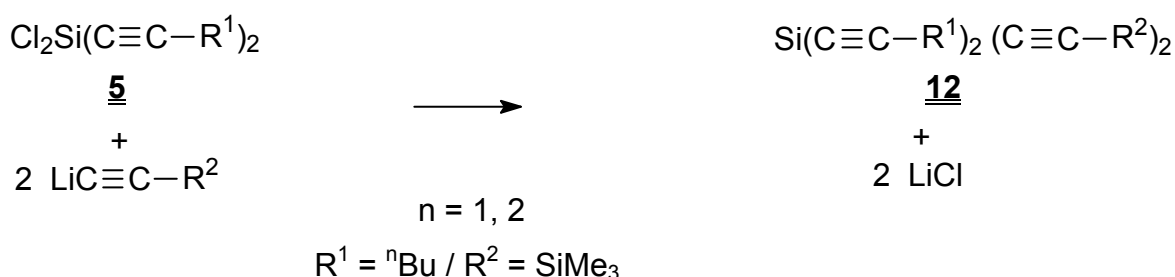
The correlation between ²⁹Si NMR resonances and the degree of substitution n from L_x(Cl_{4-x-n})-Si(C≡C-R¹)_n is shown below.



“Symmetric” dialkynes with two or more alike rests could be obtained. “Unsymmetrically” substituted alkyne-1-yl-compounds **10**, **11** and **12** with two or more different alkynyl groups were prepared by subsequent alkylation of silicon chlorides. In order to get **10** and **11** one has to start from monoalkyn-1-yl derivatives **1**.



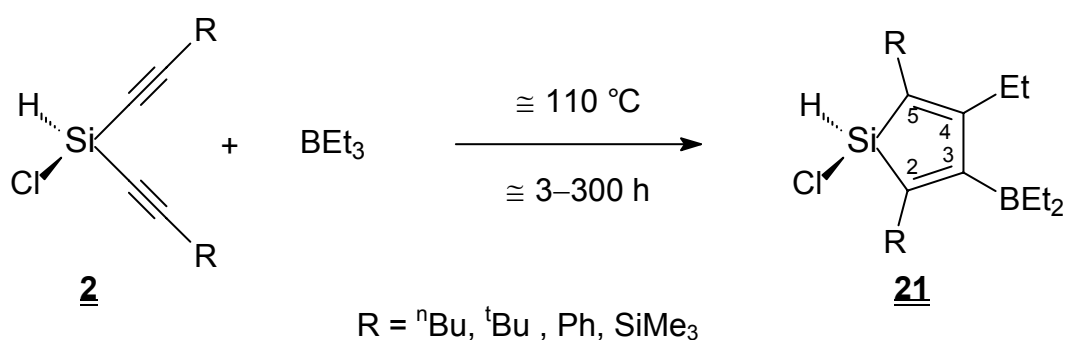
Using **5** and an alkyne-1-yl-compound containing another rest as opposed to **5**, “unsymmetrically” substituted derivatives **12** are accessible.



Siloles and germales (metallacyclopentadiene derivatives)

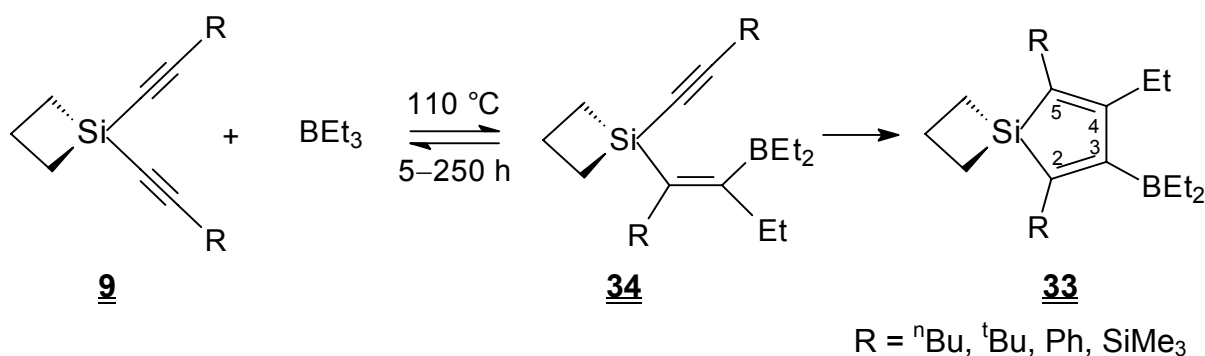
Group-14-element-cyclopenta-2,4-dienes (metalloles) have received growing attention. Although a wide variety of sila- and germacyclopentadienes have been prepared, only a few halogeno substituted derivatives have been reported.

A facile synthesis of halogeno substituted sila- and germacyclopentadienes was desired, since much of the chemistry of silicon and germanium proceeds through halides. In this work almost all 1,1-organoboration reactions were carried out using Triethylboran (BEt_3) in NMR tubes, monitored by NMR, and afterwards repeated on a preparative scale.

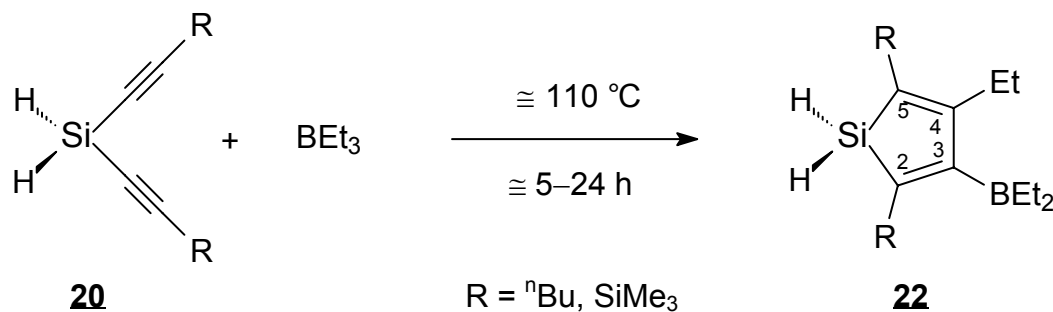


The 1,1-organoboration reaction tolerates H and Cl as substituents directly located on the silicon reaction center, yielding **21**. Different alkyn-1-yl substituents R influence the reaction rate, which is decreasing in the series: $\text{SiMe}_3 > {}^n\text{Bu} > {}^t\text{Bu} > \text{Ph}$.

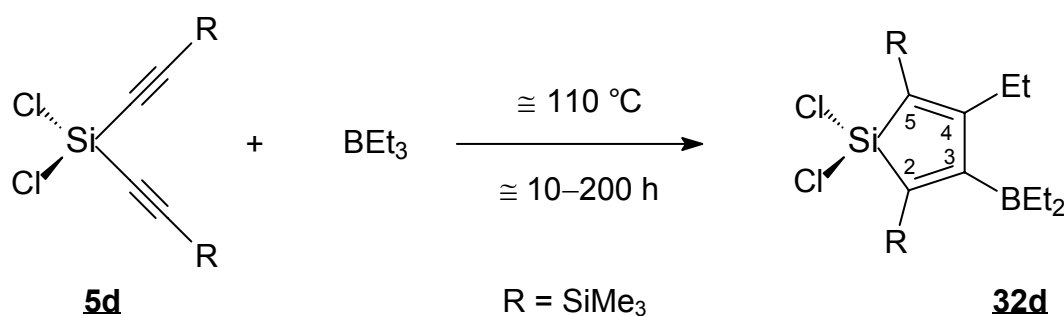
Controlling the reaction by means of ${}^1\text{H}$ -, ${}^{11}\text{B}$ -, ${}^{13}\text{C}$ - and ${}^{29}\text{Si}$ -NMR analysis, the reaction conditions for inter- and intramolecular 1,1-organoboration could be determined, and intermediates could be detected prior to the formation of siloles.



Siloles **22** were prepared from the silanes **20** by heating at reflux in BEt_3 as the solvent.

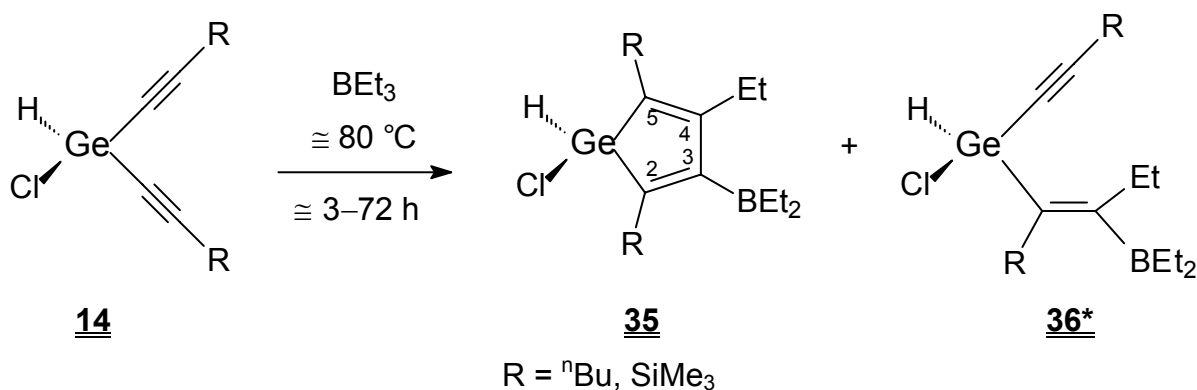


Under the same conditions **5d** reacts to **32d**.



In all cases the final products are siloles, which were isolated as air- and moisture-sensitive oily liquids.

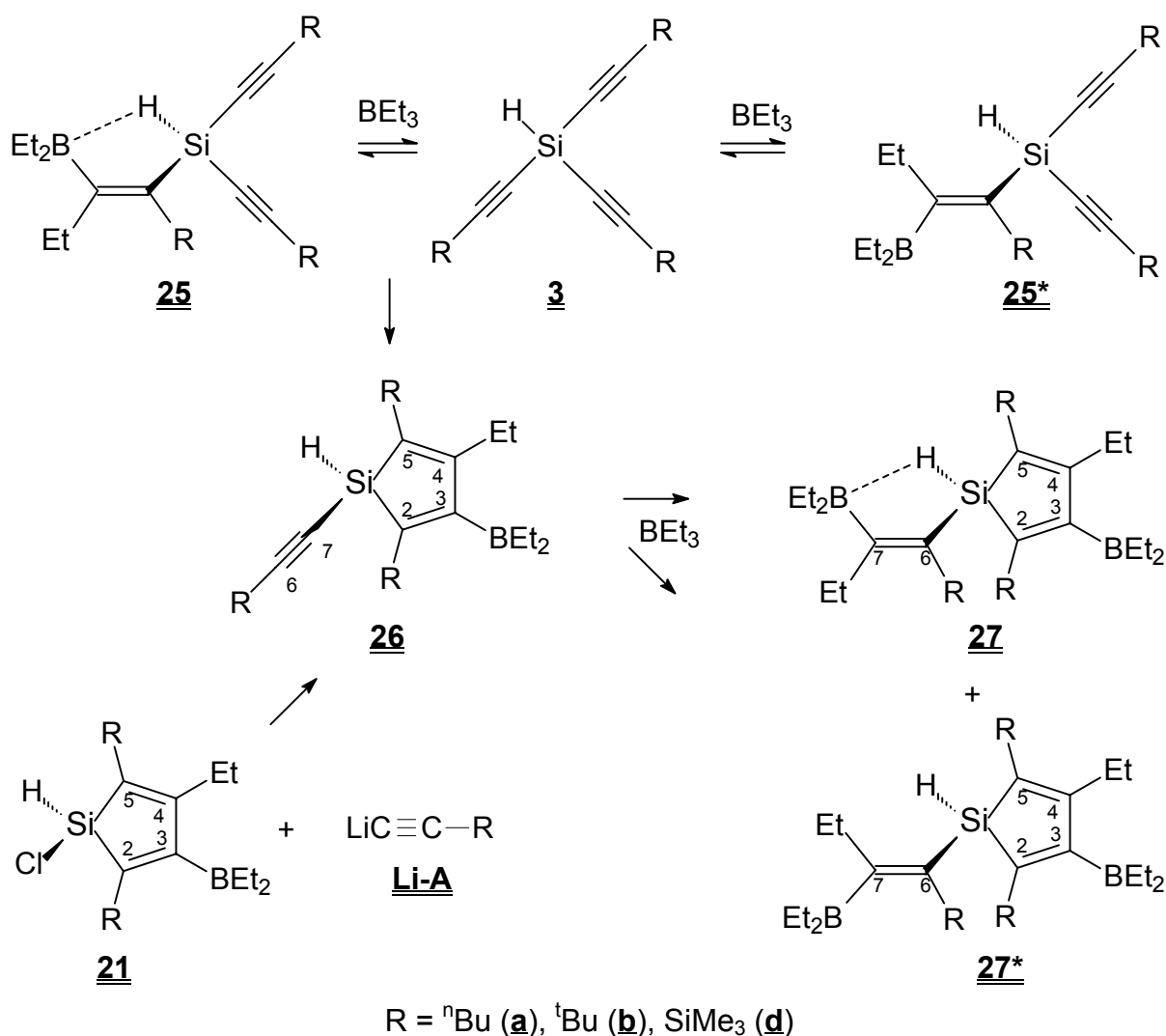
In analogy, alkyn-1-ylgermanes react with BEt_3 in general at lower temperature to give germales along with other compounds.



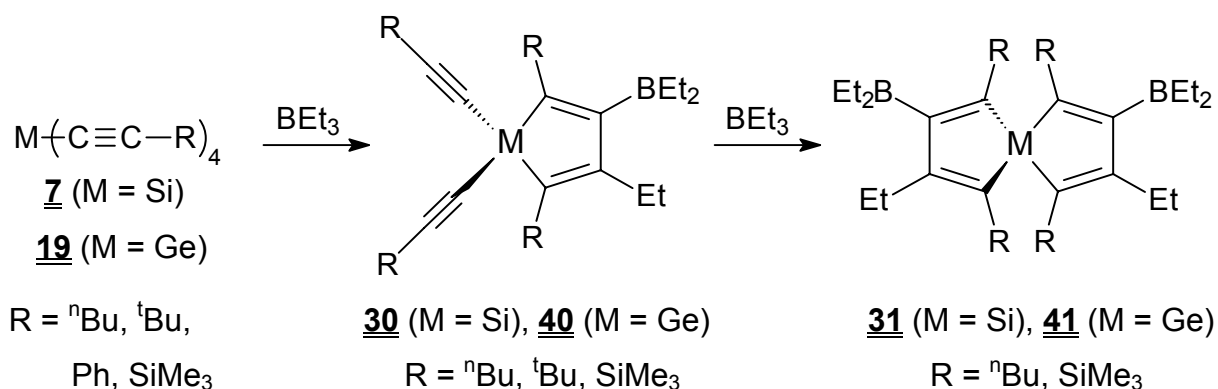
For the first time, these particular patterns of substituents in the positions 1–5 have become available. Especially the functions at the silicon or germanium atoms are promising for further transformations.

If the starting material contains more than two alkynyl groups 1,1-organoboration does not have to cease after forming the first ring system. Under the harsh reaction conditions, remaining alkynyl functions often react with BEt_3 by additional 1,1-organoboration leading to different isomers (*E/Z*) **27** with and without a silicon-hydrogen-boron bridge. Compared to the other isomer the bridging hydrogen atom shows quite different $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ -couplings, $\nu(\text{Si-H})$ stretching bands (IR) and $^1\text{H-NMR}$ shifts.

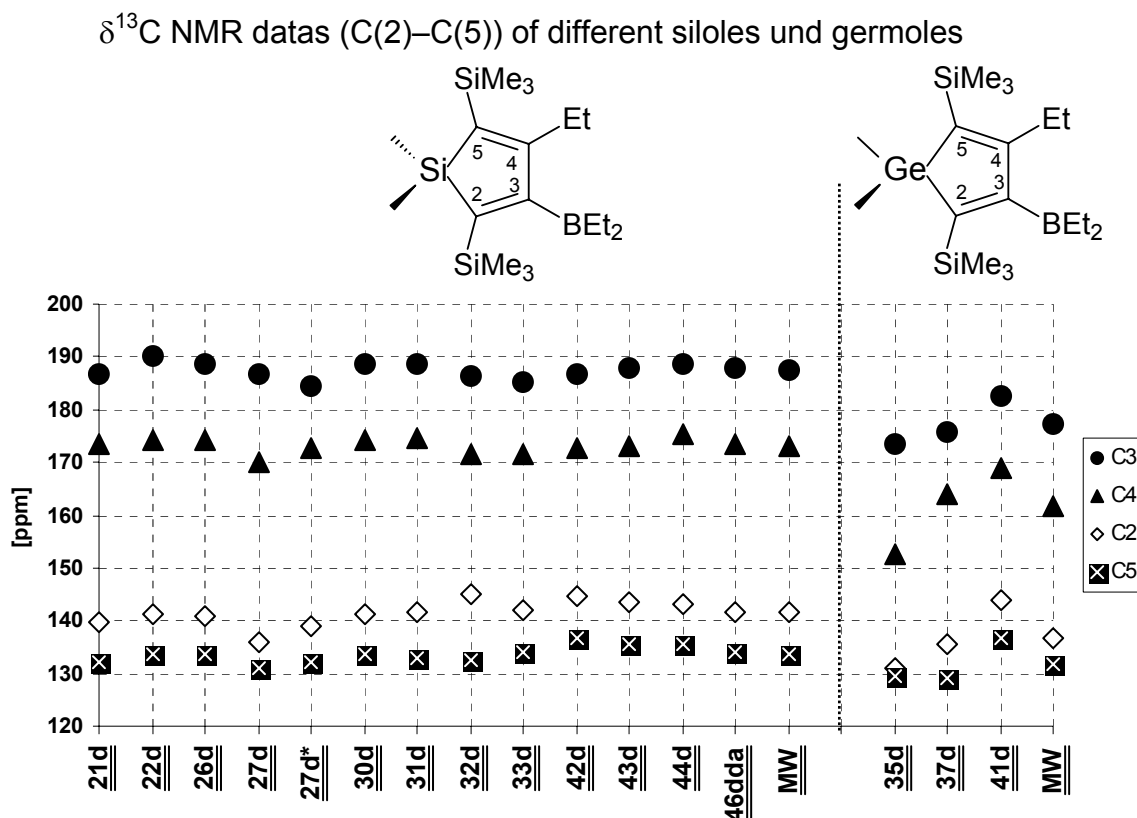
It was not possible to prevent further reactions of **26** under these conditions. However, the latter compound could be isolated by an alternative procedure, starting from **21**.



The 1,1-organoboration reactions of 7 and 19 with BEt₃ yield 1,1'-spiro-bi-siloles 31 or -germoles 41 respectively, by subsequent twofold ring closure. They may also stop after the first ring formation if steric hindrance prevents further attack of BEt₃ as in the case of R¹ = ^tBu, leading to 30b as the only accessible product.

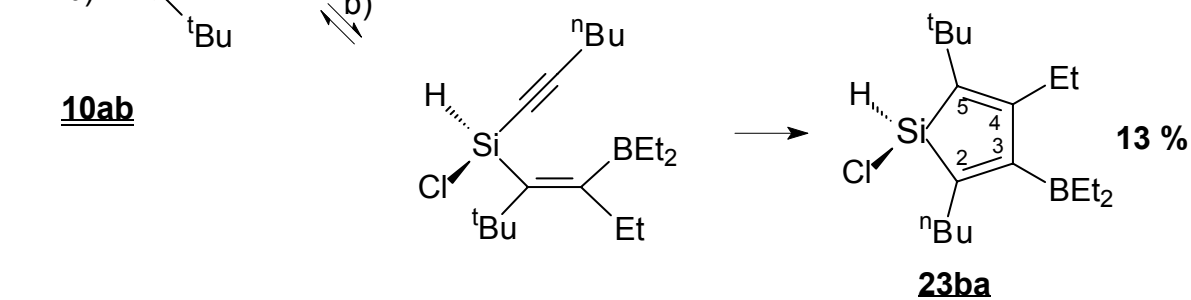
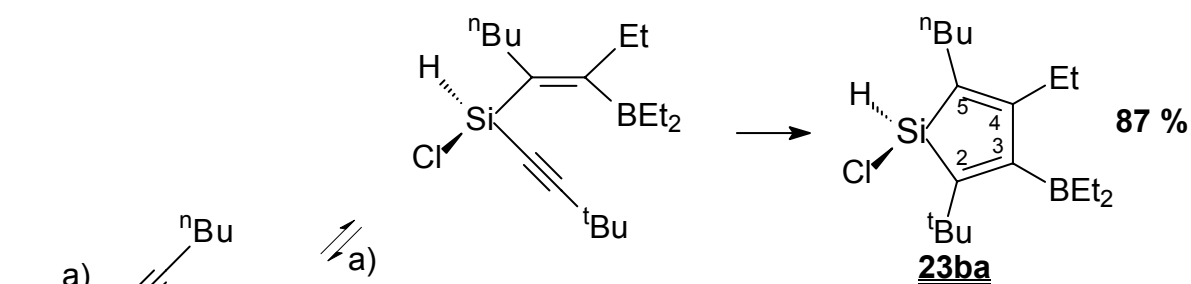
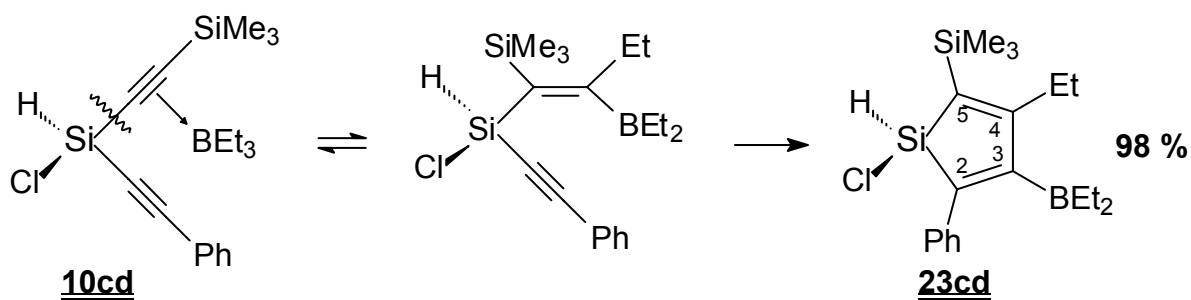


It becomes obvious from the figure below that the $\delta^{13}\text{C}$ -values of the olefinic carbon atoms are almost not affected by the nature of substitution at the central metal. In all cases with $\text{M} = \text{Si}$ these signals are found in expected areas, whereas the magnetic shielding of silicon is extremely sensitive even to small changes in its surroundings. This can be seen for the extremely different shifts of the ring silicon atoms, varying from -45 up to +45 ppm.



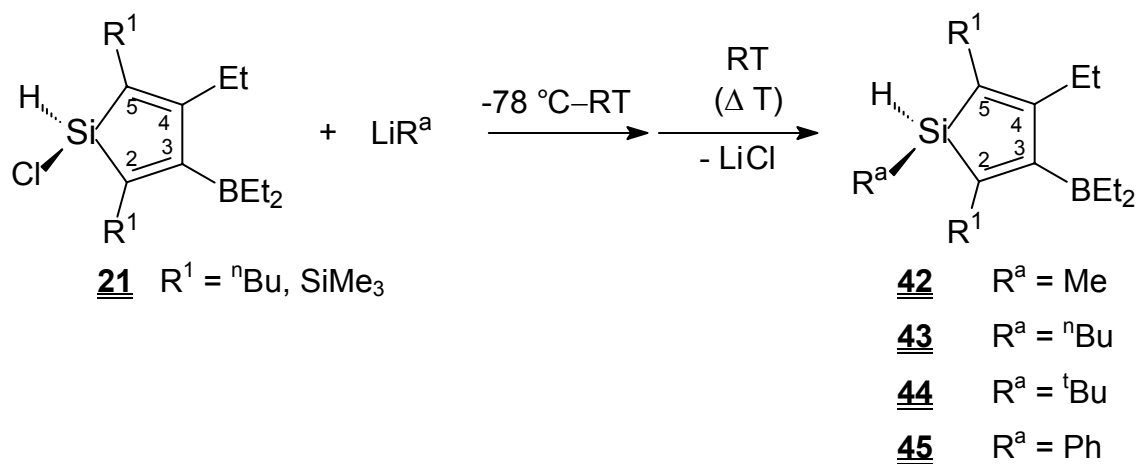
The appropriate design of “unsymmetrically” substituted alkyn-1-yl-silanes **10** and **11** makes it possible to synthesize “unsymmetrically” substituted siloles **23**.

The more labile Si-C \equiv bond in an “unsymmetrically” substituted alkyn-1-ylsilane is much more readily cleaved in the first step of the 1,1-organoboration. If the rate-determining influence of the alkynyl groups differ substantially, as in the case of SiMe₃/Ph substituents, the first reaction step involves only the more reactive Si-C \equiv C-SiMe₃ fragment. For R¹ = ⁿBu and R² = ^tBu the analogous reaction is somewhat less selective.

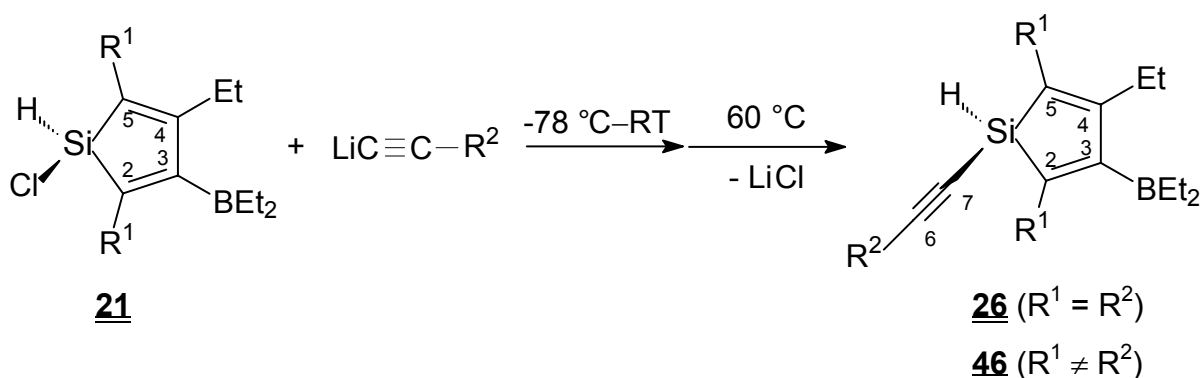


Reactions of siloles

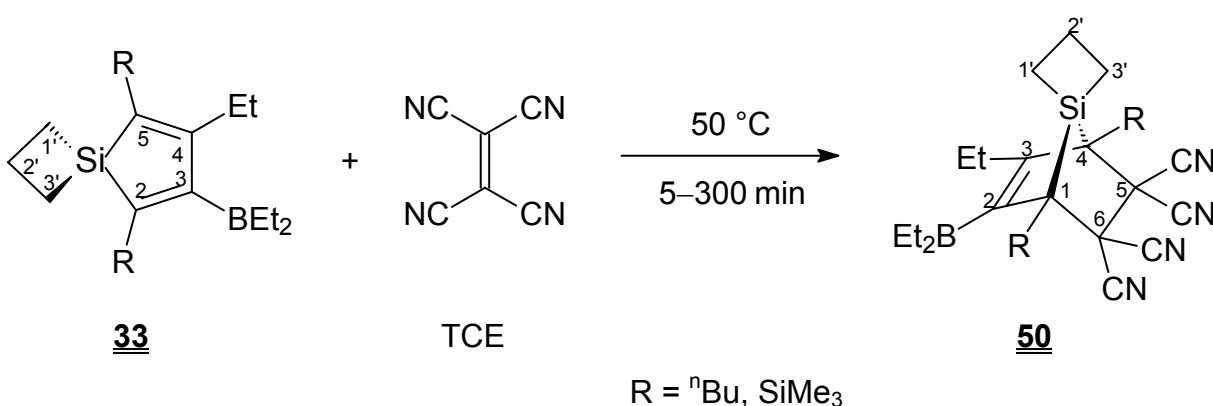
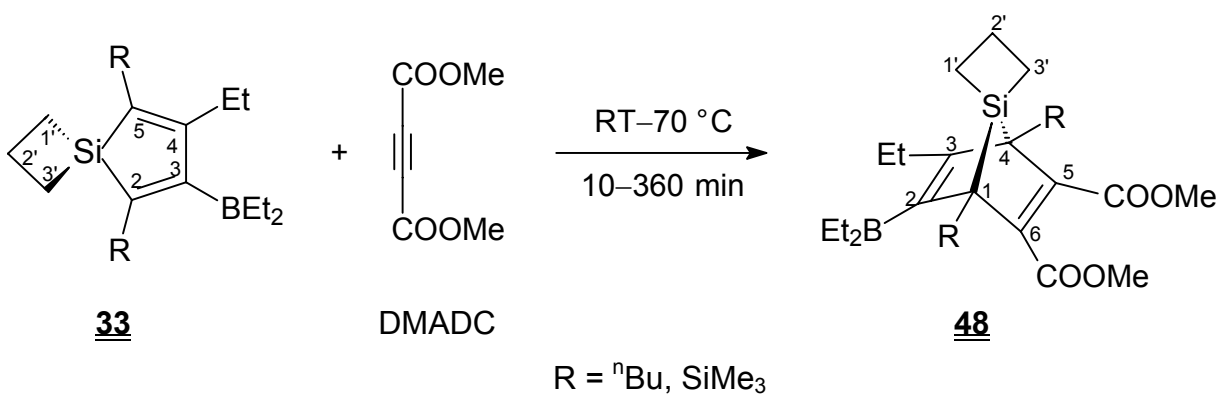
The chloro-functions in **21** invite for substitution reactions. It was possible to introduce various organyl groups at the silicon atom in **42–45**.



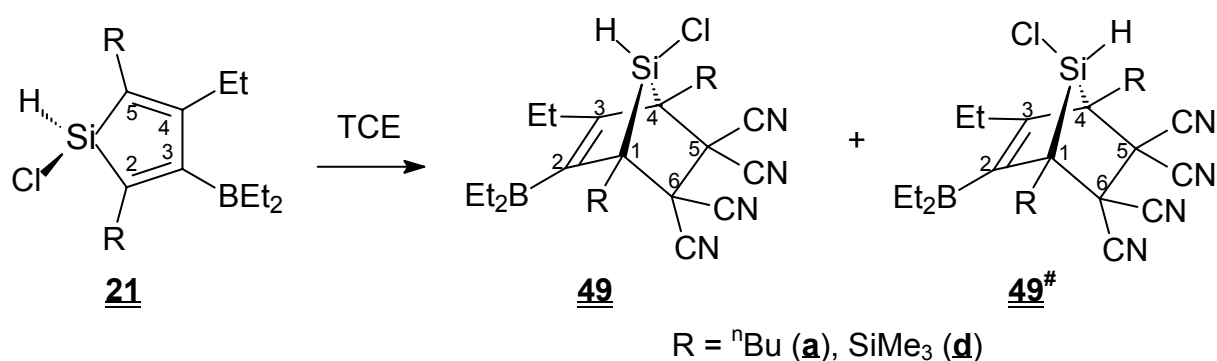
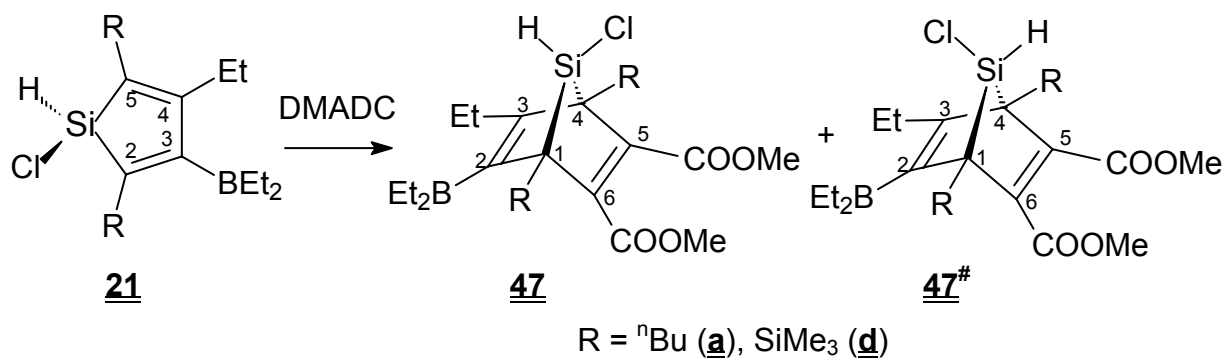
With lithiated alkynes substituted siloles **26** and **46** were obtained.



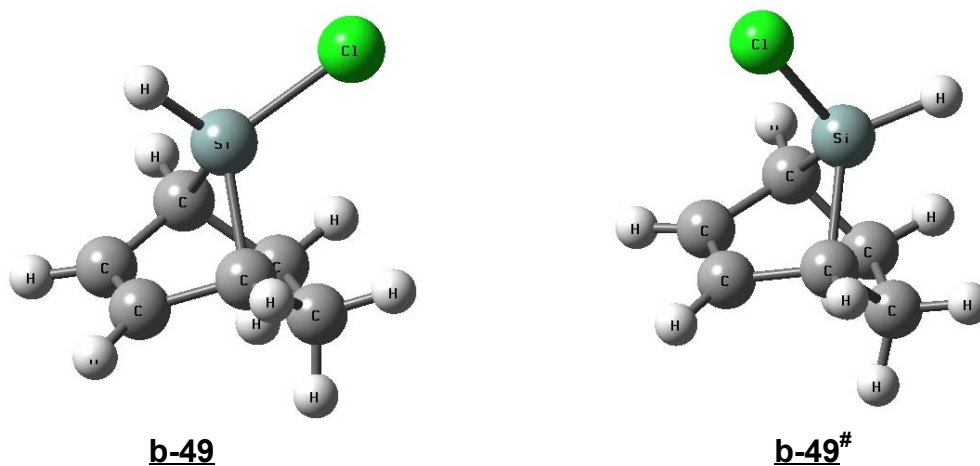
A number of [4+2]cycloadditions of C-phenylated siloles with dienophiles have been described, leading to 7-sila-norbornenes or 7-sila-norbornadienes. With DMADC or TCE and **33** Diels-Alder products could be obtained fast and under rather mild reaction conditions.



With H and Cl at the silicon atom the [4+2]cycloadditions can give two different isomers. The Diels-Alder reactions of the siloles **21** with DMADC and TCE either lead selectively to **47** and **49** or, unpredictably, to mixtures of **47/47[#]** and **49/49[#]**.



47d and **49a** could be detected as the exclusively formed product. NOE-measurements indicate this configuration, and this structure is supported by DFT-calculations. The new formed *anti*-isomers are computed to be thermodynamically more stable by ca. 16 kJ/mol. Calculated ²⁹Si chemical shifts (GIAO) show a similar trend as found for experimental values.



The novel siloles and germoles prepared and studied here for the first time open numerous new possibilities for further research.

8 Experimenteller Teil

8.1 Arbeitsmethoden

Aufgrund der Hydrolyse- und/oder Oxidations-Empfindlichkeit vieler Edukte und der meisten Produkte wurden alle Arbeiten unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss in Argonatmosphäre durchgeführt (Schlenktechnik). Als Kühlmittel wurden Eis/Wasser (0 °C), Trockeneis (CO₂ fest)/Isopropanol-Kältemischung (-78 °C) und Stickstoff (N₂ flüssig) (-196 °C) verwendet.

8.2 Ausgangsmaterialien

Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch getrocknet: Pentan, Hexan und Toluol über Natrium/Kalium-Legierung; Tetrahydrofuran über Kalium; Ethanol und Methanol über Magnesium-Spänen. Anschließend wurde unter Schutzgas (Argon) destilliert. Tetracyanoethylen wurde im HV bei RT für 48 h getrocknet, Triethylamin wurde vor der Verwendung frisch destilliert. Triethylboran, Ethanolamin, Essigsäure, LiAlH₄, Na, K, Al₂O₃, Fe(CO)₅ standen im Labor zur Verfügung

Tab. 20: Folgende Materialien wurden gekauft und ohne Reinigung verwendet:

Merck	ⁿ BuLi (1.6 M) in Hexan, ^t BuLi (1.7 M) in Pentan, MeLi (1.6 M) in Diethylether, PhenylLi (1.8–2.1 M) in Cyclohexan/Diethylether, Tetrachlorgerman, Dimethylacetylendicarboxylat
Aldrich	3,3-Dimethyl-1-butin, Trimethylsilylacetylen, Tetracyanoacetylen (s. oben), 1,1-Dichloro-1-silacyclobutan
Acros	1-Hexin, Phenylacetylen, Trichlorsilan, Tetrachlorsilan
ABCR	Trichlorgerman

8.3 Benennungen und Kürzel

Die Strukturen der Substanzklassen mit entsprechender Nummerierung sind tabellarisch im Vorspann aufgelistet. Der Übersichtlichkeit halber erfolgt die Benennung nicht immer streng nach IUPAC, sondern den Gegebenheiten angepasst.

Kürzel sind immer fett und doppelt unterstrichen gekennzeichnet. Ausgangsstoffe werden benannt durch **A** und eine entsprechende Zahl bei Metall-Halogen-Fragmenten sowie durch **A** für Alkin-Ausgangsverbindungen. Letztere werden spezifiziert mit Kleinbuchstaben der Reste. Sind diese Alkinyne zu Lithium-Derivaten umgesetzt, wird dies durch die Vorstellung von **Li-** verdeutlicht. Jede erhaltene Substanzklasse wird mit einer Zahl gekennzeichnet und erhält zusätzlich, je nach vorhandenem Rest, einen Buchstaben: **a** (ⁿBu), **b** (^tBu), **c** (Ph) und **d** (SiMe₃).

Gemischt-substituierte Dialkin-1-yl(chloro)silan-, Trialkin-1-ylsilan- und Tetraalkin-1-ylsilan-Derivate und entsprechende Silol-Derivate kennzeichnet man mit einer Zahl und zwei, drei oder vier Buchstaben, je nach Anzahl und Art der Reste. Die Buchstaben stehen in der Reihenfolge der Kohlenstoffnummerierung, an denen sie substituiert sind, beginnend mit der kleinsten Zahl. Auf diese Weise sind auch vorhandene Isomere unterscheidbar. Zentralmetall und Bor-Fragment in *cis*-Stellung werden ohne, die jeweilige *trans*-Stellung mit * gekennzeichnet. Die erhaltenen Produkte **47–50** werden zum besseren Vergleich alle wie 7-Sila-norbornen- und 7-Sila-norbornadien-Derivate benannt. Hier wird bei verschiedenen Si-Substituenten die *syn*-Stellung von Cl bezogen auf die C(2)-C(3)- π -Bindung durch # markiert.

8.4 Physikalisch-chemische Messungen

8.4.1 Infrarot-Spektroskopie (IR)

Zur Aufnahme der IR-Spektren wurde ein Gerät des Typs Perkin Elmer Spectrum 6 X (FT-IR-System) verwendet. Die Proben wurden bei Raumtemperatur (25 °C \pm 1 °C) in Lösung (C₆D₆) in CaF₂-Küvetten vermessen.

8.4.2 Massenspektrometrie (MS)

Die EI-Massenspektren wurden an einem Gerät des Typs Finnigan MAT 8500 mit Elektronenstoß-Ionisation (Ionisierungsenergie 70 eV) aufgenommen. Die Proben wurden in Lösung vermessen oder als Feststoff über ein Direkteinlass-System dem Gerät injiziert.

8.4.3 Röntgenstrukturanalyse (RSA)

Die Kristallstrukturanalysen wurden von Dr. Wolfgang Milius (Universität Bayreuth) durchgeführt. Die in Glaskapillaren eingeschmolzenen Einkristalle wurden an einem

Siemens-P4-Diffraktometer (Röntgenvierkreisdiffraktometer; Mo-K α -Strahlung; Graphitmonochromator $\lambda = 71.073$ pm) vermessen. Die Strukturlösung erfolgte mit dem SHELXTL-PLUS-(VMS)-Programmpaket und anschließend gerechneter Differenzfouriersynthesen auf einem MicroVax-II-Rechner.

8.4.4 Kernresonanz-Spektroskopie (NMR)

Die Messungen wurden bei Raumtemperatur ($25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) an den Geräten Bruker ARX 250 und Bruker AM 500 DRX vorgenommen. Zur Aufnahme der Spektren dienten handelsübliche 5-mm-Probenröhrchen. Als Lösungsmittel wurden deuteriertes Benzol (C_6D_6) und deuteriertes Chloroform (CDCl_3) verwendet.

Aufnahmetechniken:

- ^1H -Breitbandentkopplung zur Messung von ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Spektren^[138]
- J -modulierte Spektren zur Bestimmung der Multiplizität von ^{13}C -Signalen^[170]
- Refokussierende INEPT-Pulssequenz mit ^1H -Entkopplung bei der Aufnahme von ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren^[171, 172, 173]
- Selektive ^1H -Einstrahlung bei der Aufnahme von ^1H -NOE-Differenzspektren^[174, 175]

Kopplungskonstanten J sind in Hz, chemische Verschiebungen δ in ppm angegeben, positives Vorzeichen kennzeichnet Verschiebungen zu höheren Frequenzen (tiefem Feld) relativ zum Standard. Als Standard dienten folgende Referenzverbindungen:

Tab. 21: NMR-Standards

Kern	Messfrequenz Ξ [Hz]	Standard	
		Intern	Extern
^1H	100 000 000	$\text{C}_6\text{D}_5\text{H} = 7.15$ $\text{CDHCl}_2 = 5.32$	SiMe_4
^{13}C	25 145 004	$\text{C}_6\text{D}_6 = 128.0$ $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 53.8$	SiMe_4
^{11}B	32 083 971		BF_3OEt_2
^{29}Si	19 867 184		SiMe_4

Bei der Beschreibung der NMR-Signale wurden folgende Abkürzungen für die Signalmultiplizität verwendet: s = Singulett, d = Dublett, dd = Doppeldublett, t = Triplett, q = Quadruplett, m = Multipllett.

8.5 Darstellung von Alkin-1-ylsilanen

8.5.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Alkin-1-ylsilanen

Zu einer Lösung aus Butyllithium in Hexan wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren langsam das entsprechende Alkin-Derivat zugetropft. Danach wird die Mischung langsam auf RT erwärmt und noch eine Stunde gerührt⁽¹⁾. Anschließend wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Rühren eine Mischung aus Chlorsilan und Hexan (1 : 1) zugetropft. Man erwärmt die Suspension sehr langsam auf RT. Dann wird noch eine Stunde unter Rückfluss gerührt. Das entstandene LiCl wird abfiltriert und überschüssiges Lösungsmittel und Chlorsilan im Vakuum (20 mbar) abgezogen. Die erhaltenen Flüssigkeiten werden anschließend im Hochvakuum destilliert, Festkörper werden umkristallisiert⁽²⁾.

- (1) Alkin-1yllithium-Verbindungen Li-Aa–Li-Ad wurden für Experimente in kleinstem Maßstab isoliert und im HV getrocknet
- (2) Zum Verändern des Produktverhältnisses von Mono-, Di-, Tri- und Tetraalkin-1-ylsilanen werden verschiedene Variationen der allg. Arbeitsvorschrift durchgeführt:
- A) Allgemeine Arbeitsvorschrift
 - B) Variation: statt Zutropfen des Chlorsilans hier Zugabe der ganzen Substanzmenge auf einmal
 - C) Variation: nach Zugabe des Chlorsilans und Erwärmen auf RT nur kurz Rühren unter Rückfluss
 - D) Variation: nach Zugabe des Chlorsilans und Erwärmen auf RT kein Rückfluss
 - E) Variation: vorher isoliertes, festes Li-Alkinid wird wieder suspendiert, danach Zugabe des Chlorsilans
 - F) Variation: Zugabe des Chlorsilans erfolgt bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ statt bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$
 - G) Variation: zum Abziehen des LM und der Chlorsilane wird HV bei RT angelegt; dabei werden evtl. auch niedrig substituierte Derivate entfernt
 - H) Variation: vorhandener FK wird abgetrennt und umkristallisiert
 - I) Variation: Überschuss an Alkin-1-yllithium-Verbindung zum Darstellen reiner, höchstsubstituierter Derivate

8.5.2 Darstellung von Alkin-1-ylsilanen 1, 2 und 3

8.5.2.1 Darstellung der Hexin-1-ylsilane 1a, 2a und 3a nach A

Zu 38.0 ml (61 mmol) Butyllithium in Hexan werden bei -78 °C 7.1 ml (60 mmol) 1-Hexin in 2 h zugetropft. Danach wird die Mischung langsam auf RT erwärmt und noch eine Stunde gerührt. Zu der Reaktionslösung wird bei -78 °C ein Gemisch von 1.94 ml (19.3 mmol) HSiCl₃ und 2 ml Hexan langsam zugetropft. Nach 1-stdg. Erhitzen unter Rückfluss filtert man LiCl ab und zieht das Lösungsmittel im Vakuum (20 mbar) ab. Die erhaltene gelbliche Flüssigkeit (4.48 g) wird anschließend im Hochvakuum destilliert. Man erhält 0.39 g (2.2 mmol; 11.2 %) Dichloro(hexin-1-yl)silan 1a als klare Flüssigkeit, 0.85 g (3.8 mmol; 19.4 %) Chlorodi(hexin-1-yl)silan 2a als klare Flüssigkeit und 1.85 g (6.8 mmol; 35.2 %) Trihexin-1-ylsilan 3a als klare, ölige Flüssigkeit (Ausbeute hier bez. auf HSiCl₃).

Tab. 22: Produktverteilung von H(Cl)_xSi(C≡C-ⁿBu)_{3-x} mit x = 2 (1a), 1 (2a), 0 (3a)

Mischung von <u>1a</u> , <u>2a</u> und <u>3a</u>	n (ⁿ BuLi) V [ml]	n (<u>Aa</u>) V [ml]	n (<u>A1</u>) V [ml]	n (<u>Aa</u>) : n (<u>A1</u>)	Produktverteilung <u>1a</u> : <u>2a</u> : <u>3a</u>	Art
1 : 1.74 : 3.16 (NMR) ^a	0.061 38.0	0.060 7.1	0.019 1.94	3.1 : 1	0.4 : 0.9 : 1.9 [g] 2.2 : 3.8 : 6.8 [mmol] 11.2 : 19.4 : 35.2 [%]	A
1 : 5 : 12 (NMR) ^a	0.061 38.0	0.060 7.1	0.058 6.0	1 : 1	0.2 : 1.2 : 2.8 [g] 1.0 : 5.1 : 10.2 [mmol] 1.8 : 17.5 : 52.6 [%]	B
1 : 1.7 : 3.0 (NMR) ^a	0.061 38.0	0.060 7.1	0.116 11.9	1 : 2	0.7 : 1.3 : 2.8 [g] 3.6 : 5.8 : 10.1 [mmol] 6.0 : 19.3 : 50.6 [%]	B
1 : 1.25 : 3.1 (NMR) ^a	0.122 76.0	0.120 14.2	0.351 36.2	1 : 2.9	1.3 : 2.1 : 5.5 [g] 7.2 : 9.1 : 20.3 [mmol] 6.0 : 15.1 : 50.7 [%]	B
1 : 1.25 : 3.09 (NMR) ^a	0.2 124.6	0.2 23.7	0.6 60.1	1 : 3	2.6 : 4.7 : 9.2 [g] 14.5 : 20.6 : 33.9 [mmol] 7.3 : 20.6 : 50.9 [%]	B C

a) Die Verhältnisse wurden anhand von ²⁹Si-NMR-Spektren bestimmt

¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten (Tab. 1, 2 und 3, Seite A 1–A 3)

1a: C₆H₁₀SiCl₂; M = 181.14 g/mol; Sdp.: 30 °C/2.1*10⁻¹ mbar

¹H-NMR: 0.68 (t, 3H, CH₃), 1.11 (m, 4H, CH₂-CH₂), 1.81 (t, 2H, ≡CH₂), 5.38 (s, 1H, Si-H, ¹J(²⁹Si, ¹H) = 314.7 Hz)

IR (C₆D₆) ν (cm⁻¹): 2183 (C≡C), 2145 (SiH)

- 2a:** $C_{12}H_{19}SiCl$; $M = 226.82 \text{ g/mol}$; Sdp.: $85 \text{ }^\circ\text{C}/2 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$
 $^1\text{H-NMR}$: 0.65 (t, 6H, CH_3), 1.17 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.87 (t, 4H, $\equiv\text{-CH}_2$), 5.17 (s, 1H, Si-H, $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 276.1 \text{ Hz}$)
 IR (C_6D_6) ν (cm^{-1}): 2185 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 2147 (SiH)
- 3a:** $C_{18}H_{28}Si$; $M = 272.51 \text{ g/mol}$; Sdp.: $127 \text{ }^\circ\text{C}/1.8 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$
 $^1\text{H-NMR}$: 0.67 (t, 9H, CH_3), 1.20 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.90 (t, 6H, $\equiv\text{-CH}_2$), 4.83 (s, 1H, Si-H, $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 237.9 \text{ Hz}$)
 IR (C_6D_6) ν (cm^{-1}): 2186 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 2147 (SiH)

Ausbeuteberechnung im Chlorsilanüberschuss:

Zu 124.6 ml (200 mmol) Butyllithium in Hexan werden bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ 23.7 ml (200 mmol) 1-Hexin in 2 h zugetropft. Danach wird die Mischung langsam auf RT erwärmt und noch eine Stunde gerührt. Zu der Reaktionslösung wird bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ ein Gemisch von 60.1 ml (600 mmol) HSiCl_3 und 60 ml Hexan schnell zugegeben. Nach kurzem Erhitzen unter Rückfluss filtert man LiCl ab und zieht das Lösungsmittel im Vakuum (20 mbar) ab. Die erhaltene gelbliche Flüssigkeit wird anschließend im Hochvakuum destilliert. Man erhält 2.63 g (14.5 mmol; 7.3 %) Dichloro(hexin-1-yl)silan **1a** als klare Flüssigkeit, 4.66 g (20.6 mmol; 20.6 %) Chlorodi(hexin-1-yl)silan **2a** als klare Flüssigkeit und 9.24 g (33.9 mmol; 50.9 %) Trihexin-1-ylsilan **3a** als klare, ölige Flüssigkeit (Ausbeute bezogen auf Alkin-1-yl-Li-Derivat und Alkin-1-yl-Anteil im Produkt).

8.5.2.2 Darstellung der (3,3-Dimethylbutin-1-yl)silane **1b**, **2b** und **3b** nach A

Zu 82.9 ml (133 mmol) Butyllithium in Hexan werden bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ 16.5 ml (130 mmol) 3,3-Dimethylbutin in 2 h zugetropft. Danach wird die Mischung langsam auf RT erwärmt und noch eine Stunde gerührt. Zu der Reaktionslösung wird bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ ein Gemisch von 39.8 ml (394 mmol) HSiCl_3 und 40 ml Hexan langsam zugetropft. Nach 1-stdg. Erhitzen unter Rückfluss filtert man LiCl ab und zieht das Lösungsmittel im Vakuum (20 mbar) ab. Die erhaltene gelbliche Flüssigkeit wird anschließend im Hochvakuum destilliert. Man erhält 9.74 g (53.8 mmol; 41.4 %) Dichloro(3,3-dimethylbutin-1-yl)silan **1b** als klare Flüssigkeit, 4.17 g (18.4 mmol; 28.3 %) Chlorobis(3,3-dimethylbutin-1-yl)silan **2b** als klare Flüssigkeit und 0.55 g (2.0 mmol; 4.6 %) Tris(3,3-dimethylbutin-1-yl)silan **3b** als weißen Festkörper (Ausbeute hier bez. HSiCl_3).

Tab. 23: Produktverteilung von $\text{H}(\text{Cl})_x\text{Si}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{3-x}$ mit $x = 2$ (**1b**), 1 (**2b**), 0 (**3b**)

Mischung von 1b , 2b und 3b	n (ⁿ BuLi) V [ml]	n (Ab) V [ml]	n (A1) V [ml]	n (Ab) : n (A1)	Produktverteilung 1b : 2b : 3b	Art
24.9 : 10.0 : 1.6 (NMR) ^a	0.133 82.9	0.13 16.5	0.394 39.8	1 : 3	9.7 : 4.2 : 0.6 [g] 53.8 : 18.4 : 2.0 [mmol] 41.4 : 28.3 : 4.6 [%]	A
2 : 1 : 0.1 (NMR) ^a	0.130 82.7	0.13 16.5	0.272 26.9	1 : 2.1	n.d.	B
1 : 1.5 : 0.1 (NMR) ^a stark verunreinigt	0.06 38.0	0.06 7.5	0.06 6.06	1 : 1	1.9 : 3.1 : 0.4 [g] 10.4 : 13.5 : 1.3 [mmol] 17.4 : 44.9 : 6.6 [%]	B C
0.1 : 1.4 : 1.0 (NMR) ^a	0.175 110	0.160 20.0	0.53 5.4	3 : 1	0.7 : 5.9 : 5.3 [g] 3.7 : 26.2 : 19.4 [mmol] 2.3 : 32.7 : 36.3 [%]	B D

a) Die Verhältnisse wurden anhand von ²⁹Si-NMR-Spektren bestimmt

¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten (Tab. 1, 2 und 3, Seite A 1–A 3)

1b: $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{SiCl}_2$; M = 181.14 g/mol; Sdp.: 94 °C/1013 mbar

¹H-NMR: 1.02 (s, 9H, CH₃), 5.38 (s, 1H, Si-H, ¹J(²⁹Si, ¹H) = 316.7 Hz)

IR (C₆D₆) ν (cm⁻¹): 2164 (C≡C), 2129 (SiH)

2b: $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{SiCl}$; M = 226.82 g/mol; Sdp.: 47 °C/1.8*10⁻¹ mbar

¹H-NMR: 0.98 (s, 18H, CH₃), 5.32 (s, 1H, Si-H, ¹J(²⁹Si, ¹H) = 274.2 Hz)

IR (C₆D₆) ν (cm⁻¹): 2158 (C≡C), 2128 (SiH)

3b: $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{Si}$; M = 272.51 g/mol; Sdp.: 78 °C/1.8*10⁻¹ mbar

¹H-NMR: 0.94 (s, 27H, CH₃), 5.15 (s, 1H, Si-H, ¹J(²⁹Si, ¹H) = 237.9 Hz)

IR (C₆D₆) ν (cm⁻¹): 2160 (C≡C), 2127 (SiH)

8.5.2.3 Darstellung der (Phenylethynyl)silane **1c**, **2c** und **3c** nach A

Zu 38.0 ml (61.0 mmol) Butyllithium in Hexan werden bei -78 °C 5.9 ml (60.0 mmol) 1-Phenylacetylen in 2 h zugetropft. Danach wird die Mischung langsam auf RT erwärmt und noch eine Stunde gerührt. Zu der Reaktionslösung wird bei -78 °C ein Gemisch von 6.1 ml (60.0 mmol) HSiCl₃ und 7 ml Hexan langsam zugetropft. Nach 1-stdg. Erhitzen unter Rückfluss filtert man LiCl ab und zieht das Lösungsmittel im Vakuum (20 mbar) ab. Die erhaltene gelbliche Flüssigkeit wird anschließend im Hochvakuum destilliert. Man erhält 1.97 g (10.9 mmol; 18.2 %) Dichloro-(phenylethynyl)silan **1c** als klare Flüssigkeit, 2.31 g (9.4 mmol; 31.4 %)

Chlorodi(phenylethynyl)silan **2c** als klare Flüssigkeit und 0.72 g (2.6 mmol; 13.2 %) Tri(phenylethynyl)silan **3c** als ölige Flüssigkeit. Diese kristallisiert erst nach geraumer Zeit als weißer Festkörper.

Tab. 24: Produktverteilung von $\text{H}(\text{Cl})_x\text{Si}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})_{3-x}$ mit $x = 2$ (**1c**), 1 (**2c**), 0 (**3c**)

Mischung von 1c , 2c und 3c	n (ⁿ BuLi) V [ml]	n (A_c) V [ml]	n (A₁) V [ml]	n (A_c) : n (A₁)	Produktverteilung 1c : 2c : 3c	Art
	0.061 38.0	0.06 5.9	0.06 6.06	1 : 1	2.0 : 2.3 : 0.7 [g] 10.9 : 9.4 : 2.6 [mmol] 18.2 : 31.4 : 13.2 [%]	A
1.1 : 2.1 : 0.9 (NMR) ^a	0.05 31.2	0.05 5.6	0.1 11.8	1 : 2	n.d.	D
0.1 : 4.0 : 1.0 (NMR) ^a	0.34 210.4	0.306 32.6	0.1 10.1	3 : 1	1.2 : 18.5 : 5.8 [g] 6.4 : 81.8 : 21.4 [mmol] 2.1 : 52.8 : 20.7 [%]	B G

a) Die Verhältnisse wurden anhand von ²⁹Si-NMR-Spektren bestimmt

¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten (Tab. 1, 2 und 3, Seite A 1–A 3)

1c: C₈H₆SiCl₂; M = 236.58 g/mol; Sdp.: 29 °C/4*10⁻³ mbar

¹H-NMR: 5.49 (s, 1H, Si-H, ¹J(²⁹Si,¹H) = 321.2 Hz), 6.80–6.97 (m, 3H, H-*meta*, H-*para*), 7.11–7.18 (m, 2H, H-*ortho*)

2c: C₁₆H₁₁SiCl; M = 266.80 g/mol; Sdp.: 112 °C/1*10⁻³ mbar

¹H-NMR: 5.44 (s, 1H, Si-H, ¹J(²⁹Si,¹H) = 280.9 Hz), 6.77–6.95 (m, 6H, H-*meta*, H-*para*), 7.20–7.30 (m, 4H, H-*ortho*)

3c: C₂₄H₁₆Si; M = 332.48 g/mol; Sdp.: n.d. (Ölbadtemperatur 260 °C/1*10⁻³ mbar)

¹H-NMR: 5.36 (s, 1H, Si-H, ¹J(²⁹Si,¹H) = 246.0 Hz), 6.75–6.95 (m, 9H, H-*meta*, H-*para*), 7.20–7.35 (m, 6H, H-*ortho*)

8.5.2.4 Darstellung der (Trimethylsilylethynyl)silane **1d**, **2d** und **3d** nach B

Zu 68.5 ml (110 mmol) Butyllithium in Hexan werden bei -78 °C 14.4 ml (100 mmol) (Trimethylsilyl)acetylen in 2 h zugetropft. Danach wird die Mischung langsam auf RT erwärmt und noch eine Stunde gerührt. Zu der Reaktionslösung wird bei -78 °C ein Gemisch von 20.2 ml (200 mmol) HSiCl₃ und 20 ml Hexan schnell zugetropft. Nach 1-stdg. Erhitzen unter Rückfluss filtert man LiCl ab und zieht das Lösungsmittel im Vakuum (20 mbar) ab. Die erhaltene gelbliche Flüssigkeit wird anschließend im

Hochvakuum destilliert. Man erhält 4.12 g (22.7 mmol; 22.7 %) Dichloro-(trimethylsilylethynyl)silan **1d** als klare Flüssigkeit, 5.11 g (22.5 mmol; 45.0 %) Chlorobis(trimethylsilylethynyl)silan **2d** als klare Flüssigkeit und 1.24 g (4.6 mmol; 13.6 %) Tris(trimethylsilylethynyl)silan **3d** als weißen Festkörper.

Tab. 25: Produktverteilung von $\text{H}(\text{Cl})_x\text{Si}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3)_{3-x}$ mit $x = 2$ (**1d**), 1 (**2d**), 0 (**3d**)

Mischung von 1d , 2d und 3d	n ($^n\text{BuLi}$) V [ml]	n (Ad) V [ml]	n (A1) V [ml]	n (Ad) : n (A1)	Produktverteilung 1d : 2d : 3d	Art
1.0 : 1.1 : 0.3 (NMR) ^a	0.11 68.5	0.1 14.4	0.2 20.2	1 : 2	4.1 : 5.1 : 1.2 [g] 22.7 : 22.5 : 4.6 [mmol] 22.7 : 45.0 : 13.6 [%]	B
1 : 1.4 : 0.6 (NMR) ^a	0.11 68.5	0.1 14.4	0.2 20.2	1 : 2	n.d.	B D
0 : 1.0 : 2.7 (NMR) ^a	0.055 34.25	0.05 7.2	0.016 1.62	3.1 : 1	0 : 1.0 : 2.6 [g] 0 : 4.5 : 9.4 [mmol] 0 : 18.0 : 56.5 [%] UK aus Hexan	B G I
1.4 : 1.0 : 0.3 (¹ H-NMR)	0.0559 348	0.5 72.0	10.25 103.42	1 : 2	n.d.	B D

a) Die Verhältnisse wurden anhand von ²⁹Si-NMR-Spektren bestimmt

¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten (Tab. 1, 2 und 3, Seite A 1–A 3)

1d: C₅H₁₀Si₂Cl₂; M = 197.21 g/mol; Sdp.: 88 °C/25 mbar

¹H-NMR: -0.02 (s, 9H, CH₃), 5.29 (s, 1H, Si-H, ¹J(²⁹Si, ¹H) = 319.6 Hz)

2d: C₁₀H₁₉Si₃Cl; M = 258.97 g/mol; Sdp.: 58 °C/8.3*10⁻² mbar

¹H-NMR: -0.04 (s, 18H, CH₃), 5.14 (s, 1H, Si-H, ¹J(²⁹Si, ¹H) = 279.0 Hz)

3d: C₁₅H₂₈Si₄; M = 320.73 g/mol; Sdp.: 105 °C/1.0*10⁻³ mbar; Smp.: 51 °C

¹H-NMR: -0.05 (s, 27H, CH₃), 4.89 (s, 1H, Si-H, ¹J(²⁹Si, ¹H) = 242.1 Hz)

MS: s. Tab. 10, S. 33

8.5.3 Darstellung von Alkin-1-ylsilanen **4**, **5**, **6** und **7**

8.5.3.1 Darstellung der Hexin-1-ylsilane **4a**, **5a**, **6a** und **7a** nach A, B

Zu 43.6 ml (70.0 mmol) Butyllithium in Hexan werden bei -78 °C 7.8 ml (69.3 mmol) 1-Hexin in 2 h zugetropft. Danach wird die Mischung langsam auf RT erwärmt und noch eine Stunde gerührt. Zu der Reaktionslösung wird bei -78 °C ein Gemisch von 15.9 ml (138.6 mmol) SiCl₄ und 20 ml Hexan auf einmal zugegeben. Nach 2-stdg.

Erhitzen unter Rückfluss filtert man LiCl ab und zieht das Lösungsmittel im Vakuum (20 mbar) ab. Ein ^{13}C -NMR-Spektrum der Mischung zeigt eine Produktverteilung von 2 : 2 : 3 : 1 (**4a** bis **7a**) bezogen auf die Anzahl der Gruppen. Die erhaltene gelbliche Flüssigkeit wird anschließend im Hochvakuum destilliert. Man erhält 2.56 g (11.9 mmol; 17.2 %) Trichloro(hexin-1-yl)silan **4a** als klare Flüssigkeit, 1.38 g (5.3 mmol; 15.3 %) Dichlorodi(hexin-1-yl)silan **5a** als klare, ölige Flüssigkeit, 1.44 g (4.7 mmol; 20.4 %) Chlorotri(hexin-1-yl)silan **6a** als leicht gelbliche, ölige Flüssigkeit und kein Tetra(hexin-1-yl)silan **7a**. Letzteres wird gesondert dargestellt (siehe 8.5.4.1).

Tab. 26: Produktverteilung $(\text{Cl})_x\text{Si}(\text{C}\equiv\text{C}^n\text{Bu})_{4-x}$ mit $x = 3$ (**4a**), 2 (**5a**), 1 (**6a**), 0 (**7a**)

Mischung von 4a , 5a , 6a und 7a	n ($^n\text{BuLi}$) V [ml]	n (Aa) V [ml]	n (A1) V [ml]	n (Aa) : (A1)	Produktverteilung 4a : 5a : 6a : 7a	Art
0 : 0 : 0 : 1 (NMR) ^a	0.50 311.5	0.478 53.0	0.12 13.8	4 : 1	34.1 [g] 92.0 [mmol] 77.1 [%]	I
2 : 2.2 : 1.4 : 1 (NMR) ^a	0.0016 0.14 g		0.0011 0.18	1 : 1.45	n.d.	B E
1.9 : 1.2 : 1.1 : 1 (NMR) ^a	69.3 6.78 g	69.3 7.78	138.6 15.9	1 : 2	weiter umgesetzt	B D E
2 : 2 : 3 : 1 (NMR) ^a	69.3 6.78 g	70.0 43.6	138.6 15.9	1 : 2	2.6 : 1.4 : 1.4 : 0 [g] 11.9 : 5.3 : 4.7 : 0 [mmol] 17.2 : 15.3 : 20.4 : 0 [%]	A B

a) Die Verhältnisse wurden anhand von ^{13}C -NMR-Spektren bestimmt

^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten (Tab. 4, 5 und 6, Seite A 4–A 6)

4a: $\text{C}_6\text{H}_9\text{SiCl}_3$; $M = 215.58 \text{ g/mol}$; Sdp.: $30 \text{ }^\circ\text{C}/3.0 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$

^1H -NMR: 0.66 (t, 3H, CH_3), 1.20 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.88 (t, 2H, $\equiv\text{CH}_2$)

5a: $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{SiCl}_2$; $M = 261.27 \text{ g/mol}$; Sdp.: $85 \text{ }^\circ\text{C}/1.5 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$

^1H -NMR: 0.64 (t, 6H, CH_3), 1.04 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.77 (t, 4H, $\equiv\text{CH}_2$)

6a: $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{SiCl}$; $M = 306.95 \text{ g/mol}$; Sdp.: $130 \text{ }^\circ\text{C}/2.5 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$

^1H -NMR: 0.62 (t, 9H, CH_3), 1.10 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.69 (t, 6H, $\equiv\text{CH}_2$)

8.5.3.2 Darstellung der (3,3-Dimethylbutin-1-yl)silane **4b**, **5b**, **6b** und **7b** nach B, A

Zu 37.0 ml (60.0 mmol) Butyllithium in Hexan werden bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ 6.7 ml (59.5 mmol) 3,3-Dimethylbutin in 2 h zugetropft. Danach wird die Mischung langsam auf RT

erwärmt und noch eine Stunde gerührt. Zu der Reaktionslösung wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein Gemisch von 13.7 ml (118.9 mmol) SiCl_4 und 20 ml Hexan auf einmal zugegeben. Nach 4-stdg. Erhitzen unter Rückfluss filtert man LiCl ab und zieht das Lösungsmittel im Vakuum (20 mbar) ab. Ein ^{13}C -NMR-Spektrum der Mischung zeigt eine Produktverteilung von 14 : 3.7 : 2.4 : 1 (**4b** bis **7b**) bezogen auf die Anzahl der Gruppen. Die erhaltene gelbliche Flüssigkeit wird anschließend im Hochvakuum destilliert. Man erhält 3.48 g (16.2 mmol; 27.2 %) Trichloro(3,3-dimethylbutin-1-yl)silan **4b** als klare Flüssigkeit, 1.38 g (5.3 mmol; 16.2 %) Dichlorobis(3,3-dimethylbutin-1-yl)silan **5b** als klare, ölige Flüssigkeit, 0.60 g (2.0 mmol; 9.9 %) Chlorotris(3,3-dimethylbutin-1-yl)silan **6b** als gelbliche, ölige Flüssigkeit und kein Tetrakis(3,3-dimethylbutin-1-yl)silan **7b**. Letzteres wird gesondert dargestellt (siehe 8.5.4.2).

Tab. 27: Produktverteilung $(\text{Cl})_x\text{Si}(\text{C}\equiv\text{C}^t\text{Bu})_{4-x}$ mit $x = 3$ (**4b**), 2 (**5b**), 1 (**6b**), 0 (**7b**)

Mischung von 4b , 5b , 6b und 7b	n ($^n\text{BuLi}$) V [ml]	n (Ab) V [ml]	n (A1) V [ml]	n (Ab) : (A1)	Produktverteilung 4b : 5b : 6b : 7b	Art
0 : 0 : 1 : 20 (NMR) ^a	0.25 156.0	0.24 30.2	0.06 9.0	4 : 1	14.6 [g] 41.4 [mmol] 69.4 [%]	B I
12 : 2.8 : 2.7 : 1 (NMR) ^a	0.0014 0.125 g		0.0009 0.15	1 : 1.56	n.d.	B D E
8 : 3 : 3 : 1 (NMR) ^a	59.5 5.82 g		118.94 13.7	1 : 2	weiter umgesetzt	B E G
14 : 3.7 : 2.4 : 1 (NMR) ^a	0.060 5.82 g	59.5 6.7	118.94 13.7	1 : 2	3.5 : 1.4 : 0.6 : 0 [g] 16.2 : 5.3 : 2.0 : 0 [mmol] 27.2 : 16.2 : 9.9 : 0 [%]	B

a) Die Verhältnisse wurden anhand von ^{13}C -NMR-Spektren bestimmt

^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten (Tab. 4, 5 und 6, Seite A 4–A 6)

4b: $\text{C}_6\text{H}_9\text{SiCl}_3$; $M = 215.58\text{ g/mol}$; Sdp.: $53\text{ }^{\circ}\text{C}/20\text{ mbar}$

^1H -NMR: 1.03 (s, 9H, CH_3)

5b: $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{SiCl}_2$; $M = 261.27\text{ g/mol}$; Sdp.: $83\text{ }^{\circ}\text{C}/4.5 \cdot 10^{-1}\text{ mbar}$

^1H -NMR: 1.04 (s, 18H, CH_3)

6b: $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{SiCl}$; $M = 306.95\text{ g/mol}$; Sdp.: $78\text{ }^{\circ}\text{C}/7.0 \cdot 10^{-3}\text{ mbar}$

^1H -NMR: 1.06 (s, 27H, CH_3)

8.5.3.3 Darstellung der (Phenylethynyl)silane **4c**, **5c**, **6c** und **7c** nach A, B, E

Zu 87.2 ml (140 mmol) Butyllithium in Hexan werden bei -78 °C 19.3 ml (138 mmol) Phenylacetylen in 2 h zugetropft. Danach wird die Mischung langsam auf RT erwärmt und noch eine Stunde gerührt. Zu der Reaktionslösung wird bei -78 °C ein Gemisch von 31.6 ml (275 mmol) SiCl₄ und 20 ml Hexan auf einmal zugegeben. Nach 8-stdg. Erhitzen unter Rückfluss filtert man LiCl ab und zieht das Lösungsmittel im Vakuum (20 mbar) ab. Ein ¹³C-NMR-Spektrum der Mischung zeigt eine Produktverteilung von 5.9 : 3.4 : 4 : 1 (**4c** bis **7c**) bezogen auf die Anzahl der Gruppen. Die erhaltene gelbliche Flüssigkeit wird anschließend im Hochvakuum destilliert. Man erhält 4.78 g (22.2 mmol; 16.1 %) Trichloro(phenylethynyl)silan **4c** als klare Flüssigkeit, 3.90 g (14.9 mmol; 21.6 %) Dichlorodi(phenylethynyl)silan **5c** als klare Flüssigkeit, 2.32 g (7.6 mmol; 16.4 %) Chlorotri(phenylethynyl)silan **6c** als klare Flüssigkeit und kein Tetra(phenylethynyl)silan **7c**. Letzteres wird gesondert dargestellt (siehe 8.5.4.3).

Tab. 28: Produktverteilung (Cl)_xSi(C≡C-Ph)_{4-x} mit x = 3 (**4c**), 2 (**5c**), 1 (**6c**), 0 (**7c**)

Mischung von 4c , 5c , 6c und 7c	n (ⁿ BuLi) V [ml]	n (Ac) V [ml]	n (A1) V [ml]	n (Ac) : (A1)	Produktverteilung 4c : 5c : 6c : 7c	Art
0 : 0 : 1 : 10 (NMR) ^a	0.24 149.5	0.22 23.41	0.055 6.3	4 : 1	16.4 [g] 38.0 [mmol] 69.1 [%]	I
8 : 4 : 2 : 1 (NMR) ^a	0.0019 0.205 g		0.012 0.196		n.d.	B E
5.9 : 2.8 : 4.4 : 1 (NMR) ^a	0.138 16.32 g		0.275 31.59	2 : 1	weiter umgesetzt	B D E
5.9 : 3.4 : 4 : 1 (NMR) ^a	0.140 16.32 g	138 87.2	0.275 31.59	2 : 1	4.8 : 3.9 : 2.3 : 0 [g] 22.2 : 14.9 : 7.6 : 0 [mmol] 16.1 : 21.6 : 16.4 : 0 [%]	B E

a) Die Verhältnisse wurden anhand von ¹³C-NMR-Spektren bestimmt

¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten (Tab. 4, 5 und 6, Seite A 4–A 6)

4c: C₈H₆SiCl₃; M = 235.57 g/mol; Sdp.: 68 °C/20 mbar

¹H-NMR: 6.99–7.12 (m, 3H, H-*meta*, H-*para*), 7.20–7.35 (m, 2H, H-*ortho*)

5c: C₁₆H₁₀SiCl₂; M = 301.25 g/mol; Sdp.: n.d.

¹H-NMR: 7.10–7.25 (m, 6H, H-*meta*, H-*para*), 7.30–7.40 (m, 4H, H-*ortho*)

6c: C₂₄H₁₅SiCl; M = 366.92 g/mol; Sdp.: n.d.

¹H-NMR: 7.15–7.25 (m, 9H, H-*meta*, H-*para*), 7.35–7.45 (m, 6H, H-*ortho*)

8.5.3.4 Darstellung der (Trimethylsilylethynyl)silane **4d**, **5d**, **6d** und **7d** nach A

Zu 62.3 ml (100 mmol) Butyllithium in Hexan werden bei -78 °C 14.4 ml (100 mmol) (Trimethylsilyl)acetylen in 2 h zugetropft. Danach wird die Mischung langsam auf RT erwärmt und noch eine Stunde gerührt. Zu der Reaktionslösung wird bei -78 °C ein Gemisch von 23.0 ml (200 mmol) SiCl₄ und 20 ml Hexan langsam zugetropft. Nach 1-stdg. Erhitzen unter Rückfluss filtert man LiCl ab und zieht das Lösungsmittel im Vakuum (20 mbar) ab. Ein ²⁹Si-NMR-Spektrum der Mischung zeigt eine Produktverteilung von 20 : 11 : 10 : 1 (**4d** bis **7d**) bezogen auf die Anzahl der Gruppen. Die erhaltene gelbliche Flüssigkeit wird anschließend im Hochvakuum destilliert. Man erhält 3.57 g (16.6 mmol; 16.6 %) Trichloro(trimethylsilylethynyl)silan **4d** als klare Flüssigkeit, 2.34 g (9.0 mmol; 17.9 %) Dichlorobis(trimethylsilylethynyl)silan **5d** als klare Flüssigkeit, 2.48 g (8.1 mmol; 24.2 %) Chlorotris(trimethylsilylethynyl)silan **6d** als weißen Festkörper und kein Tetrakis-(trimethylsilylethynyl)silan **7d**. Letzteres wird gesondert dargestellt (siehe 8.5.4.4).

Tab. 29: Produktverteilung (Cl)_xSi(C≡C-SiMe₃)_{4-x} mit x = 3 (**4d**), 2 (**5d**), 1 (**6d**), 0 (**7d**)

Mischung von 4d , 5d , 6d und 7d	n (ⁿ BuLi) V [ml]	n (Ad) V [ml]	n (A1) V [ml]	n (Ad) : (A1)	Produktverteilung 4d : 5d : 6d : 7d	Art
1 : 1.1 : 1.5 : 0.2 ^c 20 : 11 : 10 : 1 (bez. Gruppen)	0.1 62.3	0.1 14.42	0.2 22.96	1 : 2	3.6 : 2.3 : 2.5 : 0 [g] 16.6 : 9.0 : 8.1 : 0 [mmol] 16.6 : 17.9 : 24.2 : 0 [%]	A
0 : 0 : 0 : 1 ^{a, b, c}	0.25 156	0.24 34.6	0.06 9.0	4 : 1	21.0 [g] 50.4 [mmol] 84.0 [%]	I
2.1 : 2 : 2.5 : 1 ^b 2 : 2 : 2.5 : 1 ^c	0.0016 0.17 g		0.00099 0.168 ml	1 : 1.6	- weiter umgesetzt	B D E
1.7 : 1.9 : 2.3 : 1 ^a 1.5 : 1.5 : 2.5 : 1 ^b 1.5 : 1.4 : 2.5 : 1 ^c	94.7 10.96 g		189.4 21.7 ml	1 : 2	- weiter umgesetzt	B D E
4 : 2 : 2 : 1 ^b 3.6 : 1.5 : 2.1 : 1 ^c	94.7 10.96 g		189.4 21.7 ml	1 : 2	3.0 : 1.9 : 2.5 [g] 13.9 : 7.3 : 8.1 [mmol] 14.7 : 15.5 : 25.7 [%]	A B E

a) Die Verhältnisse wurden anhand von ¹H-NMR-Spektren bestimmt

b) Die Verhältnisse wurden anhand von ¹³C-NMR-Spektren bestimmt

c) Die Verhältnisse wurden anhand von ²⁹Si-NMR-Spektren bestimmt

¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten (Tab. 4, 5 und 6, Seite A 4–A 6)

4d: C₅H₉Si₂Cl₃; M = 231.66 g/mol; Sdp.: 45 °C/20 mbar

¹H-NMR: -0.05 (s, 9H, CH₃)

5d: C₁₀H₁₈Si₃Cl₂; M = 293.42 g/mol; Sdp.: 65 °C/1.0*10⁻¹ mbar

¹H-NMR: -0.06 (s, 18H, CH₃)

6d: C₁₅H₂₇Si₄Cl; M = 355.17 g/mol; Sdp.: 50 °C/5.0*10⁻³ mbar

¹H-NMR: -0.08 (s, 27H, CH₃)

8.5.4 Darstellung von Tetraalkin-1-ylsilanen 7

8.5.4.1 Darstellung des Tetrahexin-1-ylsilans 7a

Zu 311.5 ml (500 mmol) Butyllithium in Hexan werden bei -78 °C 53.0 ml (476 mmol) 1-Hexin in 2 h zugetropft. Danach wird die Mischung langsam auf RT erwärmt. Zu der Reaktionslösung wird bei RT ein Gemisch von 13.8 ml (120 mmol) SiCl₄ und 14 ml Hexan langsam zugetropft. Nach 15-stdg. Erhitzen unter Rückfluss filtert man LiCl ab und zieht das Lösungsmittel im Vakuum (20 mbar) ab. Man erhält 34.1 g (96.7 mmol; 81.2 %) Tetrahexin-1-ylsilan 7a als gelbliche Flüssigkeit.

¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten (Tab. 7, S. A 7)

7a: C₂₄H₃₆Si; M = 352.64 g/mol; Sdp.: n.d.; >250 °C/1.0*10⁻³ mbar

¹H-NMR: 0.66 (t, 12H, CH₃), 1.15 (m, 16H, CH₂-CH₂), 1.85 (t, 8H, ≡-CH₂)

8.5.4.2 Darstellung des Tetrakis(3,3-dimethylbutin-1-yl)silans 7b

Zu 156.0 ml (250 mmol) Butyllithium in Hexan werden bei -78 °C 30.2 ml (240 mmol) 3,3-Dimethylbutin in 2 h zugetropft. Danach wird die Mischung langsam auf RT erwärmt. Zu der Reaktionslösung wird bei RT ein Gemisch von 9.0 ml (60 mmol) SiCl₄ und 10 ml Hexan langsam zugetropft. Nach 24-stdg. Erhitzen unter Rückfluss filtert man LiCl ab und zieht das Lösungsmittel im Vakuum (20 mbar) ab. Nach Umkristallisation aus Pentan/Aceton erhält man 14.6 g (41.4 mmol; 69.0 %) Tetrakis(3,3-dimethylbutin-1-yl)silan 7b als weißen Feststoff.

¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten (Tab. 7, Seite A 7)

7b: C₂₄H₃₆Si; M = 352.64 g/mol; Smp.: 178 °C

¹H-NMR: 1.08 (s, 36H, C-CH₃)

8.5.4.3 Darstellung von Tetra(phenylethynyl)silan 7c

Zu 149.5 ml (240 mmol) Butyllithium in Hexan werden bei -78 °C 23.4 ml (220 mmol) Phenylacetylen in 2 h zugetropft. Danach wird die Mischung langsam auf RT erwärmt. Zu der Reaktionslösung wird bei RT ein Gemisch von 6.3 ml (55 mmol)

SiCl₄ und 10 ml Hexan langsam zugetropft. Nach 48-stdg. Erhitzen unter Rückfluss filtert man LiCl ab und zieht das Lösungsmittel im Vakuum (20 mbar) ab. Man erhält 16.42 g (38.0 mmol; 69.1 %) Tetra(phenylethynyl)silan **7c** als ölige, gelbliche Flüssigkeit. Nach 10 h HV bei 100 °C liegt ein grauer Feststoff vor.

¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten (Tab. 7, Seite A 7)

7c: C₃₂H₂₀Si; M = 432.60 g/mol; Sdp.: n.d.; >250 °C/1.0*10⁻³ mbar; Smp.: 198 °C
¹H-NMR: 6.95–7.02 (m, 12H, H-*meta*, H-*para*), 7.33–7.38 (m, 8H, H-*ortho*)

8.5.4.4 Darstellung von Tetrakis(trimethylsilylethynyl)silan **7d**

Zu 156.1 ml (250 mmol) Butyllithium in Hexan werden bei -78 °C 34.6 ml (240 mmol) (Trimethylsilyl)acetylen in 2 h zugetropft. Danach wird die Mischung langsam auf RT erwärmt. Zu der Reaktionslösung wird bei RT ein Gemisch von 9.0 ml (60 mmol) SiCl₄ und 15 ml Hexan langsam zugetropft. Nach 15-stdg. Erhitzen unter Rückfluss filtert man LiCl ab und zieht das Lösungsmittel im Vakuum (20 mbar) ab. Nach Umkristallisation aus Pentan erhält man 21.0 g (50.4 mmol; 84.0 %) Tetrakis(trimethylsilylethynyl)silan **7d** als weißen Feststoff.

¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten (Tab. 7, Seite A 7)

7d: C₂₀H₃₆Si₅; M = 416.93 g/mol; Smp.: 159 °C
¹H-NMR: -0.07 (s, 36H, SiMe₃)
 MS: s. Tab. 10, S. 33^[129]

8.5.5 Darstellung von Alkin-1-yl(chloro)silacyclobutanen **8**

8.5.5.1 Darstellung des 1-Chloro-1-(phenylethynyl)silacyclobutans **8c**

Zu 6.9 ml (11 mmol) Butyllithium in Hexan werden bei -78 °C 1.1 ml (10 mmol) 1-Phenylacetylen langsam zugetropft. Danach wird die Mischung langsam auf RT erwärmt. Zu der Reaktionslösung wird bei -78 °C ein Gemisch von 6.0 ml (60 mmol) (CH₂)₃SiCl₂ und 10 ml Hexan auf einmal zugegeben. Nach Erwärmen auf RT filtert man LiCl ab und zieht das Lösungsmittel im Vakuum (20 mbar) ab. Man erhält die Produkte **8c** und **9c** im Verhältnis 2 : 1 (NMR). Die erhaltene gelbliche Flüssigkeit wird anschließend im Hochvakuum destilliert. Man erhält 0.78 g (3.8 mmol; 37.8 %) 1-Chloro-1-(phenylethynyl)silacyclobutan **8c** als klare Flüssigkeit und 0.09 g (0.3 mmol; 0.1 %) 1,1-Di(phenylethynyl)silacyclobutan **9c** als klare Flüssigkeit.

Ebenso erhält man 1-Chloro-1-(3,3-dimethylbutin-1-yl)silacyclobutan **8b**, 1-Chloro-1-(trimethylsilylethynyl)silacyclobutan **8d** und 1-Chloro-(hexin-1-yl)silacyclobutan **8a** in abnehmender Ausbeute als klare Flüssigkeiten.

^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten (Tab. 8, Seite A 8)

8a: $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{SiCl}$; M = 186.76 g/mol; Sdp.: 44 °C/20 mbar

^1H -NMR: 0.69 (t, 3H, CH_3), 1.25 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.55 (t, 4H, Si- CH_2), 1.96 (t, 2H, $\equiv\text{-CH}_2$), 2.13 (quint, 2H, (Si- CH_2)- CH_2)

8b: $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{SiCl}$; M = 186.76 g/mol; Sdp.: n.d.

^1H -NMR: 1.07 (s, 9H, CH_3), 1.35–1.55 (m, 4H, Si- CH_2), 1.80–2.00 (m, 2H, (Si- CH_2)- CH_2)

8c: $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{SiCl}$; M = 206.75 g/mol; Sdp.: 80 °C/ $2.9 \cdot 10^{-2}$ mbar

^1H -NMR: 1.50–1.80 (m, 4H, Si- CH_2), 2.00–2.30 (m, 2H, (Si- CH_2)- CH_2), 7.00–7.20 (m, 3H, H-*meta*, H-*para*), 7.40–7.50 (m, 2H, H-*ortho*)

8d: $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{Si}_2\text{Cl}$; M = 202.83 g/mol; Sdp.: 55 °C/20 mbar

^1H -NMR: 0.11 (s, 9H, CH_3), 1.36 (m, 4H, Si- CH_2), 1.90–2.10 (m, 2H, (Si- CH_2)- CH_2)

8.5.6 Darstellung von Dialkin-1-ylsilacyclobutanen **9**

8.5.6.1 Darstellung von 1,1-Di(hexin-1-yl)silacyclobutan **9a** nach G

Zu 250.0 ml (400 mmol) Butyllithium in Hexan werden bei -78 °C 39.0 ml (350 mmol) 1-Hexin in 2 h zugetropft. Danach wird die Mischung langsam auf RT erwärmt und noch eine Stunde gerührt. Zu der Reaktionslösung wird bei -78 °C ein Gemisch von 18.0 ml (160 mmol) 1,1-Dichlorosilacyclobutan (CH_2) $_3\text{SiCl}_2$ und 20 ml Hexan langsam zugetropft. Nach 24-stdg. Erhitzen unter Rückfluss filtert man LiCl ab und zieht das Lösungsmittel im Vakuum (20 mbar) ab. Die erhaltene gelbliche Flüssigkeit wird anschließend im Hochvakuum bei RT von entstandenem **8a** befreit. Man erhält 34.32 g (147.7 mmol; 92.5 %) 1,1-Di(hexin-1-yl)silacyclobutan **9a** als klare Flüssigkeit.

Ebenso erhält man 1,1-Bis(3,3-dimethylbutin-1-yl)silacyclobutan **9b** als gelben, wachsartiger Festkörper – nach Umkristallisation aus Pentan liegen hiervon leicht gelbliche Kristalle vor –, 1,1-Di(phenylethynyl)silacyclobutan **9c** (88.9 %) als klare Flüssigkeit und 1,1-Bis(trimethylsilylethynyl)silacyclobutan **9d** (95.6 %) als klare Flüssigkeit.

^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten (Tab. 9, Seite A 9)

9a $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{Si}$; M = 232.44 g/mol; Sdp.: $165\text{ }^\circ\text{C}/1.0\cdot 10^{-3}$ mbar; klare Flüssigkeit
 ^1H -NMR: 0.71 (t, 6H, CH_3), 1.28 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.49 (t, 4H, Si-CH_2), 2.00 (t, 4H, $\equiv\text{-CH}_2$), 2.11 (quint, 2H, $(\text{Si-CH}_2)\text{-CH}_2$)

9b: Vorschrift B, G

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{Si}$; M = 232.44 g/mol; Sdp.: $>200\text{ }^\circ\text{C}/5.0\cdot 10^{-3}$ mbar; Smp.: $55\text{ }^\circ\text{C}$; leicht gelbliche Kristalle

^1H -NMR: 1.10 (s, 18H, CH_3), 1.39 (t, 4H, Si-CH_2), 2.15 (quint, 2H, $(\text{Si-CH}_2)\text{-CH}_2$)

9c: Vorschrift B, F, G

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{Si}$; M = 272.42 g/mol; Sdp.: $>200\text{ }^\circ\text{C}/1.4\cdot 10^{-3}$ mbar (Zersetzung)

^1H -NMR: 1.44 (t, 4H, Si-CH_2), 2.17 (quint, 2H, $(\text{Si-CH}_2)\text{-CH}_2$), 6.80–7.00 (m, 6H, *H-metha*, *H-para*), 7.35–7.45 (m, 4H, *H-ortho*)

9d: Vorschrift B, F, G

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{Si}_3$; M = 264.59 g/mol; Sdp.: $>200\text{ }^\circ\text{C}/1.0\cdot 10^{-3}$ mbar; klare Flüssigkeit

^1H -NMR: 0.05 (s, 18H, CH_3), 1.28 (t, 4H, Si-CH_2), 2.05 (quint, 2H, $(\text{Si-CH}_2)\text{-CH}_2$)

8.5.7 Darstellung von [Alkin-1-yl(R^1)][alkin-1-yl(R^2)]silanen **10** und **11**

8.5.7.1 Darstellung von Chloro(3,3-dimethylbutin-1-yl)(hexin-1-yl)silan **10ab** und (3,3-Dimethylbutin-1-yl)di(hexin-1-yl)silan **11aab**

Zu 3.8 ml (6.1 mmol) Butyllithium in Hexan werden bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 0.6 ml (5.5 mmol) 1-Hexin schnell zugetropft. Danach wird die Mischung langsam auf RT erwärmt und noch eine Stunde gerührt. Zu der Reaktionslösung wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ein Gemisch von 1.45 g (8.0 mmol) Dichloro(3,3-dimethylbutin-1-yl)silan und 10 ml Hexan langsam zugetropft. Nach 1-stdg. Erhitzen unter Rückfluss filtert man entstandenes LiCl ab, zieht überschüssiges LM bei 20 mbar ab und destilliert im HV. Man erhält 0.54 g (2.4 mmol; 43.1 %) Chloro(3,3-dimethylbutin-1-yl)(hexin-1-yl)silan **10ab** als klare Flüssigkeit. Die zweite Fraktion wird noch 8 h bei $55\text{ }^\circ\text{C}$ unter $2\cdot 10^{-2}$ mbar von flüchtigen Bestandteilen gereinigt. Man erhält 0.17 g (0.6 mmol; 11.6 %) (3,3-Dimethylbutin-1-yl)di(hexin-1-yl)silan **11aab** als klare Flüssigkeit.

^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten (Tab. 10 und 11, Seite A 10–A 11)

10ab $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{SiCl}$; M = 226.82 g/mol; Sdp.: $44\text{ }^\circ\text{C}/1\cdot 10^{-2}$ mbar

^1H -NMR: 0.65 (t, 3H, CH_3), 1.03 (s, 9H, CH_3); 1.38 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.83 (t, 2H, $\equiv\text{-CH}_2$), 5.18 (s, 1H, Si-H , $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 273.5\text{ Hz}$)

11aab: C₁₈H₂₈Si; M = 272.51 g/mol; Sdp.: 55 °C/7.0*10⁻³ mbar

¹H-NMR: 0.66 (m, 6H, CH₃), 1.05 (s, 9H, CH₃); 1.10–1.20 (m, 8H, CH₂-CH₂),
1.87 (t, 4H, ≡-CH₂), 5.24 (s, 1H, Si-H, ¹J(²⁹Si, ¹H) = 237.6 Hz)

8.5.7.2 Darstellung von Chloro(hexin-1-yl)(trimethylsilylethynyl)silan **10ad** und Di(hexin-1-yl)(trimethylsilylethynyl)silan **11aad**

Zu 3.5 ml (5.6 mmol) Butyllithium in Hexan werden bei -78 °C 0.6 ml (5.1 mmol) 1-Hexin langsam zugetropft. Danach wird die Mischung langsam auf RT erwärmt und noch eine Stunde gerührt. Zu der Reaktionslösung wird bei -78 °C ein Gemisch von 1.40 g (7.1 mmol) Dichloro(trimethylsilylethynyl)silan und 10 ml Hexan langsam zugetropft. Nach 1-stdg. Erhitzen unter Rückfluss filtert man entstandenes LiCl ab, zieht überschüssiges LM bei 20 mbar ab und destilliert im HV. Man erhält 0.61 g (2.5 mmol; 49.3 %) Chloro(hexin-1-yl)(trimethylsilylethynyl)silan **10ad** als klare Flüssigkeit und 0.14 g (0.5 mmol; 9.7 %) Di(hexin-1-yl)(trimethylsilylethynyl)silan **11aad** als klare Flüssigkeit.

¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten (Tab. 10 und 11, Seite A 10–A 11)

10ad C₁₁H₁₉Si₂Cl; M = 242.90 g/mol; Sdp.: 55 °C/1*10⁻² mbar

¹H-NMR: 0.00 (s, 9H, CH₃), 0.63 (t, 3H, CH₃), 1.00–1.15 (m, 4H, CH₂-CH₂),
1.78 (t, 2H, ≡-CH₂), 5.19 (s, 1H, Si-H, ¹J(²⁹Si, ¹H) = 275.8 Hz)

11aad: C₁₇H₂₈Si₂; M = 288.58 g/mol; Sdp.: 75 °C/5*10⁻³ mbar

¹H-NMR: -0.04 (s, 9H, CH₃), 0.63 (t, 6H, CH₃), 1.00–1.15 (m, 8H, CH₂-CH₂),
1.84 (t, 4H, ≡-CH₂), 5.27 (s, 1H, Si-H, ¹J(²⁹Si, ¹H) = 239.0 Hz)

8.5.7.3 Darstellung von Chloro(phenylethynyl)(trimethylsilylethynyl)silan **10cd** und Di(phenylethynyl)(trimethylsilylethynyl)silan **11ccd**

Zu 11.3 ml (18.2 mmol) Butyllithium in Hexan werden bei -78 °C 1.8 ml (16.5 mmol) Phenylacetylen langsam zugetropft. Danach wird die Mischung langsam auf RT erwärmt und noch eine Stunde gerührt. Zu der Reaktionslösung wird bei -78 °C ein Gemisch von 2.95 g (15.0 mmol) Dichloro(trimethylsilylethynyl)silan **1d** und 10 ml Hexan langsam zugetropft. Nach 1-stdg. Erhitzen unter Rückfluss filtert man entstandenes LiCl ab, zieht überschüssiges LM bei 20 mbar ab und destilliert im HV. Man erhält 1.47 g (5.6 mmol; 37.3 %) Chloro(phenylethynyl)(trimethylsilylethynyl)silan **10cd** als klare Flüssigkeit. Die zweite Fraktion wird noch 8 h bei 90 °C unter 2*10⁻²

mbar von flüchtigen Bestandteilen gereinigt. Man erhält 0.32 g (1.0 mmol; 6.5 %) Di(phenylethynyl)(trimethylsilylethynyl)silan **11ccd** als klare Flüssigkeit.

^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten (Tab. 10 und 11, Seite A 10–A 11)

10cd $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{Si}_2\text{Cl}$; $M = 262.89 \text{ g/mol}$; Sdp.: $78 \text{ }^\circ\text{C}/1 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$

^1H -NMR: 0.01 (s, 9H, CH_3), 6.80–6.96 (m, 3H, H-*meta*, H-*para*), 7.15–7.23 (m, 2H, H-*ortho*); 5.24 (s, 1H, Si-H, $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 279.1 \text{ Hz}$)

11ccd: $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{Si}_2$; $M = 327.55 \text{ g/mol}$; Sdp.: $114 \text{ }^\circ\text{C}/7 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$

^1H -NMR: 0.15 (s, 9H, CH_3), 7.18–7.29 (m, 6H, H-*meta*, H-*para*), 7.38–7.45 (m, 4H, H-*ortho*); 4.80 (s, 1H, Si-H, $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 247.0 \text{ Hz}$)

8.5.8 Darstellung von 1,1-Di[Alkin-1-yl(R^1)]-1,1-Di[Alkin-1yl(R^2)]silanen **12**

8.5.8.1 Darstellung von 1,1-Di(hexin-1-yl)-1,1-bis(trimethylsilylethynyl)silan **12aadd**

Zu 0.21 g (2.0 mmol) Li-1-Hexin in Hexan wird bei $78 \text{ }^\circ\text{C}$ ein Gemisch von 0.21 g (0.8 mmol) Dichlorobis(trimethylsilylethin)silan und 1 ml Hexan auf einmal zugetropft. Nach 6-stdg. Erhitzen unter Rückfluss filtert man LiCl ab und zieht das Lösungsmittel im Vakuum (20 mbar) ab. Man erhält 0.22 g (0.6 mmol; 71.5 %) 1,1-Di(hexin-1-yl)-1,1-bis(trimethylsilylethynyl)silan **12aadd** als braune, zähe Masse. Der erhaltene Feststoff wird in Pentan umkristallisiert.

^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten (Tab. 7, Seite A 7)

12aadd: $\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{Si}_3$; $M = 384.78 \text{ g/mol}$; Sdp., Smp.: n.d.

^1H -NMR: 0.77 (s, 18H, CH_3), 0.79 (t, 6H, CH_3), 1.20–1.45 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 2.00–2.20 (m, 4H, $\equiv\text{CH}_2$)

8.6 Darstellung der Alkin-1-ylgermane

8.6.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Alkin-1-ylgermane

Analog 8.5.1: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Alkin-1-ylsilanen S. 114; anstelle von Trichlorsilan wird Trichlorgerman verwendet.

8.6.2 Darstellung von Alkin-1-ylgermanen 13, 14 und 15

8.6.2.1 Darstellung der Hexin-1-ylgermane 13a, 14a und 15a nach A

Zu 22.0 ml (35 mmol) Butyllithium in Hexan werden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 4.8 ml (33 mmol) 1-Hexin in Hexan langsam zugetropft. Danach wird die Mischung langsam auf RT erwärmt und noch 1 h gerührt. Zu der Reaktionslösung wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein Gemisch von 3.1 ml (33 mmol) HGeCl_3 und 3 ml Hexan langsam zugetropft. Nach 5-stdg. Erhitzen unter Rückfluss filtert man LiCl ab und zieht das Lösungsmittel im Vakuum (20 mbar) ab. Die erhaltene gelbliche Flüssigkeit wird anschließend im Hochvakuum destilliert. Neben Umlagerungs- und Zersetzungsprodukten erhält man Dichloro-(hexin-1-yl)german 13a als klare Flüssigkeit, Chlorodi(hexin-1-yl)german 14a als klare Flüssigkeit und Tri(hexin-1-yl)german 15a als bräunliche, ölige Flüssigkeit. Ebenso erhält man Dichloro(phenylethynyl)german 13c als klare Flüssigkeit, Chlorodi(phenylethynyl)german 14c als gelbliche Flüssigkeit, Tri(phenylethynyl)german 15c als bräunliche, ölige Flüssigkeit, Dichloro(trimethylsilylethynyl)german 13d als klare Flüssigkeit, Chlorobis(trimethylsilylethynyl)german 14d als klare Flüssigkeit und Tris(trimethylsilylethynyl)german 15d als leicht gelbliche Kristalle.

^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten (Tab. 12, 13 und 14, Seite A 12–A 14)

13a: $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{GeCl}_2$; $M = 225.64\text{ g/mol}$; Sdp.: $58\text{ }^{\circ}\text{C}/1.6 \cdot 10^{-1}\text{ mbar}$

^1H -NMR: 0.60 (t, 3H, CH_3), 0.95–1.05 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.61 (t, br, 2H, $\equiv\text{-CH}_2$), 5.36 (s, 1H, Ge-H)

14a: $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{GeCl}$; $M = 271.33\text{ g/mol}$; Sdp.: $100\text{ }^{\circ}\text{C}/1.0 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$

^1H -NMR: 0.62 (t, 6H, CH_3), 0.95–1.15 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.74 (t, br, 4H, $\equiv\text{-CH}_2$), 4.71 (s, br, 1H, Ge-H)

15a: $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{Ge}$; $M = 317.01\text{ g/mol}$; Sdp.: n.d.

^1H -NMR: 0.64 (t, 9H, CH_3), 1.00–1.20 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.83 (t, 6H, $\equiv\text{-CH}_2$), 4.06 (s, 1H, Ge-H)

13c: $\text{C}_8\text{H}_6\text{GeCl}_2$; $M = 245.63\text{ g/mol}$; Sdp.: $88\text{ }^{\circ}\text{C}/5.0 \cdot 10^{-2}\text{ mbar}$

^1H -NMR: 5.5 (s, br, 1H, Ge-H), 7.20–7.40 (m, 3H, H-*meta*, H-*para*), 7.45–7.55 (m, 2H, H-*ortho*)

14c: $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{GeCl}$; $M = 311.31\text{ g/mol}$; Sdp.: $130\text{ }^{\circ}\text{C}/1 \cdot 10^{-3}\text{ mbar}$ (Zersetzung)

^1H -NMR: 5.4 (s, br, 1H, Ge-H), 7.20–7.40 (m, 6H, H-*meta*, H-*para*), 7.45–7.55 (m, 4H, H-*ortho*)

- 15c:** $C_{24}H_{16}Ge$; $M = 376.98 \text{ g/mol}$; Sdp.: n.d.
 1H -NMR: 5.3 (s, br, 1H, Ge-H), 7.20–7.40 (m, 9H, H-*meta*, H-*para*), 7.45–7.55 (m, 6H, H-*ortho*)
- 13d:** $C_5H_{10}SiGeCl_2$; $M = 271.33 \text{ g/mol}$; Sdp.: $60 \text{ }^\circ\text{C}/1.6 \cdot 10^{-1} \text{ mbar}$
 1H -NMR: -0.08 (s, 9H, CH_3), 5.08 (s, 1H, Ge-H)
- 14d:** $C_{10}H_{19}Si_2GeCl$; $M = \text{g/mol}$; Sdp.: $80 \text{ }^\circ\text{C}/2 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$
 1H -NMR: 0.09 (s, 18H, CH_3), 4.53 (s, br, 1H, Ge-H)
- 15d:** $C_{15}H_{28}Si_3Ge$; $M = 365.23 \text{ g/mol}$; Sdp.: n.d.; Smp.: 63°C
 1H -NMR: 0.6 (t, 27H, CH_3), 4.03 (s, 1H, Ge-H)

8.6.3 Darstellung von Alkin-1-ylgermanen **16**, **17**, **18** und **19**

8.6.3.1 Darstellung der Hexin-1-ylgermane **16a**, **17a**, **18a** und **19a** nach A, H

Zu 68.5 ml (110 mmol) Butyllithium in Hexan werden bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ 11.4 ml (100 mmol) 1-Hexin in 2 h zugetropft. Danach wird die Mischung langsam auf RT erwärmt und noch eine Stunde gerührt. Zu der Reaktionslösung wird bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ ein Gemisch von 40.0 ml (350 mmol) $GeCl_4$ und 2 ml Hexan schnell zugetropft. Man filtert $LiCl$ ab und zieht das Lösungsmittel im Vakuum (20 mbar) ab. Ein ^{13}C -NMR-Spektrum der Mischung zeigt eine Produktverteilung von 1.3 : 2.0 : 2.1 : 1 (**16a** bis **19a**) bezogen auf die Anzahl der Gruppen. Nach 24 h wird der auskristallisierte Festkörper abgetrennt und aus Pentan umkristallisiert. Die erhaltene gelbliche Flüssigkeit wird anschließend im Hochvakuum destilliert. Man erhält 1.64 g (6.3 mmol; 6.3 %) Trichloro(hexin-1-yl)german **16a** als klare Flüssigkeit, 1.82 g (6.0 mmol; 11.9 %) Dichlorodi(hexin-1-yl)german **17a** als klare Flüssigkeit, 0.25 g (0.7 mmol; 2.1 %) Chlorotri(hexin-1-yl)german **18a** als klare Flüssigkeit und 2.92 g (7.4 mmol; 29.4 %) Tetra(hexin-1-yl)german **19a** als weißen Festkörper.

Ebenso erhält man Trichloro(3,3-dimethylbutin-1-yl)german **16b** als klare Flüssigkeit, Dichlorobis(3,3-dimethylbutin-1-yl)german **17b** als klare Flüssigkeit, Chlorotris(3,3-dimethylbutin-1-yl)german **18b** als klare Flüssigkeit, Tetrakis(3,3-dimethylbutin-1-yl)german **19b** als weißen Festkörper, Trichloro(phenylethynyl)german **16c** als klare Flüssigkeit, Dichlorodi(phenylethynyl)german **17c** als klare Flüssigkeit, Chlorotri(phenylethynyl)german **18c** als klare Flüssigkeit, Tetra(phenylethynyl)german **19c** als grauweißen Festkörper, 1.08 g (4.2 mmol; 4.2 %) Trichloro(trimethylsilylethynyl)german **16d** als klare Flüssigkeit, 2.02 g (6.6 mmol; 13.2 %) Dichlorobis(trimethylsilylethynyl)german **17d** als klare Flüssigkeit, 0.24 g (0.6 mmol; 1.8 %)

Chlorotris(trimethylsilylethynyl)german **18d** und 2.07 g (5.2 mmol; 20.9 %) Tetrakis(trimethylsilylethynyl)german **19d** als weißen Festkörper.

^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten (Tab. 15, 16, 17 und 18, Seite A 15–A 18)

16a: $\text{C}_6\text{H}_9\text{GeCl}_3$; M = 260.09 g/mol; Sdp.: $35\text{ }^\circ\text{C}/1.1 \cdot 10^{-1}$ mbar

^1H -NMR: 0.72 (t, 3H, CH_3), 1.07 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.74 (t, 2H, $\equiv\text{CH}_2$)

17a: $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{GeCl}_2$; M = 305.77 g/mol; Sdp.: $85\text{ }^\circ\text{C}/2.0 \cdot 10^{-1}$ mbar

^1H -NMR: 0.71 (t, 6H, CH_3), 1.10 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.82 (t, 4H, $\equiv\text{CH}_2$)

18a: $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{GeCl}$; M = 351.46 g/mol; Sdp.: $\approx 130\text{ }^\circ\text{C}/1 \cdot 10^{-3}$ mbar (Zersetzung)

^1H -NMR: 0.69 (t, 9H, CH_3), 1.13 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.89 (t, 6H, $\equiv\text{CH}_2$)

19a: $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Ge}$; M = 397.14 g/mol; Smp.: ca. $160\text{ }^\circ\text{C}$

^1H -NMR: 0.68 (t, 12H, CH_3), 1.19 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.95 (t, 8H, $\equiv\text{CH}_2$)

16b: $\text{C}_6\text{H}_9\text{GeCl}_3$; M = 260.09 g/mol; Sdp.: $30\text{ }^\circ\text{C}/2.1 \cdot 10^{-1}$ mbar

^1H -NMR: 0.89 (s, 9H, CH_3)

17b: $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{GeCl}_2$; M = 305.77 g/mol; Sdp.: $82\text{ }^\circ\text{C}/5.5 \cdot 10^{-1}$ mbar

^1H -NMR: 0.93 (s, 18H, CH_3)

18b: $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{GeCl}$; M = 351.46 g/mol; Sdp.: $\approx 140\text{ }^\circ\text{C}/2 \cdot 10^{-3}$ mbar (Zersetzung)

^1H -NMR: 0.97 (s, 27H, CH_3)

19b: $\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{Ge}$; M = 397.14 g/mol; Smp.: $151\text{ }^\circ\text{C}$

^1H -NMR: 1.00 (s, 36H, CH_3)

16c: $\text{C}_8\text{H}_6\text{GeCl}_3$; M = 281.08 g/mol; Sdp.: $64\text{ }^\circ\text{C}/4 \cdot 10^{-3}$ mbar

^1H -NMR: 7.10–7.25 (m, 3H, H-*meta*, H-*para*), 7.33 (m, 2H, H-*ortho*)

17c: $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{GeCl}_2$; M = 345.75 g/mol; Sdp.: $\approx 140\text{ }^\circ\text{C}/2 \cdot 10^{-3}$ mbar (Zersetzung)

^1H -NMR: 7.15–7.25 (m, 6H, H-*meta*, H-*para*), 7.35–7.50 (m, 4H, H-*ortho*)

18c: $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{GeCl}$; M = 411.43 g/mol; Sdp.: n.d.

^1H -NMR: 7.05–7.20 (m, 9H, H-*meta*, H-*para*), 7.30–7.50 (m, 6H, H-*ortho*)

19c: $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{Ge}$; M = 477.10 g/mol; Smp.: $185\text{ }^\circ\text{C}$

^1H -NMR: 6.93 (m, 12H, H-*meta*, H-*para*), 7.36 (dt (6.8/3.5 Hz), 8H, H-*ortho*)

16d: $\text{C}_5\text{H}_9\text{SiGeCl}_3$; M = 276.16 g/mol; Sdp.: $60\text{ }^\circ\text{C}/21$ mbar

^1H -NMR: -0.03 (s, 9H, CH_3)

17d: $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Si}_2\text{GeCl}_2$; M = 337.92 g/mol; Sdp.: $70\text{ }^\circ\text{C}/3.0 \cdot 10^{-1}$ mbar

^1H -NMR: -0.05 (s, 18H, CH_3)

18d: $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{Si}_3\text{GeCl}$; M = 399.68 g/mol; Sdp.: $>150\text{ }^\circ\text{C}/3 \cdot 10^{-3}$ mbar

$^1\text{H-NMR}$: -0.08 (s, 27H, CH_3)

19d: $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{Si}_4\text{Ge}$; $M = 461.44$ g/mol; Smp.: 174°C

$^1\text{H-NMR}$: -0.10 (s, 36H, CH_3)

MS: s. Tab. 10, S. 33^[129]

Die Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus Pentan gewonnen.

8.7 Umsetzung von Alkin-1-ylsilanen

8.7.1 Darstellung von Alkin-1-ylsilanen **20**

8.7.1.1 Darstellung der Hexin-1-ylsilane **20a** aus **2a**

Zu 0.76 g (3.4 mmol) Chlorodi(hexin-1-yl)silan **2a** in 5 ml Benzol werden bei RT im 5fachen Überschuss 0.64 g (16.8 mmol) Lithiumaluminiumhydrid LiAlH_4 als Feststoff auf einmal zugegeben. Danach wird die Mischung für 24 h bei RT gerührt. Entstandener weißer Feststoff und überschüssiges LiAlH_4 werden abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum (20 mbar) abgezogen. Man erhält 60 % (NMR) stark verunreinigtes Di(hexin-1-yl)silan **20a** als gelbliche Flüssigkeit.

^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten (Tab. 19, Seite A 19)

20a: $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{Si}$; $M = 192.38$ g/mol; Sdp.: n.d.

$^1\text{H-NMR}$: 0.69 (t, 6H, CH_3), 1.10–1.30 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.92 (t, 4H, $\equiv\text{CH}_2$), 4.47 (t (1.2 Hz), 2H, Si-H, $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 226.7$ Hz)

8.7.1.2 Darstellung von Bis(trimethylsilylethynyl)silan **20d** aus **2d**

Zu 0.92 g (3.6 mmol) Chlorobis(trimethylsilylethynyl)silan **2d** in 5 ml Benzol werden bei RT im 5fachen Überschuss 0.67 g (16.8 mmol) LiAlH_4 als nicht gereinigter Feststoff auf einmal zugegeben. Danach wird die Mischung für 72 h bei RT gerührt. Entstandener weißer Feststoff und überschüssiges LiAlH_4 werden abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum (20 mbar) abgezogen. Man erhält 93 % (NMR) Bis(trimethylsilylethynyl)silan **20d** als klare Flüssigkeit.

^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten (Tab. 20, Seite A 20)

20d: $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{Si}_3$; $M = 223.52$ g/mol; Sdp.: n.d.

$^1\text{H-NMR}$: 0.01 (s, 18H, SiMe_3), 4.44 (s (br), 2H, Si-H, $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 231.3$ Hz)

8.8 1,1-Organoborierung der Alkin-1-ylsilane

8.8.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur 1,1-Organoborierung von Dialkin-1-yl(chloro)silanen

Zu Dialkin-1-yl(chloro)silan wird Triethylboran im 10- bis 20fachen Überschuss zugegeben. BEt_3 fungiert so auch gleich als LM. Danach wird die Mischung für 24 h bei 110 °C unter Rückfluss gerührt. Das überschüssige Lösungsmittel wird im Vakuum (20 mbar) abgezogen.

Die Reaktionsbedingungen werden bei unvollständiger Reaktion oder beim Auftreten von Nebenreaktionen variiert und den Gegebenheiten angepasst.

A: Allgemeine Arbeitsvorschrift

B: Variation: Veränderung der Reaktionszeit

C: Variation: Veränderung der Reaktionstemperatur

D: Variation: außer BEt_3 wird noch ein anderes LM, meist C_6D_6 , verwendet

E: Variation: der Überschuss an BEt_3 ist geringer bzw. es wird 1 : 1 umgesetzt

8.8.2 Organoborierung der Dialkin-1-yl(chloro)silane 2

8.8.2.1 Darstellung von 2,5-Bis(trimethylsilyl)-1-chloro-3-diethylboryl-4-ethyl-silacyclopentadien 21d nach 8.8.1 B

Zu 10.68 g (41 mmol) Chlorobis(trimethylsilylethynyl)silan 2d werden 75 ml (528 mmol) Triethylboran im 13fachen Überschuss zugegeben. Triethylboran fungiert so auch gleich als LM. Danach wird die Mischung für 4 h bei 110 °C unter Rückfluss gerührt. Das überschüssige Lösungsmittel wird im Vakuum (20 mbar) abgezogen. Man erhält 13.56 g (38.0 mmol; 92.7 %) 2,5-Bis(trimethylsilyl)-1-chloro-3-diethylboryl-4-ethyl-silacyclopentadien 21d als klare Flüssigkeit.

^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten (Tab. 20-1 und 20-2, Seite A 20–A 21)

21d: $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{BSi}_3\text{Cl}$; $M = 356.96 \text{ g/mol}$; Sdp.: n.d.

^1H -NMR: 0.21 (s, 9H, SiMe_3), 0.28 (s, 9H, SiMe_3), 0.89 (t, 3H, (Et)- CH_3), 0.93 (t, br, 3H, (B- CH_2)- CH_3), 0.97 (t, br, 3H, (B- CH_2)- CH_3), 1.31 (m, br, 4H, B- CH_2), 2.20 (q, 2H, (Et)- CH_2), 5.58 (s, 1H, Si-H, $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 222.4 \text{ Hz}$)

MS, m/z (%): 356 [M^+] (62), 328 (100), 299 (19), 263 (14), 219 (31), 201 (12), 175 (12), 151 (14), 111 (50), 97 (50), 73 (99), 59 (26)

8.8.2.2 *Darstellung von 1-Chloro-2,5-dibutyl-3-diethylboryl-4-ethyl-silacyclopentadien **21a** nach 8.8.1 A (s. S. 134)*

Umsetzung von Chlorodi(hexin-1-yl)silan **2a** mit BEt_3 für 24 h. Man erhält 11.87 g (36.5 mmol; 89.1 %) 1-Chloro-2,5-dibutyl-3-diethylboryl-4-ethyl-silacyclopentadien **21a** als leicht gelbliche Flüssigkeit.

^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten (Tab. 20-1 und 20-2, Seite A 20–A 21)

21a: $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{BSiCl}$; $M = 324.81 \text{ g/mol}$; Sdp.: ca. $120 \text{ }^\circ\text{C}/1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$; $\rho = 0.97 \text{ kg/l}$
 ^1H -NMR: 0.81 (t, 3H, (^nBu)- CH_3), 0.85 (t, 3H, (^nBu)- CH_3), 0.88 (t, 3H, (Et)- CH_3), 0.91 (t, br, 6H, (BEt)- CH_3), 1.30 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.55 (m, br, 4H, B- CH_2), 1.95 (q, 2H, (Et)- CH_2), 2.26 (t, 4H, = CH_2), 5.47 (s, 1H, Si-H, $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 237.4 \text{ Hz}$)

8.8.2.3 *Darstellung von 1-Chloro-3-diethylboryl-2,5-di(tert.-butyl)-4-ethyl-silacyclopentadien **21b** nach 8.8.1 B (s. S. 134)*

Umsetzung von Chlorobis(3,3-dimethylbutin-1-yl)silan **2b** mit BEt_3 für 168 h. Man erhält 9.4 g (28.9 mmol; 84.2 %) leicht verunreinigtes 1-Chloro-3-diethylboryl-2,5-di(tert.-butyl)-4-ethyl-silacyclopentadien **21b** als gelbe Flüssigkeit.

^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten (Tab. 20-1 und 20-2, Seite A 20–A 21)

21b: $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{BSiCl}$; $M = 324.81 \text{ g/mol}$; Sdp.: ca. $100 \text{ }^\circ\text{C}/1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$
 ^1H -NMR: 1.0 (t, 3H, (Et)- CH_3), 1.05 (t, br, 6H, (BEt)- CH_3), 1.08 (s, 9H, (^tBu)- CH_3), 1.28 (s, 9H, (^tBu)- CH_3), 1.60 (m, br, 4H, B- CH_2), 2.11 (q, 2H, (Et)- CH_2), 5.38 (s, 1H, Si-H, $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 222.6 \text{ Hz}$)

8.8.2.4 *Darstellung von 1-Chloro-3-diethylboryl-2,5-diphenyl-4-ethyl-silacyclopentadien **21c** nach 8.8.1 B (s. S. 134)*

Umsetzung von Chlorodi(phenylethynyl)silan **2c** mit BEt_3 für 10 d. Man erhält verunreinigtes 1-Chloro-3-diethylboryl-2,5-diphenyl-4-ethyl-silacyclopentadien **21c** als bräunliche Flüssigkeit.

^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten (Tab. 20-1 und 20-2, Seite A 20–A 21)

21c: $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{BSiCl}$; $M = 364.79 \text{ g/mol}$; Sdp.: n.d.; $>200 \text{ }^\circ\text{C}/3.0 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$
 ^1H -NMR: 0.85 (t, 3H, (Et)- CH_3), 1.05 (t, br, 6H, (BEt)- CH_3), 1.20–1.50 (m, br, 4H, B- CH_2), 2.06 (q, 2H, (Et)- CH_2), 5.61 (s, 1H, Si-H, $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 234.9.1 \text{ Hz}$), 6.80–7.00 (m, 3H, H-*meta*, H-*para*), 7.10–7.30 (m, 2H, H-*ortho*)

8.8.3 Organoborierung der Dialkin-1-yl(chloro)silane 20

8.8.3.1 Darstellung von 2,5-Dibutyl-3-diethylboryl-4-ethyl-silacyclopentadien 22a

Zu Di(hexin-1-yl)silan 20a wird BET_3 in großem Überschuss zugegeben. Triethylboran fungiert so auch gleich als LM. Danach wird die Mischung für 18 h bei 80 °C gerührt. Das überschüssige Lösungsmittel wird im Vakuum (20 mbar) abgezogen. Man erhält 90 % (nach 4 h ca. 30 %) (NMR) 2,5-Dibutyl-3-diethylboryl-4-ethyl-silacyclopentadien 22a als leicht gelbliche Flüssigkeit.

^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten (Tab. 21, Seite A 22)

22a: $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{BSi}$; M = 290.37 g/mol; Sdp.: n.d.; $>200\text{ °C}/3.0 \cdot 10^{-3}\text{ mbar}$

^1H -NMR: 0.75–0.95 (m, 6H, (^nBu)- CH_3 ; 3H, (Et)- CH_3 ; 6H, (BEt)- CH_3), 1.25–1.45 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$; br, 4H, B- CH_2), 2.05 (m, 2H, (Et)- CH_2), 2.25 (m, 4H, =- CH_2), 4.36 (s, 2H, Si-H, $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 189.1\text{ Hz}$)

8.8.3.2 Darstellung von 2,5-Bis(trimethylsilyl)-3-diethylboryl-4-ethyl-silacyclopentadien 22d nach 8.8.1 B, C (s. S. 134)

Umsetzung von Bis(trimethylsilylethynyl)silan 20d mit Triethylboran für 18 h bei 80 °C. Man erhält 70 % (nach 4 h ca. 10 %) (NMR) 2,5-Bis(trimethylsilyl)-3-diethyl-boryl-4-ethyl-silacyclopentadien 22d als gelbliche Flüssigkeit.

^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten (Tab. 21, Seite A 22)

22d: $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{BSi}_3$; M = 322.52 g/mol; Sdp.: n.d.

^1H -NMR: 0.16 (s, 9H, SiMe_3), 0.25 (s, 9H, SiMe_3), 0.93 (t, 3H, (Et)- CH_3), 0.98 (t, br, 6H, (BEt)- CH_3), 1.35 (m, br, 4H, B- CH_2), 2.23 (q, 2H, (Et)- CH_2), 4.78 (s, 2H, Si-H, $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 189.8\text{ Hz}$)

8.8.4 Organoborierung der Dialkin-1-yl(chloro)silane 10

8.8.4.1 Organoborierung von Chloro(3,3-dimethylbutin-1-yl)(hexin-1-yl)silan 10ab

Zu 0.23 g (1.0 mmol) Chloro(3,3-dimethylbutin-1-yl)(hexin-1-yl)silan wird 1.0 ml (7.0 mmol) Triethylboran im 7fachen Überschuss zugegeben. Dann wird die Lösung für 20 h bei 110 °C unter Rückfluss gerührt (nach 4 h ca. 10 % Umsatz). Man erhält eine Mischung, die neben Ausgangsstoff 10ab (26 %) und wenig Z-1-[2-Butyl-3-diethylboryl-3-ethyl]-1-chloro-1-(3,3-dimethylbutin-1-yl)silan 24ab* (5 %), 2-Butyl-1-chloro-3-diethylboryl-5-(tert.-butyl)-4-ethyl-silacyclopentadien 23ab (8 %) und 2-Butyl-

1-chloro-3-diethylboryl-5-(tert.-butyl)-4-ethyl-silacyclopentadien **23ba** (60 %) im Verhältnis von ca. 1 : 8 (NMR) enthält, als gelbliche Flüssigkeit.

¹¹B-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten (Tab. 22-1 und 22-2, Seite A 23–A 24)

23ab: C₁₈H₃₄SiBCl; M = 324.82 g/mol; Sdp.: n.d.

¹H-NMR: 0.71 (t, 3H, (ⁿBu)-CH₃), 1.06 (m, 6H, (BEt)-CH₃), 1.08 (s, 9H, (^tBu)-CH₃), 1.15–1.25 (m, br, 8H, B-CH₂, CH₂-CH₂), 1.90 (dt, 2H, =-CH₂ [7/1 Hz]), 2.20 (q, 2H, (Et)-CH₂), 5.31 (s, 1H, Si-H, ¹J(²⁹Si, ¹H) = 221.9 Hz)

23ba: C₁₈H₃₄SiBCl; M = 324.82 g/mol; Sdp.: n.d.

¹H-NMR: 5.34 (s, 1H, Si-H)

24ab: C₁₉H₃₄SiBCl; M = 336.83 g/mol; Sdp.: n.d.

¹H-NMR: 5.59 (s, 1H, Si-H)

8.8.4.2 Organoborierung von Chloro(hexin-1-yl)(trimethylsilylethynyl)silan **10ad**

Umsetzung nach 8.8.1 B, E (s. S. 134) von **10ad** mit BEt₃ für 9 h. Man erhält eine klare Flüssigkeit als eine Mischung aus 2-Butyl-1-chloro-3-diethylboryl-4-ethyl-5-(trimethylsilyl)-silacyclopentadien **23ad** und 5-Butyl-1-chloro-3-diethylboryl-4-ethyl-2-(trimethylsilyl)-silacyclopentadien **23da** im Verhältnis von ca. 15 : 1 (NMR).

¹¹B-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten (Tab. 22-1 und 22-2, Seite A 23–A 24)

23ad: C₁₇H₃₄Si₂BCl; M = 340.89 g/mol; Sdp.: n.d.

¹H-NMR: 0.28 (s, 9H, SiMe₃), 0.80 (t, 3H, (ⁿBu)-CH₃), 0.88 (t, 3H, (Et)-CH₃), 0.95 (m, br, 6H, (BEt)-CH₃), 1.00–1.20 (m, 4H, CH₂-CH₂), 1.26 (q, br, 4H, B-CH₂), 1.95–2.10 (m, 2H, (Et)-CH₂), 2.17 (t, 2H, =-CH₂), 5.52 (s, 1H, Si-H, ¹J(²⁹Si, ¹H) = 222.3 Hz)

23da: C₁₇H₃₄Si₂BCl; M = 340.89 g/mol; Sdp.: n.d.

¹H-NMR: 0.20 (s, 9H, SiMe₃), 5.46 (s, 1H, Si-H)

8.8.4.3 Organoborierung von Chloro(phenylethynyl)(trimethylsilylethynyl)silan **10cd**

Umsetzung nach 8.8.1 B, E (s. S. 134) von **10cd** mit BEt₃ für 16 h. Hier kann sehr wenig 1-Chloro-Z-1-[3-diethylboryl-3-ethyl-2-(trimethylsilyl)]-1-(phenylethynyl)silan **24dc** detektiert werden. Man erhält eine Mischung aus 1-Chloro-3-diethylboryl-4-ethyl-2-phenyl-5-(trimethylsilyl)-silacyclopentadien **23cd** und 1-Chloro-3-diethylboryl-4-ethyl-5-phenyl-2-(trimethylsilyl)-silacyclopentadien **23dc** im Verhältnis von ca. 30 : 1 (NMR) als klare Flüssigkeit.

^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten (Tab. 22-1 und 22-2, Seite A 23–A 24)

23cd: $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{Si}_2\text{BCl}$; $M = 360.88 \text{ g/mol}$; Sdp.: n.d.

^1H -NMR: 0.28 (s, 9H, SiMe_3), 0.90 (t, br, 6H, (BEt)- CH_3), 0.97 (t, 3H, (Et)- CH_3), 1.40 (q, br, 4H, B- CH_2), 2.37 (q, 2H, (Et)- CH_2), 5.53 (s, 1H, Si-H, $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 226.1 \text{ Hz}$), 7.0–7.1 (dd, 2H, H-*ortho*), 7.4–7.6 (m, 3H, H-*meta*, H-*para*)

23dc: $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{Si}_2\text{BCl}$; $M = 360.88 \text{ g/mol}$; Sdp.: n.d.

^1H -NMR: 0.26 (s, 9H, SiMe_3), 5.18 (s, 1H, Si-H)

24dc: $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{Si}_2\text{BCl}$; $M = 360.88 \text{ g/mol}$; Sdp.: n.d.

^1H -NMR: 0.26 (s, 9H, SiMe_3), 5.56 (s, 1H, Si-H)

8.8.5 1,1-Organoborierung der Trialkin-1-ylsilane **3**

8.8.5.1 Organoborierung von Tri(hexin-1-yl)silan **3a** nach 8.8.1 B, C (s. S. 134)

Zu 3.86 g (14.2 mmol) Tri(hexin-1-yl)silan **3a** werden 40 ml (281.6 mmol) Triethylboran im 20fachen Überschuss zugegeben. Triethylboran fungiert so auch gleich als LM. Danach wird die Mischung für insgesamt 2, 8, und 24 h bei 115 °C unter Rückfluss gerührt und anschließend jeweils charakterisiert (NMR). Das überschüssige Lösungsmittel wird im Vakuum (20 mbar) abgezogen. Man erhält Gemische aus sehr wenig 2,5-Dibutyl-3-diethylboryl-4-ethyl-1-(hexin-1-yl)-silacyclopentadien **26a**, *E*-1-[6-Butyl-7-diethylboryl-7-ethyl]-2,5-dibutyl-3-diethylboryl-4-ethyl-silacyclopentadien **27a** sowie *Z*-1-[6-Butyl-7-diethylboryl-7-ethyl]-2,5-dibutyl-3-diethylboryl-4-ethyl-silacyclopentadien **27a*** bis, nach 48 h, nur noch **27a** und **27a*** im Verhältnis 10 : 1 (NMR) vorliegen.

^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten (Tab. 23-1 und 23-2, 24-1 und 24-2, Seite A 25–A 28)

Weiter Daten von **26a** unter 8.10.2.1, S. 149

27a: $\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{B}_2\text{Si}$; $M = 468.50 \text{ g/mol}$; Sdp.: n.d.

^1H -NMR: 4.07 (s, 1H, Si-H, $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 170.8 \text{ Hz}$); IR ν (H-Si) = 2088 cm^{-1}

27a*: $\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{B}_2\text{Si}$; $M = 468.50 \text{ g/mol}$; Sdp.: n.d.

^1H -NMR: 4.74 (s, 1H, Si-H, $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 184.2 \text{ Hz}$); IR ν (H-Si) = 2178 cm^{-1}

27a/27a*: ^1H -NMR: 0.90, 0.93, 0.96, 1.07, 1.13 (t, br, 27H, (^nBu)- CH_3 , (Et)- CH_3 , (BEt)- CH_3), 1.25–1.45 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1.40–1.60 (m, br, 8H, B- CH_2), 1.95–2.45 (m, 6H, = CH_2), 2.12 (q, br, 4H, (Et)- CH_2)

8.8.5.2 Organoborierung von Tris(3,3-dimethylbutin-1-yl)silan **3b** nach 8.8.1 B, C (s. S. 134)

Umsetzung von Tris(3,3-dimethylbutin-1-yl)silan **3b** mit BEt_3 analog 8.8.5.1, S. 138. Die Mischung wird für insgesamt 10, 30, und 150 h bei 115 °C unter Rückfluss gerührt und anschließend jeweils charakterisiert (NMR). Nach 20 h ist **3b** vollständig verbraucht und fast ausschließlich 3-Diethylboryl-1-(3,3-dimethylbutin-1-yl)-2,5-di(tert.-butyl)-4-ethyl-silacyclopentadien **26b** entstanden. Schließlich können neben Zersetzungsprodukten und **26b** auch *E*-1-[7-Diethylboryl-6-di(tert.-butyl)-7-ethyl]-3-diethylboryl-2,5-di(tert.-butyl)-4-ethyl-silacyclopentadien **27b** und Spuren von *Z*-1-[7-Diethylboryl-6-di(tert.-butyl)-7-ethyl]-3-diethylboryl-2,5-di(tert.-butyl)-4-ethyl-silacyclopentadien **27b*** detektiert werden.

^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten (Tab. 23-1 und 23-2, 24-1 und 24-2, Seite A 25–A 28)

26b: $\text{C}_{24}\text{H}_{43}\text{BSi}$; $M = 370.50 \text{ g/mol}$; Sdp.: n.d.

^1H -NMR: 0.95 (t, br, 6H, (BEt)- CH_3), 1.03 (t, 3H, (Et)- CH_3), 1.13/1.26 (s, s, 18H, (^tBu)- CH_3), 1.28 (s, 9H, (^tBu)- CH_3), 1.45 (m, br, 4H, B- CH_2), 2.14 (q, 2H, (Et)- CH_2), 5.05 (s, 1H, SiH, $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 200.6 \text{ Hz}$)

27b: $\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{B}_2\text{Si}$; $M = 468.50 \text{ g/mol}$; Sdp.: n.d.

^1H -NMR: 4.93 (s, 1H, Si-H, $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 184.7 \text{ Hz}$)

27b*: $\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{B}_2\text{Si}$; $M = 468.50 \text{ g/mol}$; Sdp.: n.d.

^1H -NMR: 5.38 (s, 1H, Si-H)

8.8.5.3 Organoborierung von Tris(trimethylsilylethynyl)silan **3d** nach 8.8.1 B, C (s. S. 134)

Umsetzung von Tris(trimethylsilylethynyl)silan **3d** mit BEt_3 analog 8.8.5.1, S. 138. Zwischenzeitlich kann 2,5-Bis(trimethylsilyl)-3-diethylboryl-4-ethyl-1-(trimethylsilylethynyl)-silacyclopentadien **26d** detektiert werden, bis schließlich, nach 36 h, nur noch *Z*-1-[7-Diethylboryl-7-ethyl-6-(trimethylsilyl)]-2,5-bis(trimethylsilyl)-3-diethylboryl-4-ethyl-silacyclopentadien **27d** und *E*-1-[7-Diethylboryl-7-ethyl-6-(trimethylsilyl)]-2,5-bis(trimethylsilyl)-3-diethylboryl-4-ethyl-silacyclopentadien **27d*** im Verhältnis 1.1 : 1 vorliegen.

Daten von **25**, **26d**, **27d** und **27d*** unter 8.8.5.4, S. 140.

8.8.5.4 Organoborierung von Tris(trimethylsilylethynyl)silan **3d**

Zu 1.42 g (4.4 mmol) Tris(trimethylsilylethynyl)silan **3d** in 2 ml C₆D₆ werden 2.0 ml (14.1 mmol) Triethylboran bei RT zugegeben und im Druckschlenkrohr unter Rühren für 2 h auf 90–110 °C erhitzt. Nach Abschrecken auf RT und NMR-Probenentnahme (b) werden nochmal 2.0 ml (14.1 mmol) BEt₃ zugegeben und die Reaktion unter obigen Bedingungen für weitere 2 h fortgesetzt. Das überschüssige Lösungsmittel wird im Vakuum (20 mbar) abgezogen und das Gemisch in wenig C₆D₆ per NMR vermessen (c). Die Substanz wird danach mit 10.0 ml (70.5 mmol) Triethylboran bei RT versetzt und im Druckschlenkrohr unter Rühren weitere 6 h (Probe (d)); Gesamtreaktionszeit 10 h), 19 h (Probe (e)); Gesamtreaktionszeit 29 h) und 19 h (Probe (f)); Gesamtreaktionszeit 48 h) auf 90–110 °C erhitzt. Die nach kurzfristigem Abschrecken auf RT entnommenen Proben werden jeweils charakterisiert (NMR). Man erhält Gemische aus Tris(trimethylsilylethynyl)silan **3d**, Bis(trimethylsilylethynyl)-*E*-1-[7-diethylboryl-7-ethyl-6-(trimethylsilyl)]silan **25***, 2,5-Bis(trimethylsilyl)-3-diethylboryl-4-ethyl-1-(trimethylsilylethynyl)-silacyclopentadien **26d**, *Z*-1-[7-Diethylboryl-7-ethyl-6-(trimethylsilyl)]-2,5-bis(trimethylsilyl)-3-diethylboryl-4-ethyl-silacyclopentadien **27d** und *E*-1-[7-Diethylboryl-7-ethyl-6-(trimethylsilyl)]-2,5-bis(trimethylsilyl)-3-diethylboryl-4-ethyl-silacyclopentadien **27d***. Zusammensetzung der Proben s. Tab. 14, S. 57.

¹¹B-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten (Tab. 23-1, 23-2, 24-1, 24-2 und 25, Seite A 25–A 29)

25: C₂₁H₄₂BSi₄; M = 417.72 g/mol; Sdp.: n.d.

¹H-NMR: 0.04 (s, 9H, SiMe₃), 0.25 (s, 9H, SiMe₃), 0.88 (t, br, 3H, (Et)-CH₃), 0.96 (t, br, 6H, (BEt)-CH₃), 2.43 (q, 2H, (Et)-CH₂), 5.14 (s, 1H, Si-H, ¹J(²⁹Si, ¹H) = 222.4 Hz)

26d: C₂₁H₄₃BSi₄; M = 418.72 g/mol; Sdp.: n.d.

¹H-NMR: 0.07 (s, 9H, SiMe₃), 0.29 (s, 9H, SiMe₃), 0.38 (s, 9H, SiMe₃), 0.91 (t, 3H, (Et)-CH₃), 0.94 (t, br, 6H, (BEt)-CH₃), 1.35 (m, br, 4H, B-CH₂), 2.12 (q, 2H, (Et)-CH₂), 5.11 (s, 1H, Si-H, ¹J(²⁹Si, ¹H) = 204.3 Hz)

27d: C₂₇H₅₈B₂Si₄; M = 516.72 g/mol; Sdp.: n.d.

¹H-NMR: 0.24 (s, 9H, SiMe₃), 0.28 (s, 9H, SiMe₃), 0.33 (s, 9H, SiMe₃), 2.22 (q, 2H, (Et)-CH₂), 4.39 (s, 1H, Si-H, ¹J(²⁹Si, ¹H) = 162 Hz); IR ν (H-Si) = 2101 cm⁻¹

27d*: C₂₇H₅₈B₂Si₄; M = 516.72 g/mol; Sdp.: n.d.

¹H-NMR: 0.24 (s, 9H, SiMe₃), 0.27 (s, 9H, SiMe₃), 0.34 (s, 9H, SiMe₃), 2.38 (q, 2H, (Et)-CH₂), 5.03 (s, 1H, Si-H, ¹J(²⁹Si, ¹H) = 181 Hz); IR ν (H-Si) = 2152 cm⁻¹

27d/27d*: 0.79 (t, 3H), 1.01 (t, br), 1.05 (t, br), 1.11 (m, br), 1.5–1.6 (m, br)

8.8.6 1,1-Organoborierung der Trialkin-1-ylsilane 11

8.8.6.1 Organoborierung von Di(phenylethynyl)(trimethylsilylethynyl)silan 11ccd nach 8.8.1 B, C (s. S. 134)

Zu Di(phenylethynyl)(trimethylsilylethynyl)silan 11ccd wird Triethylboran in großem Überschuss zugegeben. Triethylboran fungiert so auch gleich als LM. Danach wird die Mischung für 10 h/20 h auf 110 °C erwärmt. Das überschüssige Lösungsmittel wird im Vakuum (20 mbar) abgezogen. Man erhält ein Gemisch aus 3-Diethylboryl-4-ethyl-2-phenyl-1-(phenylethynyl)-5-(trimethylsilyl)-silacyclopentadien 28cdc und *E*-1-[7-Diethylboryl-7-ethyl-6-phenyl]-3-diethylboryl-4-ethyl-2-phenyl-5-(trimethylsilyl)-silacyclopentadien 29cdc sowie *E*-1-[7-Diethylboryl-7-ethyl-6-phenyl]-3-diethylboryl-4-ethyl-2-phenyl-5-(trimethylsilyl)-silacyclopentadien 29cdc*.

¹¹B-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten (Tab. 23-1, 23-2 und 25, S. A 25, A 26 und A 29)

28cdc: C₂₇H₃₅BSi₂; M = 426.56 g/mol; Sdp.: n.d.

29cdc: C₃₃H₅₀B₂Si₂; M = 524.55 g/mol; Sdp.: n.d.

¹H-NMR: 5.08 (s, 1H, Si-H, ¹J(²⁹Si, ¹H) = 182 Hz)

8.8.7 1,1-Organoborierung der Tetraalkin-1-ylsilane 7

8.8.7.1 Umsetzung von Tetra(hexin-1-yl)silan 7a nach 8.8.1 B, E (s. S. 134)

Zu 12.47 g (35.4 mmol) Tetra(hexin-1-yl)silan 7a werden 40 ml (282 mmol) BEt₃ im 8fachen Überschuss zugegeben. Triethylboran fungiert so auch gleich als LM. Danach wird die Mischung für 24 h bei 110 °C unter Rückfluss gerührt, das LM abgezogen und die Mischung charakterisiert. Man erhält eine Mischung, die neben Ausgangsmaterial und Produkt 31a auch ca 25 % 2,5-Dibutyl-3-diethylboryl-1,1-di(hexin-1-yl)-4-ethyl-silacyclopentadien 30a enthält. Es wird erneut ein Überschuss an Triethylboran zugefügt und die Mischung weitere 5 d bei 110 °C unter Rückfluss gerührt. Das überschüssige Lösungsmittel wird im Vakuum (20 mbar) abgezogen. Man erhält 16.80 g (30.6 mmol; 86.5 %) 2,7-Bis(diethylboryl)-3,8-diethyl-1,4,6,9-tetrabutyl-5-silaspiro[4.4]nona-1,3,6,8-tetraen 31a als gelbliches Öl.

¹¹B-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten (Tab. 26 und 27, S. A 29–A 30)

30a: C₃₀H₅₁SiB; M = 450.63 g/mol; Sdp./Smp.: n.d.

¹H-NMR: 0.70 (t, 6H, (ⁿBu)-CH₃), 1.02, 1.05 (t, br, 9H, (Et)-CH₃, (BEt)-CH₃), 1.1–1.7 (m, br, 20H, B-CH₂, CH₂-CH₂), 1.95 (t, 4H, =-CH₂), 2.45 (t, 4H, ≡-CH₂)

31a: C₃₆H₆₆SiB₂; M = 548.63 g/mol; Sdp./Smp.: n.d.

¹H-NMR: 0.94 (t, 6H, (ⁿBu)-CH₃), 0.97 (t, 6H, (ⁿBu)-CH₃), 0.98 (t, 6H, (Et)-CH₃), 1.14 (t, br, 12H, (BEt)-CH₃), 1.25–1.45 (m, 16H, CH₂-CH₂), 1.45–1.65 (m, br, 8H, B-CH₂), 2.11 (q, 4H, (Et)-CH₂), 2.18 (t, 4H, =-CH₂), 2.38 (t, 4H, =-CH₂)

8.8.7.2 *Umsetzung von Tetrakis(3,3-dimethylbutin-1-yl)silan **7b** nach 8.8.1 B (s. S. 134)*

Umsetzung von Tetrakis(3,3-dimethylbutin-1-yl)silan **7b** mit BEt₃ analog 8.8.7.1, S. 141 für 7 d. Man erhält eine Mischung, die vor allem 1,1-Bis(3,3-dimethylbutin-1-yl)-3-diethylboryl-2,5-di(tert.-butyl)-4-ethyl-silacyclopentadien **30b** und kein 2,7-Bis(diethylboryl)-3,8-diethyl-1,4,6,9-tetra(tert.-butyl)-5-silaspiro[4.4]nona-1,3,6,8-tetraen **31b** enthält.

¹¹B-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten (Tab. 26, S. A 29)

30b: C₃₀H₅₁SiB; M = 450.63 g/mol; Sdp./Smp.: n.d.

¹H-NMR: 1.07 (s, 36H, ≡-C-CH₃)

8.8.7.3 *Umsetzung von Tetrakis(trimethylsilylethynyl)silan **7d** nach 8.8.1 B (s. S. 134)*

Zu 12.45 g (29.9 mmol) Tetrakis(trimethylsilylethynyl)silan **7d** werden 40.0 ml (281.6 mmol) Triethylboran im 10fachen Überschuss zugegeben. Danach wird die Mischung für 16 h bei 110 °C unter Rückfluss gerührt, das LM abgezogen und die Mischung charakterisiert. Man erhält eine Mischung, die neben dem Produkt **31d** auch ca. 30 % 2,5-Bis(trimethylsilyl)-1,1-bis(trimethylsilylethynyl)-3-diethylboryl-4-ethyl-silacyclopentadien **30d** enthält. Es wird erneut ein Überschuss an Triethylboran zugefügt und die Mischung weitere 5 d bei 110 °C unter Rückfluss gerührt. Das überschüssige Lösungsmittel wird im Vakuum (20 mbar) abgezogen. Man erhält 17.07 g (27.9 mmol; 96.5 %) reines 2,7-Bis(diethylboryl)-3,8-diethyl-1,4,6,9-tetrakis(trimethylsilyl)-5-silaspiro[4.4]nona-1,3,6,8-tetraen **31d** als weißen Festkörper.

¹¹B-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten (Tab. 26 und 27, S. A 29–A 30)

30d: C₂₆H₅₁Si₅B; M = 514.93 g/mol; Sdp.: n.d.

¹H-NMR: 0.03 (s, 18H, ≡-SiMe₃), 0.40 (s, 9H, SiMe₃), 0.49 (s, 9H, SiMe₃), 0.93 (t, 3H, (Et)-CH₃), 0.96 (t, br, 6H, (BEt)-CH₃), 1.30–1.60 (m, br, 4H, B-CH₂), 2.13 (q, 2H, (Et)-CH₂)

31d: C₃₂H₆₆Si₅B₂; M = 612.92 g/mol; Smp.: ca. 185 °C

¹H-NMR: 0.15 (s, 18H, SiMe₃), 0.25 (s, 18H, SiMe₃), 1.03 (t, 6H, (Et)-CH₃ [7.7 Hz]), 1.11 (t, br, 12H, (BEt)-CH₃ [7.4 Hz]), 1.35–1.60 (m, br, 8H, B-CH₂ [7.4 Hz]), 2.33 (q, 4H, (Et)-CH₂ [7.7 Hz])

8.8.8 1,1-Organoborierung der Dialkin-1-yl(dichloro)silane 5

8.8.8.1 1,1-Organoborierung von Dichlorodi(hexin-1-yl)silan 5a

280 mg (1.1 mmol) Dichlorodi(hexin-1-yl)silan 5a werden mit BEt₃ im Überschuss für 280 h bei 100 °C umgesetzt. Man erhält eine Mischung, die hauptsächlich 2,5-Dibutyl-1,1-dichloro-3-diethylboryl-silacyclobuten 51a enthält.

¹¹B-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten (Tab. 28, S. A 32)

51a: C₁₈H₃₃BSiCl₂; M = 359.26 g/mol; Sdp.: n.d.

¹H-NMR: 0.86, 0.95 (t, 6H, (ⁿBu)-CH₃), 1.01 (t, br, 6H, (BEt)-CH₃), 1.2–2.1 (m, 12H, (ⁿBu)-CH₂-CH₂-CH₂), 2.2 (m, br, 4H, B-CH₂), 5.4 (t, H, =C(5)H)

8.8.8.2 Darstellung von 2,5-Bis(trimethylsilyl)-1,1-dichloro-silacyclopentadien 32d nach 8.8.1 B (s. S. 134)

200 mg (0.7 mmol) Dichlorobis(trimethylsilylethynyl)silan 5d werden mit BEt₃ im Überschuss für 120 h bei 110 °C umgesetzt. Man erhält eine Mischung, die 2,5-Bis(trimethylsilyl)-1,1-dichloro-3-diethylboryl-4-ethyl-silacyclopentadien 32d zu ca. 40 % (NMR) enthält.

¹¹B-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten (Tab. 28, S. A 32)

32d: C₁₆H₃₃BSi₃Cl₂; M = 391.41 g/mol; Sdp.: n.d.

¹H-NMR: 0.2 (s, br, 18H, SiMe₃), 0.7–2.2 diverse Multipletts

8.8.9 1,1-Organoborierung der Dialkin-1-yl-silacyclobutane 9

8.8.9.1 Darstellung von 5,8-Dibutyl-4-silaspiro[3.4]octadien 33a nach 8.8.1 B, C, E (s. S. 134)

22.6 g (97.2 mmol) 1,1-Di(hexin-1-yl)-silacyclobutan 9a werden mit 80 ml (563 mmol) Triethylboran für 10 h bei 105 °C umgesetzt. Nach Abziehen des LM (3 h, 20 mbar, 50 °C) erhält man 31.4 g (95.0 mmol; 97.7 %) 5,8-Dibutyl-6-diethylboryl-7-ethyl-4-silaspiro[3.4]octa-5,7-dien 33a als leicht gelbliche Flüssigkeit.

¹¹B-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten (Tab. 29-1 und 29-2, S. A 33–A 34)

33a: C₂₁H₃₉SiB; M = 330.44 g/mol; Sdp.: n.d.

¹H-NMR: 0.89 (t, 3H, (Et)-CH₃), 0.93 (t, 6H, (ⁿBu)-CH₃), 1.04 (t, br, 6H, (BEt)-CH₃), 1.30–1.45 (m, 8H, CH₂-CH₂), 1.36 (q, br, 4H, B-CH₂), 1.57 (t, 4H, Si-CH₂), 2.19 (t, 4H, =-CH₂), 2.04 (q, 2H, (Et)-CH₂), 2.34 (quint, 2H, (Si-CH₂)-CH₂)

8.8.9.2 *Darstellung von 5,8-Di(tert.-butyl)-4-silaspiro[3.4]octadien **33b** nach 8.8.1 B, E (s. S. 134)*

1,1-Bis(3,3-dimethylbutin-1-yl)-silacyclobutan **9b** wird mit BEt₃ im Überschuss für 168 h bei 110 °C umgesetzt. Man erhält als gelbe Flüssigkeit verunreinigtes 6-Diethylboryl-5,8-di(tert.-butyl)-7-ethyl-4-silaspiro[3.4]octa-5,7-dien **33b**, das etwas nicht cyclisiertes 1-(6-Diethylboryl-6-ethyl-5-(tert.-butyl))-1-((tert.-butyl)ethin-1-yl)-silacyclobutan **34b*** enthält.

¹¹B-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten (Tab. 29-1 und 29-2, S. A 33–A 34)

33b: C₂₁H₃₉SiB; M = 330.44 g/mol; Sdp.: n.d.

¹H-NMR: 0.98 (t, 3H, (Et)-CH₃ [7.6 Hz]), 1.08 (t, br, 6H, (BEt)-CH₃ [7 Hz]), 1.18 (s, 9H, (^tBu)-CH₃), 1.26 (s, 9H, (^tBu)-CH₃), 1.35–1.45 (m, br, 4H, B-CH₂), 1.66 (dt, 4H, Si-CH₂ [8.5 Hz/2.3 Hz]), 2.11 (q, 2H, (Et)-CH₂ [7.6 Hz]), 2.46 (quint, 2H, (Si-CH₂)-CH₂ [8.5 Hz])

34b*: C₂₁H₃₉SiB; M = 330.44 g/mol; Sdp.: n.d.

¹H-NMR: 1.11 (s, 9H, (^tBu)-CH₃), 1.36 (s, 9H, (^tBu)-CH₃)

8.8.9.3 *Darstellung von 5,8-Diphenyl-4-silaspiro[3.4]octadien **33c** nach 8.8.1 B (s. S. 134)*

1,1-Di(phenylethinyl)-silacyclobutan **9c** wird mit BEt₃ im Überschuss für 11 d bei 110 °C umgesetzt. Man erhält als bräunliche Flüssigkeit stark verunreinigtes 6-Diethylboryl-5,8-diphenyl-7-ethyl-4-silaspiro[3.4]octa-5,7-dien **33c**, das ca. 20 % (NMR) nicht cyclisiertes 1-(6-Diethylboryl-6-ethyl-5-phenyl)-1-(phenylethinyl)-silacyclobutan **34c*** enthält.

¹¹B-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten (Tab. 29-1 und 29-2, S. A 33–A 34)

33c: C₂₅H₃₁SiB; M = 370.42 g/mol; Sdp.: n.d.

¹H-NMR: 1.02 (t, br, 6H, (BEt)-CH₃), 1.15 (t, 3H, (Et)-CH₃), 1.45 (q, br, 4H, B-CH₂), 1.54 (t, 4H, Si-CH₂), 2.08 (quint, 2H, (Si-CH₂)-CH₂), 2.34 (q, 2H, (Et)-CH₂), 7.15–7.25 (m, 4H, H-ortho), 7.25–7.45 (m, 6H, H-metha, H-para)

34c*: C₂₅H₃₁SiB; M = 370.42 g/mol; Sdp.: n.d.

¹H-NMR: 0.96 (t, br, 6H, (BEt)-CH₃), 1.09 (t, 3H, (Et)-CH₃), 1.28 (q, br, 4H, B-CH₂), 1.51 (t, 4H, Si-CH₂), 2.0–2.5 (m (br), 4H, (Et)-CH₂, (Si-CH₂)-CH₂), 7.1–7.5 (m, 10H, H-ortho, H-metha, H-para)

8.8.9.4 *Darstellung von 5,8-Bis(trimethylsilyl)-4-silaspiro[3.4]octadien **33d** nach 8.8.1 B, C, E (s. S. 134)*

21.8 g (82.3 mmol) 1,1-Bis(trimethylsilylethynyl)-silacyclobutan **9d** werden mit 70.0 ml (492.6 mmol) BEt₃ für 6 h bei 100 °C umgesetzt. Man erhält 29.3 g (80.7 mmol; 98.1 %) 5,8-Bis(trimethylsilyl)-6-diethylboryl-7-ethyl-4-silaspiro[3.4]octa-5,7-dien **33d** als klare Flüssigkeit.

¹¹B-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten (Tab. 29-1 und 29-2, S. A 33–A 34)

33d: C₁₉H₃₉Si₃B; M = 362.59 g/mol; Sdp.: n.d.

¹H-NMR: 0.24 (s, 9H, SiMe₃), 0.32 (s, 9H, SiMe₃), 0.96 (t, 3H, (Et)-CH₃), 1.01 (t, br, 6H, (BEt)-CH₃), 1.40 (q, br, 4H, B-CH₂), 1.57 (t, 4H, Si-CH₂), 2.17 (q, 2H, (Et)-CH₂), 2.45 (quint, 2H, (Si-CH₂)-CH₂)

8.9 1,1-Organoborierung der Alkin-1-ylgermane

8.9.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur 1,1-Organoborierung

Analog 8.8.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur 1,1-Organoborierung von Dialkin-1-yl-(chloro)silanen, S. 134; statt Dialkin-1-ylsilan wird Dialkin-1-ylgerman zugegeben.

8.9.2 Organoborierung der Dialkin-1-yl(chloro)germane **14**

8.9.2.1 *Darstellung von 2,5-Bis(trimethylsilyl)-1-chloro-3-diethylboryl-4-ethyl-germacyclopentadien **35d***

Chlorobis(trimethylsilylethynyl)german **14d** wird mit BEt₃ im Überschuss für 5 d bei 80 °C umgesetzt. Man erhält eine verunreinigte Mischung, die neben ca. 25 % (NMR) 1-Chloro-Z-1-[3-diethylboryl-3-ethyl-2-(trimethylsilyl)]-1-(trimethylsilylethynyl)-german **36d*** vor allem ca. 40 % (NMR) 2,5-Bis(trimethylsilyl)-1-chloro-3-diethylboryl-4-ethyl-germacyclopentadien **35d** enthält.

¹¹B-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten (Tab. 30, S. A 35)

35d: C₁₆H₃₄GeSi₂BCl; M = 401.47 g/mol; Sdp.: n.d.

$^1\text{H-NMR}$: 0.09 (s, 9H, SiMe₃), 0.11 (s, 9H, SiMe₃), 0.64 (t, 3H, (Et)-CH₃), 1.06 (m, br, 6H, (BEt)-CH₃), 1.34 (m, br, 4H, B-CH₂), 2.16 (q, 2H, (Et)-CH₂)

36d*: C₁₆H₃₄GeSi₂BCl; M = 401.47 g/mol; Sdp.: n.d.

$^1\text{H-NMR}$: 0.15 (s, 9H, SiMe₃), 0.35 (s, 9H, SiMe₃)

8.9.3 Organoborierung der Dialkin-1-yl(dichloro)germane **17**

8.9.3.1 Umsetzung von Dichlorodi(hexin-1-yl)german **17a** mit BEt₃

Dichlorodi(hexin-1-yl)german **17a** wird mit BEt₃ im Überschuss für a) 72 h und b) 164 h bei 90 °C umgesetzt. Man erhält Mischungen, welche a) ca. halb umgesetzt sind und b) neben ca. 15 % (NMR) Ausgangsverbindung und 5 % (NMR) Z-1-[2-Butyl-3-diethylboryl-3-ethyl]-1,1-dichloro-1-hexin-1-ylgerman **38a*** noch 2,5-Dibutyl-1,1-dichloro-3-diethylboryl-4-ethyl-germacyclopentadien **37a** zu ca. 80 % (NMR) enthalten.

$^{11}\text{B-}$, $^{13}\text{C-}$ und $^{29}\text{Si-NMR}$ -Daten (Tab. 31 und 32, S. A 36–A 37)

37a: C₁₈H₃₃BGeCl₂; M = 407.77 g/mol; Sdp.: n.d.

$^1\text{H-NMR}$: 0.73 (t, 3H, (Et)-CH₃), 0.87 (t, 6H, (ⁿBu)-CH₃), 0.93 (t, br, 6H, (BEt)-CH₃), 1.15–1.35 (m, 8H, CH₂-CH₂), 1.60–1.80 (m, 4H, B-CH₂), 2.11 (q, 2H, (Et)-CH₂), 2.31 (t, 4H, =-CH₂)

38a*: C₁₈H₃₃BGeCl₂; M = 407.77 g/mol; Sdp.: n.d.

8.9.3.2 Umsetzung von Dichlorobis(trimethylsilylethynyl)german **17d** mit BEt₃

Zu Dichlorobis(trimethylsilylethynyl)german **17d** in C₆D₆ wird Triethylboran in großem Überschuss zugegeben. Danach wird die Mischung für 1) 30 min RT gerührt; 2) 5 h bei 70 °C erhitzt; 3) weitere 54 h bei 75 °C erhitzt; 4) weitere 140 h bei 80 °C erhitzt und 5) alles LM abgezogen und in reinem BEt₃ 7 d bei 90 °C erhitzt. Das überschüssige Lösungsmittel wird im Vakuum (20 mbar) abgezogen. Die jeweils erhaltenen Mischungen enthalten **17d**, **37d**, **38d*** und **39d** in verschiedenen Verhältnissen. Schließlich erhält man eine Mischung, die neben etwas 1,1-Dichloro-Z-1-[3-diethylboryl-3-ethyl-2-(trimethylsilyl)]-1-(trimethylsilylethynyl)german **38d*** je ca. 40 % (NMR) 1,1-Bis-{Z-1-[3-diethylboryl-3-ethyl-2-(trimethylsilyl)]}-1,1-dichloro-german **39d** und 2,5-Bis(trimethylsilyl)-1,1-dichloro-3-diethylboryl-4-ethyl-germacyclopentadien **37d** enthält.

$^{11}\text{B-}$, $^{13}\text{C-}$ und $^{29}\text{Si-NMR}$ -Daten (Tab. 31 und 32, S. A 36–A 37)

37d: $C_{16}H_{33}BGeSi_2Cl_2$; M = 335.92 g/mol; Sdp.: n.d.

1H -NMR: 0.20 (s, 9H, SiMe₃), 0.29 (s, 9H, SiMe₃), 0.87 (t, 3H, (Et)-CH₃), 0.98 (t, br, 6H, (BEt)-CH₃), 1.30 (m, br, 4H, B-CH₂), 2.02 (q, 2H, (Et)-CH₂)

38d*: $C_{16}H_{33}BGeSi_2Cl_2$; M = 335.92 g/mol; Sdp.: n.d.

1H -NMR: 0.25 (s, 9H, SiMe₃), 0.33 (s, 9H, SiMe₃), div. Signale 0.7–2.5 ppm

39d*: $C_{22}H_{48}B_2GeSi_2Cl_2$; M = 533.91 g/mol; Sdp.: n.d.

1H -NMR: 0.28 (s, 18H, SiMe₃), 0.84 (t, 6H, (Et)-CH₃), 1.07 (t, br, 12H, (BEt)-CH₃), 1.30 (m, br, 8H, B-CH₂), 2.46 (q, 4H, (Et)-CH₂)

8.9.4 Organoborierung der Tetraalkin-1-ylgermane **19**

8.9.4.1 Umsetzung von Tetrakis(trimethylsilylethynyl)german **19d** nach A, B

Tetrakis(trimethylsilylethynyl)german **19d** wird mit BEt₃ im Überschuss für 4 h bei 110 °C umgesetzt. Man erhält ca. 95 % (NMR) 2,7-Bis(diethylboryl)-3,8-diethyl-1,4,6,9-tetrakis(trimethylsilyl)-5-germaspiro[4.4]nona-1,3,6,8-tetraen **41d** und Spuren von **40d**.

^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten (Tab. 33, S. A 38)

41d: $C_{32}H_{66}GeSi_4B_2$; M = 657.43 g/mol; Sdp.: n.d.

1H -NMR: 0.13 (s, 18H, SiMe₃), 0.25 (s, 18H, SiMe₃), 0.99 (t, 6H, (Et)-CH₃), 1.07 (t, br, 12H, (BEt)-CH₃), 1.35–1.60 (m, br, 8H, B-CH₂), 2.33 (q, 2H, (Et)-CH₂), 2.34 (q, 2H, (Et)-CH₂)

40d: $C_{26}H_{51}GeSi_4B_2$; M = 559.43 g/mol; Sdp.: n.d.

8.9.4.2 Umsetzung von Tetrakis(3,3-dimethylbutin-1-yl)german **19b** nach A, B

Tetrakis(3,3-dimethylbutin-1-yl)german **19b** wird mit BEt₃ für 52 und 210 h bei 110 °C unter Rückfluss gerührt. Man erhält Mischungen, die 2,7-Bis(diethylboryl)-3,8-diethyl-1,4,6,9-tetra(tert.-butyl)-5-germaspiro[4.4]nona-1,3,6,8-tetraen **41b** zu ca. 20 % (NMR), 1,1-Bis(3,3-dimethylbutin-1-yl)-3-diethylboryl-2,5-di(tert.-butyl)-4-ethyl-germa-cyclopentadien **40b** zu ca. 20 % (NMR) sowie weitere, nicht vollständig charakterisierte Spezies enthalten.

^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten (Tab. 33, S. A 38)

41b: $C_{36}H_{66}GeB_2$; M = 593.13 g/mol; Sdp.: n.d.

1H -NMR: 1.16 (s, 36H, C-CH₃)

40b: $C_{30}H_{51}GeB$; M = 495.13 g/mol; Sdp.: n.d.

8.10 Weitere Synthesen

8.10.1 Darstellung von 1-Methyl-silacyclopentadien-Derivaten

8.10.1.1 Reaktion von **21a** mit Methyl-Lithium

Zu 0.43 g (1.3 mmol) 1-Chloro-2,5-dibutyl-3-diethylboryl-4-ethyl-silacyclopentadien **21a** in 5 ml Hexan werden bei -78 °C in 10%igem Überschuss 0.9 ml (1.5 mmol) Methyl-Lithium (1.6 M Lösung in Diethylether) auf einmal zugegeben. Danach wird die Mischung unter Rühren langsam auf RT erwärmt und 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Man filtriert entstandenes LiCl, zieht das Lösungsmittel im Vakuum (20 mbar) ab und erhält 0.35 g (1.1 mmol; 86.1 %) 2,5-Dibutyl-3-diethylboryl-4-ethyl-1-methyl-silacyclopentadien **42a** als gelbliche Flüssigkeit.

^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten (Tab. 34, S. A 39)

42a: $\text{C}_{19}\text{H}_{37}\text{BSi}$; M = 304.40 g/mol; Sdp.: n.d.

^1H -NMR: 0.30 (s, 3H, Si-Me), 0.90 (t, 6H, (^nBu)- CH_3), 0.94 (t, 3H, (Et)- CH_3), 1.06 (t, br, 6H, (BEt)- CH_3), 1.30 (m, 8H, CH_2 - CH_2), 1.45–1.55 (m, br, 4H, B- CH_2), 2.07 (q, 2H, (Et)- CH_2), 2.34 (m, 4H, = CH_2), 4.74 (s, 1H, Si-H, $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 182.9$ Hz)

8.10.1.2 Reaktion von **21d** mit Methyl-Lithium

Zu 0.39 g (1.1 mmol) 2,5-Bis(trimethylsilyl)-1-chloro-3-diethylboryl-4-ethyl-silacyclopentadien **21d** in 5 ml Hexan werden bei -78 °C in 10%igem Überschuss 0.74 ml (1.2 mmol) Methyl-Lithium (1.6 M Lösung in Diethylether) auf einmal zugegeben. Danach wird die Mischung unter Rühren langsam auf RT erwärmt und 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Man filtriert entstandenes LiCl, zieht das Lösungsmittel im Vakuum (20 mbar) ab und erhält verunreinigtes 2,5-Bis(trimethylsilyl)-3-diethylboryl-4-ethyl-1-methyl-silacyclopentadien **42d** als gelbe Flüssigkeit.

^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten (Tab. 34, S. A 39)

42d: $\text{C}_{17}\text{H}_{37}\text{BSi}_3$; M = 336.55 g/mol; Sdp.: n.d.

^1H -NMR: 0.21 (s, 3H, Si-Me), 0.28 (s, 9H, SiMe_3), 0.38 (s, 9H, SiMe_3), 0.91 (t, 3H, (Et)- CH_3), 0.99 (t, br, 6H, (BEt)- CH_3), 1.45–1.60 (m, br, 4H, B- CH_2), 2.19 (q, 2H, (Et)- CH_2), 4.94 (s, 1H, Si-H, $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 183.4$ Hz)

8.10.2 Darstellung von 1-ⁿButyl-silacyclopentadien-Derivaten

8.10.2.1 Reaktion von **21a** mit ⁿButyl-Lithium

Zu 4.22 mg (1.3 mmol) 1-Chloro-2,5-dibutyl-3-diethylboryl-4-ethyl-silacyclopentadien **21a** in 5 ml Hexan werden bei -78 °C in 10%igem Überschuss 0.9 ml (1.4 mmol) ⁿButhyl-Lithium (1.6 M Lösung in Hexan) auf einmal zugegeben. Danach wird die Mischung unter Rühren langsam auf RT erwärmt und 12 h bei dieser Temperatur gerührt. (Ausbeute ca. 70 % (NMR)). Nach kurzem Erhitzen auf 60 °C (5 min) wird weitere 85 h bei RT gerührt. Man filtriert entstandenes LiCl, zieht das Lösungsmittel im Vakuum (20 mbar) ab und erhält 95 % (NMR) 3-Diethylboryl-4-ethyl-1,2,5-tributyl-silacyclopentadien **43a** als leicht gelbliche Flüssigkeit.

¹¹B-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten (Tab. 35, S. A 40)

43a: C₂₂H₄₃BSi; M = 346.48 g/mol; Sdp.: n.d.

¹H-NMR: 0.78 (t, 3H, (Si-ⁿBu)-CH₃), 0.88 (t, 2H, Si-CH₂), 0.90 (t, 6H, (ⁿBu)-CH₃), 0.93 (t, 3H, (Et)-CH₃), 1.06 (t, br, 6H, (BEt)-CH₃), 1.35 (m, 12H, CH₂-CH₂), 1.4–1.6 (m, br, 4H, B-CH₂), 2.03 (q, 2H, (Et)-CH₂), 2.31 (m, 4H, =-CH₂), 4.78 (s, 1H, Si-H, ¹J(²⁹Si, ¹H) = 179.5 Hz)

8.10.2.2 Reaktion von **21d** mit ⁿButyl-Lithium

Zu 6.33 mg (1.8 mmol) 2,5-Bis(trimethylsilyl)-1-chloro-3-diethylboryl-4-ethyl-silacyclopentadien **21d** in 5 ml Hexan werden bei -78 °C in 10%igem Überschuss 1.2 ml (2.0 mmol) ⁿButhyl-Lithium (1.6 M Lösung in Hexan) auf einmal zugegeben. Danach wird die Mischung unter Rühren langsam auf RT erwärmt und 12 h bei dieser Temperatur gerührt. Man filtriert entstandenes LiCl, zieht das Lösungsmittel im Vakuum (20 mbar) ab und erhält 92 % (NMR) 2,5-Bis(trimethylsilyl)-1-butyl-3-diethylboryl-4-ethyl-silacyclopentadien **43d** als klare Flüssigkeit.

¹¹B-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten (Tab. 35, S. A 40)

43d: C₂₀H₄₃BSi₃; M = 378.63 g/mol; Sdp.: n.d.

¹H-NMR: 0.16 (s, 9H, SiMe₃), 0.26 (s, 9H, SiMe₃), 0.84 (t, 3H, (Et)-CH₃), 0.88 (t, 2H, Si-CH₂), 0.93 (t, 3H, (ⁿBu)-CH₃), 1.00 (t, br, 6H, (BEt)-CH₃), 1.35–1.50 (m, br, 8H, B-CH₂, CH₂-CH₂), 2.12 (q, 2H, (Et)-CH₂), 4.91 (s, 1H, Si-H, ¹J(²⁹Si, ¹H) = 183.7 Hz)

8.10.3 Darstellung von 1-^tButyl-silacyclopentadien-Derivaten

8.10.3.1 Reaktion von **21a** mit ^tButyl-Lithium

Zu 3.98 mg (1.2 mmol) 1-Chloro-2,5-dibutyl-3-diethylboryl-4-ethyl-silacyclopentadien **21a** in 5 ml Hexan werden bei -78 °C in 10%igem Überschuss 0.9 ml (1.4 mmol) ^tButyl-Lithium (1.5 M Lösung in Pentan) auf einmal zugegeben. Danach wird die Mischung unter Rühren langsam auf RT erwärmt und 18 h bei dieser Temperatur gerührt. (50 % Umsatz (NMR)). Nach kurzem Erhitzen auf 60 °C (5 min) wird weitere 85 h bei RT gerührt. Man filtriert entstandenes LiCl, zieht das Lösungsmittel im Vakuum (20 mbar) ab und erhält eine Mischung, die neben 10 % Ausgangsmaterial (NMR) 2,5-Dibutyl-3-diethylboryl-4-ethyl-1-(tert.-butyl)-silacyclopentadien **44a** zu ca. 70 % (NMR) als leicht gelbliche Flüssigkeit enthält.

¹¹B-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten (Tab. 36, S. A 41)

44a: C₂₂H₄₃BSi; M = 346.48 g/mol; Sdp.: n.d.

¹H-NMR: 0.87 (t, 6H, (ⁿBu)-CH₃), 0.90 (t, 3H, (Et)-CH₃), 1.05 (t, br, 6H, (BEt)-CH₃), 1.11 (s, 9H, (^tBu)-CH₃), 1.33 (m, 8H, CH₂-CH₂), 1.40–1.60 (m, br, 4H, B-CH₂), 2.03 (q, 2H, (Et)-CH₂), 2.2–2.4 (m, 4H, =-CH₂), 4.53 (s, 1H, Si-H, ¹J(²⁹Si, ¹H) = 181.7 Hz)

8.10.3.2 Reaktion von **21d** mit ^tButyl-Lithium

Zu 4.88 mg (1.4 mmol) 2,5-Bis(trimethylsilyl)-1-chloro-3-diethylboryl-4-ethyl-silacyclopentadien **21d** in 5 ml Hexan wird bei -78 °C in 10%igem Überschuss 1.0 ml (1.5 mmol) ^tButyl-Lithium (1.5 M Lösung in Pentan) auf einmal zugegeben. Danach wird die Mischung unter Rühren langsam auf RT erwärmt und 13 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach kurzem Erhitzen auf 60 °C (5 min) wird weitere 85 h bei RT gerührt. Man filtriert entstandenes LiCl, zieht das Lösungsmittel im Vakuum (20 mbar) ab und erhält eine Mischung, die 2,5-Bis(trimethylsilyl)-3-diethylboryl-4-ethyl-1-(tert.-butyl)-silacyclopentadien **44d** zu ca. 40 % als gelbliche Flüssigkeit enthält.

¹¹B-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten (Tab. 36, S. A 41)

44d: C₂₀H₄₃BSi₃; M = 378.63 g/mol; Sdp.: n.d.

¹H-NMR: 0.19 (s, 9H, SiMe₃), 0.29 (s, 9H, SiMe₃), 0.8–1.0 (m, br, 3H, (Et)-CH₃, 6H, (BEt)-CH₃), 1.13 (s, 9H, (^tBu)-CH₃), 1.3–1.50 (m, br, 4H, B-CH₂), 2.25 (q, 2H, (Et)-CH₂), 4.84 (s, 1H, Si-H, ¹J(²⁹Si, ¹H) = 183.1 Hz)

8.10.4 Darstellung von 1-Phenyl-silacyclopentadien-Derivaten

8.10.4.1 Reaktion von **21a** mit Phenyl-Lithium

Zu 3.33 mg (1.0 mmol) 1-Chloro-2,5-dibutyl-3-diethylboryl-4-ethyl-silacyclopentadien **21a** in 5 ml Hexan wird bei 0 °C in 10%igem Überschuss 1.0 ml (ca. 2 mmol) Phenyl-Lithium (1.8–2.1 M Lösung in Cyclohexan/Diethylether) auf einmal zugegeben. Danach wird die Mischung unter Rühren langsam auf RT erwärmt und 90 h bei dieser Temperatur gerührt. Man filtriert entstandenes LiCl, zieht das Lösungsmittel im Vakuum (20 mbar) ab und erhält eine Mischung, die 2,5-Dibutyl-3-diethylboryl-4-ethyl-1-phenyl-silacyclopentadien **45a** zu ca. 30 % (NMR) als bräunliche Flüssigkeit enthält.

¹¹B-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten (Tab. 37, S. A 42)

45a: C₂₄H₃₉BSi; M = 366.47 g/mol; Sdp.: n.d.

¹H-NMR: 0.72 (t, 6H, (ⁿBu)-CH₃), 0.9–1.1 (m, br, 3H, (Et)-CH₃, 6H, (BEt)-CH₃), 1.3–1.6 (m, br, 8H, CH₂-CH₂, 4H, B-CH₂), 1.9–2.4 (m, 6H, (Et)-CH₂, =CH₂), 4.62 (s, 1H, Si-H, ¹J(²⁹Si, ¹H) = 188.1 Hz), 7.0–7.3 (m, 3H, H-*meta*, H-*para*), 7.5–7.7 (m, 2H, H-*ortho*)

8.10.4.2 Reaktion von **21d** mit Phenyl-Lithium

Zu 4.23 mg (1.2 mmol) 2,5-Bis(trimethylsilyl)-1-chloro-3-diethylboryl-4-ethyl-silacyclopentadien **21d** in 5 ml Hexan werden bei -78 °C in 10%igem Überschuss 1.1 ml (ca. 2.2 mmol) Phenyl-Lithium (1.8–2.1 M Lösung in Cyclohexan/Diethylether) auf einmal zugegeben. Danach wird die Mischung unter Rühren langsam auf RT erwärmt und 20 h bei dieser Temperatur gerührt. Man filtriert entstandenes LiCl, zieht das Lösungsmittel im Vakuum (20 mbar) ab. Die stark verunreinigte Mischung enthält 2,5-Bis(trimethylsilyl)-3-diethylboryl-4-ethyl-1-phenyl-silacyclopentadien **45d** zu ca. 5 % (NMR).

¹¹B-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten (Tab. 37, S. A 42)

45d: C₂₂H₃₉BSi₃; M = 398.62 g/mol; Sdp.: n.d.

¹H-NMR: 0.03 (s, 9H, SiMe₃), 0.14 (s, 9H, SiMe₃), 4.88 (s, 1H, Si-H, ¹J(²⁹Si, ¹H) = 185.2 Hz), 6.9–7.4 (m, 5H, H-*ortho*, H-*meta*, H-*para*)

8.10.5 Darstellung von 1,1-Dihydrido-silacyclopentadien-Derivaten 22

8.10.5.1 Darstellung von 2,5-Dibutyl-3-diethylboryl-4-ethyl-silacyclopentadien 22a

Zu 1-Chloro-2,5-dibutyl-3-diethylboryl-4-ethyl-silacyclopentadien 21a in 5 ml Hexan wird bei RT in großem Überschuss LiAlH_4 als nicht gereinigter Feststoff auf einmal zugegeben. Danach wird die Mischung für 12 h bei RT und anschließend 2 h bei 80 °C gerührt. Entstandenes LiCl und überschüssiges LiAlH_4 werden abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum (20 mbar) abgezogen. Man erhält als gelbliche Flüssigkeit eine Mischung, die 2,5-Dibutyl-3-diethylboryl-4-ethyl-silacyclopentadien 22a zu ca. 10 % enthält.

^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten (Tab. 21, S. A 22)

22a: $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{BSi}$; M = 290.37 g/mol; Sdp.: n.d.; $>250\text{ °C}/3.0 \cdot 10^{-3}\text{ mbar}$

^1H -NMR: 0.70–0.95 (m, 6H, (^nBu)- CH_3 ; 3H, (Et)- CH_3 ; 6H, (BEt)- CH_3), 1.25–1.50 (m, 8H, CH_2 - CH_2 ; br, 4H, B- CH_2), 2.09 (m, 2H, (Et)- CH_2), 2.28 (m, 4H, = CH_2), 4.46 (s, 2H, Si-H, $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 189.8\text{ Hz}$)

8.10.5.2 Darstellung von 2,5-Bis(trimethylsilyl)-3-diethylboryl-4-ethyl-silacyclopentadien 22d

Zu 0.86 g (2.4 mmol) 2,5-Bis(trimethylsilyl)-1-chloro-3-diethylboryl-4-ethyl-silacyclopentadien 21d in 5 ml Hexan werden bei RT in 10fachem Überschuss 0.88 g (24.0 mmol) Lithiumaluminiumhydrid als nicht gereinigter Feststoff auf einmal zugegeben. Danach wird die Mischung für 2 h bei 80 °C gerührt, gebildeter weißer Feststoff (LiCl) sowie überschüssiges LiAlH_4 werden abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum (20 mbar) abgezogen. Man erhält eine leicht gelbliche Mischung, die neben Resten von 21d zu 68 % (NMR) 2,5-Bis(trimethylsilyl)-3-diethylboryl-4-ethyl-silacyclopentadien 22d enthält.

^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten (Tab. 21, S. A 22)

22d: $\text{C}_{16}\text{H}_{35}\text{BSi}_3$; M = 322.52 g/mol; Sdp.: n.d.; (in $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CDCl}_3$)

^1H -NMR: 0.10 (s, 9H, SiMe_3), 0.21 (s, 9H, SiMe_3), 0.95 (t, 3H, (Et)- CH_3), 0.99 (t, br, 6H, (BEt)- CH_3), 1.40 (m, br, 4H, B- CH_2), 2.25 (q, 2H, (Et)- CH_2), 4.54 (s, 2H, Si-H, $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 189.5\text{ Hz}$)

8.10.6 Darstellung von Alkin-1-yl-silacyclopentadien-Derivaten

8.10.6.1 Reaktion von **21a** mit (Hexin-1-yl)-Lithium

Zu 2.64 g (3.0 mmol) frisch bereitetem (Hexin-1-yl)-Lithium **Li-Aa** in Hexan werden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 0.98 g (3.0 mmol) 1-Chloro-2,5-dibutyl-3-diethylboryl-4-ethyl-silacyclopentadien **21a** in Hexan gelöst zugetropft. Danach wird die Mischung für 1 h bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Entstandenes LiCl wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum (20 mbar) abgezogen. Man erhält eine Mischung, welche neben Ausgangsmaterial 2,5-Bis(trimethylsilyl)-3-diethylboryl-4-ethyl-1-(hexin-1-yl)-silacyclopentadien **26a** zu 82 % als klare Flüssigkeit enthält.

^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten (Tab. 23-1 und 23-2, S. A 25–A 26)

26a: $\text{C}_{24}\text{H}_{43}\text{BSi}$; M = 370.50 g/mol; Sdp.: n.d.

^1H -NMR: 0.72 (t, 3H, $\equiv\text{C}$ -(^nBu)- CH_3), 0.87, 0.91, 0.93 (t, 9H, (^nBu)- CH_3 , (Et)- CH_3), 1.04 (t, br, 6H, (BEt)- CH_3), 1.20 (m, 4H, CH_2 - CH_2), 1.30–1.50 (m, 8H, CH_2 - CH_2), 1.69 (m, br, 4H, B- CH_2), 2.00 (m, 4H, (Et)- CH_2 , $\equiv\text{CH}_2$), 2.2–2.5 (m, 4H, =- CH_2), 4.97 (s, 1H, Si-H, $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 201.4\text{ Hz}$)

8.10.6.2 Reaktion von **21d** mit (Hexin-1-yl)-Lithium

Zu 0.23 g (0.7 mmol) 2,5-Bis(trimethylsilyl)-1-chloro-3-diethylboryl-4-ethyl-silacyclopentadien **21d** in 10 ml Hexan werden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 0.88 g (1.0 mmol) (Hexin-1-yl)-Lithium-Feststoff **Li-Aa** auf einmal zugegeben. Danach wird die Mischung für 2 h bei RT und anschließend 10 min bei $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Entstandenes LiCl wird abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum (20 mbar) abgezogen. Man erhält eine Mischung, welche neben Ausgangsmaterial 2,5-Bis(trimethylsilyl)-3-diethylboryl-4-ethyl-1-(hexin-1-yl)-silacyclopentadien **46dda** zu 40 % als gelbe Flüssigkeit enthält.

^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten (Tab. 23-1 und 23-2, S. A 25–A 26)

46dda: $\text{C}_{22}\text{H}_{43}\text{BSi}_2$; M = 374.56 g/mol; Sdp.: n.d.

^1H -NMR: 0.31 (s, 9H, SiMe_3), 0.40 (s, 9H, SiMe_3), 0.73 (t, 3H, $\equiv\text{C}$ -(^nBu)- CH_3), 0.89 (t, 3H, (Et)- CH_3), 0.91 (t, 6H, (BEt)- CH_3), 1.10–1.45 (m, br, 12H, CH_2 - CH_2), 1.40–1.60 (m, br, 4H, B- CH_2), 1.95 (t, 2H, $\equiv\text{CH}_2$), 2.06 (q, 2H, (Et)- CH_2), 5.11 (s, 1H, Si-H, $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 201.2\text{ Hz}$)

8.10.7 Darstellung von 7-Sila-norbornadien-Derivaten 47 und 48

8.10.7.1 Umsetzung von 21a mit DMADC

Zu 2.28 g (7.0 mmol) 1-Chloro-2,5-dibutyl-3-diethylboryl-4-ethyl-silacyclopentadien 21a in 10 ml C₆D₆ werden bei 25 °C 0.8 ml (7.0 mmol) Dimethylacetylendicarboxylat auf einmal zugegeben und bei dieser Temperatur gerührt. Bei Messungen nach 20, 40, 60 und 300 min enthält die gelbliche Flüssigkeit *anti*-7-Chloro-1,4-dibutyl-2-diethylboryl-5,6-di(methylcarboxylato)-3-ethyl-7-sila-norborna-2,5-dien 47a und ansteigend (0, 0, 1, 5 %) *syn*-7-Chloro-1,4-dibutyl-2-diethylboryl-5,6-di(methylcarboxylato)-3-ethyl-7-sila-norborna-2,5-dien 47a[#] sowie ca. (1, 1, 2, 5 %) eines unbekannten Umlagerungsproduktes. Letzteres wird innerhalb von ein bis zwei Wochen das Hauptprodukt.

¹¹B-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten (Tab. 38-1 und 38-2, S. A 43–A 44)

47a: C₂₄H₄₀O₄BSiCl; M = 466.93 g/mol; Sdp.: n.d.; >250 °C/3.0*10⁻³ mbar

¹H-NMR: 0.80 (t, 3H, (Et)-CH₃), 0.82, 0.83 (t, 6H, (ⁿBu)-CH₃), 0.97 (t, 6H, (BEt)-CH₃), 1.30–1.50 (m, 4H, B-CH₂), 1.75 (dt (4.4/12.5 Hz), 4H, C-(ⁿBu)-CH₂), 1.9–2.40 (m, 10H, (Et)-CH₂, CH₂-CH₂), 3.43 (s, 3H, COOCH₃), 3.44 (s, 3H, COOCH₃), 5.07 (s, 1H, Si-H, ¹J(²⁹Si, ¹H) = 236.0 Hz)

47a[#]: C₂₄H₄₀O₄BSiCl; M = 466.93 g/mol; Sdp.: n.d.; >250 °C/3.0*10⁻³ mbar

¹H-NMR: diverse Multipletts für Et-, BEt₂- und ⁿBu-Reste, 3.42, 3.43 (s, 6H, COOCH₃), 4.95 (s, 1H, Si-H)

8.10.7.2 Umsetzung von 21d mit DMADC

Zu 1.98 g (5.6 mmol) 2,5-Bis(trimethylsilyl)-1-chloro-3-diethylboryl-4-ethyl-silacyclopentadien 21d in 10 ml C₆D₆ werden bei 25 °C 0.7 ml (5.5 mmol) Dimethylacetylendicarboxylat auf einmal zugegeben. Danach wird die Mischung langsam auf 75 °C erwärmt und 16 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird für 20 min überschüssiges DMADC und LM bei 70 °C im HV abgezogen. Man erhält 2.70 g (5.4 mmol; 97.3 %) 1,4-Bis(trimethylsilyl)-*anti*-7-chloro-2-diethylboryl-5,6-di(methylcarboxylato)-3-ethyl-7-sila-norborna-2,5-dien 47d als gelbliche Flüssigkeit.

¹¹B-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten (Tab. 38-1 und 38-2, S. A 43–A 44)

47d: C₂₂H₄₀O₄BSi₃Cl; M = 499.08 g/mol; Sdp.: n.d.; >250 °C/3.0*10⁻³ mbar

$^1\text{H-NMR}$: 0.15 (s, 9H, SiMe_3), 0.24 (s, 9H, SiMe_3), 0.76 (t, 3H, (Et)- CH_3), 1.03 (t, br, 6H, (BEt)- CH_3), 1.49 (m, 4H, B- CH_2), 2.28 (q, 2H, (Et)- CH_2), 3.36 (s, 3H, COOCH_3), 3.41 (s, 3H, COOCH_3), 4.93 (s, 1H, Si-H, $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 246.0 \text{ Hz}$)

8.10.7.3 Umsetzung von **33a** mit DMADC

Zu 5,8-Dibutyl-6-diethylboryl-7-ethyl-4-silaspiro[3.4]octa-5,7-dien **33a** in 2 ml C_6D_6 wird bei 25 °C im Überschuss Dimethylacetylendicarboxylat auf einmal zugegeben und 10 min bei dieser Temperatur gerührt. Man erhält zu 99 % (NMR) 1,4-Dibutyl-2-diethylboryl-5,6-di(methylcarboxylato)-3-ethyl-7-sila-(1',2',3'-trimethylen)-norborna-2,5-dien **48a** als gelbliche Flüssigkeit.

^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten (Tab. 38-1 und 38-2, S. A 43–A 44)

48a: $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{O}_4\text{BSi}$; M = 472.55 g/mol; Sdp.: n.d.; $>250 \text{ }^\circ\text{C}/3.0 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$

$^1\text{H-NMR}$: 0.77 (t, 3H, (Et)- CH_3), 0.85 (t, 6H, (^nBu)- CH_3), 0.90 (t, 6H, (BEt)- CH_3), 1.20–1.60 (m, 8H, B- CH_2 , Si- CH_2), 1.70–2.15 (m, 12H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 2.20–2.45 (m, br, 4H, (Si- CH_2)- CH_2 , (Et)- CH_2), 3.49 (s, 3H, COOCH_3), 3.54 (s, 3H, COOCH_3)

8.10.7.4 Umsetzung von **33d** mit DMADC

Zu 0.55 g (1.5 mmol) 5,8-Bis(trimethylsilyl)-6-diethylboryl-7-ethyl-4-silaspiro[3.4]octa-5,7-dien **33d** in 5 ml C_6D_6 werden bei 25 °C 0.3 ml (2.0 mmol) Dimethylacetylendicarboxylat auf einmal zugegeben. Danach wird die Mischung langsam auf 70 °C erwärmt und 6 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird für 20 min überschüssiges DMADC und LM bei 60 °C im HV abgezogen. Man erhält 99 % (NMR) 1,4-Bis(trimethylsilyl)-2-diethylboryl-5,6-di(methylcarboxylato)-3-ethyl-7-sila-(1',2',3'-trimethylen)-norborna-2,5-dien **48d** als gelbliche Flüssigkeit.

^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten (Tab. 38-1 und 38-2, S. A 43–A 44)

48d: $\text{C}_{25}\text{H}_{45}\text{O}_4\text{BSi}_3$; M = 504.70 g/mol; Sdp.: n.d.; $>250 \text{ }^\circ\text{C}/3.0 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$

$^1\text{H-NMR}$: 0.23 (s, 9H, SiMe_3), 0.34 (s, 9H, SiMe_3), 0.86 (t, 3H, (Et)- CH_3), 1.03 (t, br, 6H, (BEt)- CH_3), 1.40 (q, br, 4H, B- CH_2), 1.5–1.6 (q, 4H, Si- CH_2), 2.21 (q, 2H, (Et)- CH_2), 2.4 (m, 2H, (Si- CH_2)- CH_2), 3.37 (s, 3H, COOCH_3), 3.38 (s, 3H, COOCH_3)

8.10.8 Darstellung von 7-Sila-norbornen-Derivaten 49 und 50

8.10.8.1 Umsetzung von 21a mit TCE

Zu 2.13 g (6.6 mmol) 1-Chloro-2,5-dibutyl-3-diethylboryl-4-ethyl-silacyclopentadien 21a in 20 ml C₆D₆ wird bei 25 °C im Überschuss Tetracyanoethylen auf einmal zugegeben. Danach wird die Mischung 150 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird für 20 min LM im HV abgezogen. Man erhält 2.81 g (6.2 mmol; 97.2 %) *anti*-7-Chloro-1,4-dibutyl-2-diethylboryl-3-ethyl-5,6-tetracyano-7-sila-norbornen 49a als bräunliche Flüssigkeit.

¹¹B-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten (Tab. 39-1 und 39-2, S. A 45–A 46)

49a: C₂₄H₃₄N₄BSiCl; M = 452.91 g/mol; Sdp.: n.d.; >250 °C/3.0*10⁻³ mbar

¹H-NMR: 0.68, 0.77 (t, 6H, (ⁿBu)-CH₃), 0.79 (t, 3H, (Et)-CH₃), 0.85 (t, 6H, (BEt)-CH₃), 1.78 (m, 4H, B-CH₂), 1.99 (m, 2H, (Et)-CH₂), 2.0–2.6 (m, 12H, CH₂-CH₂-CH₂), 4.11 (s, 1H, Si-H, ¹J(²⁹Si, ¹H) = 304.9 Hz)

8.10.8.2 Umsetzung von 21d mit TCE

Zu 2.13 g (6.0 mmol) 2,5-Bis(trimethylsilyl)-1-chloro-3-diethylboryl-4-ethyl-silacyclopentadien 21d in 20 ml THF/C₆D₆ wird bei 25 °C im Überschuss Tetracyanoethylen auf einmal zugegeben und eine Woche bei RT gerührt. Man erhält neben viel Ausgangsmaterial die Isomere 49d und 49d[#] im Verhältnis von ca. 10 : 1. Danach wird die Mischung langsam auf 75 °C erwärmt und 5 d bei dieser Temperatur gerührt. Abschließend wird für 20 min LM bei 50 °C im HV abgezogen. Man erhält eine Mischung aus 1,4-Bis(trimethylsilyl)-*anti*-7-chloro-2-diethylboryl-3-ethyl-5,6-tetracyano-7-sila-norbornen 49d und 1,4-Bis(trimethylsilyl)-*syn*-7-chloro-2-diethylboryl-3-ethyl-5,6-tetracyano-7-sila-norbornen 49d[#] sowie Ausgangsmaterial im Verhältnis von ca. 2 : 1 : 10 (NMR).

¹¹B-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten (Tab. 39-1 und 39-2, S. A 45–A 46)

49d: C₂₂H₃₄N₄BSi₃Cl; M = 485.06 g/mol; Sdp.: n.d.; >250 °C/1.0*10⁻³ mbar

¹H-NMR: 0.40 (s, 9H, SiMe₃), 0.52 (s, 9H, SiMe₃), diverse Multipletts für Et- und BEt₂-Reste, 4.23 (s, 1H, Si-H, ¹J(²⁹Si, ¹H) = 296.7 Hz)

49d[#]: C₂₂H₃₄N₄BSi₃Cl; M = 485.06 g/mol; Sdp.: n.d.; >250 °C/1.0*10⁻³ mbar

¹H-NMR: 0.38 (s, 9H, SiMe₃), 0.50 (s, 9H, SiMe₃), diverse Multipletts für Et- und BEt₂-Reste, 5.69 (s, 1H, Si-H, ¹J(²⁹Si, ¹H) = 245.0 Hz)

8.10.8.3 Umsetzung von **33a** mit TCE

Zu 5,8-Dibutyl-6-diethylboryl-7-ethyl-4-silaspiro[3.4]octa-5,7-dien **33a** in 2 ml C₆D₆ wird bei 25 °C im Überschuss Tetracyanoethylen auf einmal zugegeben. Danach wird die Mischung für 5 min auf 50 °C erwärmt. Man erhält zu 99 % 1,4-Dibutyl-2-diethylboryl-3-ethyl-5,6-tetracyano-7-sila-(1',2',3'-trimethylen)-norbornen **50a** (NMR) als bräunliche Flüssigkeit.

¹¹B-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten (Tab. 39-1 und 39-2, S. A 45–A 46)

50a: C₂₇H₃₉N₄BSi; M = 458.53 g/mol; Sdp.: n.d.; >250 °C/3.0*10⁻³ mbar

¹H-NMR: 0.76 (t, br, 6H, (BEt)-CH₃), 0.83, 0.84 (t, 6H, (ⁿBu)-CH₃), 0.90 (t, 3H, (Et)-CH₃), 1.1–1.3 (m, 2H, Si-CH₂), 1.42 (q, br, 4H, B-CH₂), 1.55–1.70 (m, 2H, Si-CH₂), 1.90 (m 2H, (Et)-CH₂), 1.95–2.10 (m, 2H, (Si-CH₂)-CH₂), 2.0–2.4 (m, 12H, CH₂-CH₂-CH₂)

8.10.8.4 Umsetzung von **33d** mit TCE

Zu 5,8-Bis(trimethylsilyl)-6-diethylboryl-7-ethyl-4-silaspiro[3.4]octa-5,7-dien **33d** in 5 ml C₆D₆ wird bei 25 °C Tetracyanoethylen im Überschuss auf einmal zugegeben. Bei Messungen nach 10 min bzw. 30 min werden ca. 70 % bzw. 80 % Umsatz (NMR) festgestellt. Die Reaktionslösung wird insgesamt für 5 h bei 50 °C gerührt. Man erhält 99 % (NMR) 1,4-Bis(trimethylsilyl)-2-diethylboryl-3-ethyl-5,6-tetracyano-7-sila-(1',2',3'-trimethylen)-norbornen **50d** als bräunliche Flüssigkeit.

¹¹B-, ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Daten (Tab. 39-1 und 39-2, S. A 45–A 46)

50d: C₂₅H₃₉N₄BSi₃; M = 490.68 g/mol; Sdp.: n.d.; >250 °C/3.0*10⁻³ mbar

¹H-NMR: 0.22 (s, 9H, SiMe₃), 0.33 (s, 9H, SiMe₃), 0.83 (t, 6H, (BEt)-CH₃), 0.95 (t, 3H, (Et)-CH₃), 1.2–1.3 (q, 4H, B-CH₂), 1.3–1.4 (m, 2H, Si-CH₂), 1.7–1.8 (m, 2H, Si-CH₂), 2.06 (dd, 2H, (Et)-CH₂), 2.22 (m, 2H, (Si-CH₂)-CH₂)

9 Literatur

- [1] A. F. Holleman, E. Wiberg, „*Lehrbuch der Anorganischen Chemie*“, 101. Aufl., Berlin **1995**.
- [2] W. Schröter, K. H. Lautenschläger, H. Bibrack, „*Chemie – Fakten und Gesetze*“, 14. Aufl., VEB Fachbuchverlag Leipzig, Köln **1997**.
- [3] J. W. Spronsen, „*The Periodic System of Chemical Elements*“, Elsevier, Amsterdam **1969**.
- [4] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, „*Chemie der Elemente*“, VCH, Weinheim **1988**.
- [5] C. E. Mortimer, „*Chemie*“, 5. Aufl., Thieme, Stuttgart **1987**.
- [6] K. P. C. Vollhardt, „*Organische Chemie*“, VCH, Weinheim **1990**.
- [7] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, „*Organometallchemie*“, 2. Aufl., Teubner, Stuttgart **1988**.
- [8] H. Vermehren, F. Struwe, „*Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*“, 8. Aufl. (13), VCH, Leipzig **1926**, S. B11 ff.
- [9] R. Koester, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2380; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 2294.
- [10] H. Nöth, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 11, 399.
- [11] H. Steinberger, R. J. Brotherton, W. G. Woods, „*Organoboran Chemistry*“, Wiley, New York **1966**.
- [12] Houben-Weyl, *Organoborverbindungen*, 13-3, **1984**.
- [13] W. N. Lipscomb, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 685.
- [14] H. C. Brown, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 675; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, 711.
- [15] H.-D. Hardt, „*Die periodischen Eigenschaften der chemischen Elemente*“, Thieme, Stuttgart **1987**.
- [16] A. L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, 17, 215.
- [17] E. Wiberg, E. Amberger, „*Hydrides of the Elements of Main Group I–IV*“, Elsevier, Amsterdam **1971**.
- [18] E. Frankland, *Liebigs Ann. Chem.* **1849**, 85, 329.
- [19] E. Frankland, *J. Chem. Soc.* **1850**, 2, 267.
- [20] E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch. B* **1952**, 7, 377.

- [21] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2125.
- [22] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 725; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, 94, 725.
- [23] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, 18, 1.
- [24] V. I. Faustov, M. P. Egorov, O. M. Nefedov, Y. N. Molin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 4293.
- [25] J. F. Betzer, P. Le Menez, J. Prunet, J. D. Brion, J. Ardisson, A. Pancrazi, *Synlett* **2002**, 1.
- [26] B. E. Mann, *Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds* **2001**, 34, 1.
- [27] J. Mason in J. Mason (Hrsg.), „*Multinuclear NMR*“, Plenum Press, New York **1987**.
- [28] B. Wrackmeyer, *Progr. NMR Spectrosc.* **1979**, 12, 227.
- [29] R. R. Ernst, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 817; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, 31, 805.
- [30] E. A. Williams, *Chem. Org. Silicon Comp.* **1989**, 1, 511.
- [31] E. A. Williams, *Recent Advances in Silicon-29 NMR Spectroscopy in Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1999**, S. 235–289.
- [32] E. W. Colvin, „*Silicon in Organic Synthesis*“, p. 32 ff, Butterworth, London **1981**.
- [33] F. S. Kipping, *Proc. Roy. Chem. Soc. A.* **1937**, 159, 139.
- [34] L. Rösch, P. John, R. Reitmeier, in B. Evers, S. Hawkins, W. Russey, G. Schulz (Hrsg.), „*Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*“, Vol. 24 A, p. 23 ff, VCH, Weinheim **1993**.
- [35] D. A. Armitage in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.), „*Comprehensive Organometallic Chemistry*“, Vol. 2, p. 1, Pergamon Press, Oxford **1982**.
- [36] H. U. Reissig, *Chemie in Unserer Zeit* **1984**, 18, 46.
- [37] M. Härkönen, J. V. Seppälä, T. Väänänen, *Makromol. Chem.* **1991**, 192, 721.
- [38] D. E. Leyden, W. T. Collins, „*Chemically Modified Surfaces*“, Vol. 2, Gordon and Breach, London **1988**.
- [39] H.-G. Elias, „*Makromoleküle*“, 5. Aufl., Hüthig & Wepf, Basel **1990**.
- [40] I. Yilgör, J. E. McGrath, *Adv. Polym. Sci.* **1988**, 86, 1.

- [41] S. Pawlenko, in O. Bayer, E. Müller (Hrsg.), *Houben-Weyl, „Methoden der organischen Chemie“*, S. 24 ff Thieme, Stuttgart **1980**.
- [42] Q. Sun, K. Xu, H. Peng, R. Zheng, M. Häussler, B. Z. Tang, *Macromolecules* **2003**, 36, 2309.
- [43] P. M. Pellny, N. Peulecke, V. V. Burlakov, W. Baumann, A. Spannenberg, U. Rosenthal, *Organometallics* **2000**, 19, 1198.
- [44] H. Reich, *Tetrahedron* **1983**, 3, 1.
- [45] a) T. Matsumoto, N. Tokitoh, R. Okazaki, M. Goto, *Organometallics* **1995**, 14, 1008.
b) M. Weidenbruch, A. Hagedorn, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 401.
c) M. Nanjo, A. Sekiguchi, *Organometallics* **1998**, 17, 492.
- [46] I. V. Efimova, B. E. Kalganov, M. A. Kazankova, I. F. Lutsenko, *Zhur. Obshch. Khi.* **1984**, 54, 459.
- [47] G. Cerveau, C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, *Organometallics* **1988**, 7, 786.
- [48] G. Cerveau, C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, *Organometallics* **1991**, 10, 1510.
- [49] P. Riviere, M. Riviere-Baudet, J. Satge in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.), *„Comprehensive Organometallic Chemistry“*, Vol. 2, p. 395, Pergamon Press, Oxford **1982**.
- [50] C. E. Holloway, M. Melnik, *Main Group Met. Chem.* **2002**, 25, 185.
- [51] E. Frankland, *J. Chem. Soc.* **1849**, 2, 263.
- [52] C. J. Evans, R. Hill, *Revs. Silicon, Germanium, Tin and Lead Compounds* **1983**, 7, 57.
- [53] H. Hartmann, K. Meyer, *Naturwissenschaften* **1965**, 52, 303.
- [54] J. Tafel, *Chem. Ber.* **1911**, 44, 323.
- [55] E. Krause, *Chem. Ber.* **1919**, 52, 2165.
- [56] H. Wieland, *Ann.* **1923**, 431, 30.
- [57] A. C. Spivey, C. M. Diaper, *Science of Synthesis* **2003**, 5, 137.
- [58] W. E. Davidsohn, M. C. Henry, *Chem. Rev.* **1967**, 67, 73.
- [59] J. H. Huheey, *„Inorganic Chemistry – Principles of Structure and Reactivity“*, 3rd ed., Harper International SI Edition, Cambridge **1983**.
- [60] B. Schubert, U. Behrens, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 2640.

- [61] P. Braunstein, N. M. Boag, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2472; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2427.
- [62] R. Nast, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, 47, 89.
- [63] a) G. E. Herberich, B. Hessner, *Z. Naturforsch. B* **1978**, 33, 180.
b) B. Schubert, U. Behrens, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 2640.
c) T. B. Marder, D. Zargarian, J. C. Calabrese, T. H. Herskovitz, D. Milstein, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1484.
d) P. J. Stang, M. H. Kowalski, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3356.
- [64] a) K. G. Frank, J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6414.
b) H. Schmidbaur, J. Ebenhöch, G. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1988**, 43, 49.
c) A. Meller, W. Maringgele, E. Elter, D. Bromm, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1437.
- [65] a) B. Schubert, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 3212.
b) B. Morosin, J. Howatson, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 29, 7.
c) N. A. Bell, I. W. Nowell, H. M. M. Schearer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 147.
d) J. R. Berenguer, L. R. Falvello, J. Fornies, E. Lalinde, M. T. Tomas, *Organometallics* **1993**, 12, 6.
- [66] a) N. M. Boag, M. Green, D. M. Grove, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2170.
b) W. Imhof, B. Eber, G. Huttner, C. Emmerich, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 447, 21.
c) C. A. Tsipis, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 187, 427.
d) R. G. Ball, M. R. Burke, J. Takats, *Organometallics* **1987**, 6, 1918.
- [67] a) M. Cowie, S. J. Loeb, *Organometallics* **1985**, 4, 852.
b) H. Lang, G. Rheinwald, U. Lay, L. Zsolnai, G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 634, 74.
c) T. Weidmann, V. Weinrich, B. Wagner, C. Robl, W. Beck, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1363.
- [68] a) P. Galow, A. Sebald, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 259, 253.
b) D. M. Hoffman, R. Hoffmann, C. R. Fisel, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3858.

- c) B. Eaton, J. M. O'Connors, K. P. C. Vollhardt, *Organometallics* **1986**, 5, 395.
- [69] C. Cauletti, C. Furlani, G. Granozzi, A. Sebald, B. Wrackmeyer, *Organometallics* **1985**, 4, 290.
- [70] P. N. Nickias, J. P. Selegue, B. A. Young, *Organometallics* **1988**, 7, 2248.
- [71] T. J. Barton, G. T. Burns, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 179, C17.
- [72] G. T. Burns, T. J. Barton, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 209, C25.
- [73] A. Laporterie, P. Mazerolles, J. Dubac, H. Iloughmane, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 206, C25.
- [74] H. Sakurai, Y. Nakadaira, T. Koyama, H. Sakaba, *Chem. Lett.* **1983**, 213.
- [75] A. Laporterie, G. Manuel, J. Dubac, P. Mazerolles, H. Iloughmane, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 210, C33.
- [76] F. C. Leavitt, T. A. Manuel, F. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 3163.
- [77] L. I. Smith, H. H. Hoehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 1184.
- [78] E. H. Braye, W. Huebel, I. Caplier, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 4406.
- [79] W. Huebel, E. H. Braye, *U. S. Patent 3426052* **1969**, 70, 106663.
- [80] F. C. Leavitt, T. A. Manuel, F. Johnson, L. U. Matternas, D. S. Lehman, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 5099.
- [81] J. P. Beteille, G. Manuel, A. Laporterie, H. Iloughmane, J. Dubac, *Organometallics* **1986**, 5, 1742.
- [82] J. P. Beteille, A. Laporterie, J. Dubac, *Organometallics* **1989**, 8, 1799.
- [83] J. Dubac, A. Laporterie, G. Manuel, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 215.
- [84] G. T. Burns, E. Colomer, R. J. P. Corriu, M. Lheureux, J. Dubac, A. Laporterie, H. Iloughmane, *Organometallics* **1987**, 6, 1398.
- [85] J. Dubac, C. Guerin, P. Meunier, *Chem. Org. Silicon Comp.* **1998**, 2, 1961.
- [86] S. Yamaguchi, R. Z. Jin, K. Tamao, F. Sato, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 10060.
- [87] B. Ding, Z. Teng, R. Keese, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 8906.
- [88] G. Menz, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B* **1977**, 32B, 1400.
- [89] L. Killian, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 132, 221.
- [90] L. Killian, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 148, 137.
- [91] L. Killian, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 153, 153.

- [92] B. Wrackmeyer, H. Nöth, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 108, C21.
- [93] B. Wrackmeyer, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 145, 125.
- [94] B. Wrackmeyer, C. Bihlmayer, M. Schilling, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 3182.
- [95] H. Klusik, C. Pues, A. Berndt, *Z. Naturforsch. B* **1984**, 39b, 1042.
- [96] P. Binger, R. Köster, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 24, 1901.
- [97] B. Wrackmeyer, *Revs. Silicon, Germanium, Tin and Lead Compounds* **1982**, 6, 75.
- [98] A. Berndt, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1034; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1993**, 32, 985.
- [99] B. Wrackmeyer, K. Horchler, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 399, 1.
- [100] B. Wrackmeyer, *Polyhedron* **1986**, 5, 1709.
- [101] S. Kersch, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B* **1984**, 39, 1037.
- [102] B. Wrackmeyer, K. Horchler, *Z. Naturforsch. B* **1990**, 45, 437.
- [103] B. Wrackmeyer, K. Horchler, R. Boese, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1563; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, 28, 1500.
- [104] B. Wrackmeyer, G. Kehr, R. Boese, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1374; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, 30, 1370.
- [105] B. Wrackmeyer, G. Kehr, A. Sebald, J. Kümmerlen, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1597.
- [106] B. Wrackmeyer, G. Kehr, S. Ali, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 216, 51.
- [107] R. Köster, G. Seidel, J. Süß, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1107.
- [108] B. Wrackmeyer, S. Kundler, R. Boese, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1361.
- [109] B. Wrackmeyer, G. Kehr, J. Süß, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 2221.
- [110] B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 310, 151.
- [111] R. Köster, G. Seidel, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 1825.
- [112] J. Süß, *Dissertation*, Universität Bayreuth **1995**.
- [113] U. Losehand, N. W. Mitzel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1049.
- [114] K. Tamao, S. Ohno, S. Yamaguchi, *Chem. Commun.* **1996**, 1873.
- [115] T. Sanji, T. Sakai, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4552.

- [116] K. Tamao, M. Uchida, T. Izumizawa, K. Furukawa, S. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11974.
- [117] J. Chen, C. C. W. Law, J. W. Y. Lam, Y. Dong, S. M. F. Lo, I. D. Williams, D. Zhu, B. Z. Tang, *Chem. Mater.* **2003**, 15, 1535.
- [118] V. S. Zavgorodnii, A. A. Petrov, *Chem. Rev.* **1993**, 18, 1.
- [119] L. Brandsma, „*Preperative Acetylenic Chemistry*“, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam **1988**.
- [120] U. Schöllkopf, *Lithiumorganische Verbindungen in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4. Aufl. **1970**, Bd. XIII 1, S. 117–120.
- [121] B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B* **1982**, 37, 1524.
- [122] G. Kehr, *Diplomarbeit*, Universität Bayreuth, **1989**.
- [123] B. Wrackmeyer, K. Horchler, *Progr. NMR Spectrosc.* **1990**, 22, 209.
- [124] H. Lang, U. Lay, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 596, 7.
- [125] R. K. Harris, B. J. Kimber, *Adv. Molec. Relax. Proc.* **1976**, 8, 15.
- [126] K. H. Birr, D. Kraeft, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 311, 235.
- [127] M. H. Bhatti, *Dissertation*, Quaid-I-Azam University, Islamabad **2001**.
- [128] K. Kamienska-Trela, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **1995**, 30, 131.
- [129] C. Dallaire, M. A. Brook, A. D. Bain, C. S. Frampton, J. F. Britten, *Can. J. Chem.* **1993**, 71, 1676.
- [130] Yu. E. Ovchinnikov, V. A. Igonin, I. A. Zamaev, V. E. Shklover, Y. T. Struchkov, O. G. Yarosh, M. G. Voronkov, G. Y. Turkina, T. M. Orlova, *Metalloorg. Khim.* **1991**, 4(5), 1011.
- [131] R. Köster, G. Seidel, I. Klopp, C. Krüger, G. Kehr, J. Süß, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1385.
- [132] B. Wrackmeyer, O. L. Tok, Yu. N. Bubnov, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 214; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 124.
- [133] E. Lukevics, O. Pudova, *Main Group Met. Chem.* **1998**, 21, 649.
- [134] Y. Liu, D. Ballweg, R. West, *Organometallics* **2001**, 20, 5769.
- [135] P. Jutzi, A. Karl, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 214, 289.
- [136] B. Wrackmeyer, H. E. Maisel, E. Molla, A. Mottalib, A. Badshah, M. H. Bhatti, S. Ali, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, 17, 465.
- [137] B. Wrackmeyer, K. Shahid, *unveröffentlichte Ergebnisse* **2005**.

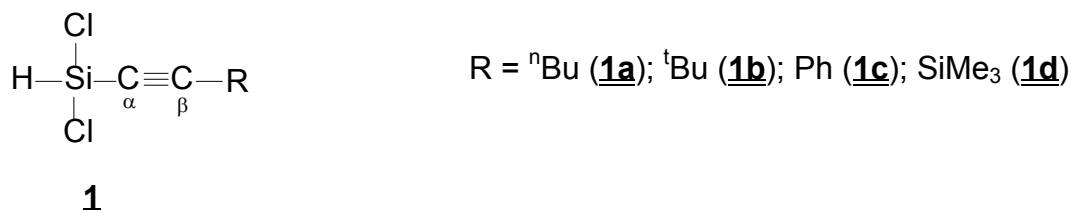
- [138] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds* in „*NMR – Basic Principles and Progress*“, Vol. 14, p. 115, Springer, Berlin **1978**.
- [139] D. A. Armitage, *Siloles, Germales, Stannoles and Plumboses* in A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven, „*Comprehensive Heterocyclic Chemistry II*“, 1st ed., Glasgow **1996**.
- [140] B. Wrackmeyer, H. E. Maisel, J. Süß, W. Milius, *Z. Naturforsch. B* **1996**, 51, 1320.
- [141] J. J. Schneider, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1132; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 1068.
- [142] U. Schubert, *Adv. Organomet. Chem.* **1990**, 30, 151.
- [142] W. A. Herrmann, N. W. Huber, J. Behm, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 1407.
- [144] B. Wrackmeyer, *Polyhedron* **1986**, 5, 1709.
- [145] B. Wrackmeyer, O. L. Tok, M. H. Bhatti, S. Ali, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **2002**, 67, 822.
- [146] Y. Pan, J. H. Hong, S. B. Choi, P. Boudjouk, *Organometallics* **1997**, 16, 1445.
- [147] s. Lit. 139, speziell S. 906.
- [148] J. R. Medina, G. Cruz, C. R. Cabrera, J. A. Sonderquist, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 4631–4642.
- [149] H. Friebolin, „*Basic One- and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*“, 2nd ed., VCH, Weinheim **1993**.
- [150] B. Wrackmeyer, W. Milius, M. H. Bhatti, S. Ali, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 665, 196.
- [151] H. Appler, L. W. Gross, B. Mayer, W. P. Neumann, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 291, 9.
- [152] H. Gilman, S. G. Cottis, W. H. Atwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 1596.
- [153] H. Preut, B. Mayer, W. P. Neumann, *Acta Crystallogr., Section B* **1983**, 39, 1118.
- [154] H. Gilman, S. G. Cottis, W. H. Atwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 5584.
- [155] A. Marinetti-Mignani, R. West, *Organometallics* **1987**, 6, 141.
- [156] M. V. George, R. Balasubramanian, *Tetrahedron* **1973**, 29, 2395.
- [157] R. Köster, *Amin-Diorgano-oxy-borane* in *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4. Aufl. **1983**, Bd. XIII 3b, S. 542–543.

- [158] R. Köster, *Umwandlung von Organobor-Verbindungen durch Protodeborylierung mit Carbonsäuren in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4. Aufl. **1984**, Bd. XIII 3c, S. 248–251.
- [159] P. Dufour, M. Dartiguenave, Y. Dartiguenave, J. Dubac, *Organometallics* **1990**, 9, 2832.
- [160] R. J. McMahon, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, 47, 1.
- [161] F. Carre, R. J. P. Corriu, C. Guerin, B. J. L. Henner, W. W. C. Wong Chi Man, *Organometallics* **1989**, 8, 313.
- [162] M. Hudlicky, „*Reduction in Organic Chemistry*“, 2nd ed., ACS Monograph, Washington D.C. **1996**.
- [163] S. Yamaguchi, K. Tamao, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 3693.
- [164] S. Pawlenko, *Organo-di- und polysilane in Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4. Aufl. **1970**, Bd. XII 5, S. 295–311.
- [165] E. Hengge, *Topics Curr. Chem.* **1974**, 51, 1.
- [166] B. Goldfuss, P. Schleyer, *Organometallics* **1995**, 14, 1553.
- [167] W. P. Freeman, T. D. Tilley, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10457.
- [168] R. West, H. Sohn, U. Bankwitz, J. Calabrese, Y. Apeloig, T. Mueller, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 11608.
- [169] M. Hissler, P. W. Dyer, R. Reau, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 244, 1.
- [170] S. L. Patt, I. N. Shoolery, *J. Magn. Reson.* **1982**, 46, 150.
- [171] G. A. Morris, R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 760.
- [172] D. P. Burum, R. R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **1980**, 39, 163.
- [173] G. C. Levy, D. M. White, J. D. Cargioli, *J. Magn. Reson.* **1972**, 8, 280.
- [174] K. Stott, J. Keeler, Q. N. Van, A. J. Shaka, *J. Magn. Reson.* **1997**, 125, 302.
- [175] J. K. M. Saunders, J. D. Mersh, *Progr. NMR Spectrosc.* **1982**, 15, 353.

10 Anhang

10.1 Tabellen

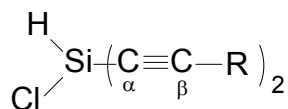
Tabelle 1: ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten^{a, b} von Alkin-1-yl(dichloro)silanen (**1a–1d**)



	$\delta^{13}\text{C}$ (α)	$\delta^{13}\text{C}$ (β)	$\delta^{13}\text{C}$ (R)	$\delta^{29}\text{Si}$
<u>1a</u>	77.3 [136.8]	114.5 ² [28.6]	13.5 ^c 19.5 22.0 29.7	-30.7 {314.3}
<u>1b</u>	75.5 [135.7]	121.6 ² [27.3]	28.3 ^d 29.7 ^c	-30.1 {316.5}
<u>1c</u> ^f	85.4 [134.2]	110.1 ² [28.4]	120.3 ^d 128.6 (o) 130.6 (p) 132.7 (m)	-29.4 {320.9}
<u>1d</u>	102.9 [122.6] ² [10.9]	121.6 ² [21.8] [69.4]	-1.6 [56.5]	-32.0 {319.4} -15.5 ^e <2.1>

Fußnoten zu Tabelle 1:

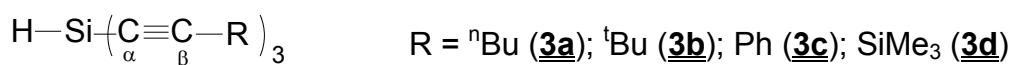
- In C_6D_6
- Kopplungskonstanten in Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in [], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in 2[], $^3J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si})$ in < >, $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ in { }; im Aromaten: (o) = *ortho*-Position; (m) = *meta*-Position; (p) = *para*-Position
- CH_3 -Resonanz
- Quartärer Kohlenstoff
- ^{29}Si für SiMe_3 -Gruppe; Kopplungen: $^3J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = 2.1 \text{ Hz}$ [$\Delta = 0.3 \text{ ppb}$]; $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\alpha)) = 11.1 \text{ Hz}$ [$\Delta = 0.6 \text{ ppb}$]; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 56.6 \text{ Hz}$ [$\Delta = 0.0 \text{ ppb}$]; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\beta)) = 69.4 \text{ Hz}$ [$\Delta = 1.9 \text{ ppb}$]
- In CDCl_3

Tabelle 2: ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten^{a, b} von Dialkin-1-yl(chloro)silanen (**2a–2d**)R = ⁿBu (**2a**); ^tBu (**2b**); Ph (**2c**); SiMe₃ (**2d**)**2**

	$\delta^{13}\text{C}$ (α)	$\delta^{13}\text{C}$ (β)	$\delta^{13}\text{C}$ (R)	$\delta^{29}\text{Si}$
<u>2a</u>	77.4 [125.8]	112.5 ² [25.9]	13.6 ^c 19.7 22.1 30.1	-57.5 {275.3}
<u>2b</u>	75.6 [125.4]	120.1 ² [25.1]	28.3 ^d 30.1 ^c	-56.5 {274.1}
<u>2c</u> ^f	85.5 [124.3]	109.5 ² [25.5]	121.3 ^d 128.5 (o) 130.1 (p) 132.6 (m)	-55.4 {280.6}
<u>2d</u>	103.3 [114.0] ² [11.5]	120.4 ² [20.0] [71.5]	-1.0 [56.6]	-60.1 {278.8} -16.3 ^e <2.1>

Fußnoten zu Tabelle 2:

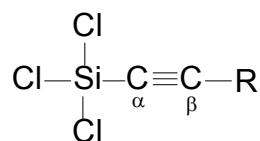
- a) In C₆D₆
b) Kopplungskonstanten in Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in [], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in ²[], $^3J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si})$ in < >, $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ in { }; im Aromaten: (o) = *ortho*-Position; (m) = *meta*-Position; (p) = *para*-Position
c) CH₃-Resonanz
d) Quartärer Kohlenstoff
e) $\delta^{29}\text{Si}$ für SiMe₃-Gruppe; Kopplungen: $^3J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = 2.1 \text{ Hz}$ [$\Delta = 0.2 \text{ ppb}$]; $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\alpha)) = 11.5 \text{ Hz}$ [$\Delta = 0.5 \text{ ppb}$]; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 56.5 \text{ Hz}$ [$\Delta = 0.1 \text{ ppb}$]; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\beta)) = 71.5 \text{ Hz}$ [$\Delta = 1.8 \text{ ppb}$]
f) In CDCl₃

Tabelle 3: ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten^{a, b} von Trialkin-1-ylsilanen (**3a–3d**)**3**

	$\delta^{13}\text{C}$ (α)	$\delta^{13}\text{C}$ (β)	$\delta^{13}\text{C}$ (R)	$\delta^{29}\text{Si}$
3a	76.9 [116.3]	110.1 ² [23.5]	13.6 ^c 19.8 22.1 30.4	-89.7 {237.4}
3b	75.2 [116.1]	117.8 ² [22.5]	28.4 ^d 30.0 ^c	-88.5 {235.9}
3c^f	85.1 [116.4]	108.4 ² [23.7]	122.3 ^d 128.5 (o) 130.1 (p) 132.6 (m)	-86.4 {245.9}
3d	102.9 [105.5] ² [12.0]	118.6 ² [18.2] [73.7]	-0.9 [56.6]	-92.7 {242.0} -17.2 ^e <2.1>

Fußnoten zu Tabelle 3:

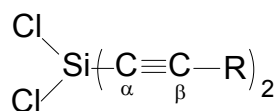
- a) In C_6D_6
b) Kopplungskonstanten in Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in [], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in ²[], $^3J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si})$ in < >, $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ in { }; im Aromaten: (o) = *ortho*-Position; (m) = *meta*-Position; (p) = *para*-Position
c) CH_3 -Resonanz
d) Quartärer Kohlenstoff
e) $\delta^{29}\text{Si}$ für SiMe_3 -Gruppe; Kopplungen: $^3J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = 2.0 \text{ Hz}$ [$\Delta = 0.2 \text{ ppb}$]; $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\alpha)) = 12.0 \text{ Hz}$ [$\Delta = 0.6 \text{ ppb}$]; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 56.4 \text{ Hz}$ [$\Delta = 0.1 \text{ ppb}$]; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\beta)) = 73.6 \text{ Hz}$ [$\Delta = 1.8 \text{ ppb}$]
f) In CDCl_3

Tabelle 4: ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten^{a, b} von Alkin-1-yl(trichloro)silanen (**4a–4d**)R = ⁿBu (**4a**); ^tBu (**4b**); Ph (**4c**); SiMe₃ (**4d**)**4**

	$\delta^{13}\text{C}$ (α)	$\delta^{13}\text{C}$ (β)	$\delta^{13}\text{C}$ (R)	$\delta^{29}\text{Si}$
<u>4a</u>	77.6 [n.d.]	114.3 ² [34.1]	13.6 ^c 19.8 22.1 30.3	-31.6
<u>4b</u>	75.9 [178.5]	121.2 ² [33.8]	28.4 ^d 29.6 ^c	-31.0
<u>4c</u> ^f	84.7 [174.8]	108.8 ² [34.9]	119.0 ^d 128.4 (o) 130.9 (p) 132.3 (m)	-30.4 ² [34.5] [174.3]
<u>4d</u>	102.3 [168.2] ² [11.1]	120.9 ² [26.8] [68.2]	-0.5 [56.9]	-33.0 -14.6 ^e

Fußnoten zu Tabelle 4:

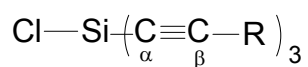
- a) In C₆D₆
b) Kopplungskonstanten in Hz; ¹J(²⁹Si, ¹³C) in [], ²J(²⁹Si, ¹³C) in ²[], ³J(²⁹Si, ²⁹Si) in < >; im Aromaten: (o) = *ortho*-Position; (m) = *meta*-Position; (p) = *para*-Position
c) CH₃-Resonanz
d) Quartärer Kohlenstoff
e) $\delta^{29}\text{Si}$ für SiMe₃-Gruppe; Kopplungen: ²J(²⁹Si, ¹³C(α)) = 11.0 Hz; ¹J(²⁹Si, ¹³C(Me₃)) = 56.9 Hz; ¹J(²⁹Si, ¹³C(β)) = 68.0 Hz
f) In CDCl₃

Tabelle 5: ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten^{a, b} von Dialkin-1-yl(dichloro)silanen (**5a–5d**)R = ⁿBu (**5a**); ^tBu (**5b**); Ph (**5c**); SiMe₃ (**5d**)**5**

	$\delta^{13}\text{C}$ (α)	$\delta^{13}\text{C}$ (β)	$\delta^{13}\text{C}$ (R)	$\delta^{29}\text{Si}$
5a	78.7 [n.d.]	112.6 ² [32.1]	13.5 ^c 19.5 22.1 29.7	-48.8
5b	76.9 [153.7]	119.7 ² [30.8]	28.3 ^d 29.8 ^c	-47.7
5c^f	85.7 [157.7]	108.3 ² [31.9]	119.8 ^d 128.3 (o) 130.4 (p) 132.3 (m)	-46.8 [156.9] ² [29.8]
5d	103.6 [145.3] ² [11.3]	119.8 ² [24.5] [71.4]	-0.8 [56.9]	-52.8 -15.4 ^e [56.8]

Fußnoten zu Tabelle 5:

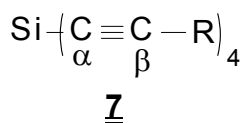
- a) In C₆D₆
b) Kopplungskonstanten in Hz; ¹J(²⁹Si, ¹³C) in [], ²J(²⁹Si, ¹³C) in ²[], ³J(²⁹Si, ¹³C) in ³[], ³J(²⁹Si, ²⁹Si) in < >; im Aromaten: (o) = *ortho*-Position; (m) = *meta*-Position; (p) = *para*-Position
c) CH₃-Resonanz
d) Quartärer Kohlenstoff
e) $\delta^{29}\text{Si}$ für SiMe₃-Gruppe; Kopplungen: ²J(²⁹Si, ¹³C(α)) = 11.1 Hz; ¹J(²⁹Si, ¹³C(Me₃)) = 56.8 Hz; ¹J(²⁹Si, ¹³C(β)) = 71.2 Hz
f) In CDCl₃

Tabelle 6: ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten^{a, b} von Trialkin-1-yl(chloro)silanen (**6a–6d**)R = ⁿBu (**6a**); ^tBu (**6b**); Ph (**6c**); SiMe₃ (**6d**)**6**

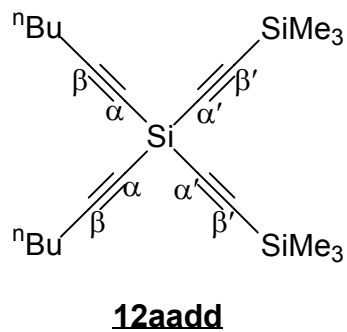
	$\delta^{13}\text{C}$ (α)	$\delta^{13}\text{C}$ (β)	$\delta^{13}\text{C}$ (R)	$\delta^{29}\text{Si}$
6a	79.4 [141.5]	110.8 ² [28.9]	13.5 ^c 19.6 22.0 30.0	-68.2
6b	77.3 [134.6]	116.4 ² [29.4]	28.2 ^d 30.2 ^c	-66.3
6c^f	86.1 [142.0]	107.6 ² [28.7]	120.9 ^d 128.3 (o) 130.0 (p) 132.2 (m)	-67.4 [142.1] ² [28.2]
6d	104.4 [122.3] ² [11.8]	118.5 ² [22.2] [72.3]	-0.9 [56.7]	-68.0 -16.3 ^e

Fußnoten zu Tabelle 6:

- a) In C₆D₆
 b) Kopplungskonstanten in Hz; ¹J(²⁹Si, ¹³C) in [], ²J(²⁹Si, ¹³C) in ²[], ³J(²⁹Si, ¹³C) in ³[], ³J(²⁹Si, ²⁹Si) in < >; im Aromaten: (o) = *ortho*-Position; (m) = *meta*-Position; (p) = *para*-Position
 c) CH₃-Resonanz
 d) Quartärer Kohlenstoff
 e) $\delta^{29}\text{Si}$ für SiMe₃-Gruppe; Kopplungen: ²J(²⁹Si, ¹³C(α)) = 11.9 Hz; ¹J(²⁹Si, ¹³C(Me₃)) = 56.6 Hz; ¹J(²⁹Si, ¹³C(β)) = 72.3 Hz
 f) In CDCl₃

Tabelle 7: ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten^{a, b} von Tetraalkin-1-ylsilanen (**7a–7d**, **12aadd**)

R = ⁿBu (**7a**); ^tBu (**7b**); Ph (**7c**); SiMe₃ (**7d**)

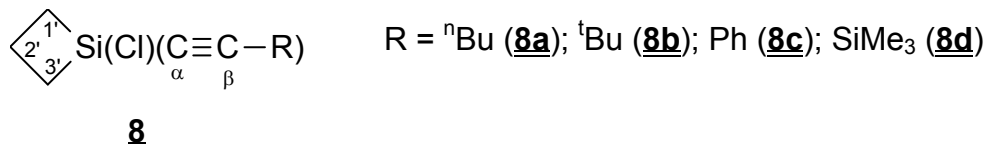


	$\delta^{13}\text{C}$ (α)	$\delta^{13}\text{C}$ (β)	$\delta^{13}\text{C}$ (α')	$\delta^{13}\text{C}$ (β')	$\delta^{13}\text{C}$ (Reste)	$\delta^{29}\text{Si}$
7a	79.4 [127.7]	108.7 ² [25.9]	—	—	13.5 ^c 19.3 22.1 29.4	-95.1
7b	80.4 [126.0]	114.8 ² [25.4]	—	—	28.2 ^d 30.5 ^c	-93.8
7c^f	87.9 [130.3]	106.9 ² [26.6]	—	—	121.7 ^d 128.6 (o) 129.5 (p) 132.8 (m)	-95.8
7d	104.6 [118.4] ² [11.8]	117.7 ² [20.6] [75.3]	—	—	-0.9 [56.4]	-101.1 <2.2> -16.8 ^e
12aadd	77.1	109.8	105.1	115.6	ⁿ Bu: 13.5 ^c 19.6 21.8 30.0 SiMe ₃ : -0.5 [56.5]	-97.7 -16.4 ^e

Fußnoten zu Tabelle 7:

- In C₆D₆
- Kopplungskonstanten in Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in [], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in ²[], $^3J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in ³[], $^3J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si})$ in < >; im Aromaten: (o) = *ortho*-Position; (m) = *meta*-Position; (p) = *para*-Position
- CH₃-Resonanz
- Quartärer Kohlenstoff
- $\delta^{29}\text{Si}$ für SiMe₃-Gruppe; Kopplungen: **7d**: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\alpha)) = 11.9$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 56.5$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\beta)) = 75.1$ Hz; **12aadd**: $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 56.6$ Hz
- In CDCl₃

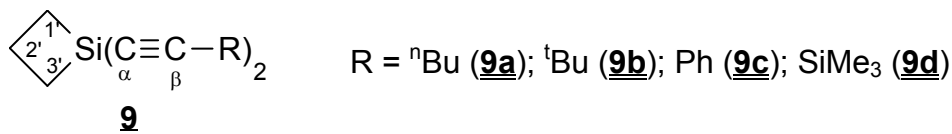
Tabelle 8: ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten^{a, b} von Alkin-1-yl(1-chloro)silacyclobutanen
(**8a–8d**)



	$\delta^{13}\text{C}$ (α)	$\delta^{13}\text{C}$ (β)	$\delta^{13}\text{C}$ (1'/3')	$\delta^{13}\text{C}$ (2')	$\delta^{13}\text{C}$ (R)	$\delta^{29}\text{Si}$
8a	80.1 [97.3]	111.6 ² [19.9]	22.1 [51.7]	16.1 ² [18.4]	13.7 ^c 19.7 22.0 30.3	-5.0
8b	78.1 [96.1]	119.2 ² [19.0]	22.1 [51.6]	16.0 ² [18.7]	28.4 30.4 ^c	-4.4
8c^f	88.2 [93.2]	107.7 ² [19.1]	21.9 [51.5]	15.9 ² [18.8]	121.3 ^d 128.3 (o) 129.6 (p) 132.2 (m)	-4.0 ² [18.8] [51.3] [92.5]
8d	107.1 [85.5] ² [11.8]	118.1 ² [14.9] [72.6]	21.9 [51.3]	16.1 ² [18.5]	-0.4 [56.4]	-6.6 -17.0 ^e

Fußnoten zu Tabelle 8:

- a) In C₆D₆
- b) Kopplungskonstanten in Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in [], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in ²[]; im Aromaten: (o) = *ortho*-Position; (m) = *meta*-Position; (p) = *para*-Position
- c) CH₃-Resonanz
- d) Quartärer Kohlenstoff
- e) $\delta^{29}\text{Si}$ für SiMe₃-Gruppe; Kopplungen: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\alpha)) = 11.8$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 56.4$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\beta)) = 71.9$ Hz
- f) In CDCl₃

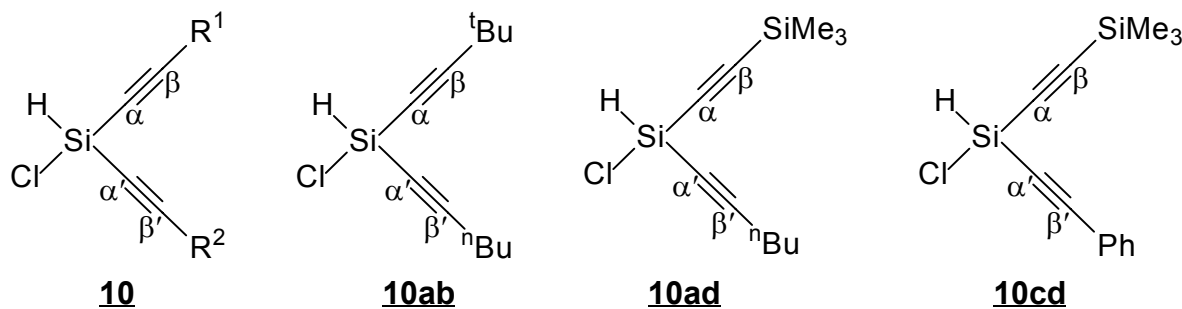
Tabelle 9: ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten^{a, b} von Dialkin-1-ylsilacyclobutanen (**9a–9d**)

	$\delta^{13}\text{C}$ (α)	$\delta^{13}\text{C}$ (β)	$\delta^{13}\text{C}$ (1'/3')	$\delta^{13}\text{C}$ (2')	$\delta^{13}\text{C}$ (R)	$\delta^{29}\text{Si}$
9a	80.7 [96.1]	110.5 ² [18.8]	17.1 [50.4]	18.7 ² [18.8]	13.6 ^c 19.8 22.1 30.6	-37.7 ² [18.8] [50.4] [96.1]
9b	78.8 [95.7]	118.2 ² [18.0]	17.3 [51.3]	18.1 ² [18.8]	28.4 (q) 30.7	-37.1 [51.1] [96.0]
9c^f	89.7 [93.4]	108.6 ² [18.3]	17.2 [50.6]	19.2 ² [18.5]	122.9 ^d 128.7 (o) 129.5 (p) 132.6 (m)	-35.8 ² [18.2] [50.6] [93.6]
9d	108.1 [86.2] ² [12.1]	117.7 ² [13.9] [75.1]	16.6 [49.9]	18.9 ² [18.7]	-0.4 [56.2]	-39.2 [49.5] -17.9 ^e

Fußnoten zu Tabelle 9:

- a) In C_6D_6
b) Kopplungskonstanten in Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in [], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in ²[]; im Aromaten: (o) = *ortho*-Position; (m) = *meta*-Position; (p) = *para*-Position
c) CH_3 -Resonanz
d) Quartärer Kohlenstoff
e) $\delta^{29}\text{Si}$ für SiMe_3 -Gruppe; Kopplungen: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\alpha)) = 12.1$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 56.3$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\beta)) = 74.1$ Hz
f) In CDCl_3

Tabelle 10: ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten^{a, b} von ungleichmäßig substituierten Dialkin-1-yl(chloro)silanen (**10ad**, **10ab**, **10cd**)

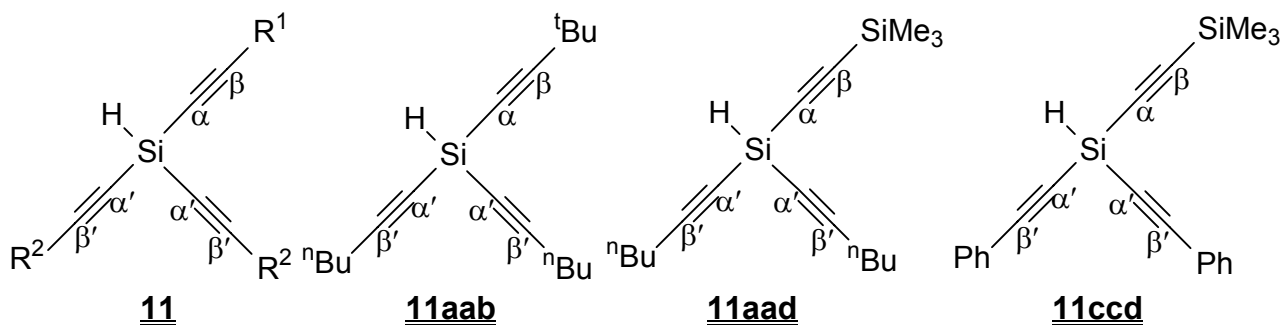


	$\delta^{13}\text{C}$ (α)	$\delta^{13}\text{C}$ (β)	$\delta^{13}\text{C}$ (α')	$\delta^{13}\text{C}$ (β')	$\delta^{13}\text{C}$ (R^1)	$\delta^{13}\text{C}$ (R^2)	$\delta^{29}\text{Si}$
10ab	75.5 [125.2]	119.8 [24.7]	77.4 [126.3]	112.6 ² [26.3]	28.4 ^d 30.1 ^c	13.6 ^c 19.6 22.0 29.9	-57.1 {273.6} ² [25.2] ² [26.1] [125.8]
10ad	104.2 [114.7] ² [11.6]	119.4 ² [19.7] [70.8]	76.7 [126.8]	113.4 ² [26.1]	-0.9 [56.6]	13.5 ^c 19.6 22.0 29.8	-58,8 {275.7} ² [20.1] ² [26.8] [114.0] [126.6] -16.4 ^e
10cd^f	103.4 [114.4] ² [11.6]	120.3 ² [20.0] [71.6]	85.2 [124.2]	109.4 ² [25.8]	-0.9 [56.6]	121.2 ^d 128.5 (o) 130.1 (p) 132.6 (m)	-58.0 {279.0} <2.3> ² [20.0] ² [25.7] [114.2] [124.2] -16.3 ^e

Fußnoten zu Tabelle 10:

- a) In C_6D_6
b) Kopplungskonstanten in Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in [], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in ²[], $^3J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si})$ in < >, $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ in { }; im Aromaten: (o) = *ortho*-Position; (m) = *meta*-Position; (p) = *para*-Position
c) CH_3 -Resonanz
d) Quartärer Kohlenstoff
e) $\delta^{29}\text{Si}$ für SiMe_3 -Gruppe; Kopplungen: **10ad**: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\alpha)) = 11.7$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 56.6$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\beta)) = 70.7$ Hz; **10cd**: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\alpha)) = 11.6$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 56.4$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\beta)) = 71.5$ Hz
f) In CDCl_3

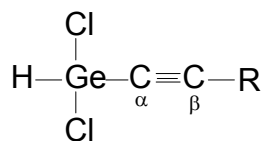
Tabelle 11: ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten^{a, b} von ungleichmäßig substituierten Trialkin-1-yl(chloro)silanen (**11a**, **11b**, **11c**)



	$\delta^{13}\text{C}$ (α)	$\delta^{13}\text{C}$ (β)	$\delta^{13}\text{C}$ (α')	$\delta^{13}\text{C}$ (β')	$\delta^{13}\text{C}$ (R^1)	$\delta^{13}\text{C}$ (R^2)	$\delta^{29}\text{Si}$
11a	75.1	117.8	77.1	110.2	28.4 ^d 30.5 ^c	13.6 ^c 19.8 22.0 30.2	-89.2 {237.3}
11b	102.9	117.5	76.1	110.5	-0.5 [56.3]	13.5 ^c 19.8 22.4 30.3	-90.7 {238.9} -17.5 ^e
11c ^f	102.5 [106.8] ² [12.1]	118.1 ² [21.0] [75.5]	84.1 [115.6]	107.4 ² [23.2]	-0.7 [56.4]	122.1 ^d 128.5 (o) 129.6 (p) 132.5 (m)	-88.6 {246.5} <2.2> ² [23.2] [106.9] [116.0] -17.1 ^e

Fußnoten zu Tabelle 11:

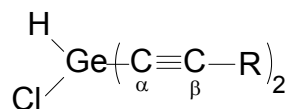
- In C_6D_6
- Kopplungskonstanten in Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in [], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in ²[], $^3J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si})$ in < >, $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ in { }; im Aromaten: (o) = *ortho*-Position; (m) = *meta*-Position; (p) = *para*-Position
- CH_3 -Resonanz
- Quartärer Kohlenstoff
- $\delta^{29}\text{Si}$ für SiMe_3 -Gruppe; Kopplungen: **11c**: $^3J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = 2.2$ Hz, $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\alpha)) = 11.9$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 56.3$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\beta)) = 75.2$ Hz
- In CDCl_3

Tabelle 12: ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten^{a, b} von Alkin-1-yl(dichloro)germanen (**13a–13d**)R = ⁿBu (**13a**); Ph (**13c**); SiMe₃ (**13d**)**13**

	$\delta^{13}\text{C}$ (α)	$\delta^{13}\text{C}$ (β)	$\delta^{13}\text{C}$ (R)	$\delta^{29}\text{Si}$
13a	76.6	112.7	13.4 ^c 18.9 21.9 29.2	—
13c^f	83.4	106.9	119.9 ^d 129.5 (o) 130.6 (p) 132.8 (m)	—
13d	100.0	119.1	-1.3 [56.7]	-13.8 ^e ² [11.7] [56.8] [66.7]

Fußnoten zu Tabelle 12:

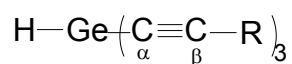
- In C₆D₆
- Kopplungskonstanten in Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in [], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in ²[]; im Aromaten: (o) = *ortho*-Position; (m) = *meta*-Position; (p) = *para*-Position
- CH₃-Resonanz
- Quartärer Kohlenstoff
- $\delta^{29}\text{Si}$ für SiMe₃-Gruppe; Kopplungen: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\alpha)) = 11.7$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 56.8$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\beta)) = 66.7$ Hz
- In CDCl₃

Tabelle 13: ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten^{a, b} von Dialkin-1-yl(chloro)germanen (**14a–14d**)R = ⁿBu (**14a**); Ph (**14c**); SiMe₃ (**14d**)**14**

	$\delta^{13}\text{C}$ (α)	$\delta^{13}\text{C}$ (β)	$\delta^{13}\text{C}$ (R)	$\delta^{29}\text{Si}$
14a	77.1	111.2	13.5 ^c 19.2 22.0 29.6	—
14c^f	84.7	106.0	120.9 ^d 128.4 (o) 130.0 (p) 132.5 (m)	—
14d	101.1	118.3 [68.2]	-1.1 [56.6]	-14.9 ^e ² [11.9] [56.6] [68.4]

Fußnoten zu Tabelle 13:

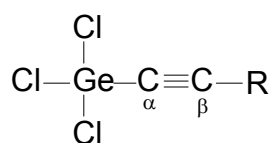
- In C₆D₆
- Kopplungskonstanten in Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in [], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in ²[]; im Aromaten: (o) = *ortho*-Position; (m) = *meta*-Position; (p) = *para*-Position
- CH₃-Resonanz
- Quartärer Kohlenstoff
- $\delta^{29}\text{Si}$ für SiMe₃-Gruppe; Kopplungen: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\alpha)) = 11.9$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 56.6$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\beta)) = 68.4$ Hz
- In CDCl₃

Tabelle 14: ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten^{a, b} von Trialkin-1-ylgermanen (**15a–15d**)R = ⁿBu (**15a**); Ph (**15c**); SiMe₃ (**15d**)**15**

	$\delta^{13}\text{C}$ (α)	$\delta^{13}\text{C}$ (β)	$\delta^{13}\text{C}$ (R)	$\delta^{29}\text{Si}$
15a	77.4	109.2	13.5 ^c 19.5 22.0 30.0	—
15c^f	84.4	104.7	121.9 ^d 128.3 (o) 129.3 (p) 132.4 (m)	—
15d	101.9	116.8 [71.4]	-0.9 [56.6]	-15.8 ^e ² [12.0] [56.5] [71.5]

Fußnoten zu Tabelle 14:

- a) In C₆D₆
 b) Kopplungskonstanten in Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in [], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in ²[]; im Aromaten: (o) = *ortho*-Position; (m) = *meta*-Position; (p) = *para*-Position
 c) CH₃-Resonanz
 d) Quartärer Kohlenstoff
 e) $\delta^{29}\text{Si}$ für SiMe₃-Gruppe; Kopplungen: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\alpha)) = 12.0$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 56.5$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\beta)) = 71.5$ Hz
 f) In CDCl₃

Tabelle 15: ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten^{a, b} von Alkin-1-yl(trichloro)germanen (**16a–16d**)

R = ⁿBu (**16a**); ^tBu (**16b**); Ph (**16c**); SiMe₃ (**16d**)

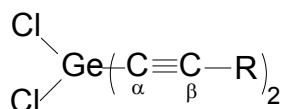
16

	$\delta^{13}\text{C}$ (α)	$\delta^{13}\text{C}$ (β)	$\delta^{13}\text{C}$ (R)	$\delta^{29}\text{Si}$
<u>16a</u>	75.6	112.7	13.4 ^c 19.1 22.9 29.3	—
<u>16b</u>	75.0	119.4	28.3 ^d 29.5 ^c	—
<u>16c</u> ^f	(84.8)	107.4	118.9 ^d 128.3 (o) 129.4 (p) 132.3 (m)	—
<u>16d</u>	100.6 ² [10.4]	119.1 [66.5]	-1.3 [56.9]	-13.8 ^e

Fußnoten zu Tabelle 15:

- In C₆D₆
- Kopplungskonstanten in Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in [], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in ²[]; im Aromaten: (o) = *ortho*-Position; (m) = *meta*-Position; (p) = *para*-Position
- CH₃-Resonanz
- Quartärer Kohlenstoff
- $\delta^{29}\text{Si}$ für SiMe₃-Gruppe; Kopplungen: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\alpha)) = 10.5$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 57.0$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\beta)) = 66.3$ Hz
- In CDCl₃

Tabelle 16: ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten^{a, b} von Dialkin-1-yl(dichloro)germanen
(**17a–17d**)



R = ⁿBu (**17a**); ^tBu (**17b**); Ph (**17c**); SiMe₃ (**17d**)

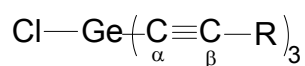
17

	$\delta^{13}\text{C}$ (α)	$\delta^{13}\text{C}$ (β)	$\delta^{13}\text{C}$ (R)	$\delta^{29}\text{Si}$
17a	76.6	111.2	13.5 ^c 19.3 22.0 29.6	—
17b	75.5	118.4	28.3 ^d 29.8 ^c	—
17c^f	84.7	106.9	119.9 ^d 128.4 (o) 130.0 (p) 132.5 (m)	—
17d	101.2 ² [10.9]	118.3 [68.9]	-1.2 [56.7]	-14.9 ^e

Fußnoten zu Tabelle 16:

- In C₆D₆
- Kopplungskonstanten in Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in [], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in ²[]; im Aromaten: (o) = *ortho*-Position; (m) = *meta*-Position; (p) = *para*-Position
- CH₃-Resonanz
- Quartärer Kohlenstoff
- $\delta^{29}\text{Si}$ für SiMe₃-Gruppe; Kopplungen: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\alpha)) = 10.7$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 56.7$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\beta)) = 68.8$ Hz
- In CDCl₃

Tabelle 17: ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten^{a, b} von Trialkin-1-yl(chloro)germanen
(**18a–18d**)



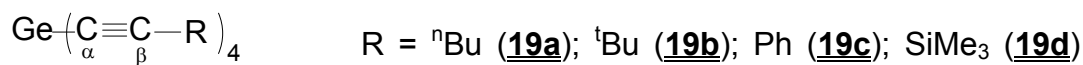
R = ⁿBu (**18a**); ^tBu (**18b**); Ph (**18c**); SiMe₃ (**18d**)

18

	$\delta^{13}\text{C}$ (α)	$\delta^{13}\text{C}$ (β)	$\delta^{13}\text{C}$ (R)	$\delta^{29}\text{Si}$
18a	77.1	109.1	13.6 ^c 19.4 22.0 30.0	—
18b	75.8	116.3	28.3 ^d 30.1 ^c	—
18c^f	84.7	106.0	120.9 ^c 128.5 (o) 130.6 (m) 132.6 (p)	—
18d	101.9 ² [11.0]	116.7 [71.2]	-1.0 [56.5]	-15.9 ^e

Fußnoten zu Tabelle 17:

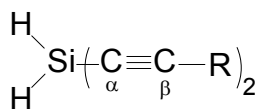
- In C₆D₆
- Kopplungskonstanten in Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in [], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in ²[]; im Aromaten: (o) = *ortho*-Position; (m) = *meta*-Position; (p) = *para*-Position
- CH₃-Resonanz
- Quartärer Kohlenstoff
- $\delta^{29}\text{Si}$ für SiMe₃-Gruppe; Kopplungen: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\alpha)) = 11.1$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 56.6$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\beta)) = 71.2$ Hz
- In CDCl₃

Tabelle 18: ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten^{a, b} von Tetraalkin-1-ylgermanen (**19a–19d**)**19**

	$\delta^{13}\text{C}$ (α)	$\delta^{13}\text{C}$ (β)	$\delta^{13}\text{C}$ (R)	$\delta^{29}\text{Si}$
19a	77.4	106.7	13.6 ^c 19.7 22.1 30.4	—
19b	75.7	114.2	28.3 ^d 30.4 ^c	—
19c ^f	84.5	104.8	121.8 ^d 128.6 (o) 131.2 (p) 132.7 (m)	—
19d	102.1 ² [11.3]	114.7 [73.6]	-0.7 [56.3]	-16.9 ^e

Fußnoten zu Tabelle 18:

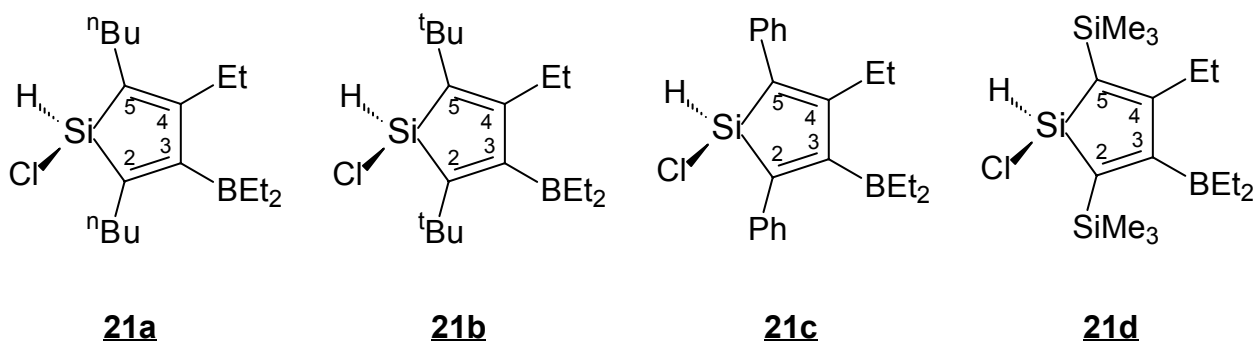
- a) In C_6D_6
b) Kopplungskonstanten in Hz; ${}^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in [], ${}^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in ²[]; im Aromaten: (o) = *ortho*-Position; (m) = *meta*-Position; (p) = *para*-Position
c) CH_3 -Resonanz
d) Quartärer Kohlenstoff
e) $\delta^{29}\text{Si}$ für SiMe_3 -Gruppe; Kopplungen: ${}^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\alpha)) = 11.5 \text{ Hz}$; ${}^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 56.3 \text{ Hz}$; ${}^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\beta)) = 73.0 \text{ Hz}$
f) In CDCl_3

Tabelle 19: ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten^{a, b} von Dialkin-1-ylsilanen (**20a** und **20d**)R = ^nBu (**20a**); SiMe_3 (**20d**)**20**

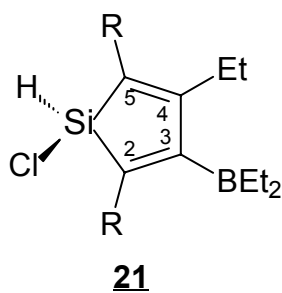
	$\delta^{13}\text{C}$ (α)	$\delta^{13}\text{C}$ (β)	$\delta^{13}\text{C}$ (R)		$\delta^{29}\text{Si}$
20a	74.5 [106.4]	111.5 ² [19.4]	13.6 ^c 22.1	19.9 30.4	-87.0 {226.2} ² [20.2] [106.7]
20d	101.7 [114.9] ² [11.9]	119.7 ² [17.9] [73.9]	-0.7 [56.5]		-88.6 {231.0} -17.3 ^d

Fußnoten zu Tabelle 20:

- a) In C_6D_6
 b) Kopplungskonstanten in Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in [], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in ²[], $^3J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si})$ in < >, $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ in { }
 c) CH_3 -Resonanz
 d) $\delta^{29}\text{Si}$ für SiMe_3 -Gruppe; Kopplungen für $\delta^{29}\text{Si} = -17.3$ ppm: $^3J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = 2.1$ Hz; $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\alpha)) = 12.0$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 56.4$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\beta)) = 74.0$ Hz

Tabelle 20-1: ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten^{a, b} der Silole **21a–21d**

	$\delta^{13}\text{C}$ (C2)	$\delta^{13}\text{C}$ (C3)	$\delta^{13}\text{C}$ (C4)	$\delta^{13}\text{C}$ (C5)	$\delta^{29}\text{Si}$
<u>21a</u>	135.3 [73.1]	169.1 br	157.2 ² [15.7]	131.7 [78.8]	-7.0 {237.9} ² [15.4] [73.3] [78.8]
<u>21b</u>	145.7 [84.1]	166.4 br	156.7 ² [16.9]	139.3 [76.9]	-5.8 {222.0}
<u>21c^f</u>	141.9	170.7 br	159.5	139.4	-6.08 {234.4}
<u>21d</u>	139.9 [48.4] [63.5]	186.9 br	173.3 ² [10.6] ² [12.4]	132.3 [55.4] [61.6]	+9.8 {222.6} ² [(10.8)] [48.3] [56.4] -9.4 ^e -9.8 ^e

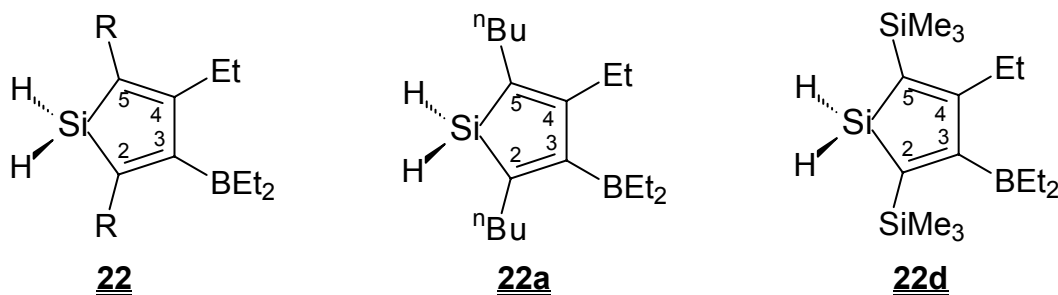
Tabelle 20-2: ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Daten^{a, b} der Silole **21a–21d**

R = ⁿBu (**21a**); ^tBu (**21b**); Ph (**21c**); SiMe₃ (**21d**)

	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{13}\text{C}$ (Et)	$\delta^{13}\text{C}$ (BEt ₂)		$\delta^{13}\text{C}$ (R + R')	
21a	89.7 $h_{1/2} = 1400$	13.4 ^c 31.4	9.0 ^c 22.1 22.6	14.2 ^{c, g} 23.3 ^g 27.7 ^g 33.7 34.2		
21b	87.5 $h_{1/2} = 1300$	14.4 ^c 30.3	9.9 ^c 22.7	32.5 32.7 ^c 26.7 ^d		
21c^f	$h_{1/2} = 1400$	13.7 ^c 27.1	9.0 ^c 22.3	126.8 (m) 127.4 (o) 128.5 ^d 129.4 (p)		
21d	87.1 $h_{1/2} = 1250$	14.8 ^c 30.2	9.27 9.30 ^c 22.4 23.6	1.2 1.3 [51.9] [52.2]		

Fußnoten zu Tabelle 20-1 und 20-2:

- a) In C₆D₆
- b) br: breites Resonanzsignal; Kopplungskonstanten in Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in [], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in ²[], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si})$ in (), $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ in { }; im Aromaten: (o) = *ortho*-Position; (m) = *meta*-Position; (p) = *para*-Position
- c) CH₃-Resonanz
- d) Quartärer Kohlenstoff
- e) $\delta^{29}\text{Si}$ für SiMe₃-Gruppe; Kopplungen für -9.4 ppm: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(4))$ und/oder $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = 10.6$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 52.2$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(5)) = 61.2$ Hz; für -9.8 ppm: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = 10.9$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 51.9$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(2)) = 63.1$ Hz
- f) In CDCl₃
- g) Signal doppelt vorhanden bzw. ein Signal mit doppelter Intensität

Tabelle 21: ^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten^{a, b} der Silole **22a** und **22d**

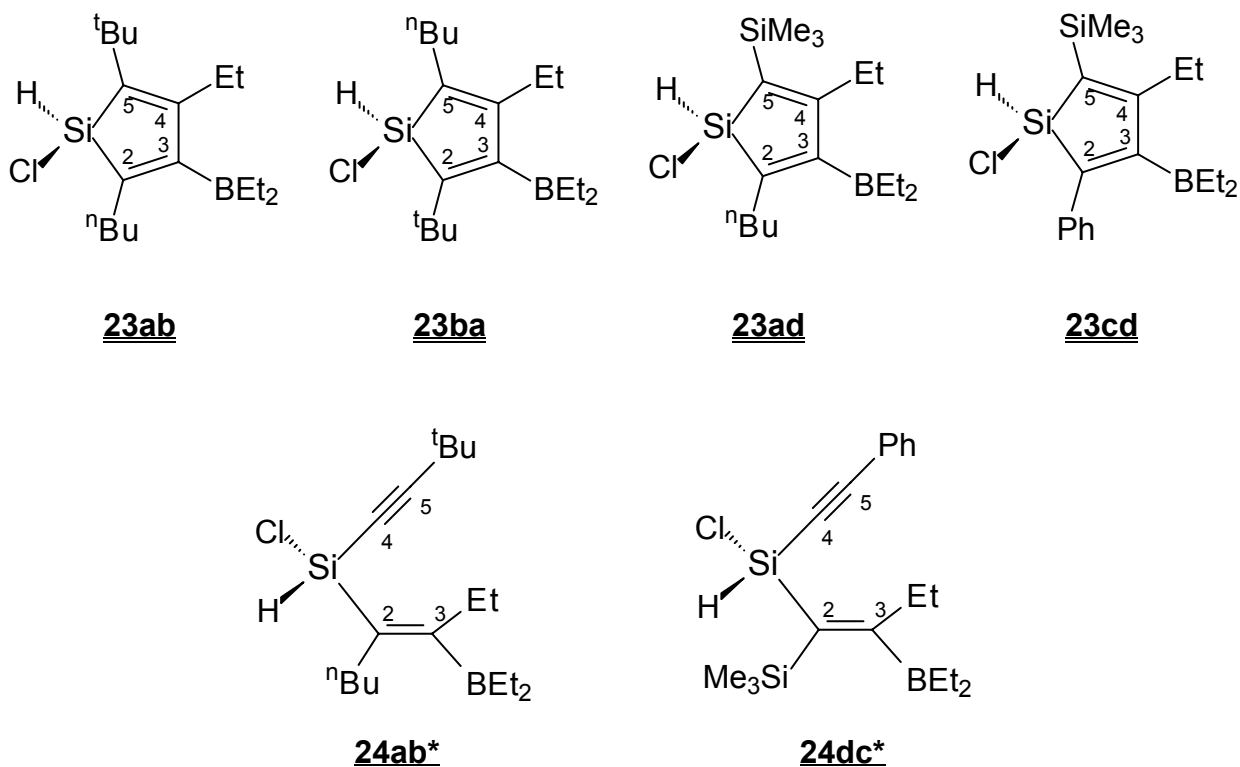
	$\delta^{13}\text{C}$ (C2)	$\delta^{13}\text{C}$ (C3)	$\delta^{13}\text{C}$ (C4)	$\delta^{13}\text{C}$ (C5)	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{29}\text{Si}$ (SiMe ₃)
22a	136.2 [65.2]	170.7 br	157.7 [10.2]	132.6 [70.1]	-41.6 {189.0}	—
22d	141.3 [45.3] [63.8]	190.1 br	174.1 [11.1]	133.7 [48.2] [62.9]	-19.9 {188.9}	-10.0 ^e -10.4 ^e (10.3) (10.3) [51.8] [52.2] [63.2] [64.3]

	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{13}\text{C}$ (BEt ₂)	$\delta^{13}\text{C}$ (Et)	$\delta^{13}\text{C}$ (R2/5)	
22a	86.0 $h_{1/2} = 1500$	9.2 ^c 22.6	13.9 ^c 32.8	14.28 ^c 23.3 24.9 34.9	14.30 ^c 23.4 28.9 35.4
22d	88.1 $h_{1/2} = 1800$	9.4 ^c 22.4	15.2 30.2	1.4 [52.0]	1.5 [51.6]

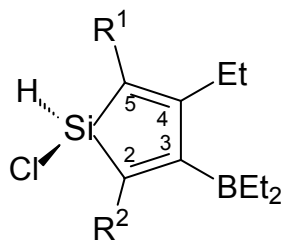
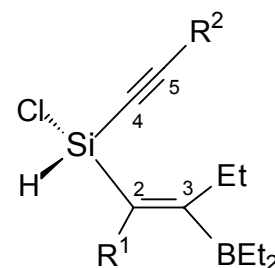
Fußnoten zu Tabelle 21:

- a) In C₆D₆
 b) br: breites Resonanzsignal; Kopplungskonstanten in Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in [], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in ²[], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si})$ in (), $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ in { }
 c) CH₃-Resonanz
 d) Quartärer Kohlenstoff
 e) $\delta^{29}\text{Si}$ für SiMe₃-Gruppe; Kopplungen für -10.0 ppm: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = 10.9$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 51.8$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(5)) = 63.2$ Hz; für -10.4 ppm: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = 10.3$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 52.2$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(2)) = 64.3$ Hz

Tabelle 22-1: ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten^{a, b} der Silole **23ab**, **23ba**, **23ad** und **23cd** sowie **24ab*** und **24dc***



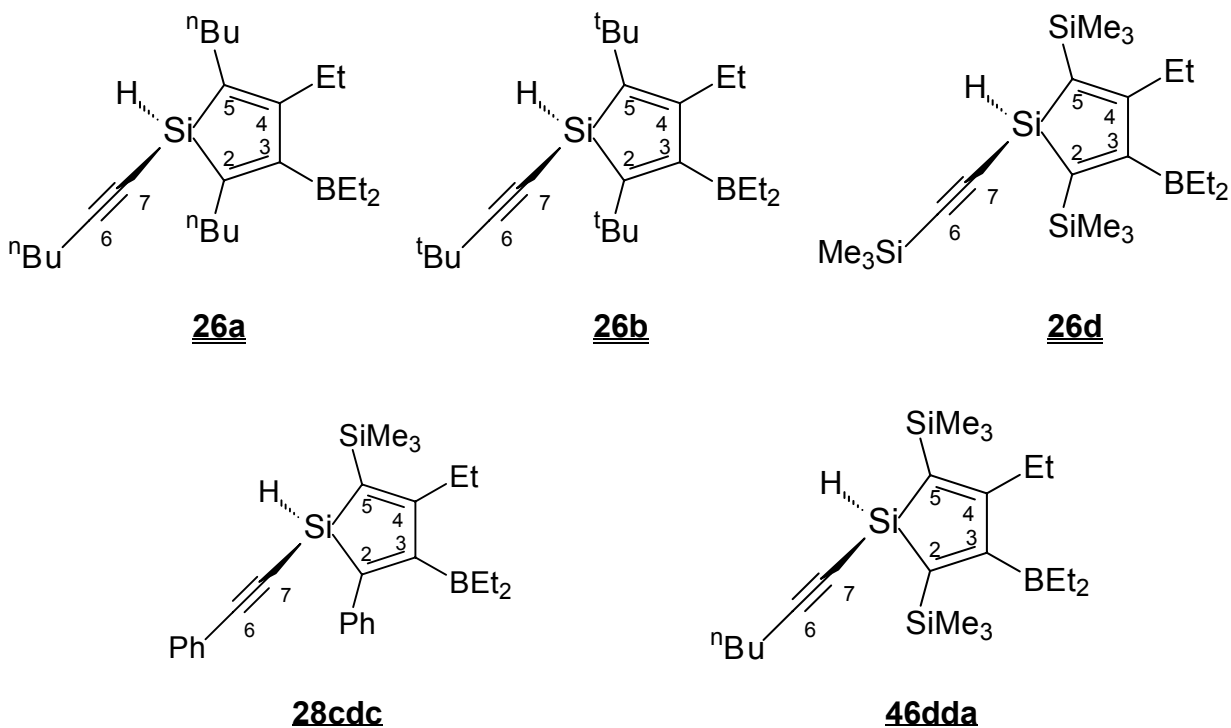
	$\delta^{13}\text{C}$ (C2)	$\delta^{13}\text{C}$ (C3)	$\delta^{13}\text{C}$ (C4)	$\delta^{13}\text{C}$ (C5)	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{29}\text{Si}$ (SiMe ₃)
<u>23ab</u>	135.5	168.8 br	157.7	139.3	-5.6 {226.6}	—
<u>23ba</u>	145.7 [72.0]	164.4 br	155.3 ² [16.9]	132.2 [79.1]	-7.4 {222.0} ² [16.0] [72.5] [78.5]	—
<u>23ad</u>	143.4 [69.2]	169.3 br	174.6 ² [10.7]	126.6 [63.7]	+0.8 {223.0} (10.3)	-10.1 ^e ² [11.0] [52.8] [63.2]
<u>23cd</u> ^{f, g}	144.3 [70.2]	170.7 br	174.5 ² [11.4] ² [10.1]	138.7 [57.4] [60.7]	+0.9 {226.5} (10.0) ² [11.4] [57.1] [70.6]	-9.7 ^e ² [(10.1)] [52.4] [60.7]

Tabelle 22-2: ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Daten^{a, b} der Silole **23ab**, **23ba**, **23ad**, **23cd** und **24****23** $R^1 = \text{tBu}; R^2 = \text{nBu}$ (**23ab**) $R^1 = \text{nBu}; R^2 = \text{tBu}$ (**23ba**) $R^1 = \text{SiMe}_3; R^2 = \text{nBu}$ (**23ad**) $R^1 = \text{SiMe}_3; R^2 = \text{Ph}$ (**23cd**) $R^1 = \text{nBu}; R^2 = \text{tBu}$ (**24ab***) $R^1 = \text{SiMe}_3; R^2 = \text{Ph}$ (**24dc***)**24***

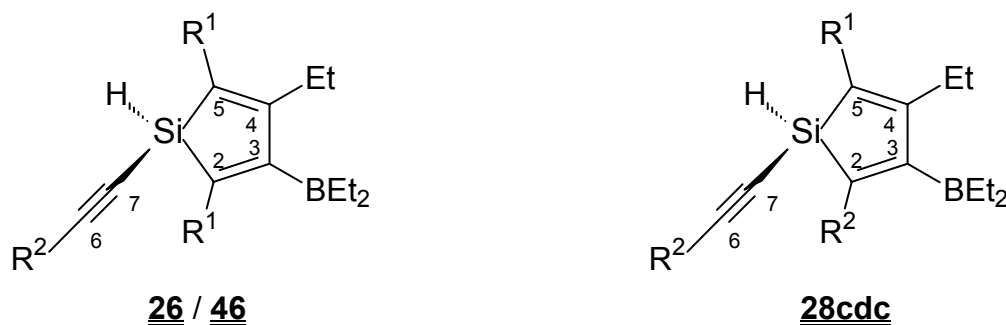
	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{13}\text{C}$ (Et)	$\delta^{13}\text{C}$ (BEt ₂)	$\delta^{13}\text{C}$ (R-C2)	$\delta^{13}\text{C}$ (R-C5)
23ab ^g	89.0 $h_{1/2} = 1800$	13.5 ^c 34.5	9.1 ^c 22.2	14.4 ^c 23.5 25.2 27.0 34.1	26.4 ^d 32.4 ^c
23ba	89.0 $h_{1/2} = 1800$	13.7 ^c 35.8	9.8 ^c 22.1 22.6	26.8 ^d 32.7 ^c	14.2 ^c 23.4 24.9 27.7 33.6
23ad	88.3 $h_{1/2} = 1400$	14.1 ^c 31.0	9.0 ^c 22.6	14.0 ^c 24.8 31.5 34.0	1.3 [52.9]
23cd ^{f, g}	88.5 $h_{1/2} = 1000$	14.4 ^c 30.8	9.5 ^c 22.3	126.8 (p) 127.9 (m) 128.1 ^d 128.6 (o)	1.2 [52.3]

Fußnoten zu Tabelle 22-1 und 22-2:

- a) In C_6D_6
- b) br: breites Resonanzsignal; Kopplungskonstanten in Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in [], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in ²[], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si})$ in (), $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ in { }; im Aromaten: (o) = *ortho*-Position; (m) = *meta*-Position; (p) = *para*-Position
- c) CH_3 -Resonanz
- d) Quartärer Kohlenstoff
- e) $\delta^{29}\text{Si}$ für SiMe_3 -Gruppe; Kopplungen: **23ad**: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\alpha)) = 11.0$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 52.8$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\beta)) = 63.2$ Hz; **23cd**: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\alpha))$ und/oder $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = 10.1$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 52.4$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\beta)) = 60.7$ Hz
- f) In CDCl_3
- g) **24ab***: $\delta^{29}\text{Si}$: -39.8 {248.6}, $\delta^1\text{H}$: 5.56 ppm; $\delta^{13}\text{C}$: 82.9 (C(4) = α), 119.2 (C(5) = β), 30.4 (tBu); **24ad***: $\delta^{29}\text{Si}$: -42.6 {246.6}; **24cd***: $\delta^1\text{H}$: 5.56 {245.2}; 0.18 (SiMe₃), $\delta^{29}\text{Si}$: -43.0 {244.8}, -5.1 (SiMe₃); $\delta^{13}\text{C}$: 89.9 (C(4) = α), 108.7 (C(5) = β), 139.3 (C(2)), 191.6 (br), 1.3 (SiMe₃), 123.6 (q), 128.5, 129.5, 132.3 (Ph)

Tabelle 23-1: ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten^{a, b} der Silole (**26a–26d**, **28cdc** und **46dda**)

	$\delta^{13}\text{C}$ (C2)	$\delta^{13}\text{C}$ (C3)	$\delta^{13}\text{C}$ (C4)	$\delta^{13}\text{C}$ (C5)	$\delta^{13}\text{C}$ (C6)	$\delta^{13}\text{C}$ (C7)	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{29}\text{Si}$ (SiMe ₃)
26a	136.6 [70.8]	169.6 br	174.1 [10.2]	132.9 [75.6]	111.7 [16.7]	77.6 [88.3]	-44.0 {201.4}	—
26b	147.4	166.6 br	156.0	141.0	119.4	77.8	-43.5 {200.8}	—
26d	140.8 [48.3] [63.3]	188.5 br	174.2 [10.4]	133.5 [54.3] [62.2]	119.5 [11.6] [76.5]	107.2 [12.5] [78.6]	-25.2 {205.5}	-9.5 ^e -9.7 ^e -18.4 ^e (an C(6))
28cdc	147.2	n.d.	175.0	141.9	86.1	109.0	-33.8 [206.6]	-10.0 ^e [52.1]
46dda	141.5 [51.8] [64.3]	187.9 br	173.3 [10.6]	134.0 [53.4] [62.0]	112.4 [11.6]	84.3 [77.9]	-24.1 {201.7}	-9.6 ^e -9.9 ^e ² [(10.7)] (10.3) [53.6] [52.8]

Tabelle 23-2: ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Daten^{a, b} der Silole (**26a–26d**, **28cdc** und **46dda**)

$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{}^n\text{Bu}$ (**26a**); ${}^t\text{Bu}$ (**26b**); SiMe_3 (**26d**)

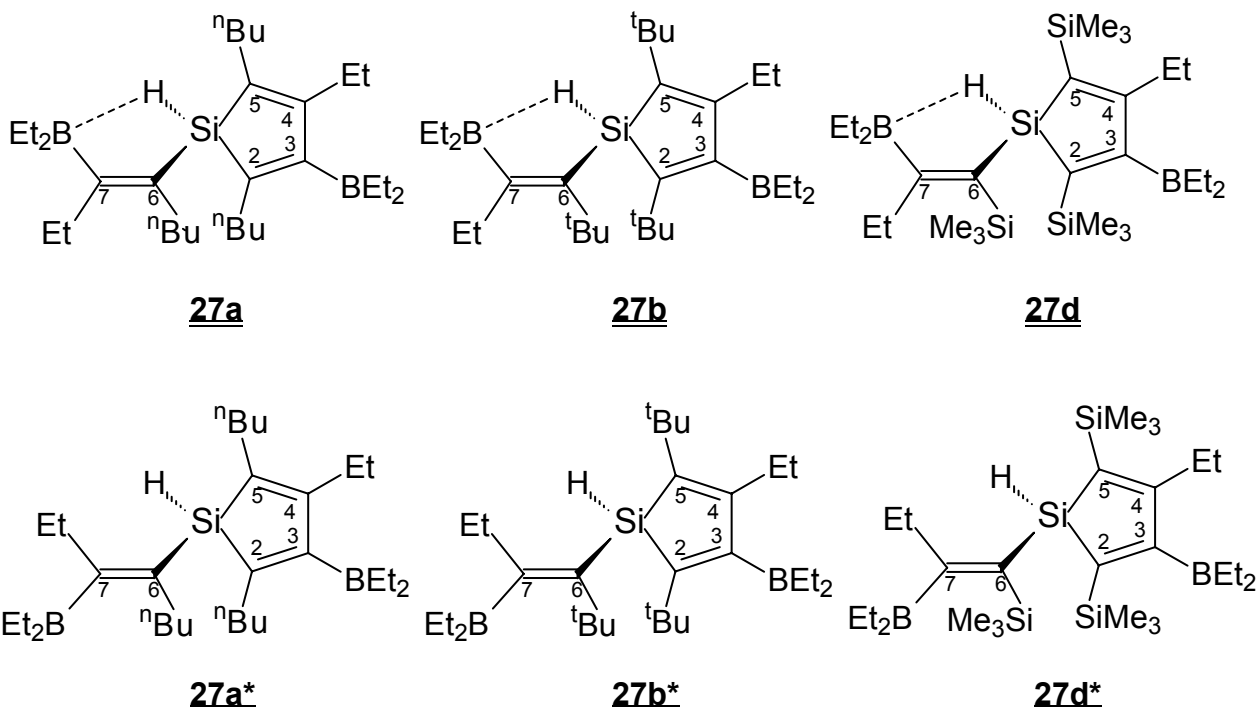
$\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$, $\text{R}^2 = \text{}^n\text{Bu}$ (**46dda**)

$\text{R}^1 = \text{SiMe}_3$, $\text{R}^2 = \text{Ph}$ (**28cdc**)

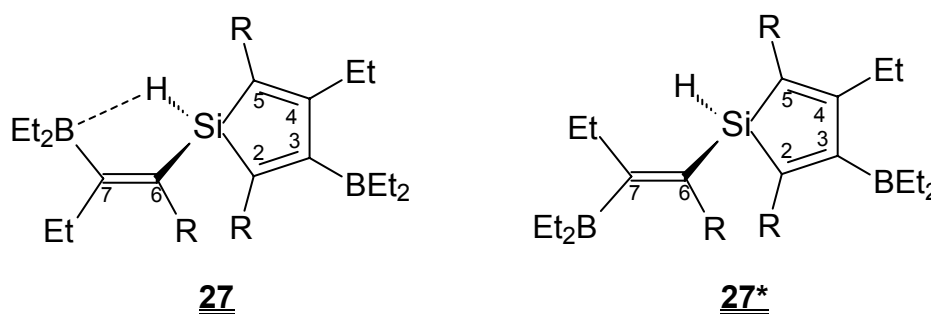
	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{13}\text{C}$ (BEt_2)	$\delta^{13}\text{C}$ (Et)	$\delta^{13}\text{C}$ (R1)	$\delta^{13}\text{C}$ (R2)
26a	92.7 $h_{1/2} = 1600$	9.2 9.3 ^c 21.5 22.9	siehe ^{13}C (R)	5 * 13–14 ^c 33.2 34.7 35.2	24.8 27.6 29.2
26b	89.0 $h_{1/2} = 1700$	10.2 ^c 22.5	14.9 ^c 31.7	28.6 ^d 30.8 ^c 32.9 ^c	
26d	87.1 $h_{1/2} = 1400$	9.4 ^c 23.0	15.3 ^c 30.3	1.67 [n.d.] 1.70 [51.6]	-0.4 [n.d.]
28cdc^f	90.1 $h_{1/2} = 2000$	9.3 ^c 22.5	14.0–16.0 ^c 30.0–33.0	10 * 120.0–140.0 1.4	
46dda	88.7 $h_{1/2} = 1800$	9.4 ^c 23.0	14.1 ^c 30.3	1.56 1.63	13.6 ^c 22.1 27.2 30.2

Fußnoten zu Tabelle 23-1 und 23-2:

- a) In C_6D_6
- b) br: breites Resonanzsignal; Kopplungskonstanten in Hz; ${}^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in [], ${}^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in ²[], ${}^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si})$ in (), ${}^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ in { }; im Aromaten: (o) = *ortho*-Position; (m) = *meta*-Position; (p) = *para*-Position
- c) CH_3 -Resonanz
- d) Quartärer Kohlenstoff
- e) $\delta^{29}\text{Si}$ für SiMe_3 -Gruppe; Kopplungen: **26d**: für -9.5 ppm: ${}^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si})$ und/oder ${}^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(4)) = 10.1$ Hz; ${}^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 52.1$ Hz; ${}^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(5)) = 62.3$ Hz; für -9.7 ppm: ${}^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = 10.3$ Hz ${}^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 51.6$ Hz; ${}^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(2)) = 64.8$ Hz; für -18.4 ppm: ${}^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(7)) = 12.5$ Hz; ${}^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 52.1$ Hz; ${}^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(6)) = 76.1$ Hz; **46dda**: für -9.6 ppm: ${}^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si})$ und/oder ${}^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(4)) = 10.7$ Hz; ${}^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 53.6$ Hz; für -10.0 ppm: ${}^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = 10.2$ Hz ${}^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 52.8$ Hz
- f) In CDCl_3

Tabelle 24-1: ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten^{a, b} der Silole **27a–27d***

	$\delta^{13}\text{C}$ (C2)	$\delta^{13}\text{C}$ (C3)	$\delta^{13}\text{C}$ (C4)	$\delta^{13}\text{C}$ (C5)	$\delta^{13}\text{C}$ (C6)	$\delta^{13}\text{C}$ (C7)	$\delta^{29}\text{Si}$ (SiMe ₃)	$\delta^{29}\text{Si}$
27a	134.1 [67.9]	169.7 br	156.7 [n.d.]	131.2 [67.3]	138.3 [62.9]	169.2 br	—	-14.5 {164.8} [62.6] [67.7]
27b	147.0	163.7 br	156.1	140.8	149.7	177.0 br	—	-4.8 {184.8}
27d	136.1 [48.7] [61.9]	186.7 br	170.1 [8.5] [11.0]	131.1 [48.3] [57.2]	144.5 [42.8] [62.7]	195.4 br	-10.45 ^{g, h} -10.06 ^f -10.08 ^f	+8.0 ^e {161.6}
27a*	136.2 [68.1]	168.1 br	155.3 [n.d.]	130.1 [68.2]	140.7 [61.9]	173.9 br	—	-26.6 {187.7}
27b*	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	—	-11.2
27d*	139.0 [47.0] [61.9]	184.5 br	172.6 [8.5] [11.4]	132.2 [51.7] [58.0]	147.1 [41.5] [n.d.]	191.7 br	-6.1 ^{g, i} -10.0 ^f -10.1 ^f	-11.6 ^e {178.9}

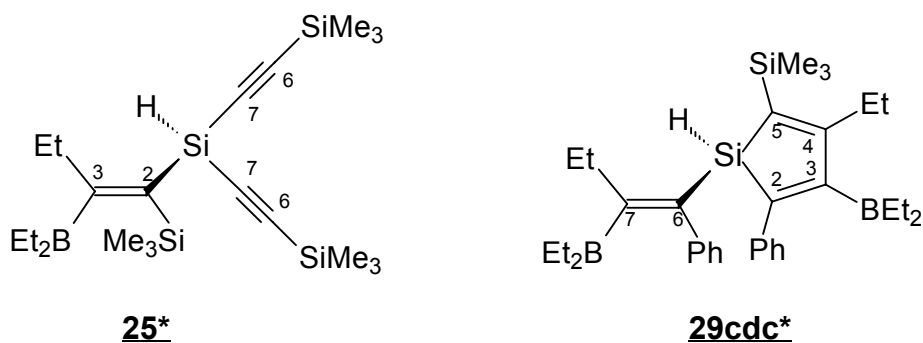
Tabelle 24-2: ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Daten^{a, b} der Silole **27a–27d***R = ⁿBu (**27a**); ^tBu (**27b**); SiMe₃ (**27d**)

	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{13}\text{C}$ (BEt ₂)	$\delta^{13}\text{C}$ (Et)	$\delta^{13}\text{C}$ (R)
<u>27a</u>	92.7 $h_{1/2} = 2000$	9.2 ^c 9.3 ^c 21.5 22.9	13.7 ^c 14.1 ^c 14.3 ^c 23.6 25.1 29.0	14.4 ^c 15.5 ^c 23.4 30.8 33.1 34.5
<u>27b</u>	90.2 $h_{1/2} = 1800$	9.4 ^c 10.2 ^c 22.5 n.d.	13.7 ^c 15.2 ^c 31.6 31.8	30.8 31.0 32.8 32.9 ^d
<u>27d</u>	87.1 $h_{1/2} = 1800$	9.3–9.9 ^c 23.0 23.2	13.6 15.1 30.1 32.5 ^g	2.0 ^h 2.2 2.4 [50.4] [50.9] [51.8]
<u>27a*</u>	92.7 $h_{1/2} = 2000$	9.0 9.2 22.2	5 Signale bei 13–14 ^c 24.8 27.6 29.2 33.2 34.7 35.2	
<u>27b*</u>	90.2	n.d.	n.d.	n.d.
<u>27d*</u>	87.1 $h_{1/2} = 1800$	9.3–9.9 ^c 22.1 23.1	13.6–15.5 30.0 31.5	2.26 2.29 ⁱ 2.34 [50.4] [50.8] [51.6]

Fußnoten zu Tabelle 24-1 und 24-2:

a), b), c) und d) wie in Tab. 24.1

e) $\delta^{29}\text{Si}$ für H-Si-Gruppe; Kopplungen: **27d**: $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(2/5)) = 49.6$ Hz; **27d***: $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(2/5)) = 51.8$ Hzf) $\delta^{29}\text{Si}$ für SiMe₃-Gruppe; Kopplungen: **27d**: für -10.06 ppm: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = 10.8$ Hz, $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 51.8$ Hz; für -10.08 ppm: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = 11.1$ Hz, $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 50.9$ Hz; **27d***: für -10.0 ppm: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = 11.6$ Hz, $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 51.4$ Hz; für -10.1 ppm: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = 10.6$ Hz, $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 50.3$ Hzg) Substituenten an der Alkengruppe; Kopplungen: **27d***: für -6.1 ppm: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = 8.8$ Hz, $^3J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = 11.6$ Hz, $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 50.6$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(6)) = 56.9$ Hz; **27d**: für -10.45 ppm: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = 10.3$ Hz (br), $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 50.3$ Hz;h) SiMe₃-Gruppe *trans*-ständig zu BEt₂-Gruppei) SiMe₃-Gruppe *cis*-ständig zu BEt₂-Gruppe

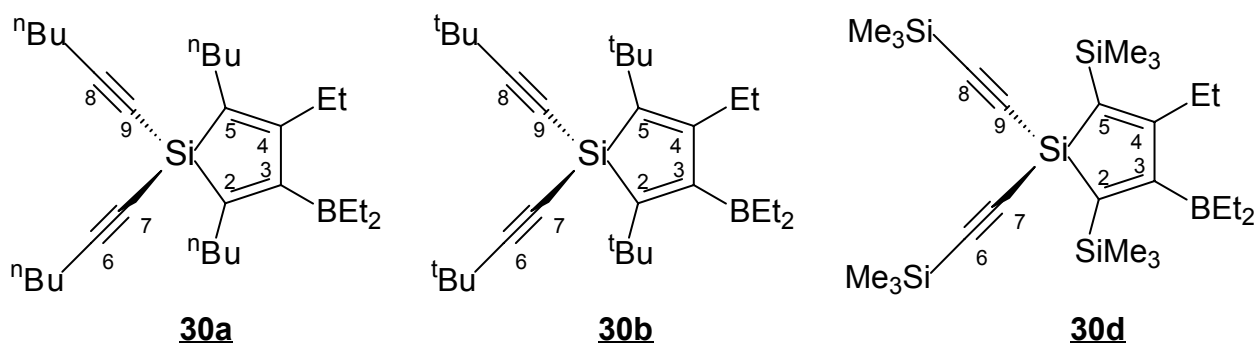
Tabelle 25: ^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten^{a, b, f} der Verbindungen **25** und **29cdc**

	$\delta^{13}\text{C}$ (C2)	$\delta^{13}\text{C}$ (C3)	$\delta^{13}\text{C}$ (C4)	$\delta^{13}\text{C}$ (C5)	$\delta^{13}\text{C}$ (C6)	$\delta^{13}\text{C}$ (C7)	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{29}\text{Si}$ (SiMe ₃)
25*	128.7 [56.6] [62.8]	189.6 br	—	—	117.2 [14.8] [75.8]	108.5 [13.0] [90.6]	-82.4 {219.1}	-3.9 ^{e, h} -18.2 ^e
29cdc*^g	147.3	172.6 br	172.0	140.3	141.7	168.9 br	-9.0 [181.0]	-10.1 ^e

	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{13}\text{C}$ (BEt ₂)	$\delta^{13}\text{C}$ (Et)	$\delta^{13}\text{C}$ (R)
25*	87.1 $h_{1/2} = 2000$	9.3 ^c 21.2	13.8 30.3	-0.5 -0.7 1.5 ^h [56.2] [56.1] [51.0]
29cdc*^g	90.1 $h_{1/2} = 2000$	9.4 ^c 10.2 ^c 21.9 22.4	14.0–16.0 ^c 30.0–33.0	10 * 120.0–140.0

Fußnoten zu Tabelle 25:

- a) In C₆D₆
- b) br: breites Resonanzsignal; Kopplungskonstanten in Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in [], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in ²[], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si})$ in (), $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ in { }; im Aromaten: (o) = *ortho*-Position; (m) = *meta*-Position; (p) = *para*-Position
- c) CH₃-Resonanz
- d) Quartärer Kohlenstoff
- e) $\delta^{29}\text{Si}$ für SiMe₃-Gruppe; Kopplungen: **25***: für -3.9 ppm: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = 10.3$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 50.8$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(2)) = 56.6$ Hz; für -18.2 ppm: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si})$ und/oder $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(7)) = 12.7$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 56.1$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(6)) = 75.7$ Hz; **29cdc***: für -10.1 ppm: $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 51.7$ Hz
- f) $\delta^{29}\text{Si}$ für **29cdc** (in Spuren) = -12.0 ppm; $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 215.8$ Hz
- g) In CDCl₃
- h) SiMe₃-Gruppe *cis*-ständig zu BEt₂-Gruppe

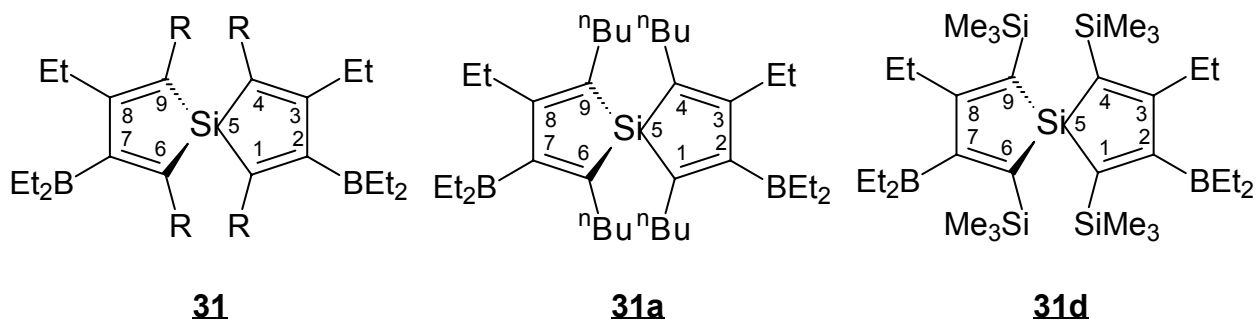
Tabelle 26: ^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten^{a, b} der Silole **30a–30d**

	$\delta^{13}\text{C}$ (C2)	$\delta^{13}\text{C}$ (C3)	$\delta^{13}\text{C}$ (C4)	$\delta^{13}\text{C}$ (C5)	$\delta^{13}\text{C}$ (C6/8)	$\delta^{13}\text{C}$ (C7/9)	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{29}\text{Si}$ (SiMe ₃)
30a	137.2	168.5 br	156.6	133.3	108.1	81.3	-48.5	—
30b	147.8	166.5 br	155.9	141.1	113.7	82.3	-43.1	—
30d	141.3	188.7 br	175.3	133.5	117.4	107.8	-32.5	-9.42 ^e -9.44 ^e -18.0 ^{e, f} (C(6/8))

	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{13}\text{C}$ (BEt ₂)	$\delta^{13}\text{C}$ (Et)	$\delta^{13}\text{C}$ (R)		
30a	86.9 $h_{1/2} = 1900$	9.1 ^c 22.1	13.7 ^c 30.4	13.5 ^{c, f} 20.0 ^f 32.3 ^f	13.67 ^c 23.6 33.6	13.74 ^c 28.6 ^f 34.1
30b	86.7 $h_{1/2} = 1600$	9.1 ^c 22.4	15.7 ^c 29.1	25.9 ^{d, f} 32.8 ^d	30.6 ^{c, f} (an C(6/8)) 33.1 ^d	35.6 ^c (an C(2/5))
30d	88.1 $h_{1/2} = 1900$	9.3 ^c 23.4	14.9 ^c 30.3	0.5 (an C(2/5)) 1.4 ^f (an C(6/8))		

Fußnoten zu Tabelle 26:

- a) In C₆D₆
 b) br: breites Resonanzsignal; Kopplungskonstanten in Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in [], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in ²[], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si})$ in ()
 c) CH₃-Resonanz
 d) Quartärer Kohlenstoff
 e) $\delta^{29}\text{Si}$ für SiMe₃-Gruppe; Kopplungen: **30d**: für -9.42 /-9.44 ppm: $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = \text{ca. } 50 \text{ Hz (br)}$; für -18.0 ppm: $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\alpha)) = 12.1 \text{ Hz}$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 57.0 \text{ Hz}$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\beta)) = 66.8 \text{ Hz}$
 f) ⁿBu, ^tBu oder SiMe₃ an C6/C8

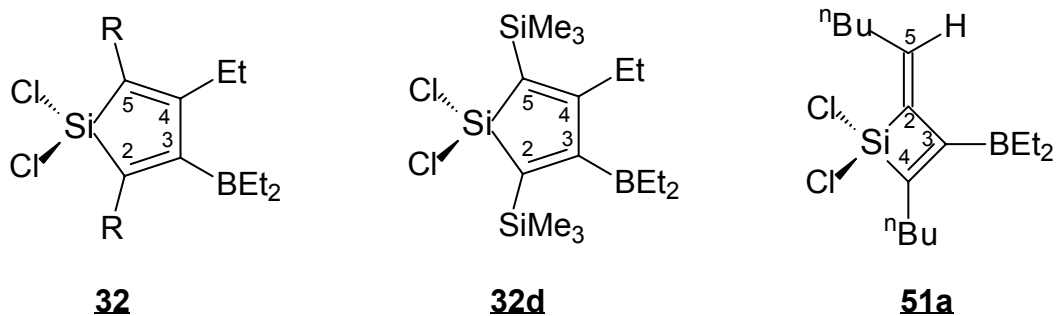
Tabelle 27: ^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten^{a, b} der Silole **31a** und **31d**

	$\delta^{13}\text{C}$ (C1/6)	$\delta^{13}\text{C}$ (C2/7)	$\delta^{13}\text{C}$ (C3/8)	$\delta^{13}\text{C}$ (C4/9)	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{29}\text{Si}$ (SiMe ₃)
31a	137.2 [60.3]	169.5 br	156.5 ² [10.0]	132.8 [65.0]	+5.3	—
31d	141.5 [40.0] [63.4]	188.8 br	174.7 ² [7.6] ² [11.1]	132.9 [46.0] [62.2]	+44.9 (10.5) [40.5] [46.6]	-10.7 ^d -10.9 ^d (10.9) (10.6) [51.2] [51.6] [63.4] [62.3]

	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{13}\text{C}$ (BEt ₂)	$\delta^{13}\text{C}$ (Et)	$\delta^{13}\text{C}$ (R1/6)	$\delta^{13}\text{C}$ (R4/9)
31a	86.9 $h_{1/2} = 2000$	9.2 ^c 22.8	13.7 ^c 33.6	14.27 ^c 23.6 25.0 33.1	14.34 ^c 23.7 29.6 34.0
31d	88.1 $h_{1/2} = 1800$	9.77 ^c 9.82 ^c 23.1 23.2	14.4 30.4	1.9 [51.1]	1.4 [51.6]

Fußnoten zu Tabelle 27:

- a) In C₆D₆
b) br: breites Resonanzsignal; Kopplungskonstanten in Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in [], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in ²[], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si})$ in ()
c) CH₃-Resonanz
d) $\delta^{29}\text{Si}$ für SiMe₃-Gruppe; Kopplungen: für -10.7 ppm: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = 10.9$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 51.2$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(1/6)) = 63.4$ Hz; für -10.9 m: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = 10.6$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 51.6$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(4/9)) = 62.3$ Hz

Tabelle 28: ^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten^{a, b} der Verbindungen **32d** und **51a**

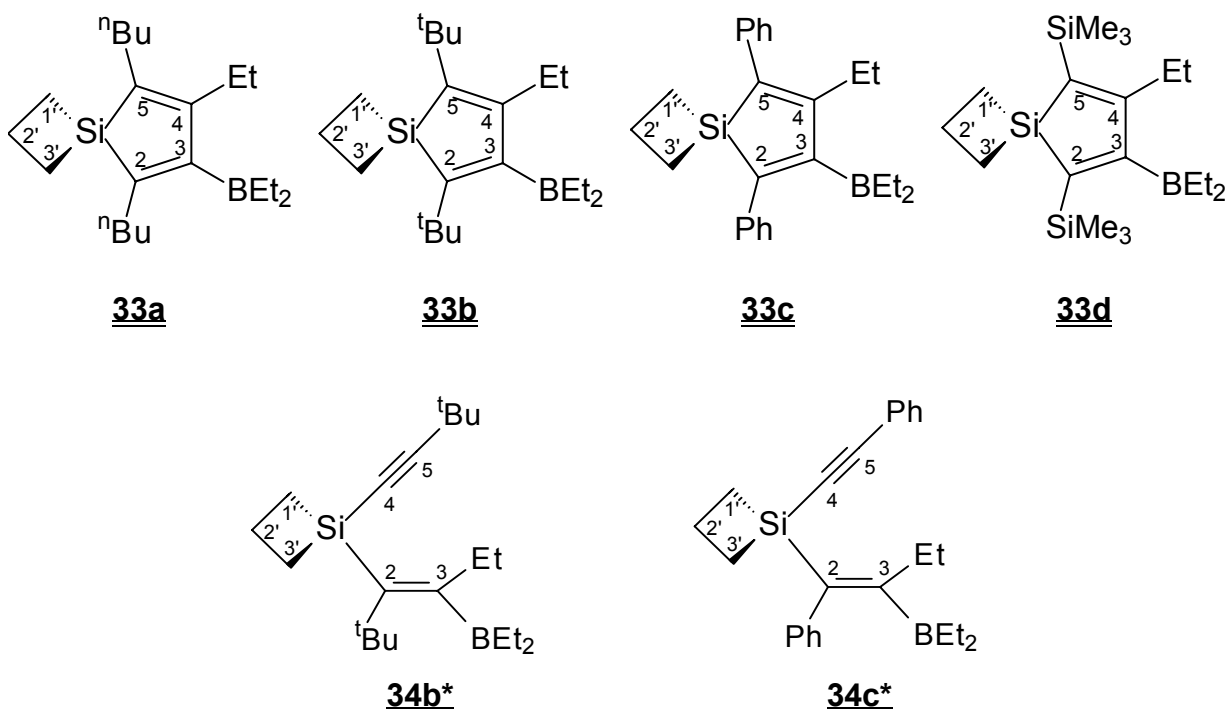
	$\delta^{13}\text{C}$ (C2)	$\delta^{13}\text{C}$ (C3)	$\delta^{13}\text{C}$ (C4)	$\delta^{13}\text{C}$ (C5)	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{29}\text{Si}$ (SiMe ₃)
<u>51a</u>	147.8	179.6 br	158.3	129.3 ^d	n.d.	—
<u>32d</u>	145.2	186.4 br	171.4	132.4	n.d.	-9.2 ^e -9.5 ^e

	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{13}\text{C}$ (BEt ₂)	$\delta^{13}\text{C}$ (Et)	$\delta^{13}\text{C}$ (R)	
<u>51a</u>	87.3 $h_{1/2} = 1700$	8.7 ^c 21.7	—	14.1 ^c 22.6 30.7 32.3	14.2 ^c 22.9 31.7 34.2
<u>32d</u>	88.1 $h_{1/2} = 1800$	9.3 ^c 23.0	13.9 ^c 30.7	0.76 [53.4]	0.84 [54.2]

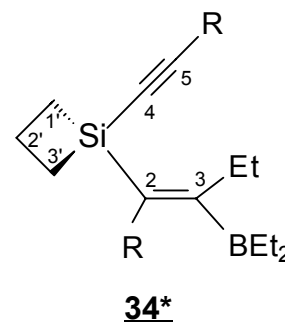
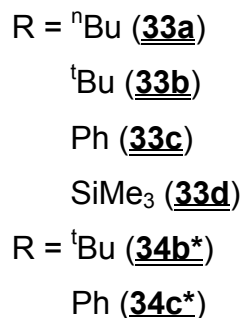
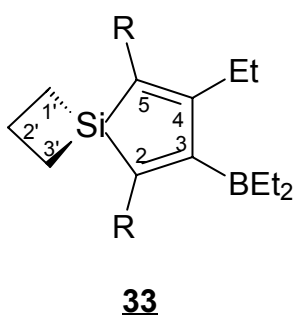
Fußnoten zu Tabelle 28:

- a) In C₆D₆
 b) br: breites Resonanzsignal; Kopplungskonstanten in Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in [], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in ²[], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si})$ in ()
 c) CH₃-Resonanz
 d) Intensität sehr groß (olefinisches C-H)
 e) $\delta^{29}\text{Si}$ für SiMe₃-Gruppe; Kopplungen: für -9.2 ppm: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = 11.0$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 52.9$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = 61.9$ Hz; für -9.5 ppm: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = 11.4$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 53.7$ Hz, $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = 63.6$ Hz

Tabelle 29-1: ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten^{a, b} der Silole **33a–33d** und der Verbindungen **34b*^e** und **34c*^h**



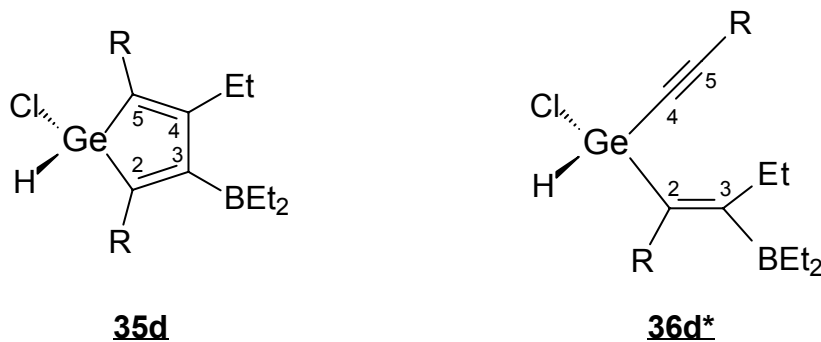
	$\delta^{13}\text{C}$ (C1')	$\delta^{13}\text{C}$ (C2')	$\delta^{13}\text{C}$ (C3')	$\delta^{13}\text{C}$ (C2)	$\delta^{13}\text{C}$ (C3)	$\delta^{13}\text{C}$ (C4)	$\delta^{13}\text{C}$ (C5)	$\delta^{29}\text{Si}$
<u>33a</u>	14.3	19.1	14.3	137.1 [59.0]	167.4 br	155.5 ² [10.4]	132.8 [63.1]	+18.4
<u>33b</u>	16.0 [39.2]	18.6 ² [15.5]	16.0 [39.2]	147.7 [59.7]	164.4 br	154.5 ² [11.6]	141.1 [n.d.]	+22.7 ² [11.4] ² [15.6] [39.2] [60.4]
<u>33c^f</u>	13.9 [40.3]	19.3 ² [16.4]	13.9 [40.3]	142.2	169.3 br	157.7 ² [9.5]	141.0	+19.9
<u>33d</u>	14.3 [38.8]	19.0 ² [15.5]	14.3 [38.8]	142.1 [38.6] [63.6]	185.1 br	171.7 ² [8.1] ² [11.1]	134.0 [43.0] [62.2]	+40.2 -10.1 ^g -9.8 ^g (11.6) ² [(11.4)] [51.2] [51.7] [63.6] [62.0]

Tabelle 29-2: ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Daten^{a, b} der Verbindungen 33a–33d und 34b*–34c*

	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{13}\text{C}$ (Et)	$\delta^{13}\text{C}$ (BEt ₂)	$\delta^{13}\text{C}$ (R)
<u>33a</u>	88.3 $h_{1/2} = 1400$	14.0 ^c 32.6	9.2 ^c 22.8	14.8 ^c 23.6 28.4 33.7 34.0
<u>33b</u> ^e	89.0 $h_{1/2} = 1800$	14.9 ^c 31.7	10.2 ^c 22.5	32.9 ^d 30.8
<u>33c</u> ^{f, h}	89.2 $h_{1/2} = 1800$	13.9 ^c 31.2	9.4 ^c 22.0	126.9 (m) 128.4 ^d 128.8 (o) 129.3 (p)
<u>33d</u> ^g	88.5 $h_{1/2} = 1500$	15.3 ^c 30.0	9.4 ^c 23.0	1.6 [51.3] 1.7 [51.6]

Fußnoten zu Tabelle 29-1 und 29-2:

- a) In C₆D₆
 b) br: breites Resonanzsignal; Kopplungskonstanten in Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in [], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in ²[], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si})$ in (); im Aromaten: (o) = *ortho*-Position; (m) = *meta*-Position; (p) = *para*-Position
 c) CH₃-Resonanz
 d) Quartärer Kohlenstoff
 e) **34b***: $\delta^{29}\text{Si}$: -12.9; $\delta^{13}\text{C}$: 82.8 (C(4) = α), 116.3 (C(5) = β), 140.6 (C(2)), 168.4 (C(3)) (br), 9.8, 22.4 (BEt₂), 13.4, 14.2, 21.1 [Si(CH₂)₃], 31.0^c (^tBu)
 f) In CDCl₃
 g) $\delta^{29}\text{Si}$ für SiMe₃-Gruppe; Kopplungen: für -9.8 ppm: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si})$ und/oder $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(4)) = 11.4$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 51.7$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(5)) = 62.0$ Hz; für -10.1 ppm: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = 11.6$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 51.2$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(2)) = 63.6$ Hz
 h) **34c***: $\delta^{29}\text{Si}$: -9.8; $\delta^{13}\text{C}$: 87.4 (C(4) = α), 106.7 (C(5) = β), 136.4 (C(2)), 165.4 (C(3)) (br), 9.1, 22.0 (BEt₂), 13.7, 14.4, 18.2 [Si(CH₂)₃], 14.0, 26.4 (Et)

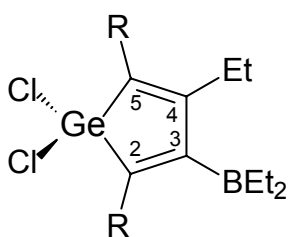
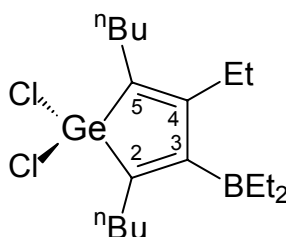
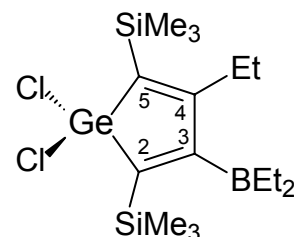
Tabelle 30: ^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten^{a, b} der Produkte **35d** und **36d***

	$\delta^{13}\text{C}$ (C2)	$\delta^{13}\text{C}$ (C3)	$\delta^{13}\text{C}$ (C4)	$\delta^{13}\text{C}$ (C5)	$\delta^{29}\text{Si}$ (SiMe ₃)
<u>35d</u>	130.9	173.3 br	152.6	129.3	-8.1 ^d -8.5 ^d [52.4] [52.0] [59.0] [58.5]
<u>36d*</u>	n.d.	n.d.	107.0	115.6	-3.8 ^{d, e} (an C(2)) -11.9 ^d (an C(5)) [51.2]

	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{13}\text{C}$ (Et)	$\delta^{13}\text{C}$ (BEt ₂)	$\delta^{13}\text{C}$ (R)
<u>35d</u>	88.1 $h_{1/2} = 1600$	14.3 ^c 27.3	9.16 ^c 9.24 ^c 20.8	0.7 0.8
<u>36d*</u>	88.1 $h_{1/2} = 1600$	14.0 n.d.	9.1–9.5 20.0–24.0	-0.7 (an C(5)) 1.4 ^e (an C(2))

Fußnoten zu Tabelle 30:

- a) In C₆D₆
- b) br: breites Resonanzsignal; Kopplungskonstanten in Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in [], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in [], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si})$ in ()
- c) CH₃-Resonanz
- d) $\delta^{29}\text{Si}$ für SiMe₃-Gruppe; Kopplungen: für -8.1 ppm: $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 52.4$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(5)) = 59.0$ Hz; für -8.5 ppm: $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 52.0$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(2)) = 58.5$ Hz
- e) SiMe₃-Gruppe cis-ständig zu BEt₂-Gruppe

Tabelle 31: ^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten^{a, b} der Germole **37a** und **37d****37****37a****37d**

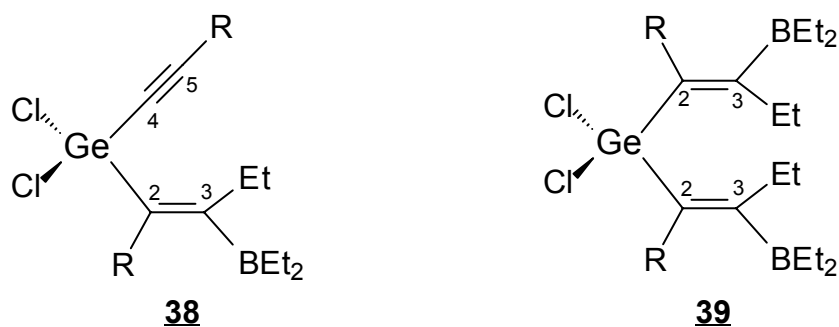
	$\delta^{13}\text{C}$ (C2)	$\delta^{13}\text{C}$ (C3)	$\delta^{13}\text{C}$ (C4)	$\delta^{13}\text{C}$ (C5)	$\delta^{29}\text{Si}$ (SiMe ₃)
37a	132.6	159.6 br	149.4	130.3	—
37d	135.6 [63.9]	175.9 br	164.0 [8.6]	129.0 [62.9]	-7.1 ^d -7.7 ^d [53.3] [52.8] [63.0] [n.d.]

	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{13}\text{C}$ (Et)	$\delta^{13}\text{C}$ (BEt ₂)	$\delta^{13}\text{C}$ (R)
37a	89.2 $h_{1/2} = 1800$	13.3 ^c 31.2	8.9 ^c 23.0 23.2	14.0 ^c 14.1 ^c 23.0 23.1 25.4 27.8 32.4 32.9
37d	87.5 $h_{1/2} = 1800$	14.9 ^c 33.3	9.2 ^c 22.9	0.75 [53.0] 0.80 [53.0]

Fußnoten zu Tabelle 31:

- a) In C_6D_6
 b) br: breites Resonanzsignal; Kopplungskonstanten in Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in [], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in 2 [], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si})$ in ()
 c) CH_3 -Resonanz
 d) $\delta^{29}\text{Si}$ für SiMe_3 -Gruppe; Kopplungen: für -7.1 ppm: $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 53.3$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(5)) = 63.0$ Hz; für -7.7 ppm: $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 52.8$ Hz

Tabelle 32: ^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten^{a, b} weiterer Zwischen- (**38***) und Endprodukte (**39**) der Organoborierung von **14**

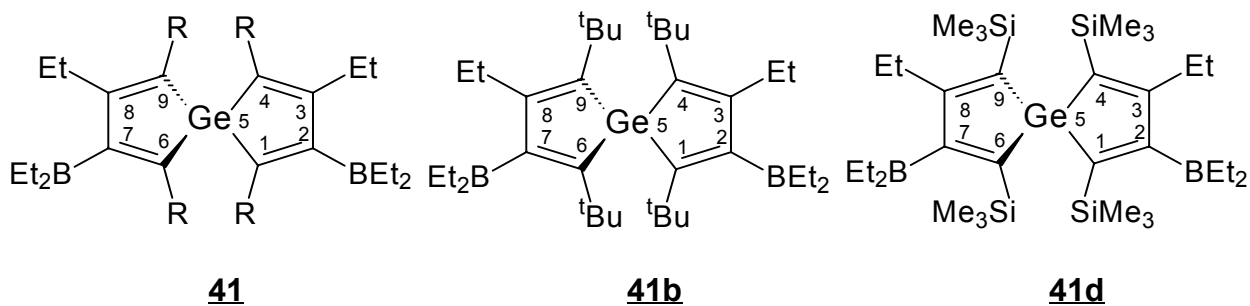


	$\delta^{13}\text{C}$ (C2)	$\delta^{13}\text{C}$ (C3)	$\delta^{13}\text{C}$ (C4)	$\delta^{13}\text{C}$ (C5)	$\delta^{29}\text{Si}$ (SiMe ₃)
38a*	137.8	163.2	76.6	112.7	—
38d*	133.6 [61.9]	188.1 br	109.4 [11.8]	115.6 [72.2]	-3.1 ^{d, e} (C(2)) -10.3 ^d (C(5)) [11.8] [72.0]
39d	143.2 [61.4]	181.7 br	—	—	-3.7 ^{d, e} [52.1] [61.6]

	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{13}\text{C}$ (Et)	$\delta^{13}\text{C}$ (BEt ₂)	$\delta^{13}\text{C}$ (R)
38a*	89.2 $h_{1/2} = 1800$	n.d.	9.4 ^c 22.7	n.d.
38d*	87.5 $h_{1/2} = 1800$	13.7 ^c 29.8	9.3 ^c 21.5	-0.8 1.4
39d	87.5 $h_{1/2} = 1800$	12.8 ^c 29.9	9.5 ^c 22.1	1.9

Fußnoten zu Tabelle 32:

- In C₆D₆
- br: breites Resonanzsignal; Kopplungskonstanten in Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in [], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in ²[], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si})$ in ()
- CH₃-Resonanz
- $\delta^{29}\text{Si}$ für SiMe₃-Gruppe; Kopplungen: für -3.7 ppm: $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 52.1$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(2)) = 61.6$ Hz; für -10.3 ppm: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(4)) = 11.8$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(5)) = 72.0$ Hz
- SiMe₃-Gruppe *cis*-ständig zu BEt₂-Gruppe

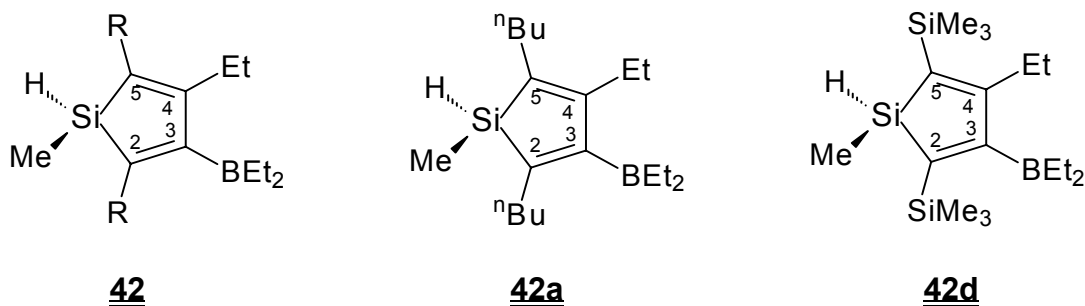
Tabelle 33: ^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten^{a, b} der Germole **41b** und **41d**

	$\delta^{13}\text{C}$ (C1/6)	$\delta^{13}\text{C}$ (C2/7)	$\delta^{13}\text{C}$ (C3/8)	$\delta^{13}\text{C}$ (C4/9)	$\delta^{29}\text{Si}$ (SiMe ₃)
<u>41b</u>	146.0	172.1 br	151.7	136.6	—
<u>41d</u>	143.9 [63.8]	182.4 br	169.0 ² [10.6]	136.5 [64.7]	-9.3 ^e -9.7 ^e [n.d.] ² [10.7] [51.7] [51.4] [63.8] [64.9]

	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{13}\text{C}$ (BEt ₂)	$\delta^{13}\text{C}$ (Et)	$\delta^{13}\text{C}$ (R1/6)	$\delta^{13}\text{C}$ (R4/9)
<u>41b</u>	90.3 $h_{1/2} = 1900$	10.1 ^c 23.2	14.4 ^c n.d.	30.9 ^d 32.4 ^c	30.1 ^d 33.4 ^c
<u>41d</u>	89.9 $h_{1/2} = 2000$	9.75 ^c 9.79 ^c 23.3 23.4	14.87 ^c 14.92 ^c 30.4	1.5 [51.5]	1.9 [51.6]

Fußnoten zu Tabelle 33:

- a) In C₆D₆
b) br: breites Resonanzsignal; Kopplungskonstanten in Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in [], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in ²[]
c) CH₃-Resonanz
d) Quartärer Kohlenstoff
e) $\delta^{29}\text{Si}$ für SiMe₃-Gruppe; Kopplungen: für -9.3 ppm: $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 51.7$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(1/6)) = 63.8$ Hz; für -9.7 ppm: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(3/8)) = 10.7$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 51.4$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(4/9)) = 64.9$ Hz

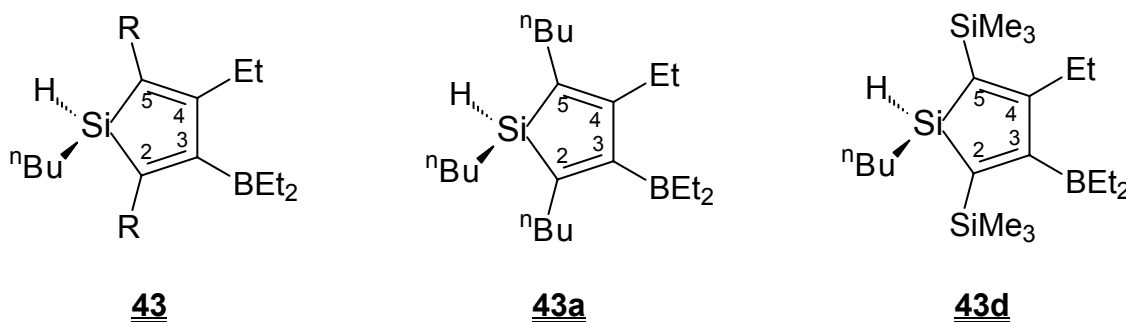
Tabelle 34: ^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten^{a, b} der Silole **42a** und **42d**

	$\delta^{13}\text{C}$ (C2)	$\delta^{13}\text{C}$ (C3)	$\delta^{13}\text{C}$ (C4)	$\delta^{13}\text{C}$ (C5)	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{29}\text{Si}$ (SiMe ₃)
42a	139.4 [63.8]	168.1 br	155.7 [11.4]	135.2 [68.2]	-15.8 {183.0}	—
42d	144.6 [42.9] [63.4]	186.9 br	172.6 [8.7] [11.2]	136.8 [49.5] [62.2]	+6.3 [10.5] [49.8] {183.6}	-10.4 ^e -10.9 ^e (10.2) ² [(10.6)] [51.2] [51.6] [63.4] [62.3]

	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{13}\text{C}$ (BEt ₂)	$\delta^{13}\text{C}$ (Et)	$\delta^{13}\text{C}$ (Si-Me)	$\delta^{13}\text{C}$ (R2/5)
42a	88.9 $h_{1/2} = 1700$	9.2 ^c 22.6	13.5 ^c 23.9	-5.9 [47.4]	14.0 ^c 14.3 ^c 23.6 24.6 29.1 32.5 34.2 34.8
42d	88.1 $h_{1/2} = 2000$	9.3 ^c 22.6	14.8 30.4	-4.2 [47.0]	1.5 1.6 [51.2] [51.5]

Fußnoten zu Tabelle 34:

- a) In C_6D_6
b) br: breites Resonanzsignal; Kopplungskonstanten in Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in [], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in ²[], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si})$ in (), $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ in { }
c) CH₃-Resonanz
d) Quartärer Kohlenstoff
e) $\delta^{29}\text{Si}$ für SiMe₃-Gruppe; Kopplungen: für -10.4 ppm: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = 10.2$ Hz, $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 51.2$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(2)) = 63.4$ Hz; für -10.9 ppm: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si})$ und/oder $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(4)) = 10.6$ Hz, $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 51.6$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(5)) = 62.3$ Hz

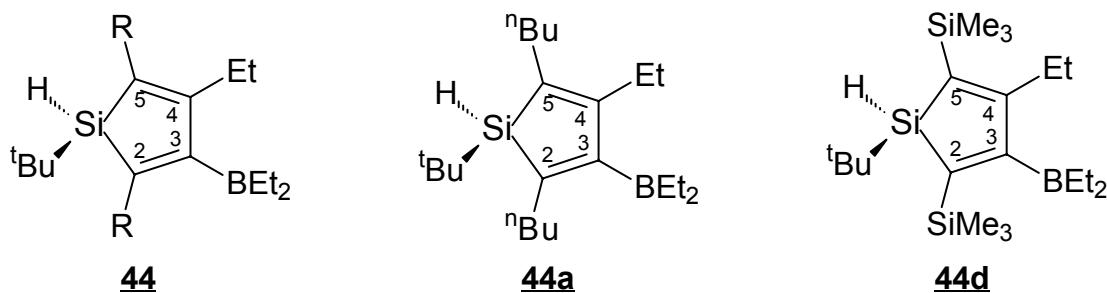
Tabelle 35: ^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten^{a, b} der Silole **43a** und **43d**

	$\delta^{13}\text{C}$ (C2)	$\delta^{13}\text{C}$ (C3)	$\delta^{13}\text{C}$ (C4)	$\delta^{13}\text{C}$ (C5)	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{29}\text{Si}$ (SiMe ₃)
43a	138.7	168.9 br	156.3	134.3	-12.8 {177.0}	—
43d	143.5 [42.8] [62.9]	187.7 br	173.2 ² [10.7] br	135.4 [48.1] [62.0]	+10.1 {184.3} (10.2) [42.8] [48.0]	-10.7 ^d -11.1 ^d (10.4) (10.8) [51.6] [51.2] [62.4] [62.3]

	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{13}\text{C}$ (BEt ₂)	$\delta^{13}\text{C}$ (Et)	$\delta^{13}\text{C}$ (Si- ⁿ Bu)	$\delta^{13}\text{C}$ (R2/5)
43a	86.7 $h_{1/2} = 1700$	9.3 ^c 22.8	14.1 ^c 27.2	11.2 14.0 ^c 24.7 33.0	14.31 ^c 14.34 ^c 23.3 23.4 26.5 29.1 34.5 35.1
43d	88.9 $h_{1/2} = 1400$	9.5 ^c 9.6 ^c 22.8	14.0 ^c 30.3	12.3 [48.1] 15.4 ^c 26.3 26.6 [6.5]	1.57 1.62 [51.6] [51.8]

Fußnoten zu Tabelle 35:

- a) In C₆D₆
- b) br: breites Resonanzsignal; Kopplungskonstanten in Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in [], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in ²[], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si})$ in (), $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ in { }; im Aromaten: (o) = *ortho*-Position; (m) = *meta*-Position; (p) = *para*-Position
- c) CH₃-Resonanz
- d) $\delta^{29}\text{Si}$ für SiMe₃-Gruppe; Kopplungen: für -10.7 ppm: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = 10.4$ Hz, $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 51.6$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = 62.4$ Hz; für -11.1 ppm: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = 10.8$ Hz, $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 51.2$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = 62.3$ Hz

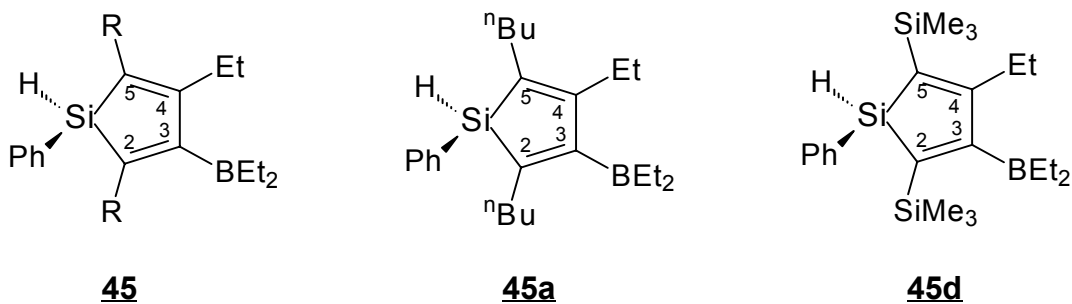
Tabelle 36: ^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten^{a, b} der Silole **44a** und **44d**

	$\delta^{13}\text{C}$ (C2)	$\delta^{13}\text{C}$ (C3)	$\delta^{13}\text{C}$ (C4)	$\delta^{13}\text{C}$ (C5)	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{29}\text{Si}$ (SiMe ₃)
44a	133.7 [63.4]	168.9 br	156.7 [10.2]	137.7 [62.0]	-4.3 {179.1} [52.9]	—
44d	143.2	188.6 br	175.3	135.7	+21.3 {182.6}	-10.6 ^e -10.9 ^e [54.7] [53.2]

	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{13}\text{C}$ (BEt ₂)	$\delta^{13}\text{C}$ (Et)	$\delta^{13}\text{C}$ (Si- ^t Bu)	$\delta^{13}\text{C}$ (R2/5)
44a	85.4 $h_{1/2} = 1600$	9.2 ^c 9.3 ^c 22.7 22.8	14.3 ^c 33.6	17.6 ^d [53.6] 27.7 ^c	14.3 ^c 14.4 ^c 23.3 23.4 24.9 29.5 34.9 35.5
44d	85.8 $h_{1/2} = 2000$	9.5 ^c 22.3	14.4 ^c 32.0	11.6 ^d [49.9] 29.4 ^c	2.2 2.3

Fußnoten zu Tabelle 36:

- a) In C₆D₆
- b) br: breites Resonanzsignal; Kopplungskonstanten in Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in [], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in ²[], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si})$ in (), $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ in { }; im Aromaten: (o) = *ortho*-Position; (m) = *meta*-Position; (p) = *para*-Position
- c) CH₃-Resonanz
- d) Quartärer Kohlenstoff
- e) $\delta^{29}\text{Si}$ für SiMe₃-Gruppe; Kopplungen: für -10.6 ppm: $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 54.7$ Hz; für -10.9 ppm: $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 53.2$ Hz

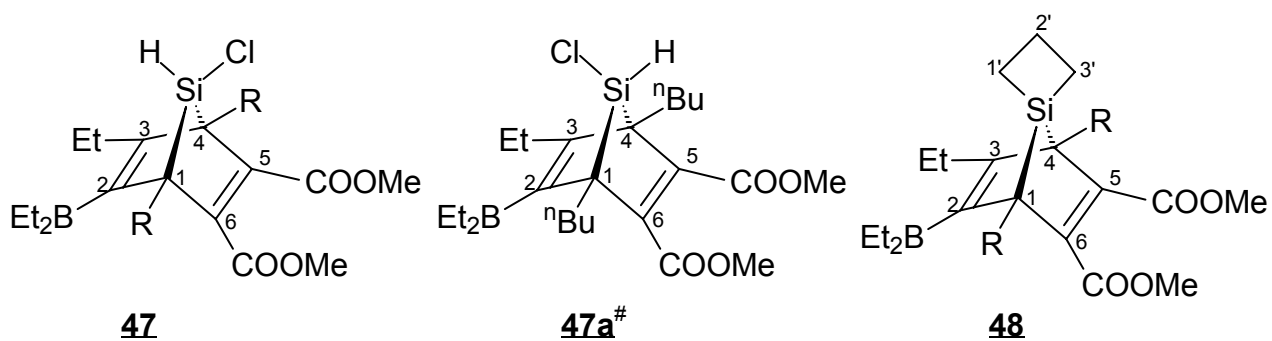
Tabelle 37: ^{11}B -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten^{a, b} der Silole **45a** und **45d**

	$\delta^{13}\text{C}$ (C2)	$\delta^{13}\text{C}$ (C3)	$\delta^{13}\text{C}$ (C4)	$\delta^{13}\text{C}$ (C5)	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{29}\text{Si}$ (SiMe ₃)
45a	138.6	170.1 br	157.4	133.9	-14.6 {190.2}	—
45d	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4.6	-10.2 ^e -10.8 ^e

	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{13}\text{C}$ (BEt ₂)	$\delta^{13}\text{C}$ (Et)	$\delta^{13}\text{C}$ (Si-Ph)	$\delta^{13}\text{C}$ (R2/5)
45a	87.9 $h_{1/2} = 1800$	9.2 ^c 9.3 ^c 23.6	14.0 ^c 32.5	129.9 (m) 128.5 (o) 116.0 ^d 129.0 (p)	14.28 ^c 14.34 ^c 23.2 23.0 27.2 28.7 34.8 32.5
45d	88.6 $h_{1/2} = 2000$	9.4 ^c 22.9	14.4 ^c n.d.	129.4 (m) 126.3 (o) 117.6 ^d 130.1 (p)	-0.5 -0.6

Fußnoten zu Tabelle 37:

- a) In CDCl_3
b) br: breites Resonanzsignal; Kopplungskonstanten in Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in [], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in ²[], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si})$ in (), $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ in { }; im Aromaten: (o) = *ortho*-Position; (m) = *meta*-Position; (p) = *para*-Position
c) CH₃-Resonanz
d) Quartärer Kohlenstoff
e) $\delta^{29}\text{Si}$ für SiMe₃-Gruppe: Kopplungen: für -10.2 ppm: n.d.; für -10.8 ppm: $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 53.4$ Hz

Tabelle 38-1: ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten^{a, b} der 7-Sila-norbornadien-Derivate **47** und **48**

R = $n\text{Bu}$ (**47a**, **47a[#]**, **48a**); SiMe_3 (**47d**, **48d**)

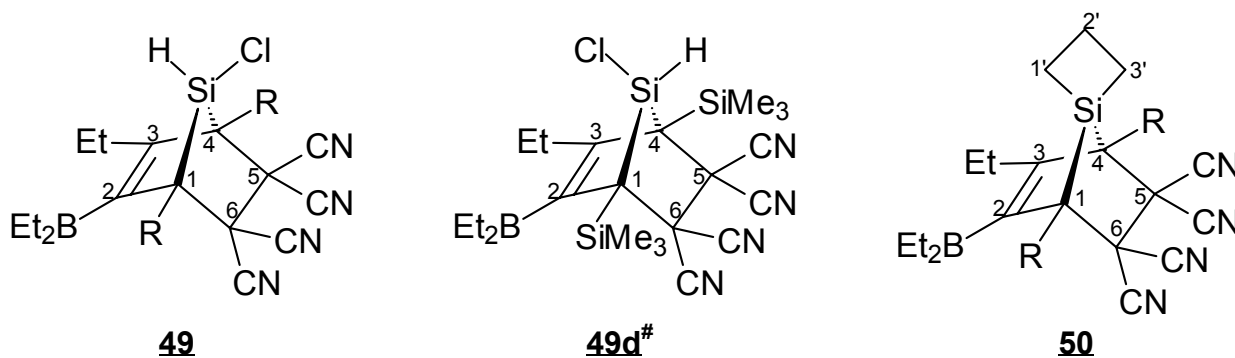
	$\delta^{13}\text{C}$ (C1)	$\delta^{13}\text{C}$ (C2)	$\delta^{13}\text{C}$ (C3)	$\delta^{13}\text{C}$ (C4)	$\delta^{13}\text{C}$ (C5)	$\delta^{13}\text{C}$ (C6)	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{29}\text{SiMe}_3$
<u>47a</u>	57.7 [59.4]	147.1 br	147.9 ² [6.4]	57.2 [57.3]	143.7 ² [8.1]	143.0 ² [8.6]	+6.3 {235.6} [58.5] br	—
<u>47a[#]</u>	57.6	146.8	147.2	56.6	144.2	143.2	+44.4	—
<u>47d</u>	49.9 [38.8] [56.2]	148.8 br	152.6 ² [4.3]	50.3 [40.5] [55.3]	144.1 ² [4.4]	148.1 ² [3.2]	+0.1 {246.0} [38.8] [40.5] [3.5] [3.9]	-2.6 -4.5 [52.7] [53.1] [55.2] [56.1]
<u>48a</u>	56.8 [44.9]	146.8 br	148.9 ² [3.2]	56.5 [44.9]	144.3 ² [4.4]	143.9 ² [4.2]	+67.9	—
<u>48d</u>	49.7 [29.3] [57.8]	149.0 br	150.7 ² [5.6]	49.1 [28.0] [59.0]	146.9 ² [4.2]	147.6 ² [\approx 4]	+66.2	-3.1 -4.8 ² (1.5) ² (1.5) ² [4.0] ² [3.9] (² [5.4]) [52.1] [52.5] [58.8] [57.9]

Tabelle 38-2: ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Daten^{a, b} der 7-Sila-norbornadien-Derivate **47** und **48**

	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{13}\text{C}$ (Et)	$\delta^{13}\text{C}$ (BEt ₂)	$\delta^{13}\text{C}$ (COO)	$\delta^{13}\text{C}$ (OMe)	$\delta^{13}\text{C}$ (R)		$\delta^{13}\text{C}$ (Si(CH ₂) ₃)
47a	87.5 $h_{1/2}$ = 2000 Hz	15.0 23.5	9.2 22.7	165.6 165.2	51.58 51.59	13.97 ^c 23.6 25.4 33.0	14.00 ^c 23.8 28.3 33.2	—
47a[#]	87.5 $h_{1/2}$ = 2000 Hz	15.1	9.3	165.8 165.5	51.41 51.43	14.19 ^c 23.9 25.9 33.7	14.22 ^c n.d. 27.9 33.9	—
47d	83.0 $h_{1/2}$ = 2300 Hz	15.3 26.8	9.4 21.9	165.7 ³ [4.3] 167.6 ³ [5.03]	51.75 51.73	1.4 0.6	[53.2] [52.7]	—
48a	86.7 $h_{1/2}$ = 1900 Hz	15.4 22.0	9.2 22.2 22.4	166.8 166.3	51.29 51.31	13.99 ^c 23.8 26.6 32.8	14.01 ^c 24.0 28.8 33.0	C(2'): 13.1 C(1'/3'): 22.4 23.5
48d	85.7 $h_{1/2}$ = 1800 Hz	15.3 27.0	9.4 22.5	167.4 168.2	51.40 51.41	1.6 1.8	[52.0] [52.5]	C(2'): 12.6 ² [13.0] C(1'/3'): 24.2 [32.4] 25.3 [37.4]

Fußnoten zu Tabelle 38-1 und 38-2:

- a) In C₆D₆
b) br: breites Resonanzsignal; Kopplungskonstanten in Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in [], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in ²[], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si})$ in (), $^1J(^1\text{H}, ^{29}\text{Si})$ in { }
c) CH₃-Resonanz
d) $\delta^{29}\text{Si}$ für SiMe₃-Gruppe; Kopplungen: **47d**: für -2.6 ppm: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(3/5)) = 4.0$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 52.7$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(4)) = 55.2$ Hz; für -4.5 ppm: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(6)) = 3.3$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 53.1$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(1)) = 56.1$ Hz; **48d**: für -3.1 ppm: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = 1.5$ Hz; $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(3/5)) = 4.0/5.4$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 52.1$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(4)) = 58.8$ Hz; für -4.8 ppm: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = 1.5$ Hz; $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(6)) = 3.9$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 52.5$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(1)) = 57.9$ Hz
e) In Spuren **47d***: $\delta^{29}\text{Si}$: -3.4/-4.7 (SiMe₃); $\delta^1\text{H}$: 3.34/3.39 (s, COOCH₃)

Tabelle 39-1: ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten^{a, b} der 7-Sila-norbornen-Derivate **49** und **50**

R = ⁿBu (**49a**, **50a**); SiMe₃ (**49d**, **49d[#]**, **50d**)

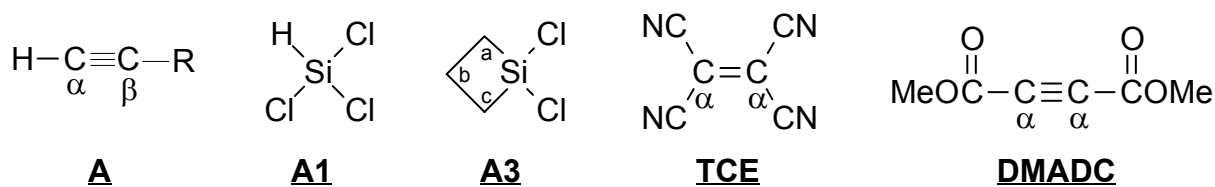
	$\delta^{13}\text{C}$ (C1)	$\delta^{13}\text{C}$ (C2)	$\delta^{13}\text{C}$ (C3)	$\delta^{13}\text{C}$ (C4)	$\delta^{13}\text{C}$ (C5)	$\delta^{13}\text{C}$ (C6)	$\delta^{29}\text{Si}$	$\delta^{29}\text{SiMe}_3$
49a	55.0 [60.1]	149.8 br	145.8 ² [9.3]	54.5 [58.0]	53.4 ² [11.1]	53.1 ² [11.6]	-33.6 {304.4} [9.3] [10.6] [57.3] [59.7]	—
49d	45.9	152.4 br	150.4	44.7	54.8	54.0	-23.5 {296.7}	+0.6 +2.0
49d[#]	46.9	151.6 br	152.5	45.6	52.2	52.2	+27.7	+0.7 +1.7
50a	55.3 [40.9]	149.7 br	146.3 [15.7]	55.3 [42.3]	53.7 ² [9.0]	52.9 ² [9.0]	+34.7	—
50d	46.4 [28.9] [46.4]	152.3 br	150.9 ² [12.0]	46.1 [26.2] [48.7]	54.5	53.9	+44.3	-0.4 +1.2 [1.5] [1.5] [47.1] [48.8] [53.0] [52.7]

Tabelle 39-2: ^{11}B - und ^{13}C -NMR-Daten^{a, b} der 7-Sila-norbornen-Derivate **49** und **50**

	$\delta^{11}\text{B}$	$\delta^{13}\text{C}$ (Et)	$\delta^{13}\text{C}$ (BEt_2)	$\delta^{13}\text{C}$ (CN)	$\delta^{13}\text{C}$ (R)	$\delta^{13}\text{C}$ ($\text{Si}(\text{CH}_2)_3$)
49a	86.3 $h_{1/2} =$ 2000 Hz	15.2 ^c 28.4	9.3 ^c 22.4	110.1 111.0 112.5 113.0	13.60 ^c 13.61 ^c 23.0 23.1 24.1 26.3 31.9 32.6	—
49d	88.7 $h_{1/2} =$ 1600 Hz	16.3 ^c 28.4	9.7 ^c 21.8	111.9 112.0 114.4 114.7	0.6 0.9	—
49d[#]	88.7 $h_{1/2} =$ 1600 Hz	14.1 26.5	9.9 21.3	112.6 112.8 113.5 113.7	0.1 0.2 oder 0.3 0.4	—
50a	86.0 $h_{1/2} =$ 1800 Hz	15.7 29.6	9.2 ^c 22.2	112.2 112.3 112.8 113.3	13.75 ^c 13.78 ^c 23.5 24.1 24.3 28.0 31.6 31.8	C(2'): 15.8 ² [16.7] C(1'): 18.1 [34.6] C(3'): 26.4 [31.4]
50d	85.9 $h_{1/2} =$ 1900 Hz	17.2 ^c 28.2	9.4 ^c 21.8	112.8 113.0 114.6 114.9	0.8 [53.0] 1.3 [53.0]	C(2'): 15.8 ² [16.6] C(1'): 18.4 [48.1] C(3'): 26.4 [37.4]

Fußnoten zu Tabelle 39-1 und 39-2:

- a) In C_6D_6
b) br: breites Resonanzsignal; Kopplungskonstanten in Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in [], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in ²[], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si})$ in (), $^1J(^1\text{H}, ^{29}\text{Si})$ in { }
c) CH_3 -Resonanz
d) $\delta^{29}\text{Si}$ für SiMe_3 -Gruppe; Kopplungen: **50d**: für -0.4 ppm: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = 1.5$ Hz, $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(1)) = 47.1$ Hz, $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 53.0$ Hz; für +1.2 ppm: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = 1.50$ Hz, $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(4)) = 48.8$ Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 52.7$ Hz
e) In CDCl_3
f) Für **49a[#]** sind im erwarteten Bereich sehr kleine $\delta^{29}\text{Si}$ - (+17.0 ppm) und ^1H -Signale (5.53 ppm) zu erkennen

Tabelle A: ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Daten^{a, b, f} von Edukten (**Aa**–**Ad**, **A3**, **TCE**, **DMADC**)

R = ⁿBu (**a**); ^tBu (**b**); Ph (**c**); SiMe₃ (**d**)

	$\delta^{13}\text{C}$ (α)	$\delta^{13}\text{C}$ (β)	$\delta^{13}\text{C}$ (R)	$\delta^{29}\text{Si}$
<u>Aa</u>	68.7	84.4	13.6 ^c 18.3 22.3 30.8	—
<u>Ab</u>	67.3	92.5	27.7 ^d 30.9 ^c	—
<u>Ac</u> ^e	83.5	77.3	122.8 ^d 128.2 (o) 128.6 (p) 132.0 (m)	—
<u>Ad</u>	93.9 ² [15.7]	89.7 [81.1]	-0.9 [56.6]	-17.3 ^e ² [15.7] [56.7]
<u>A1</u>	—	—	—	5.6 {368.8}
<u>A3</u>	—	—	14.2 ² [19.1] 27.7 [51.9]	+18.3 ² [19.3] [51.9]
<u>TCE</u>	108.4		108.0 ^d	—
<u>DMADC</u>	74.8		52.6 ^c 152.1 ^d	—
<u>BEt₃</u>	—	—	8.2 ^c 19.7 br	—

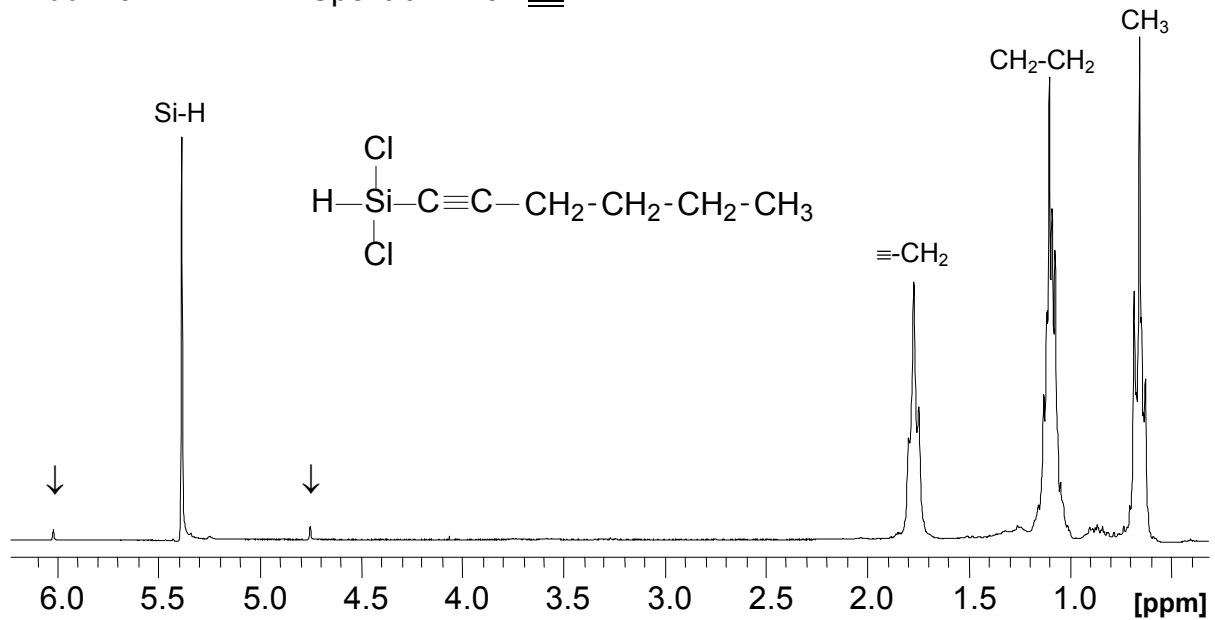
Fußnoten zu Tabelle A:

- a) In C₆D₆
b) Kopplungskonstanten in Hz; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in [], $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ in ²[], $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$ in { }; im Aromaten: (o) = *ortho*-Position; (m) = *meta*-Position; (p) = *para*-Position
c) CH₃-Resonanz
d) Quartärer Kohlenstoff
e) In CDCl₃
f) $\delta^1\text{H}$ -NMR-Daten: **Aa**: ^1H -NMR: 0.72 (t, 3H, CH₃), 1.25 (m, 4H, CH₂-CH₂), 1.72 (s, 1H, $\equiv\text{H}$), 1.92 (dt, 2H, $\equiv\text{CH}_2$); **Ab**: 1.12 (s, 1H, $\equiv\text{H}$), 1.89 (s, 9H, CH₃); **Ac**: 3.14 (s, 1H, $\equiv\text{H}$), 7.3–7.4 (m, 2H, (o)); 7.5–7.6 (m, 3H, (m), (p)); **Ad**: 0.09 (s, 3H, SiMe₃), 0.14 (s, 9H, SiMe₃), 2.08 (s, 1H, $\equiv\text{H}$); **A1**: 5.56 (s, 1H, H-Si, {368.8}); **A3**: 1.50–1.65 (m, 4H, H(a, c)), 1.6–1.8 (m, 2H, H(b)); **DMADC**: 3.30 (s, 6H, CH₃); **BEt₃**: 1.04 (t, 6H, CH₃), 1.24 (q (br), 4H, B-CH₂)

10.2 Abbildungen

10.2.1 Abbildungen von Kapitel 3

Abb. 10-1: ^1H -NMR-Spektrum^a von **1a**



a) ^1H -Kopplungskonstante: $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = \downarrow = 314.7 \text{ Hz}$

Abb. 10-2: ^{13}C -NMR-Spektrum von **1a**

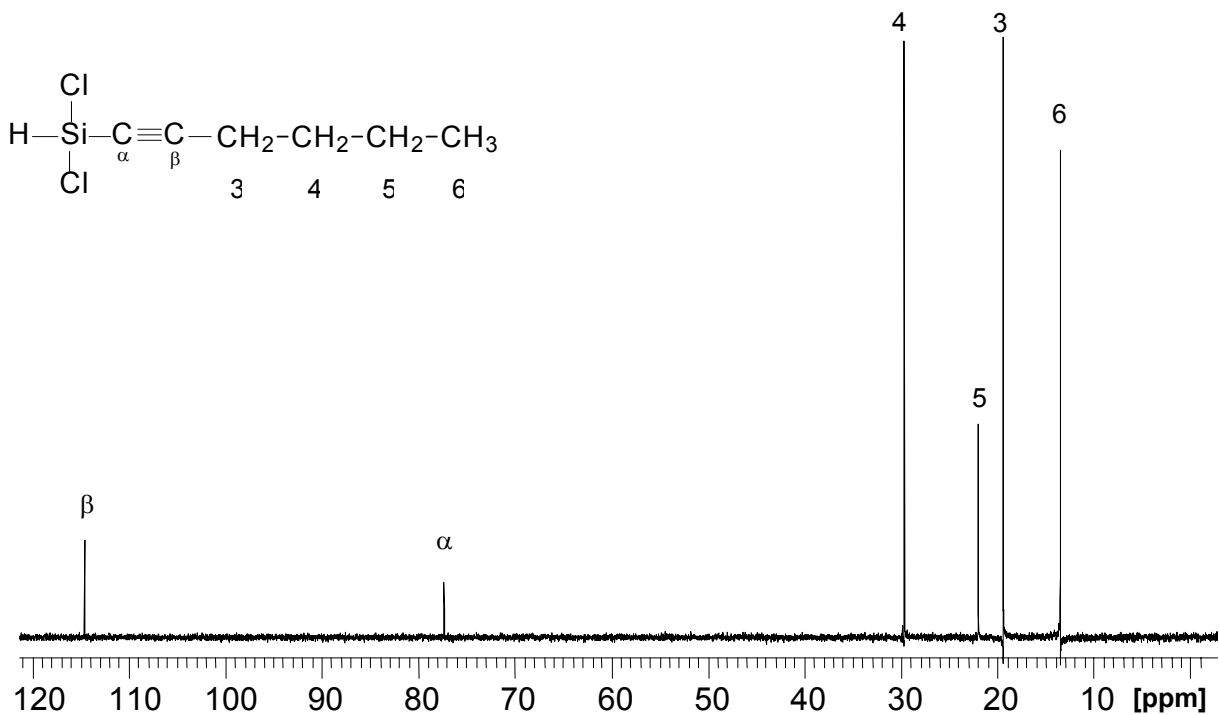
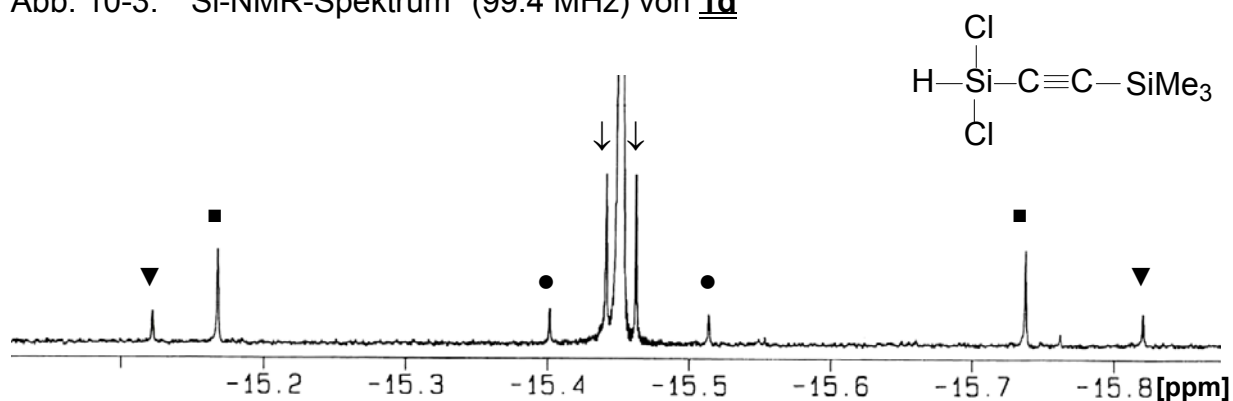
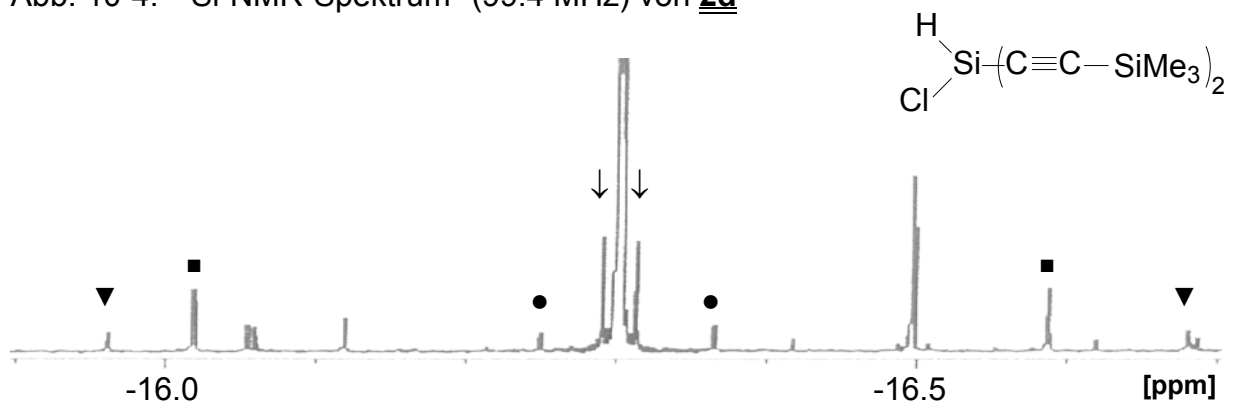
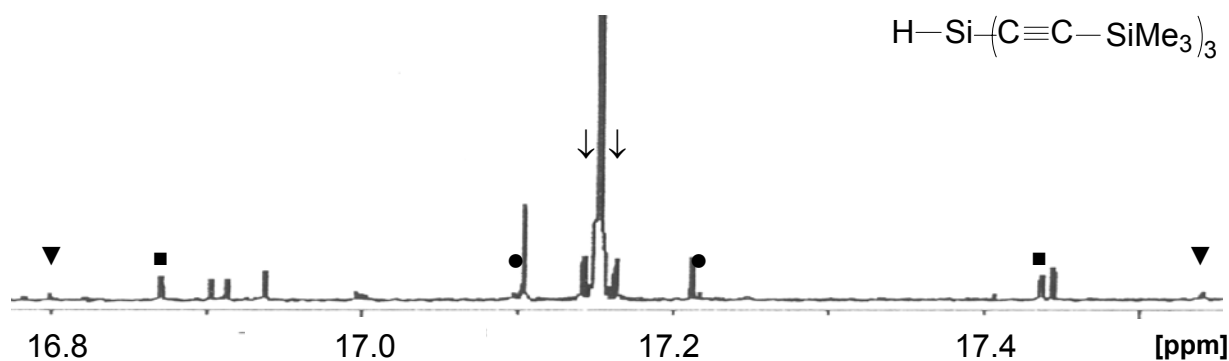


Abb. 10-3: ^{29}Si -NMR-Spektrum^a (99.4 MHz) von **1d**

- a) ^{29}Si -Kopplungen (SiMe_3): $^3J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = 2.1 \text{ Hz} = \downarrow$; $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\beta)) = 11.1 \text{ Hz} = \bullet$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{SiMe}_3)) = 56.6 \text{ Hz} = \blacksquare$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\alpha)) = 69.4 \text{ Hz} = \blacktriangledown$

Abb. 10-4: ^{29}Si -NMR-Spektrum^a (99.4 MHz) von **2d**

- a) ^{29}Si -Kopplungen (SiMe_3): $^3J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = 2.1 \text{ Hz} = \downarrow$; $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\beta)) = 11.5 \text{ Hz} = \bullet$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{SiMe}_3)) = 56.5 \text{ Hz} = \blacksquare$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\alpha)) = 71.5 \text{ Hz} = \blacktriangledown$

Abb. 10-5: ^{29}Si -NMR-Spektrum^a (99.4 MHz) von **3d**

- a) ^{29}Si -Kopplungen (SiMe_3): $^3J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = 2.0 \text{ Hz} = \downarrow$; $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\beta)) = 12.0 \text{ Hz} = \bullet$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{SiMe}_3)) = 56.4 \text{ Hz} = \blacksquare$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\alpha)) = 73.6 \text{ Hz} = \blacktriangledown$

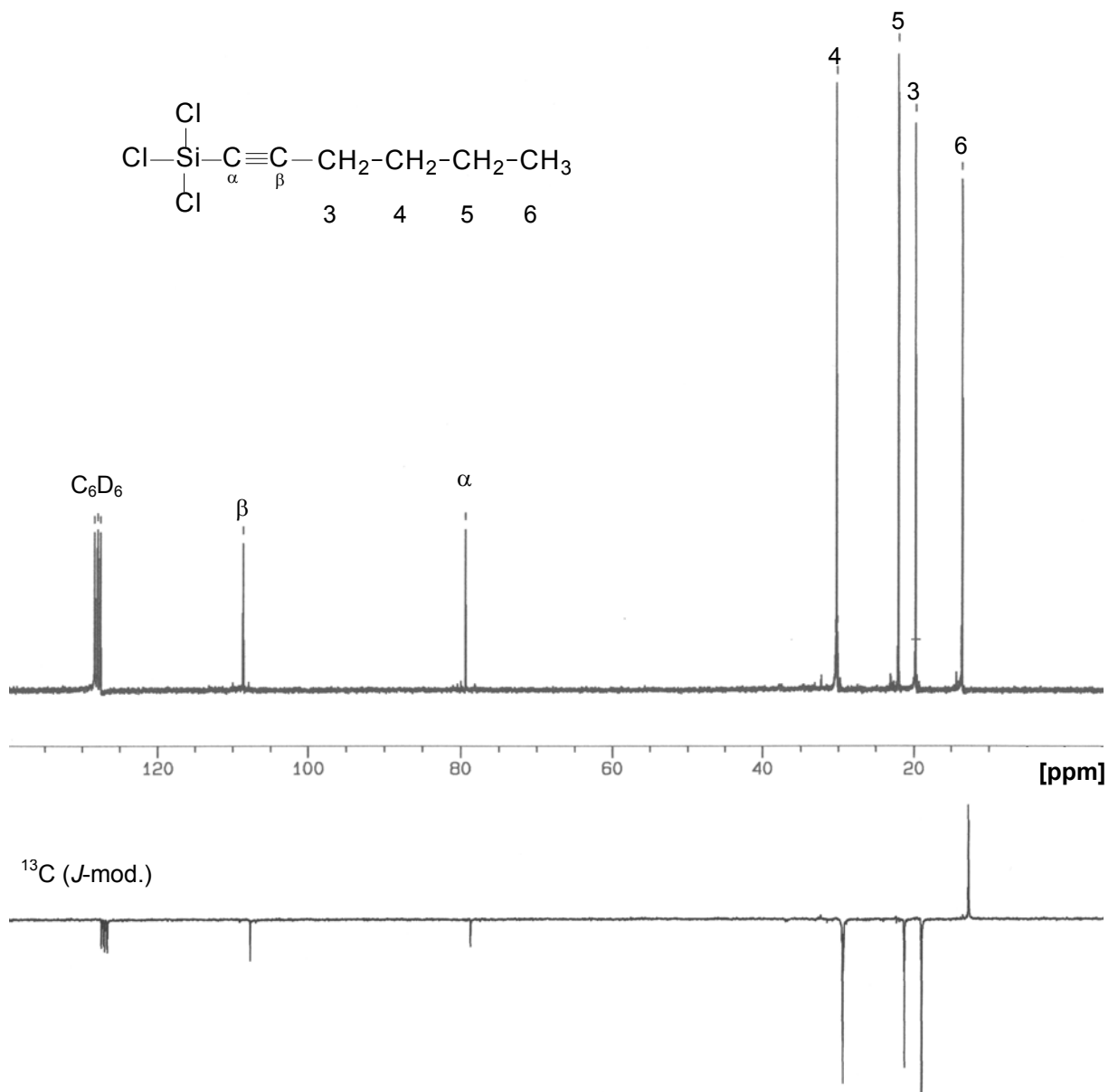
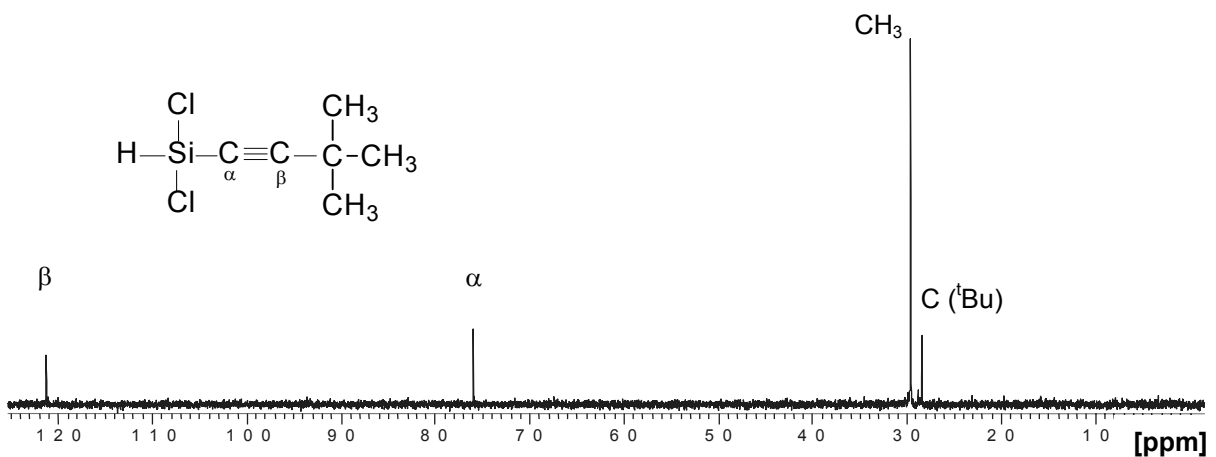
Abb. 10-6: ^{13}C -NMR-Spektren von **7a** (oben ^{13}C ; unten J -moduliert)Abb. 10-7: ^{13}C -NMR-Spektrum von **7b**

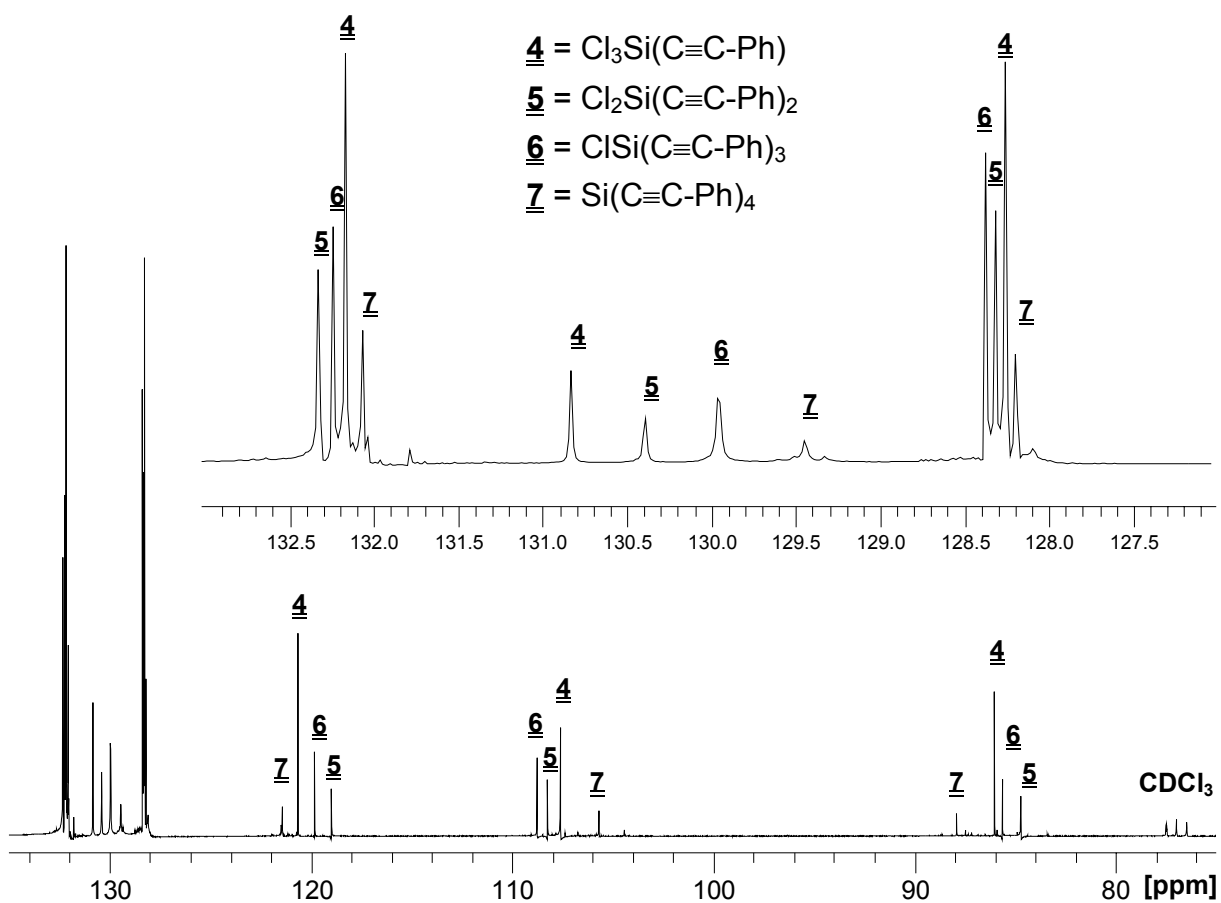
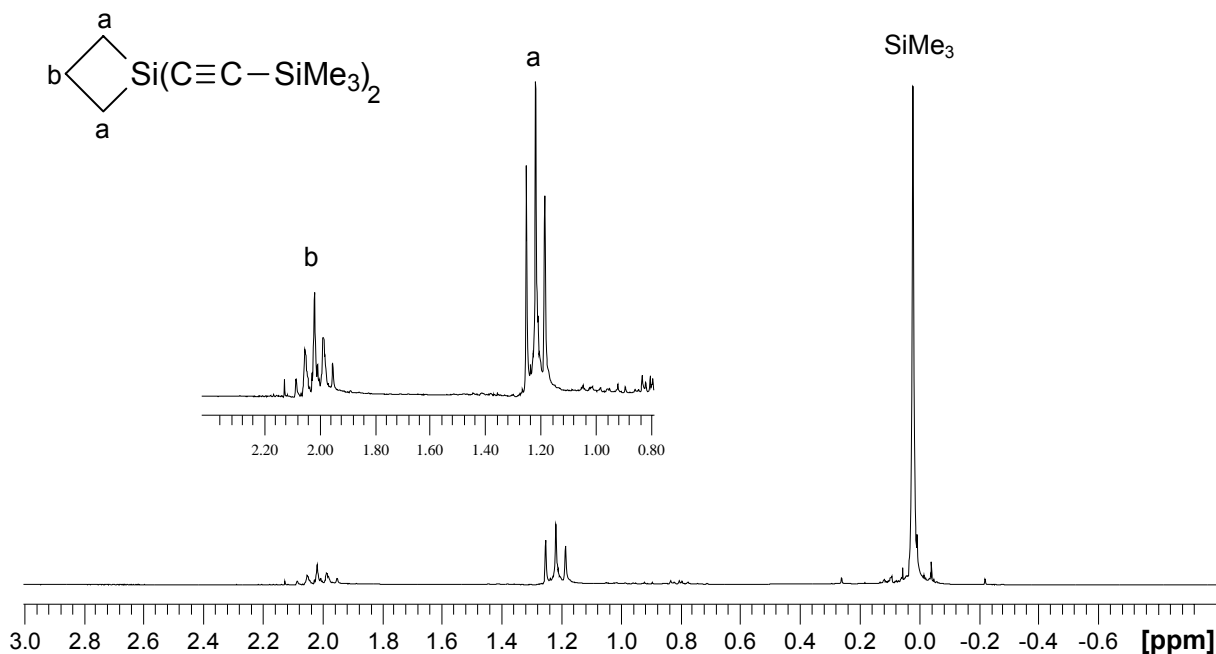
Abb. 10-8: ^{13}C -NMR-Spektrum der Mischung aus 4c, 5c, 6c und 7cAbb. 10-9: ^1H -NMR-Spektrum von 9d

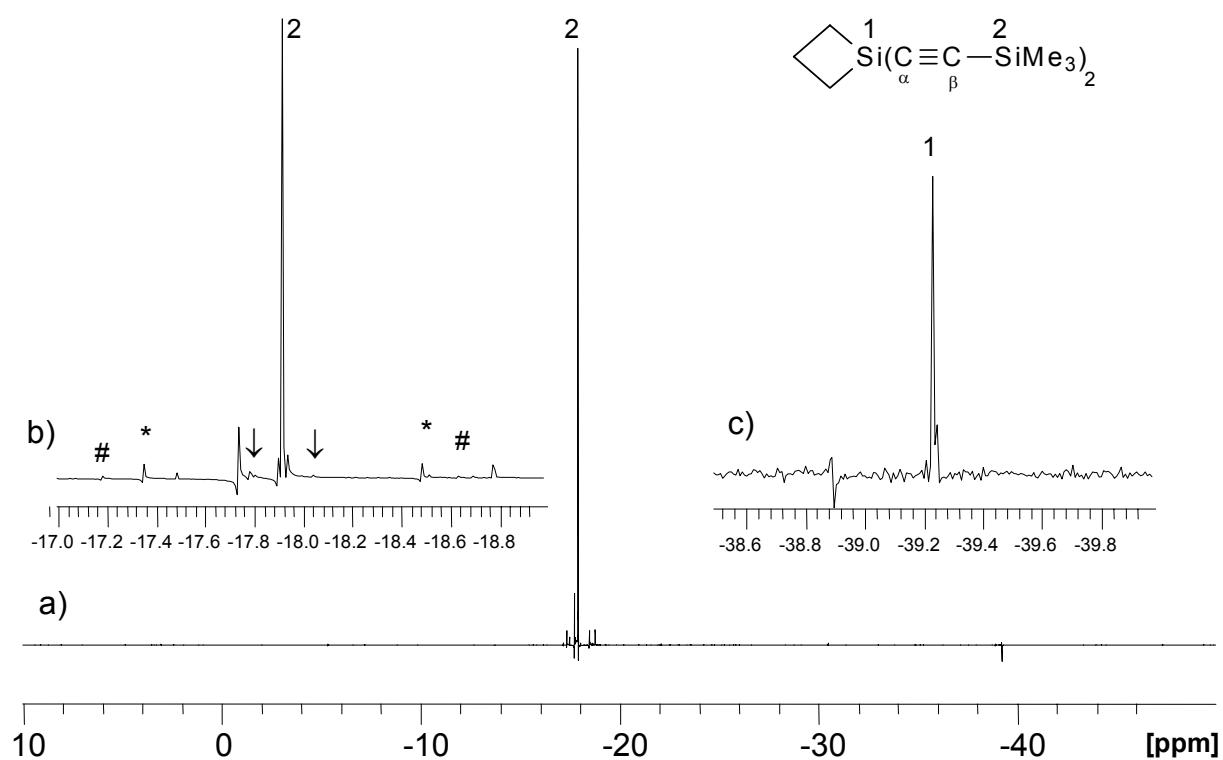
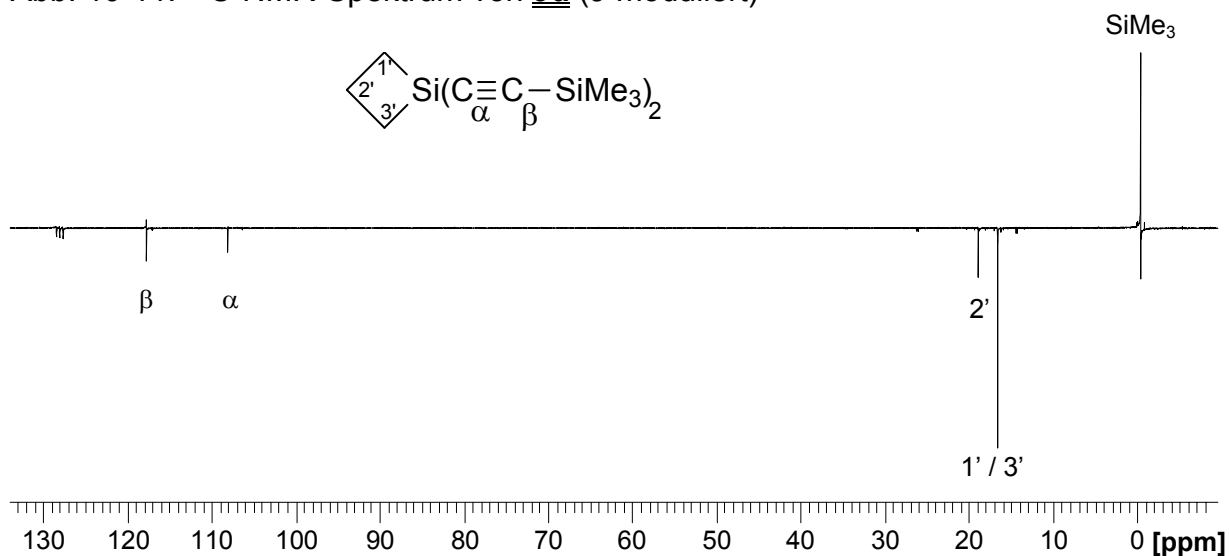
Abb. 10-10: ^{29}Si -NMR-Spektren von **9d**Abb. 10-11: ^{13}C -NMR-Spektrum von **9d** (J -moduliert)

Abb. 10-12: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **9b**

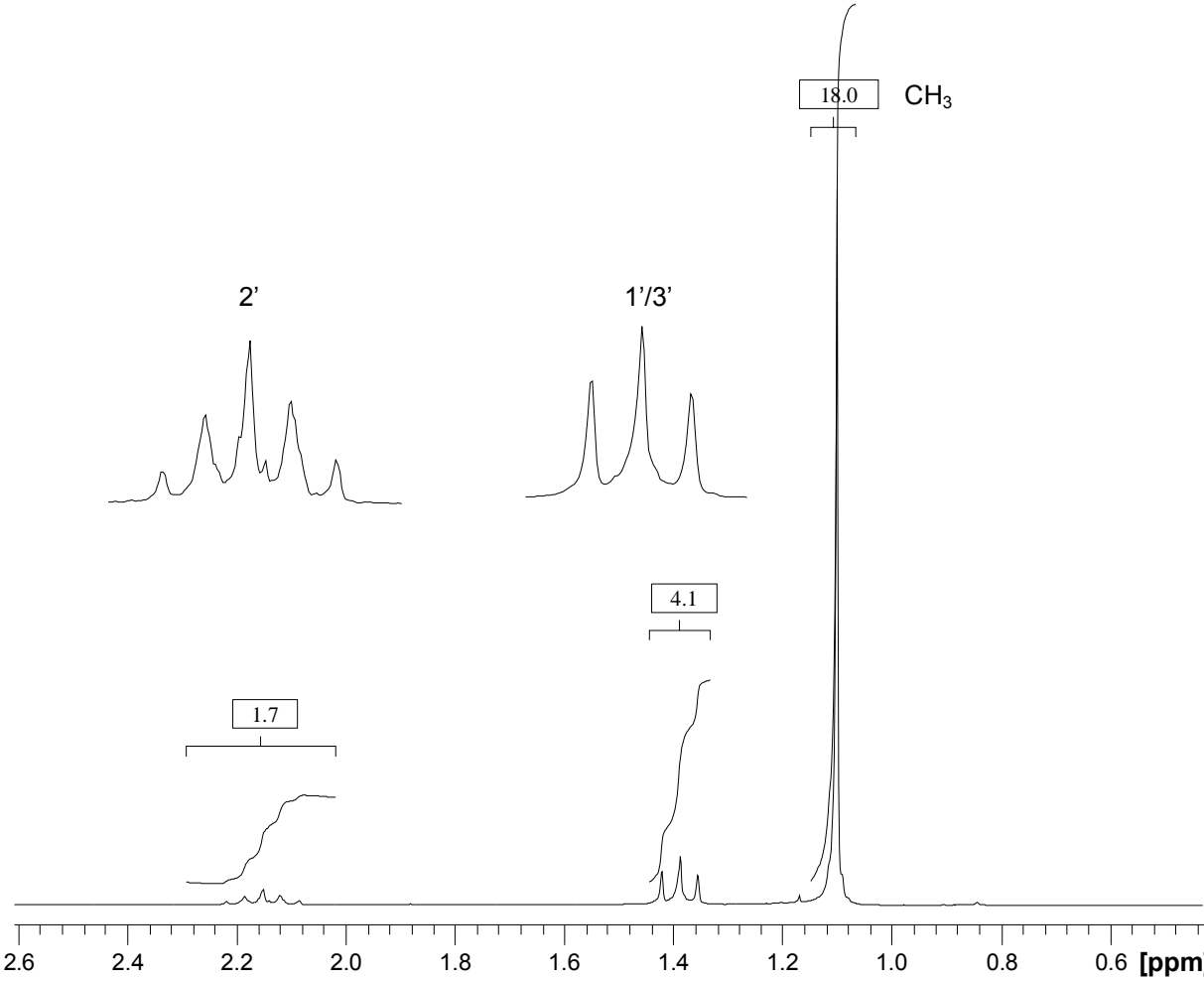


Abb. 10-13: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **9b**

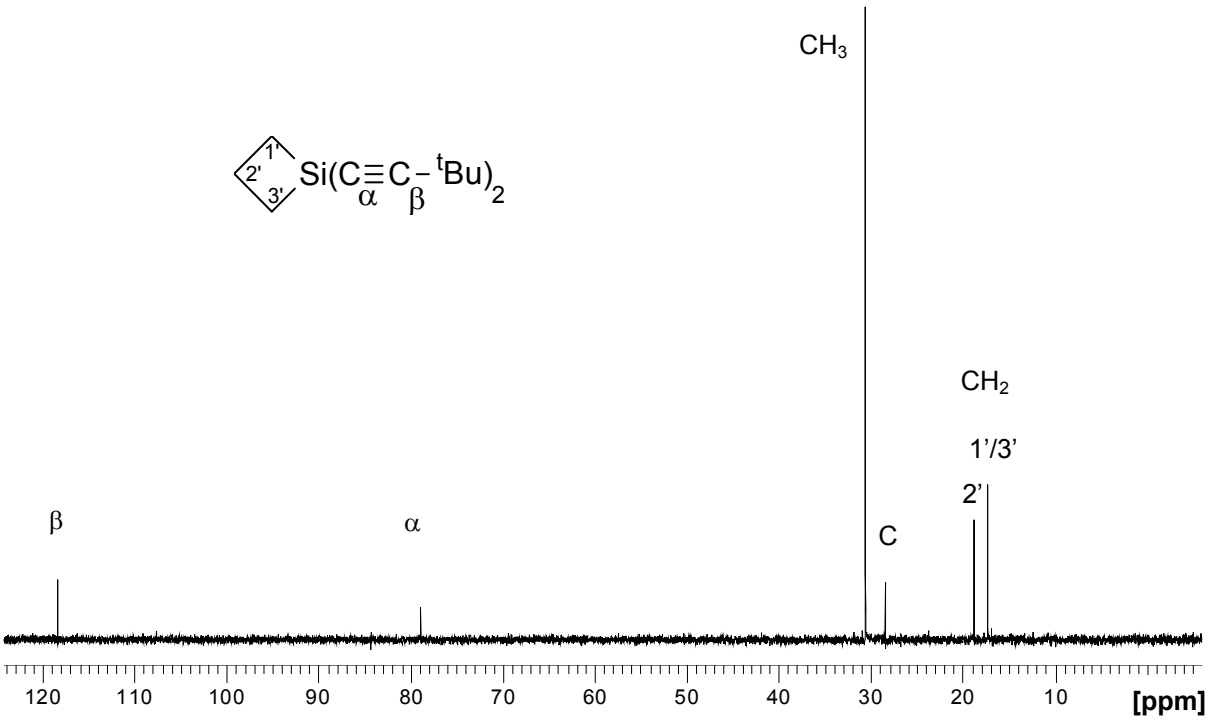
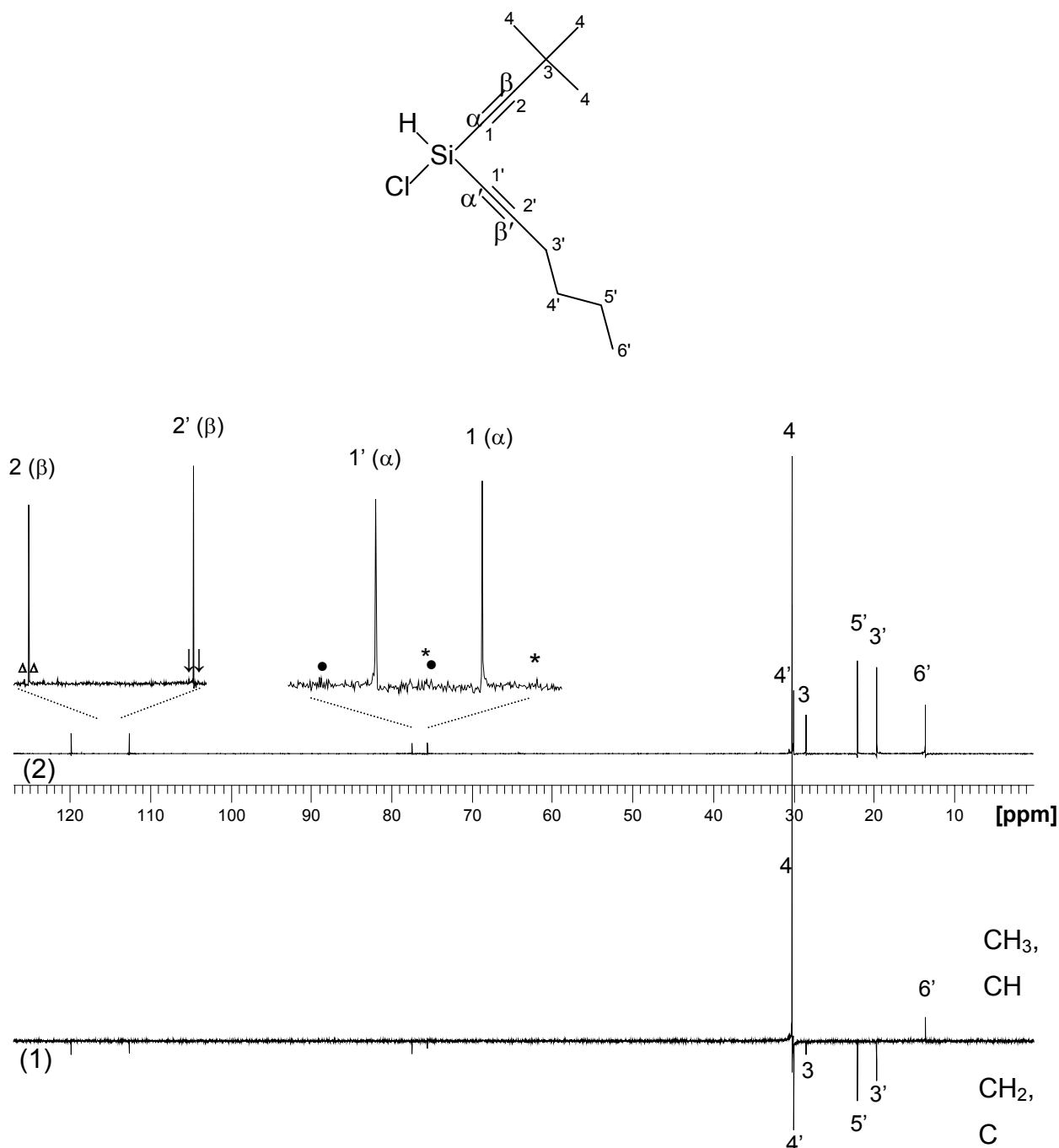


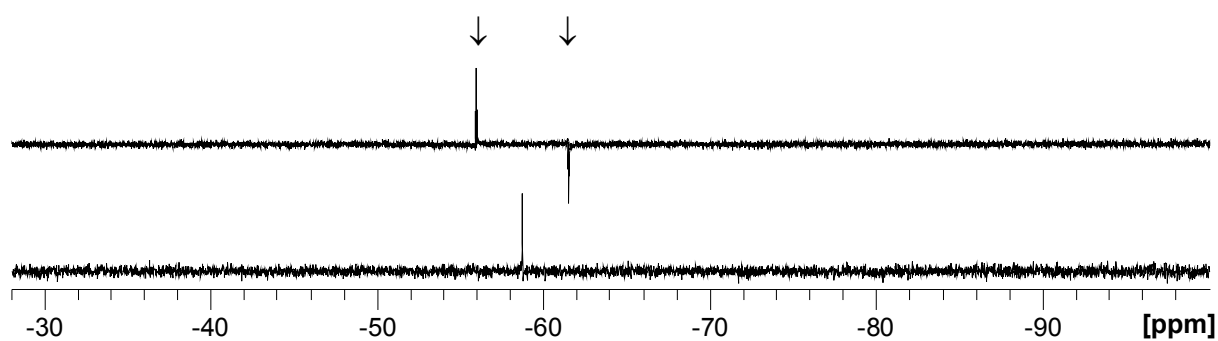
Abb. 10-14: ^{13}C -NMR-Spektren von **10ab**

Die ppm-Skala bezieht sich hierbei auf (1) und (2). Die Signale der Kohlenstoffe in der Restgruppen $n\text{Bu}$ (a) werden mit ' gekennzeichnet; die von $t\text{Bu}$ (b) ohne.

^{13}C -Kopplungen: $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$: a (α) = 126.3 Hz = •, b (α) = 125.2 Hz = *; $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$: a (β) = 26.3 Hz = ↓, b (β) = 24.7 Hz = Δ

(1) ^{13}C -NMR-Spektrum (INEPT ND) von **10ab**; Signale oberhalb entsprechen CH_3 - und CH -Kohlenstoff-Atomen, Signale unterhalb entsprechen CH_2 - und quartären Kohlenstoff-Atomen

(2) ^{13}C -NMR-Spektrum von **10ab**

Abb. 10-15: ^{29}Si -NMR-Spektren^{a, b} von **10ad**

- a) oben: ^{29}Si -NMR-Spektrum (INEPT ND) mit $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 273.6 \text{ Hz} = \downarrow$
 b) unten: ^{29}Si -NMR-Spektrum (INEPT RD)

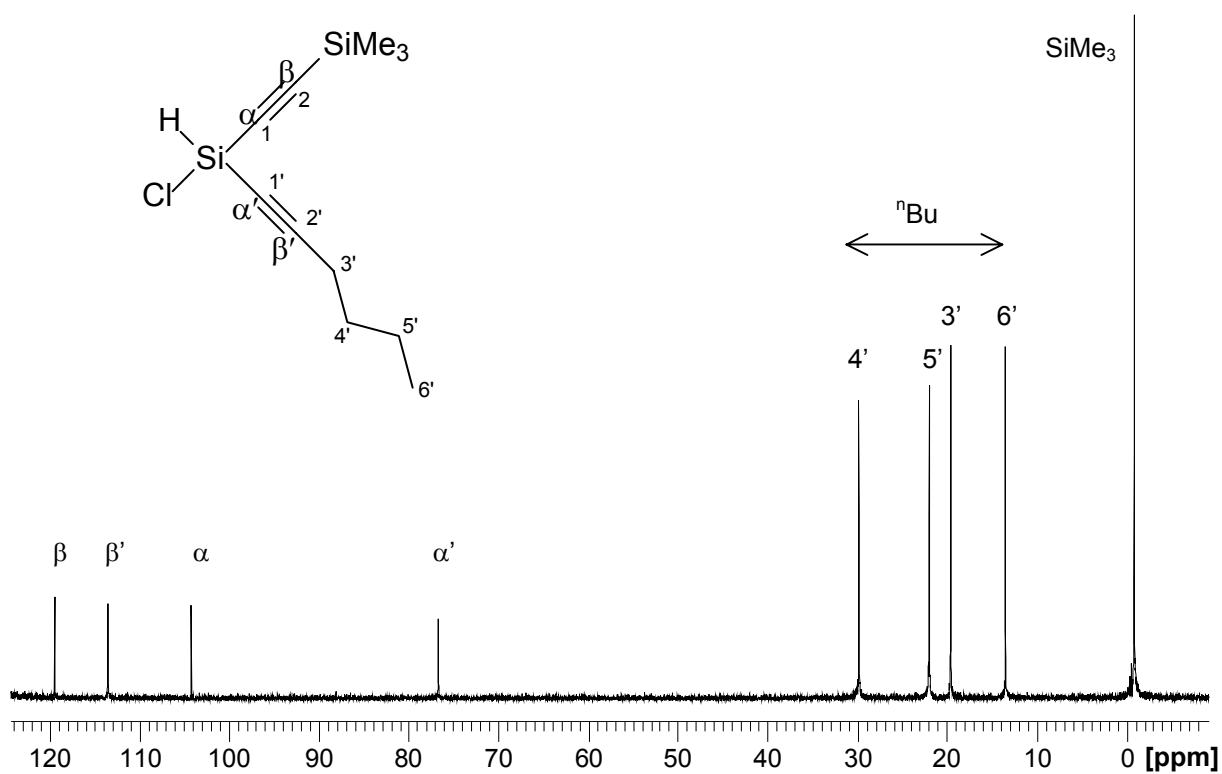
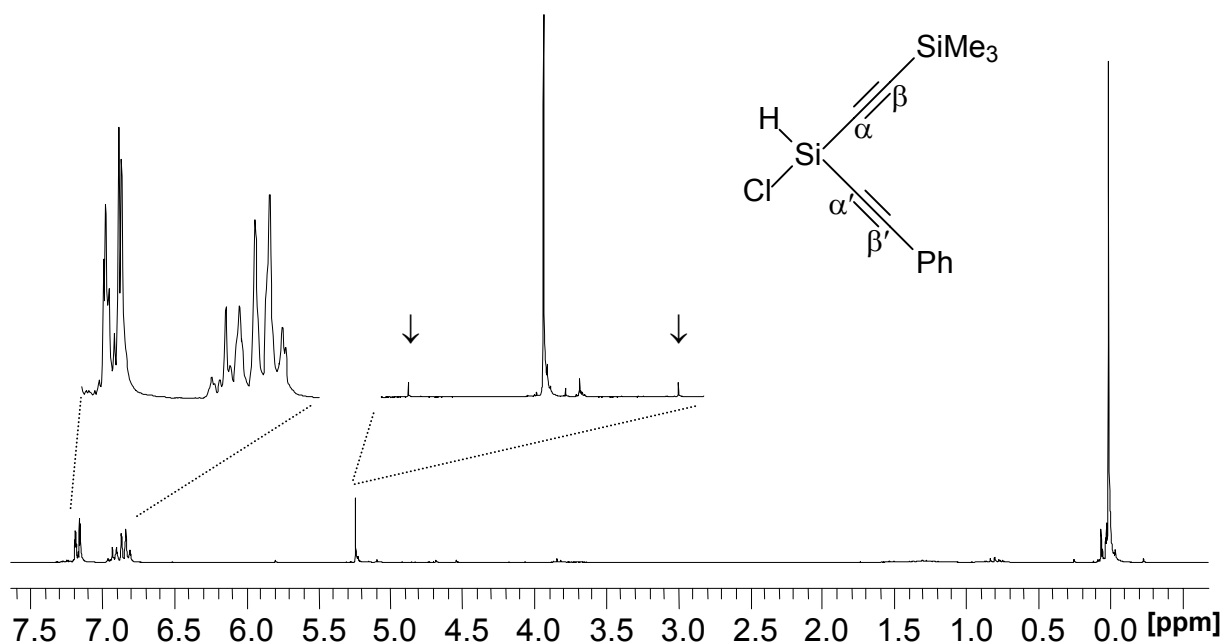
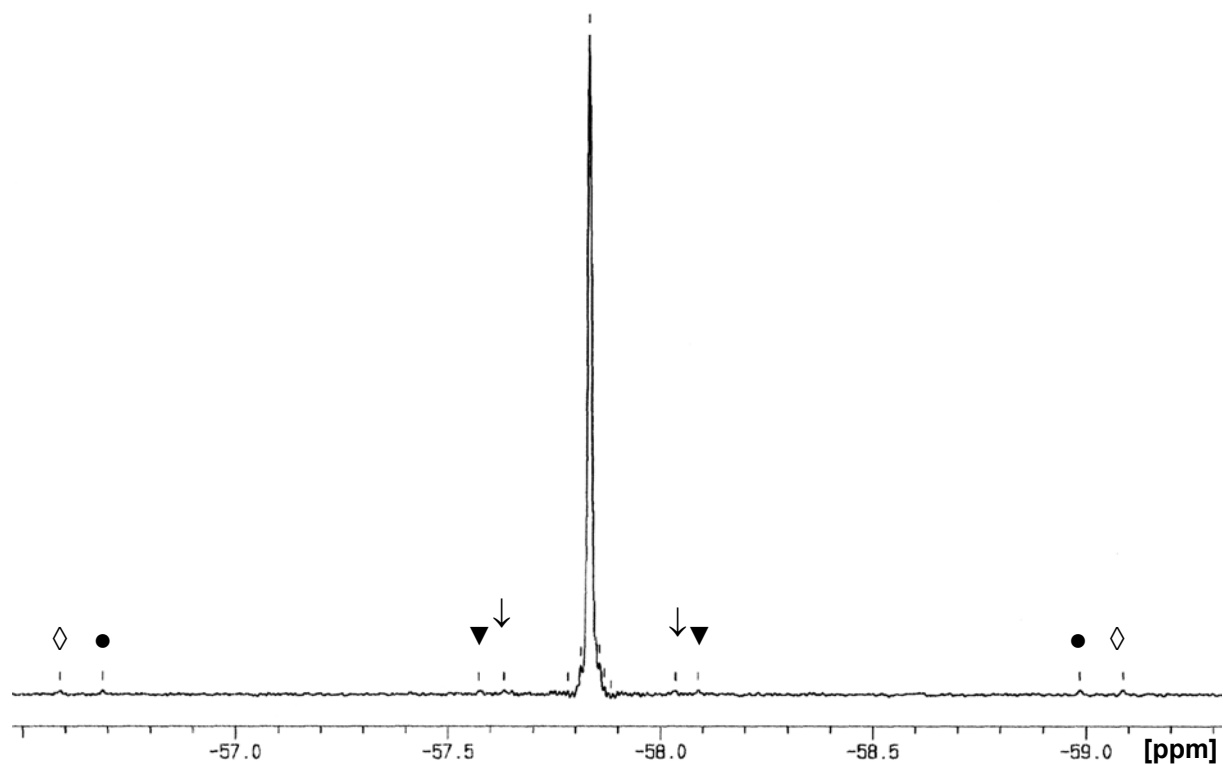
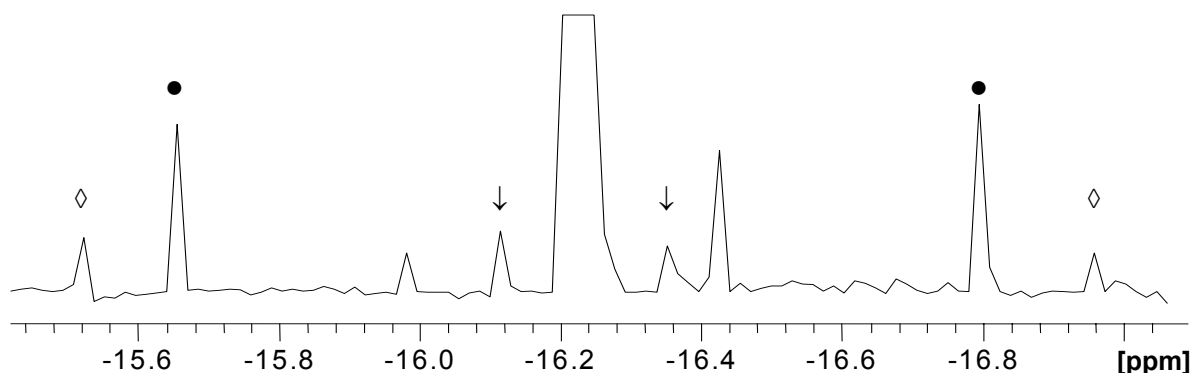
Abb. 10-16: ^{13}C -NMR-Spektrum von **10ad**

Abb. 10-17: ^1H -NMR-Spektrum^a von **10cd**

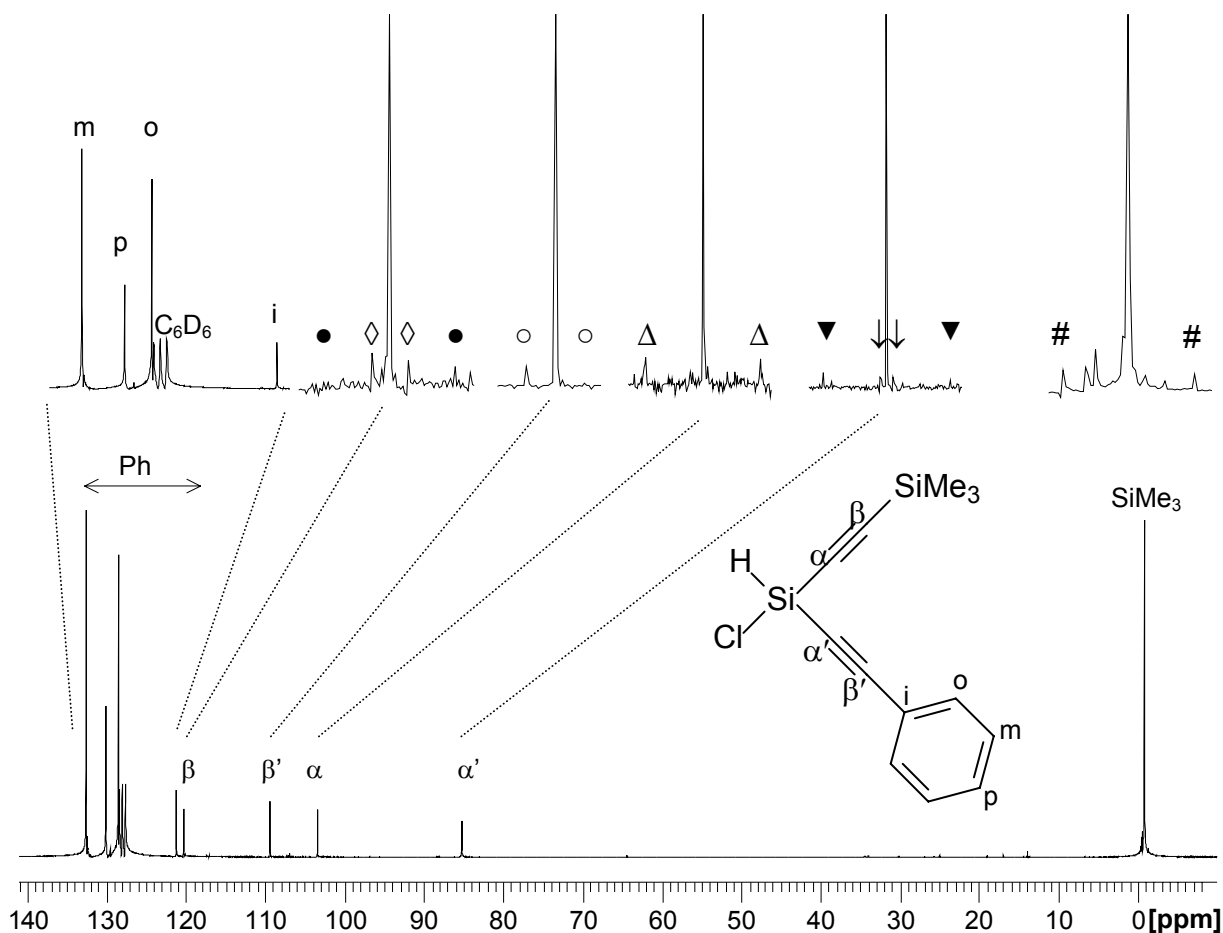
a) ^1H -Kopplungskonstante: $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 279.1 \text{ Hz} = \downarrow$

Abb. 10-18: ^{29}Si -NMR-Spektrum^a von **10cd**

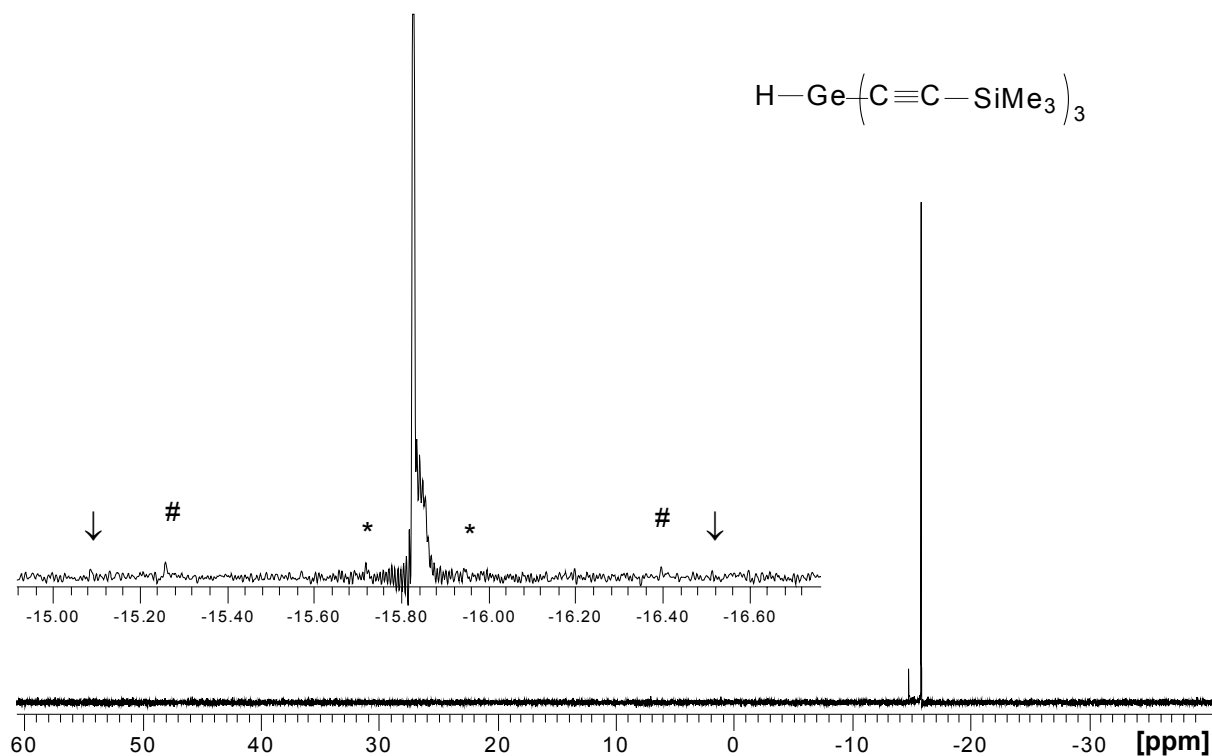
a) ^{29}Si -Kopplungen: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\beta)) = 20.0 \text{ Hz} = \downarrow$; $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\beta')) = 25.7 \text{ Hz} = \blacktriangledown$;
 $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\alpha)) = 114.2 \text{ Hz} = \bullet$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\alpha')) = 124.2 \text{ Hz} = \diamond$

Abb. 10-19: ^{29}Si -NMR-Spektrum^a (SiMe_3 -Bereich) von **10cd**

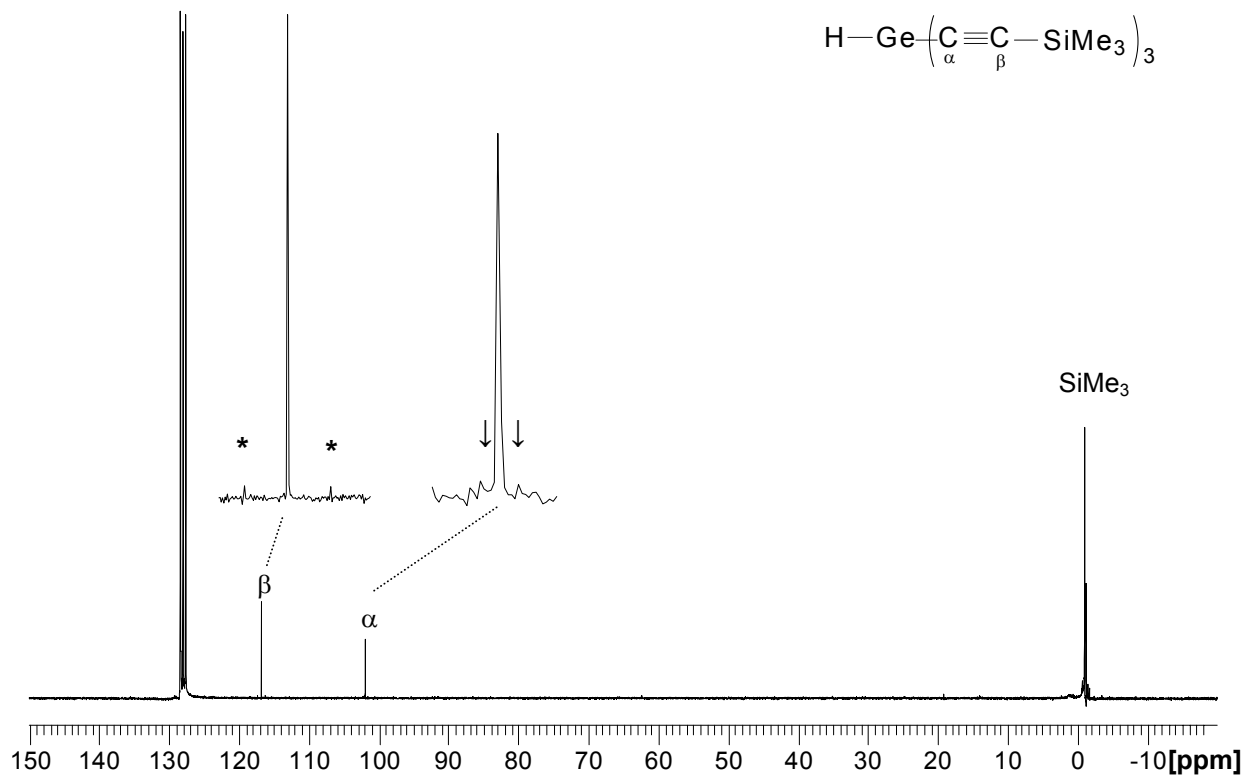
- a) ^{29}Si -Kopplungen: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\alpha)) = 11.7 \text{ Hz} = \downarrow$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 56.6 \text{ Hz} = \bullet$;
 $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\beta)) = 71.5 \text{ Hz} = \diamond$

Abb. 10-20: ^{13}C -NMR-Spektrum^{a, b} von **10cd**

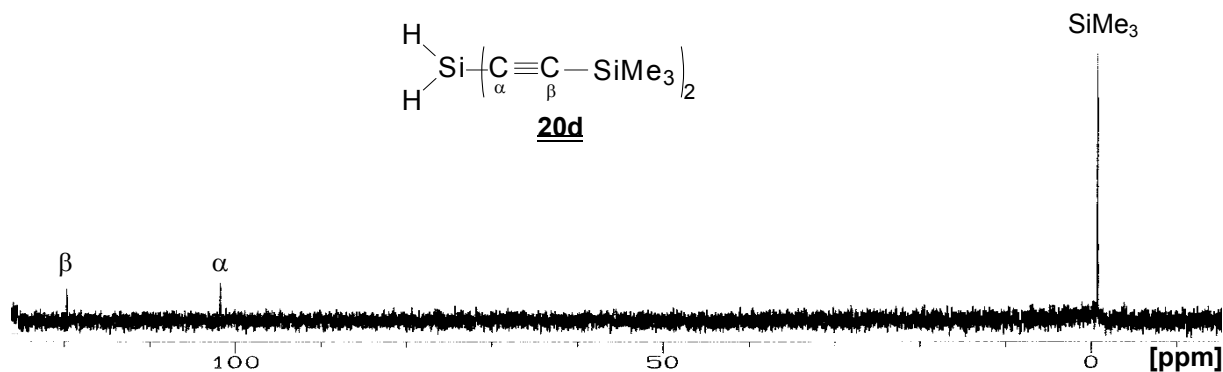
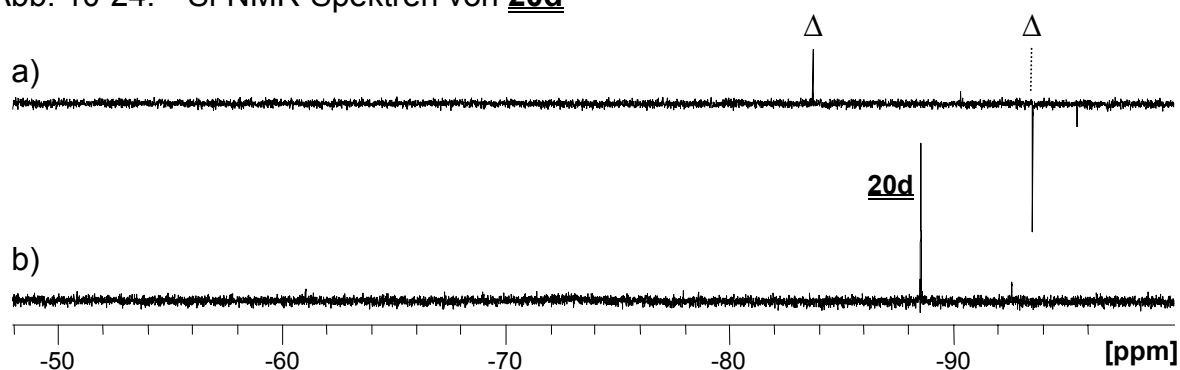
- a) Ph: o (*ortho*-Position), m (*meta*-Position), p (*para*-Position), i (*ipso*)
 b) ^{13}C -Kopplungen: $^2J(^{29}\text{Si}(\text{SiMe}_3), ^{13}\text{C}(\alpha)) = 11.6 \text{ Hz} = \downarrow$; $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\beta)) = 20.0 \text{ Hz} = \diamond$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\alpha')) = 124.2 \text{ Hz} = \Delta$; $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\beta')) = 25.8 \text{ Hz} = \circ$;
 $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\alpha)) = 114.4 \text{ Hz} = \blacktriangledown$; $^1J(^{29}\text{Si}(\text{SiMe}_3), ^{13}\text{C}(\beta)) = 71.6 \text{ Hz} = \bullet$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = 56.6 \text{ Hz} = \#$

Abb. 10-21: ^{29}Si -NMR-Spektrum^a von **15d**

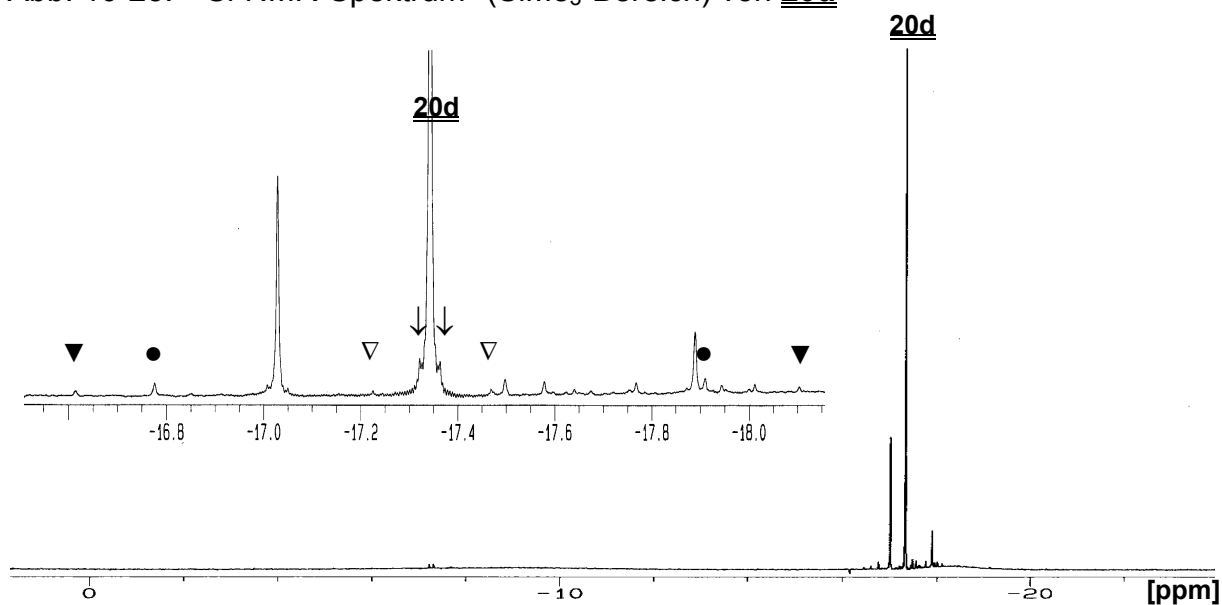
- a) ^{29}Si -Kopplungen: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\alpha)) = 12.0 \text{ Hz} = *$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me})) = 56.5 \text{ Hz} = \#$;
 $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\beta)) = 71.5 \text{ Hz} = \downarrow$

Abb. 10-22: ^{13}C -NMR-Spektrum^a von **15d**

- a) ^{13}C -Kopplungen: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\alpha)) = 11.9 \text{ Hz} = *$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\beta)) = 71.4 \text{ Hz} = \downarrow$

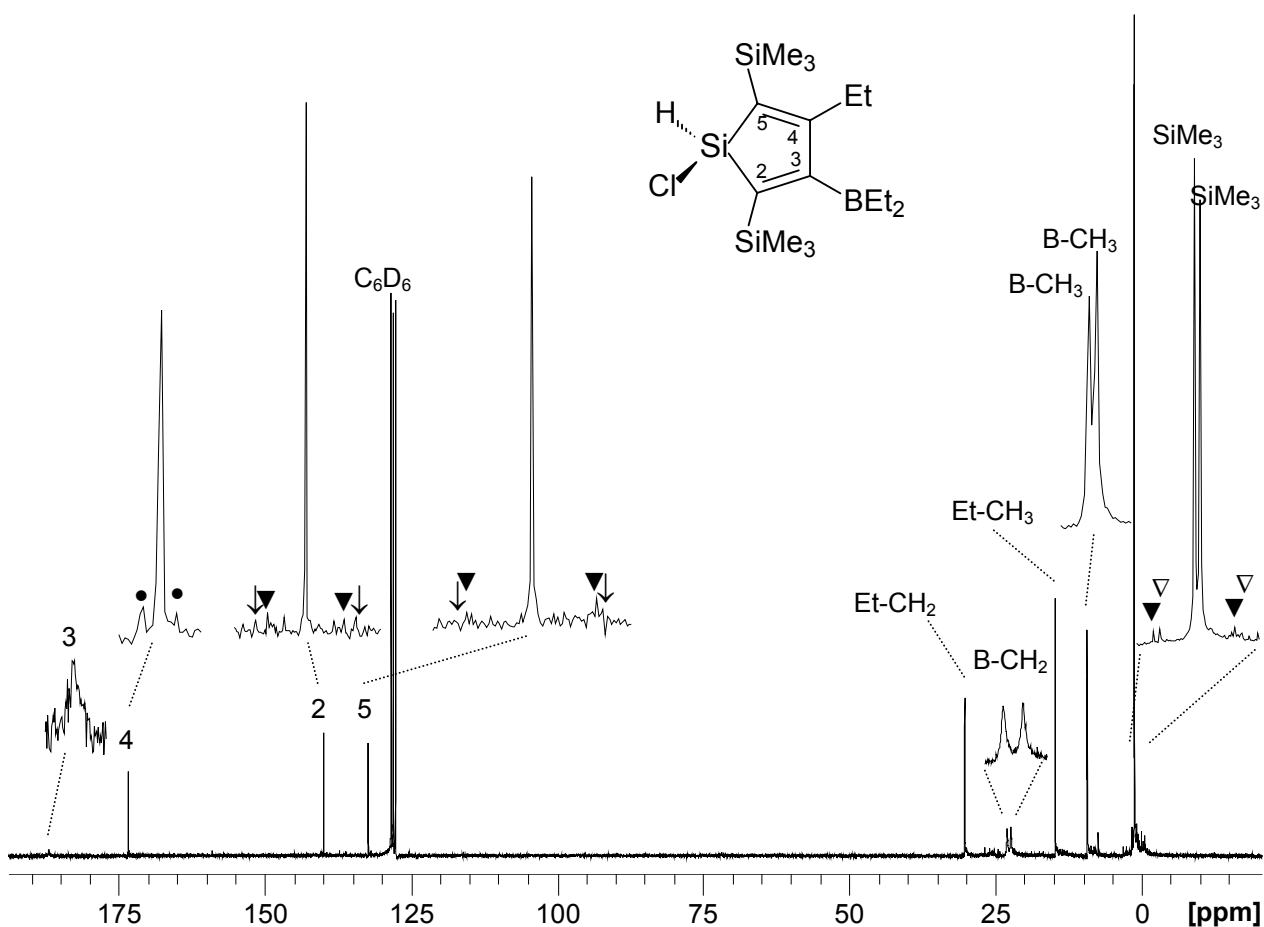
Abb. 10-23: ^{13}C -NMR-Spektrum von **20d**Abb. 10-24: ^{29}Si -NMR-Spektren von **20d**

a) ^{29}Si (INEPT ND): $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 462.07 \text{ Hz}/2 = \Delta$; b) ^{29}Si (INEPT RD)

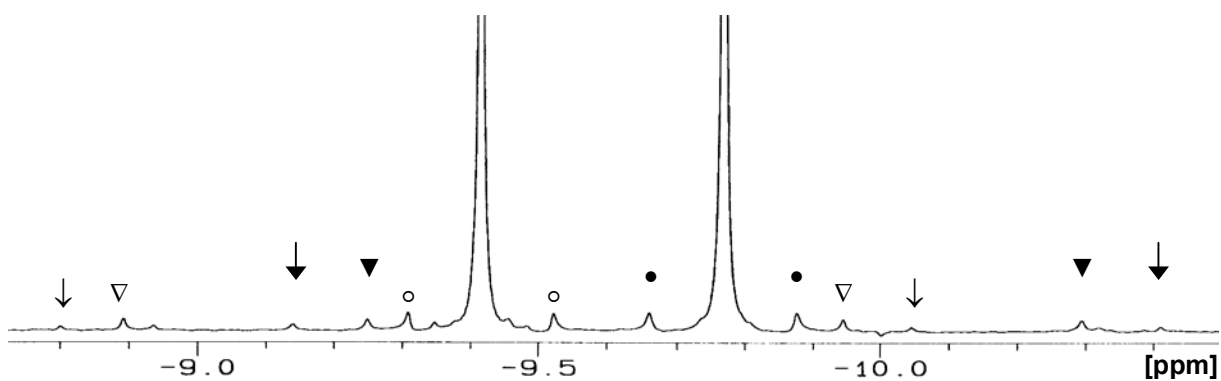
Abb. 10-25: ^{29}Si -NMR-Spektrum^a (SiMe_3 -Bereich) von **20d**

a) ^{29}Si -Kopplungen: $^3J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = 2.1 \text{ Hz} = \downarrow$; $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\alpha)) = 12.1 \text{ Hz} = \nabla$;
 $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me})) = 56.4 \text{ Hz} = \circ$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\beta)) = 56.4 \text{ Hz} = \blacktriangledown$

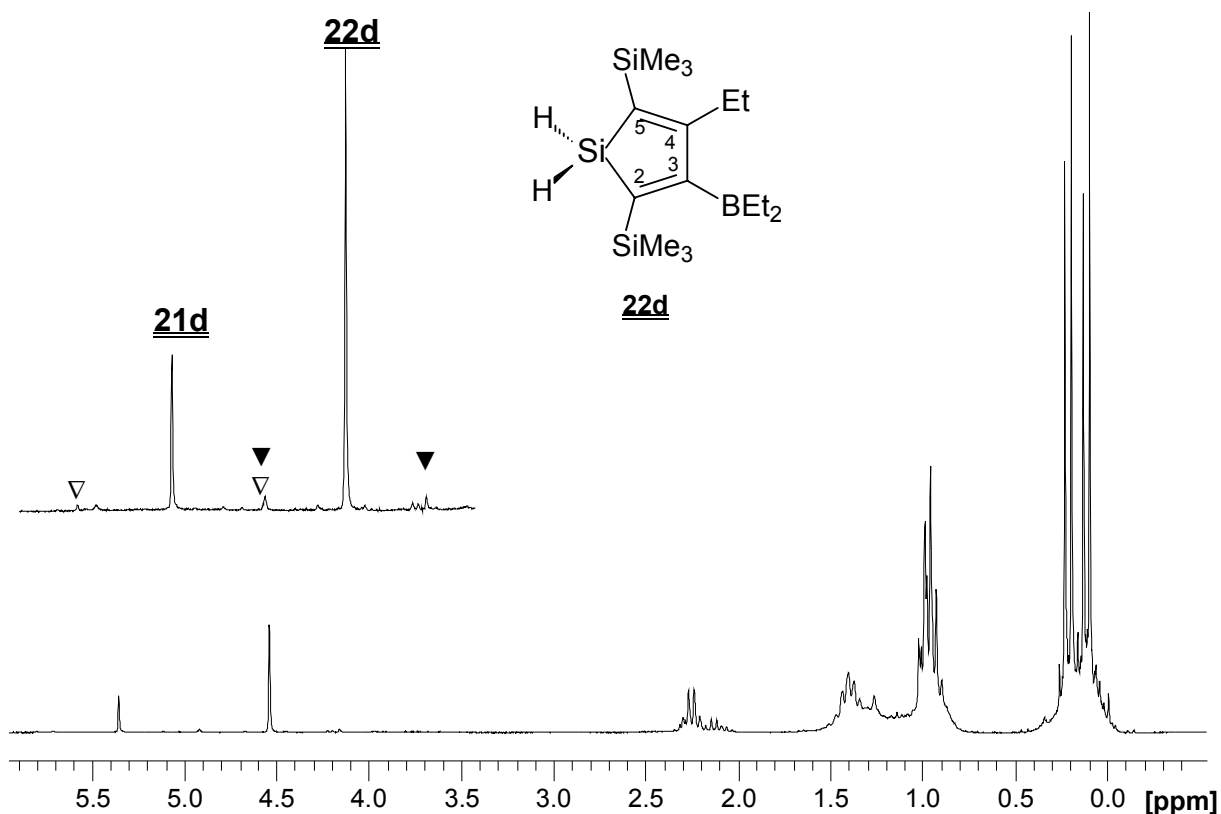
10.2.2 Abbildungen von Kapitel 4 und 5

Abb. 10-26: ^{13}C -NMR-Spektrum^a von **21d**

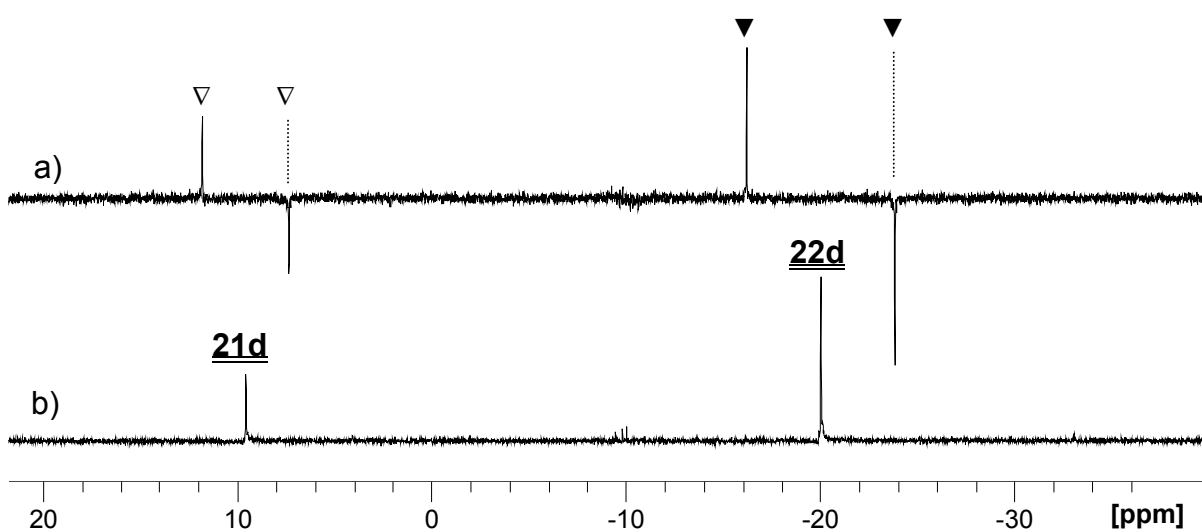
- a) ^{13}C -Kopplungen: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(4)) \cong 11 \text{ Hz (br)} = \bullet$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(2)) = 48.4 \text{ Hz} = \blacktriangledown$;
 $^1J(^{29}\text{Si}(\text{SiMe}_3), ^{13}\text{C}(2)) = 63.5 \text{ Hz} = \blacktriangledown$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(2)) = 55.4 \text{ Hz} = \blacktriangledown$; $^1J(^{29}\text{Si}(\text{SiMe}_3), ^{13}\text{C}(2)) = 61.6 \text{ Hz} = \blacktriangledown$;
 $^1J(^{29}\text{Si}(\text{SiMe}_3), ^{13}\text{C}(\text{Me})) = 51.9/52.2 \text{ Hz} = \nabla / \blacktriangledown$

Abb. 10-27: ^{29}Si -NMR-Spektrum^a von **21d**

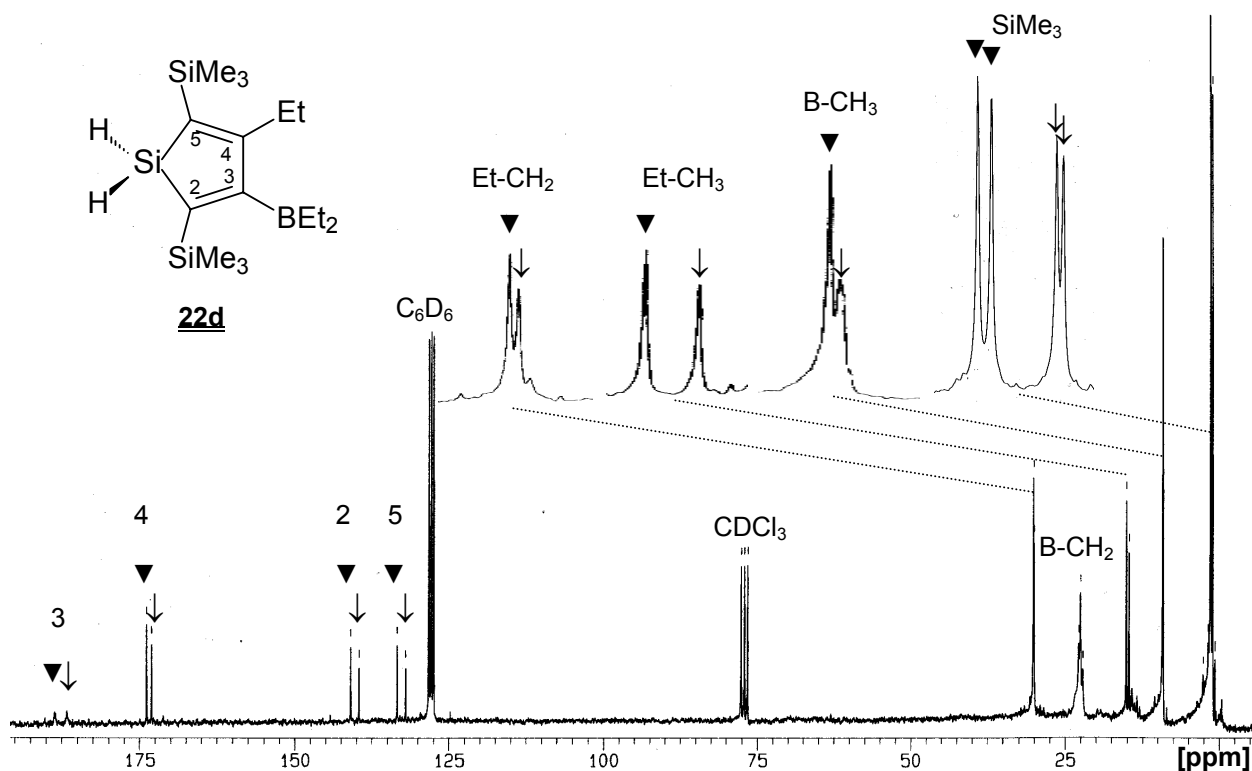
- a) ^{29}Si -Kopplungen für -9.78 ppm: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = 10.9 \text{ Hz} = \bullet$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{SiMe}_3)) = 51.9 \text{ Hz} = \blacktriangledown$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = 61.2 \text{ Hz} = \blacktriangledown$;
für -9.43 ppm: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = 10.6 \text{ Hz} = \circ$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{SiMe}_3)) = 52.2 \text{ Hz} = \nabla$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = 63.1 \text{ Hz} = \blacktriangledown$

Abb. 10-28: ^1H -NMR-Spektrum^a von **22d** (mit **21d**)

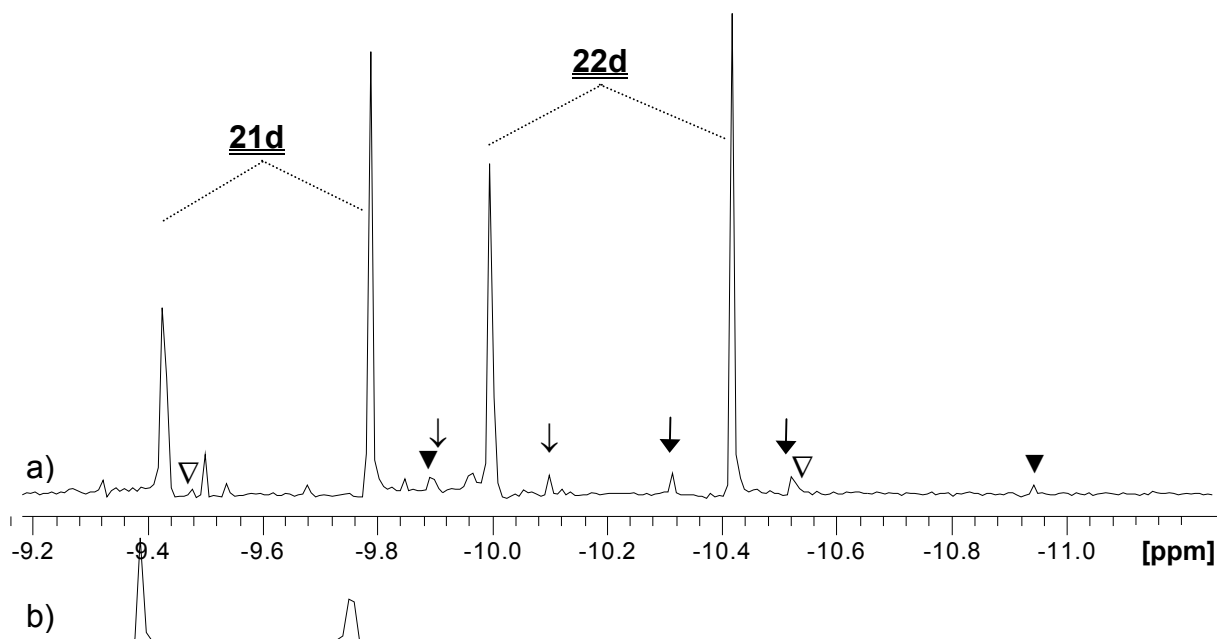
a) Kopplungen: **21d** $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 222.2 \text{ Hz} = \nabla$; **22d** $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 189.3 \text{ Hz} = \blacktriangledown$

Abb. 10-29: ^{29}Si -NMR-Spektren von **22d** (mit **21d**)

a) ^{29}Si -NMR-Spektrum (INEPT ND); Kopplungen von **21d**: $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 462.07 \text{ Hz}/2 = \nabla$; **22d**: $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 462.07 \text{ Hz}/2 = \blacktriangledown$
 b) ^{29}Si -NMR-Spektrum (INEPT RD)

Abb. 10-30: ^{13}C -NMR-Spektrum^a von **22d** (mit **21d**)

a) Signalzuordnung wie angegeben; **21d** = ↓; **22d** = ▼

Abb. 10-31: ^{29}Si -NMR-Spektren (SiMe₃-Bereich) von **22d** (mit **21d**)

a) ^{29}Si -NMR-Spektrum **22d** (mit **21d**); ^{29}Si -Kopplungen: für -10.0 ppm:
 $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = 10.3 \text{ Hz} = \downarrow$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me})) = 51.8 \text{ Hz} = \nabla$; für -10.4 ppm:
 $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = 10.3 \text{ Hz} = \downarrow$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me})) = 52.3 \text{ Hz} = \blacktriangledown$

b) ^{29}Si -NMR-Spektrum **21d** (Ausgangsmaterial)

Abb. 10-32: ^{13}C -NMR-Spektren von **10ab**, **23ab**, **23ba** und **24ab***

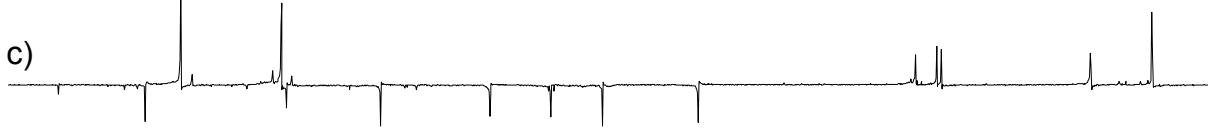
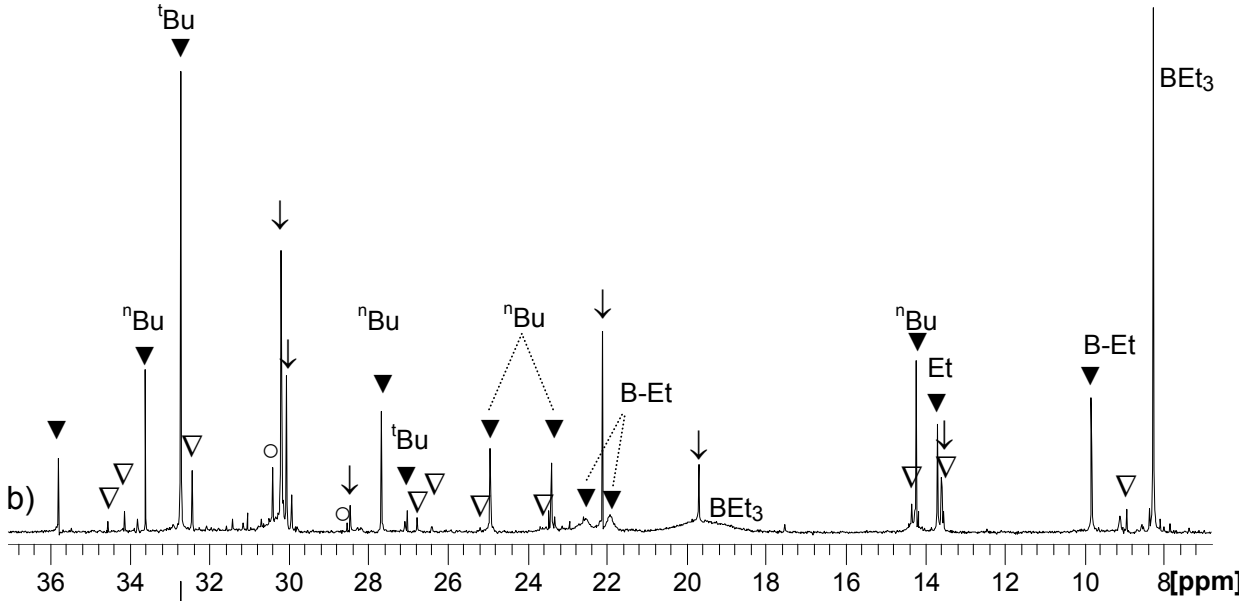
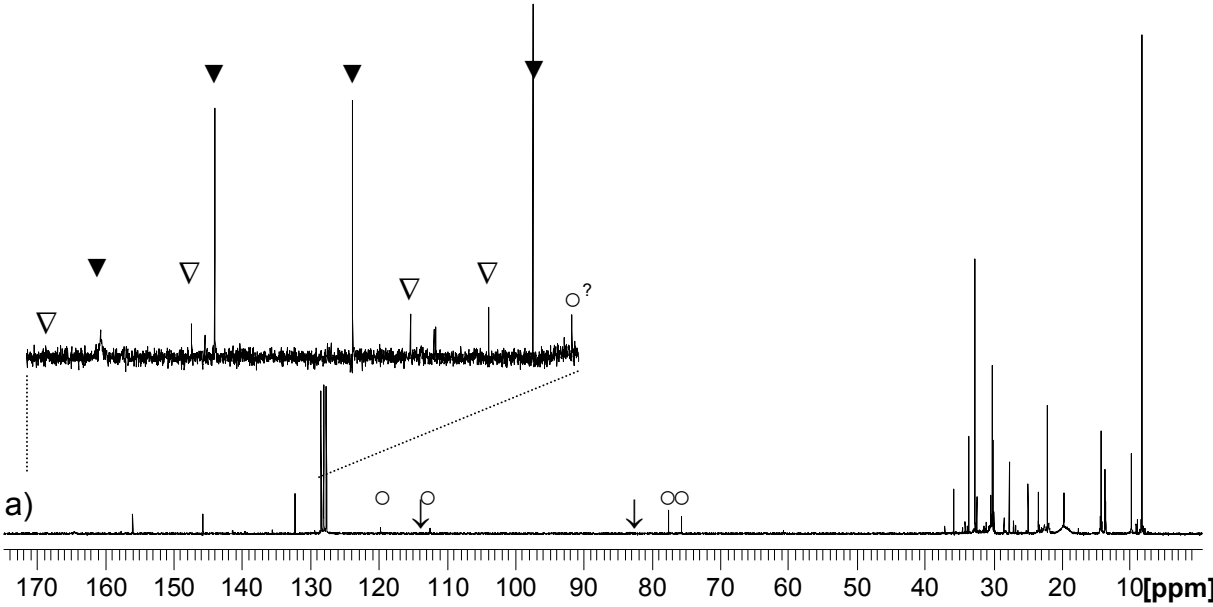
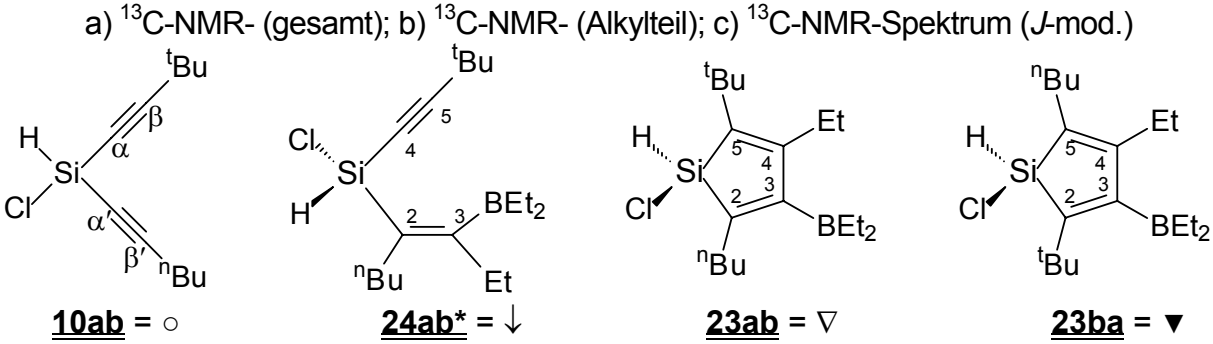
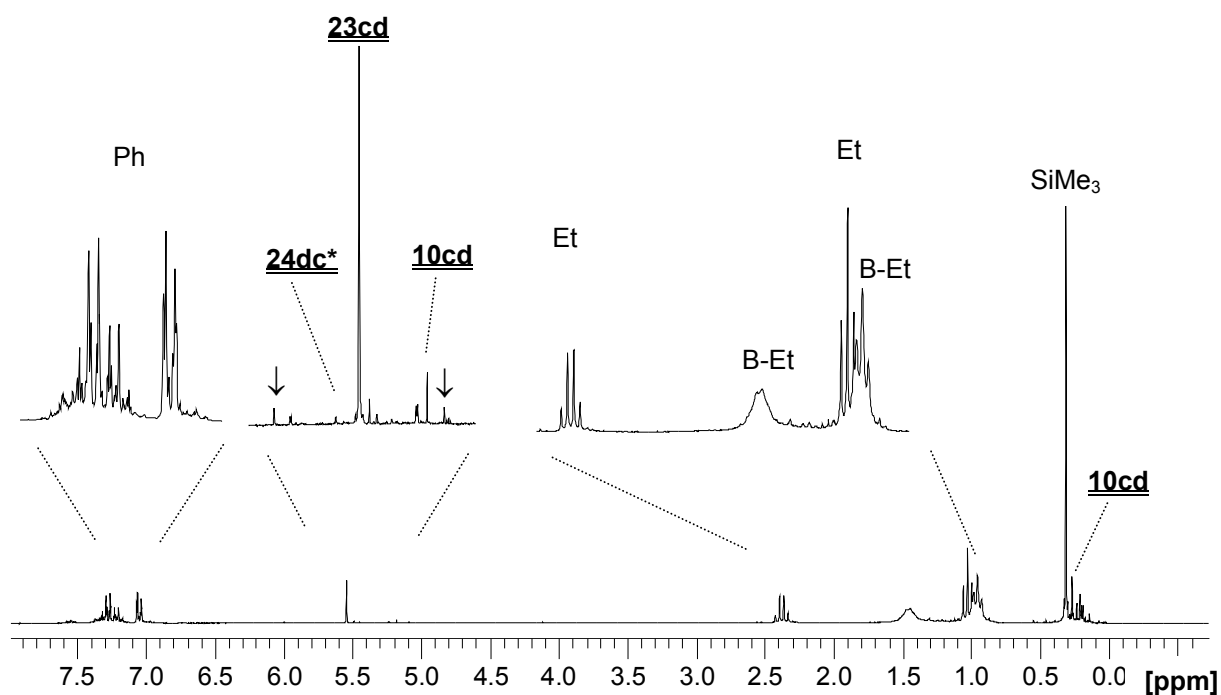
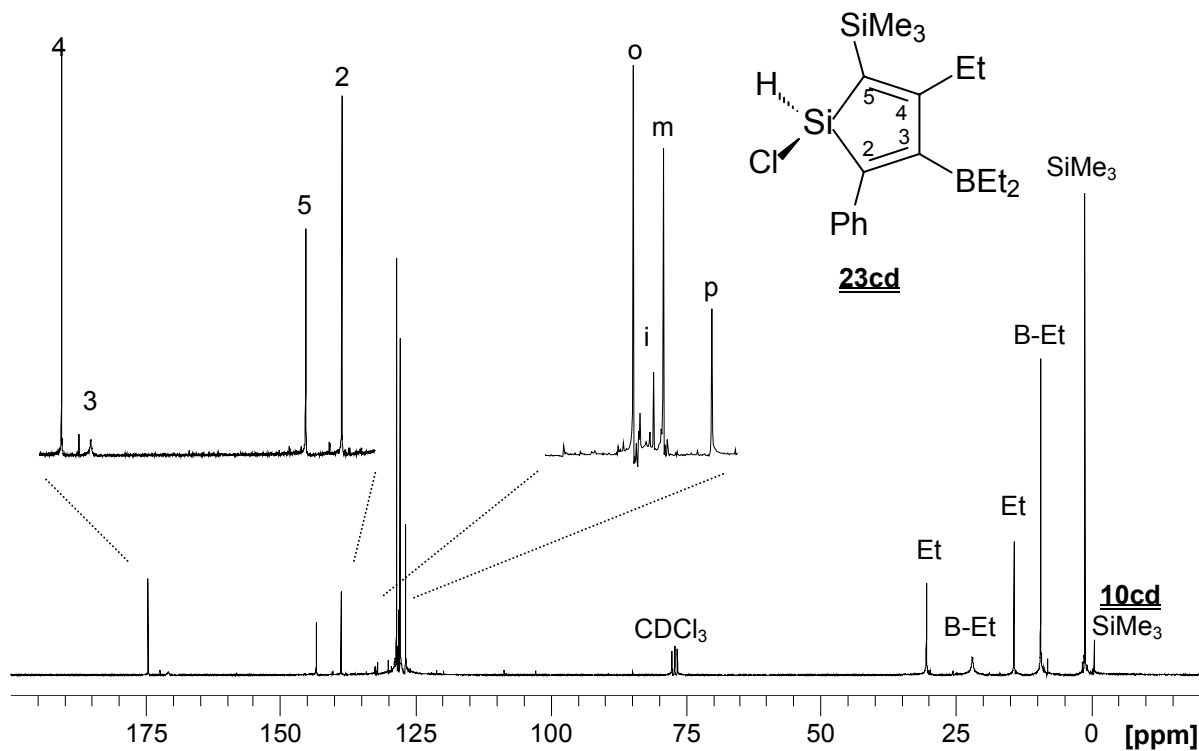
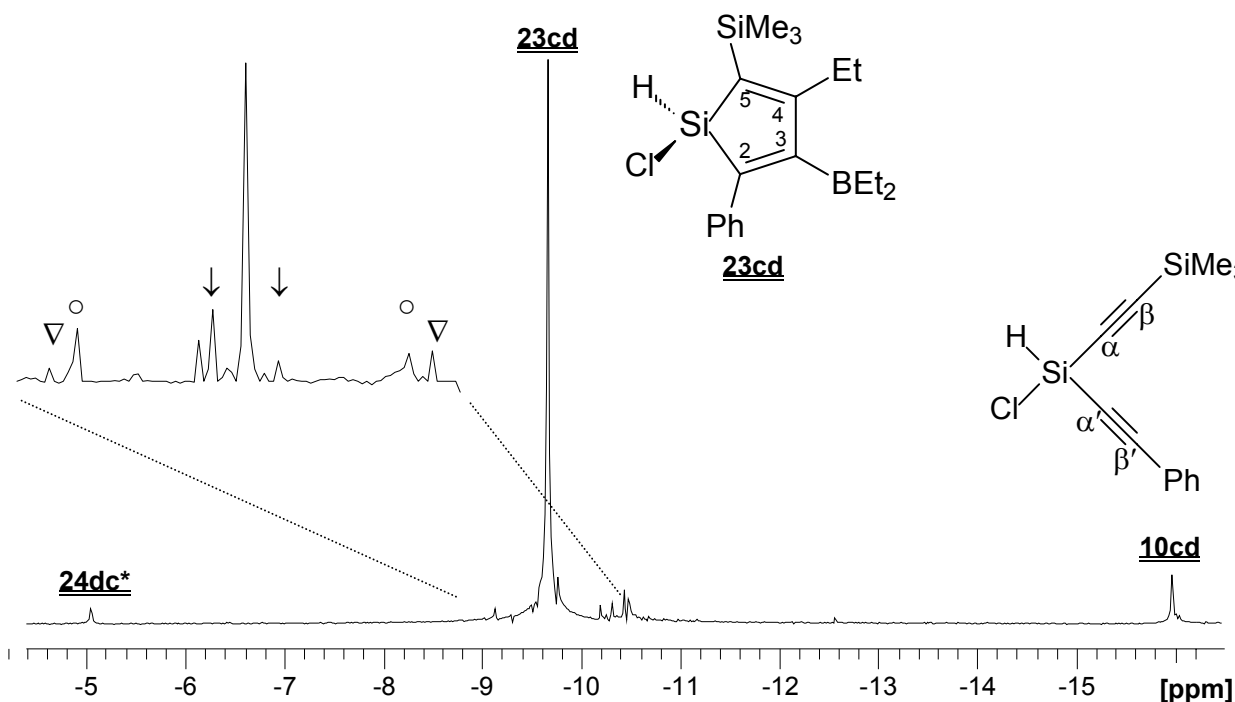


Abb. 10-33: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum^a von **23cd**

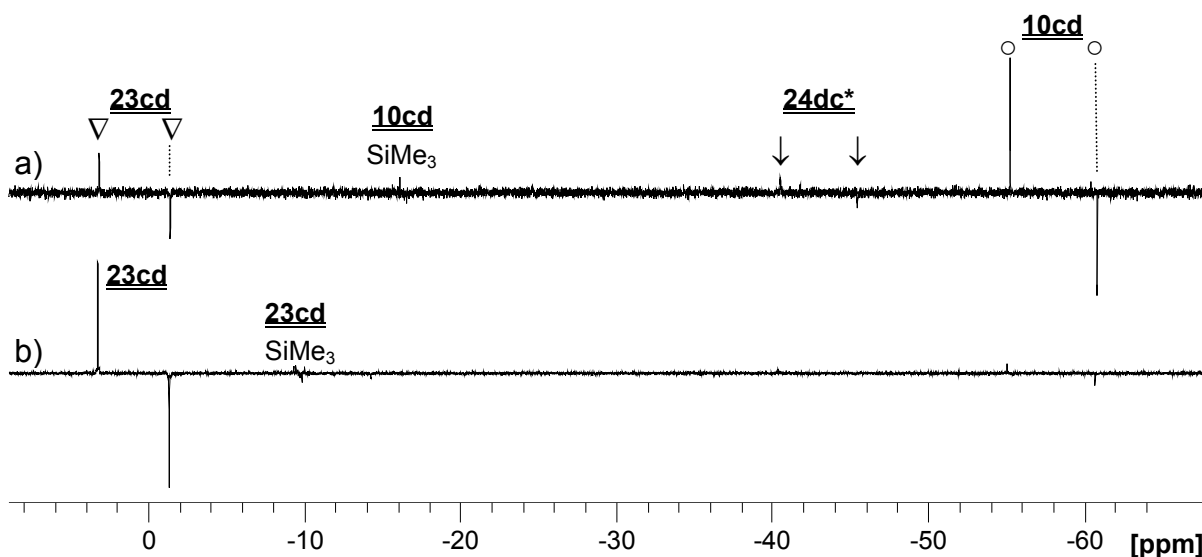
a) ^{29}Si -Kopplungskonstante: $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 226.1 \text{ Hz} = \downarrow$

Abb. 10-34: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum^a von **23cd**

a) o (*ortho*-Position); m (*meta*-Position), p (*para*-Position); i (*ipso*-C)

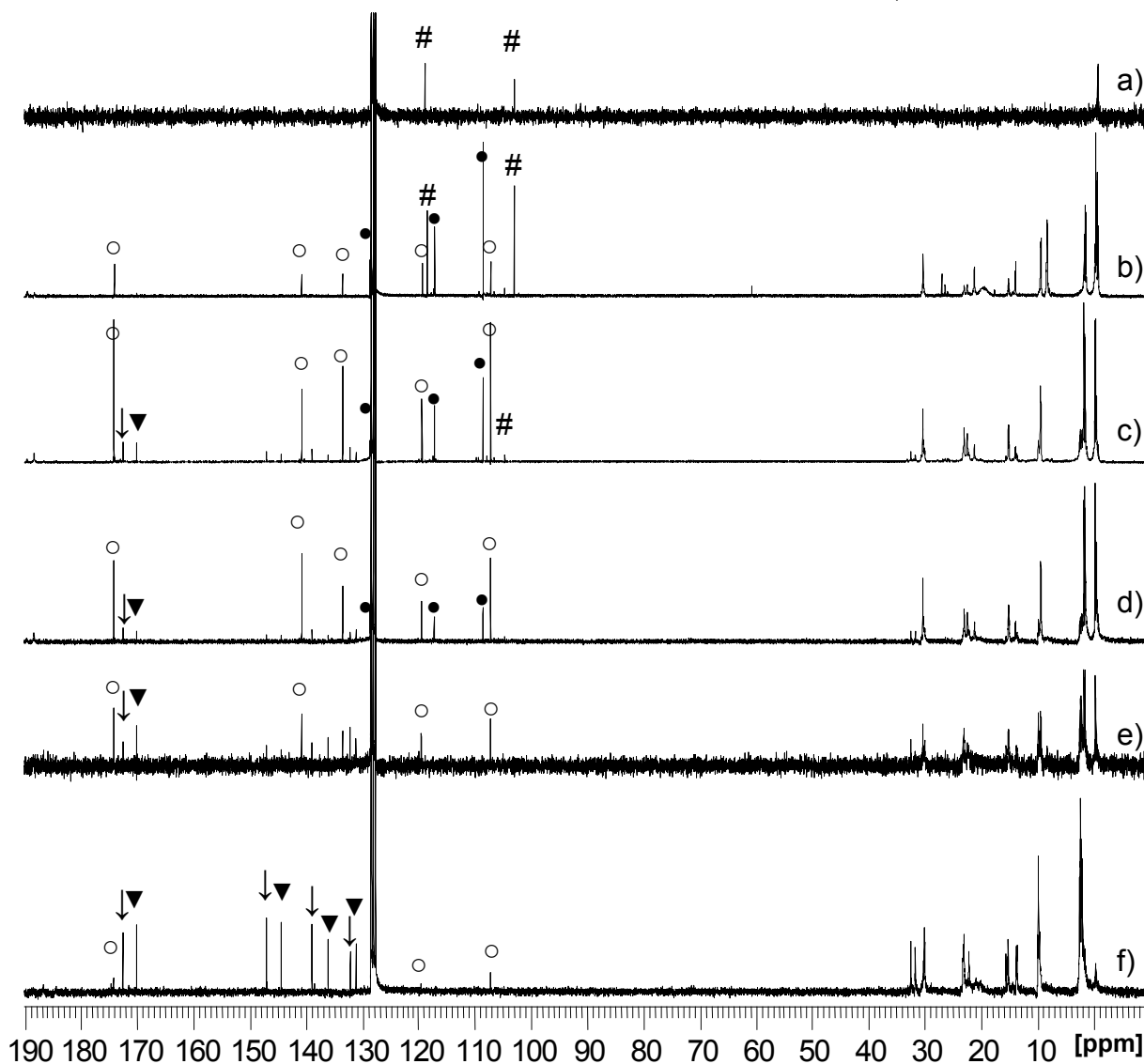
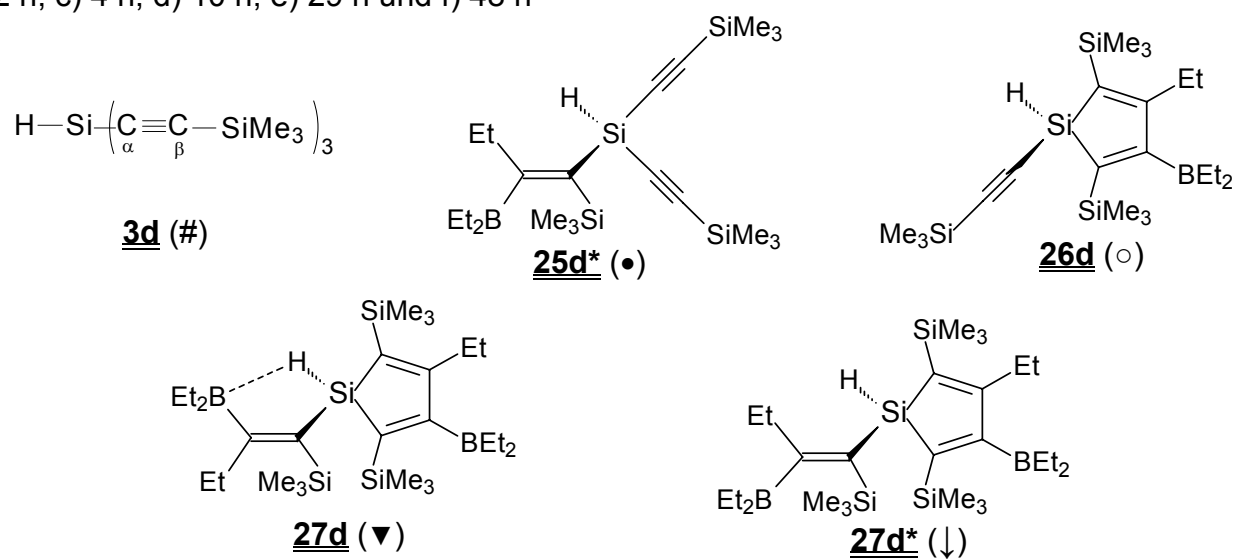
Abb. 10-35: ^{29}Si -NMR-Spektrum^a (SiMe₃-Bereich) von **23cd** mit **10cd**, **24dc***

- a) ^{29}Si -Kopplungskonstanten: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = 10.1 \text{ Hz} = \downarrow$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{SiMe}_3)) = 52.4 \text{ Hz} = \circ$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = 60.7 \text{ Hz} = \nabla$

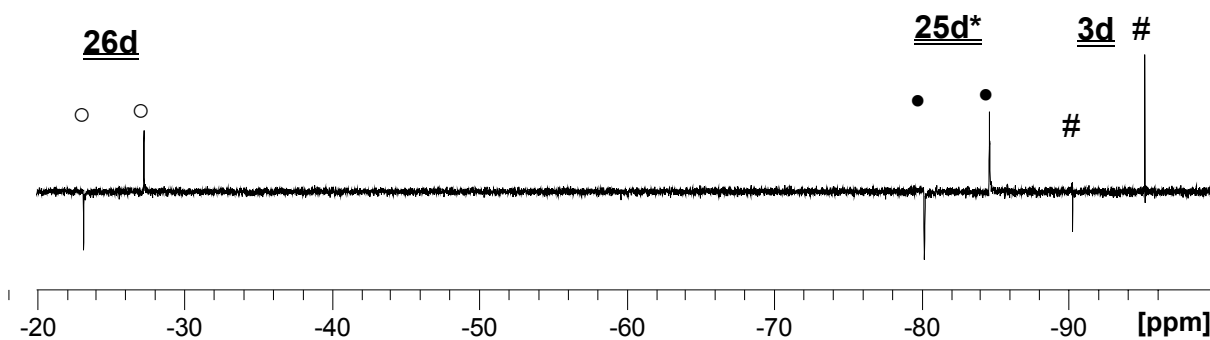
Abb. 10-36: ^{29}Si -NMR-Spektren^c (INEPT ND) von **10cd**, **24dc*** und **23cd**

- a) Nach 4 h bei 110 °C in BEt₃
 b) Nach 16 h bei 110 °C in BEt₃
 c) ^{29}Si -Kopplungskonstanten: **10cd**: $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 279.0 \text{ Hz} = \circ$; **23cd**: $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 226.5 \text{ Hz} = \nabla$; **24dc***: $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 244.8 \text{ Hz} = \downarrow$

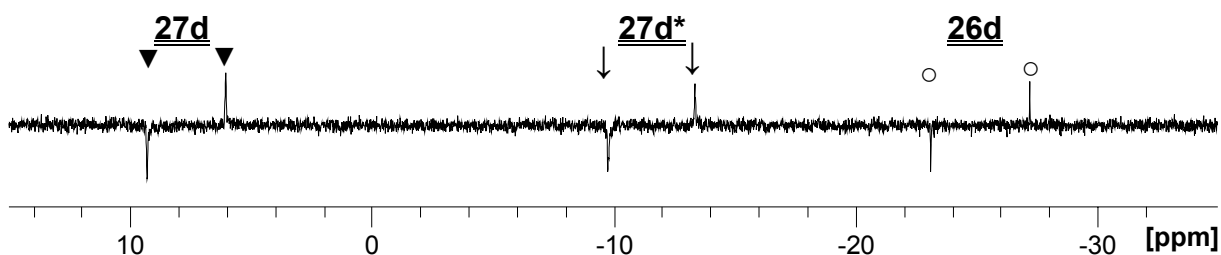
Abb. 10-37: ^{13}C -NMR-Spektren^g der Organoborierung von **3d** mit BEt_3 nach a) 0 h, b) 2 h, c) 4 h, d) 10 h, e) 29 h und f) 48 h



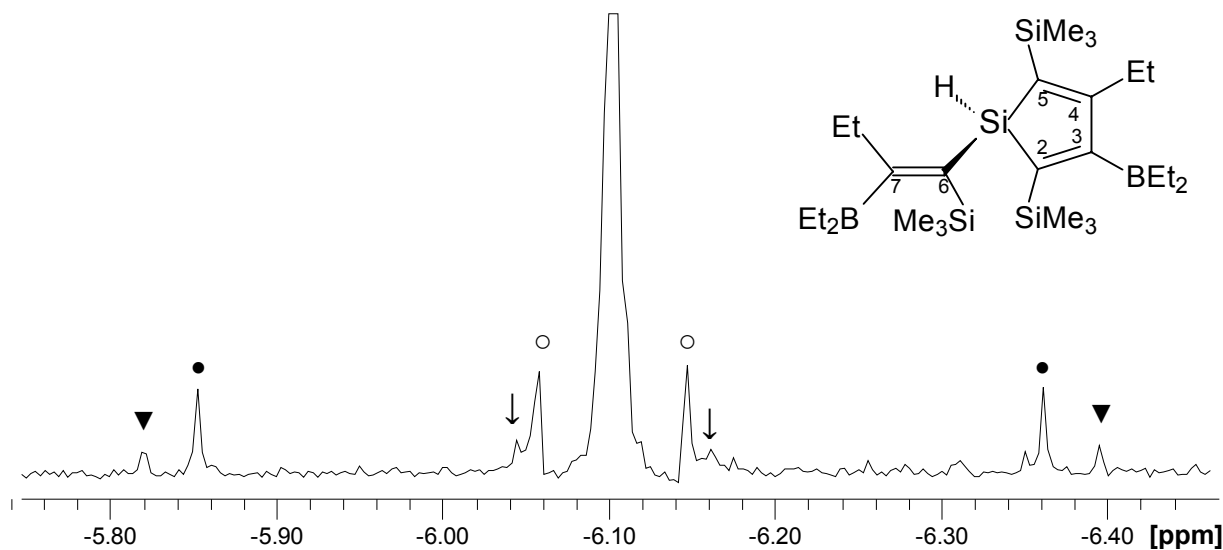
g) Der Übersichtlichkeit halber wurden von den Verbindung nur einige markante Signal gekennzeichnet. Weitere Daten s. Tab. 23–25, S. A 25–A 29

Abb. 10-38: ^{29}Si -NMR-Spektrum^a (INEPT ND) der Organoborierung von **3d** nach 2 h

- a) ^{29}Si -Kopplungskonstanten: **3d**: $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 242.0 \text{ Hz} = \#$; **25d***: $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 219.1 \text{ Hz} = \bullet$; **26d**: $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 205.5 \text{ Hz} = \circ$; Strukturen s. S. A 66

Abb. 10-39: ^{29}Si -NMR-Spektrum^a (INEPT ND) der Organoborierung von **3d** nach 29 h

- a) ^{29}Si -Kopplungskonstanten: **26d**: $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 205.5 \text{ Hz} = \circ$; **27d**: $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 164.8 \text{ Hz} = \blacktriangledown$; **27d***: $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 178.9 \text{ Hz} = \blacktriangledown$; Strukturen s. S. A 66

Abb. 10-40: ^{29}Si -NMR-Spektrum^a (SiMe_3 -Bereich; 99.4 MHz; Ausschnitt) von **27d***

- a) ^{29}Si -Kopplungskonstanten; Substituent SiMe_3 an C(6) von **27d***: -6.1 ppm: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = \circ$; $^3J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = \blacktriangledown$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me}_3)) = \bullet$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(6)) = \blacktriangledown$

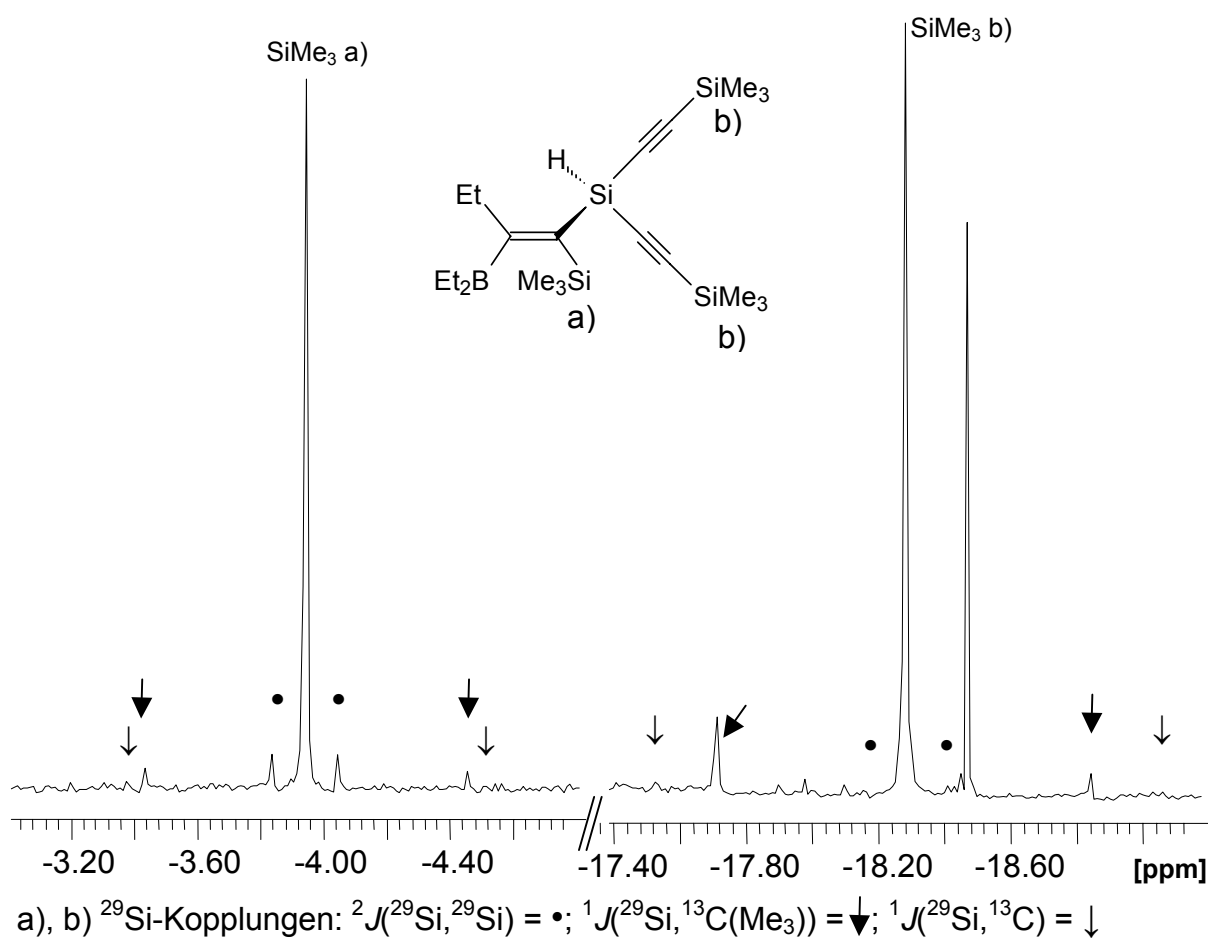
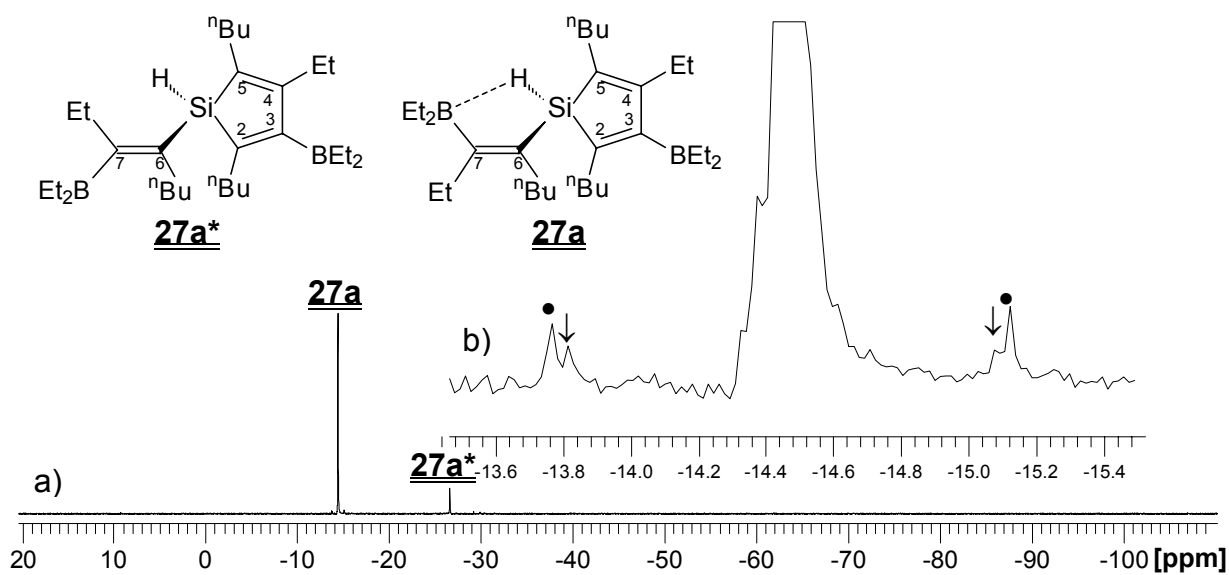
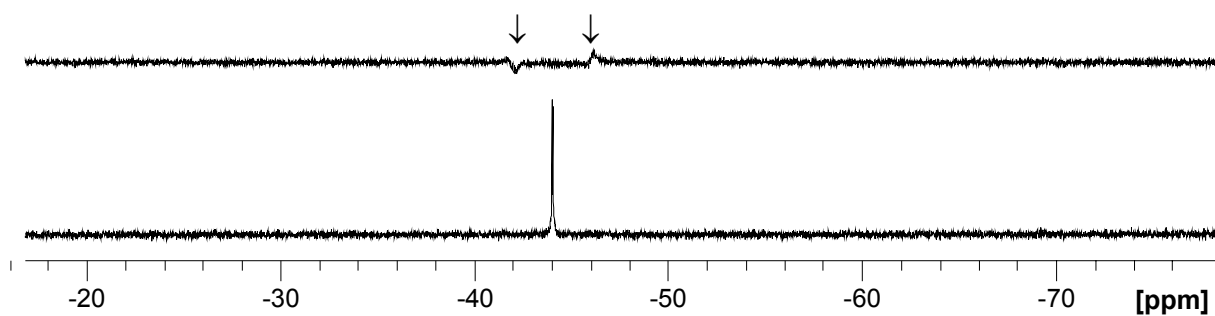
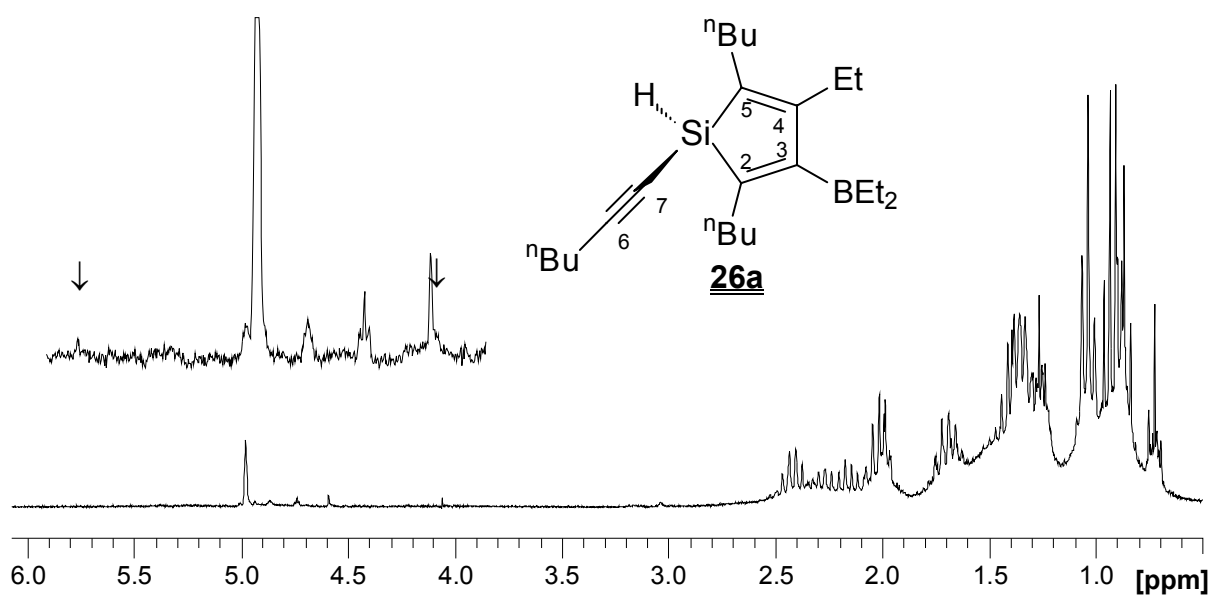
Abb. 10-41: ^{29}Si -NMR-Spektrum (SiMe₃-Bereich; Ausschnitte) von **25d***Abb. 10-42: ^{29}Si -NMR-Spektrum^c des Gemisches **27a/27a***

Abb. 10-43: ^{29}Si -NMR-Spektren^a von **26a** (aus **21a** durch Substitution)

a) ^{29}Si -Kopplungskonstante: $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 201.4 \text{ Hz} = \downarrow$

Abb. 10-44: ^1H -NMR-Spektrum^a von **26a** (aus **21a** durch Substitution)

c) ^1H -Kopplungskonstante: $^1J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H}) = 201.5 \text{ Hz} = \downarrow$

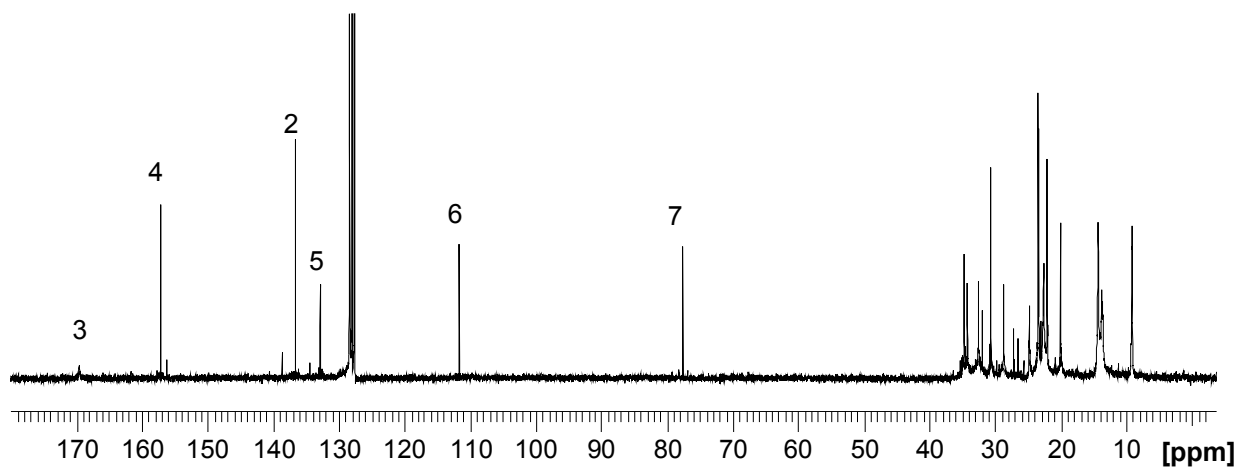
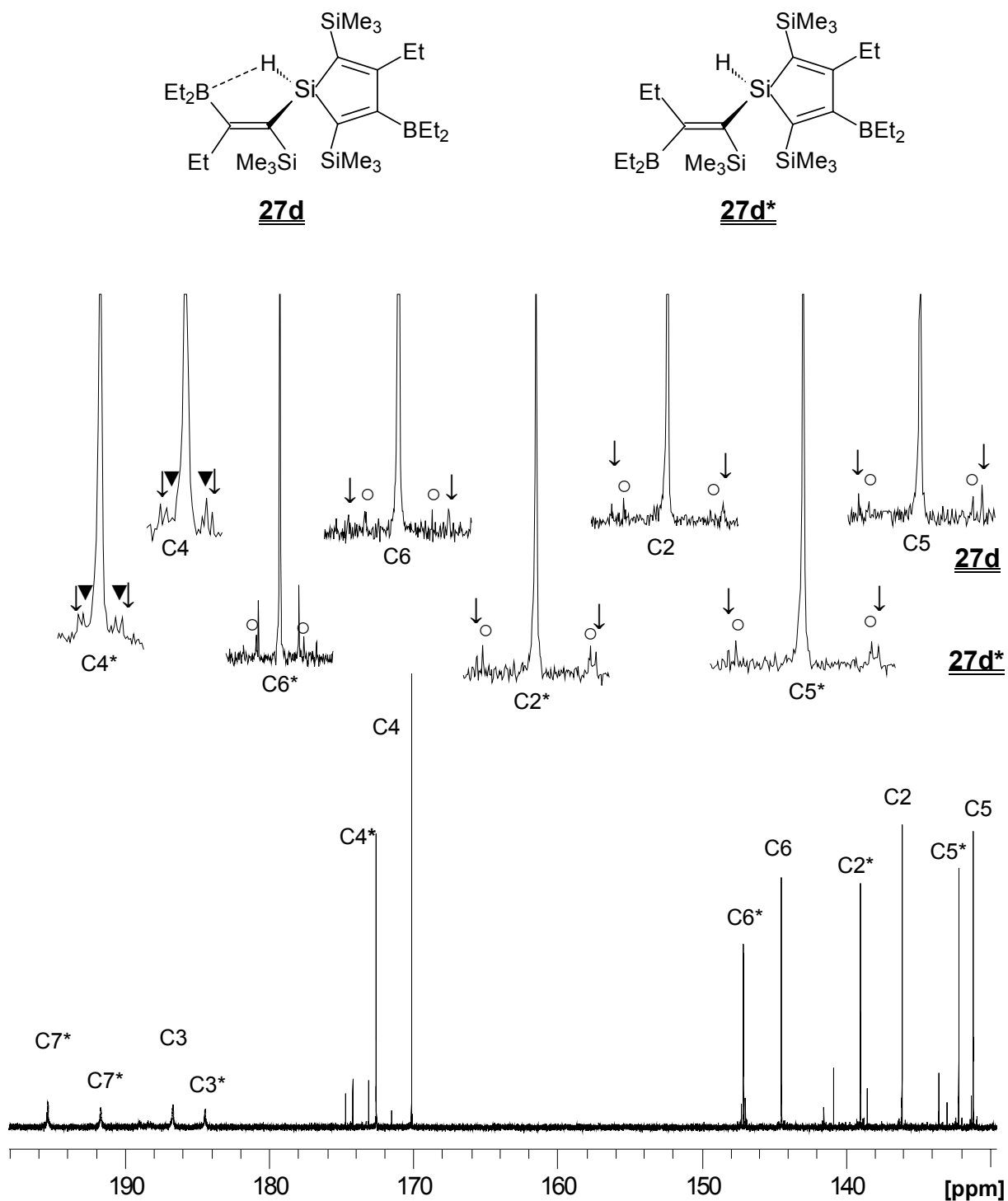
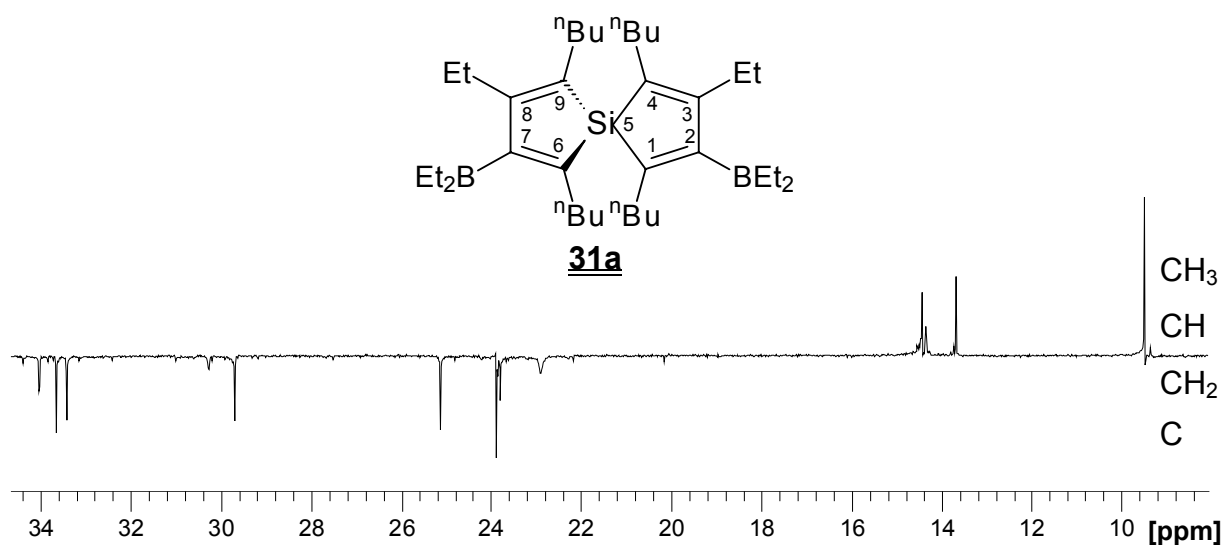
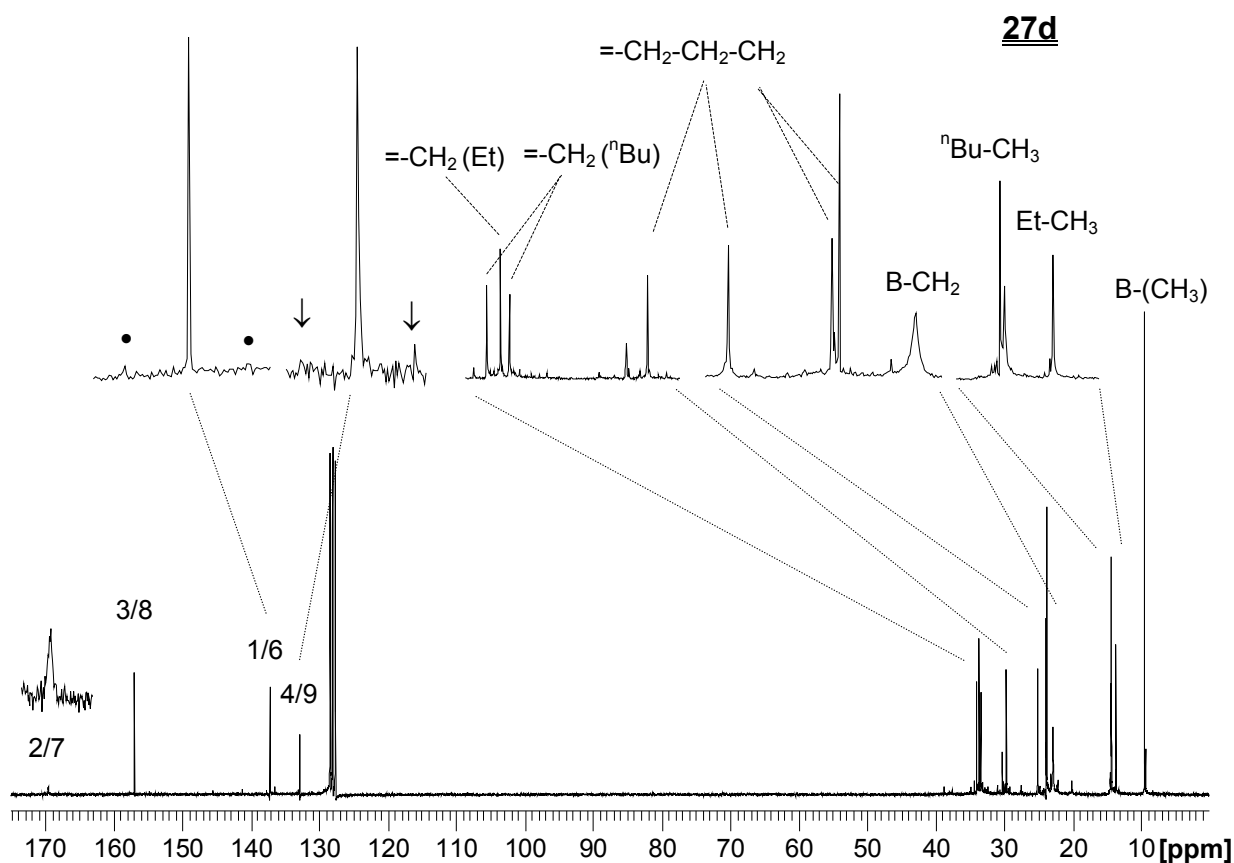
Abb. 10-45: ^{13}C -NMR-Spektrum von **26a** (aus **21a** durch Substitution)

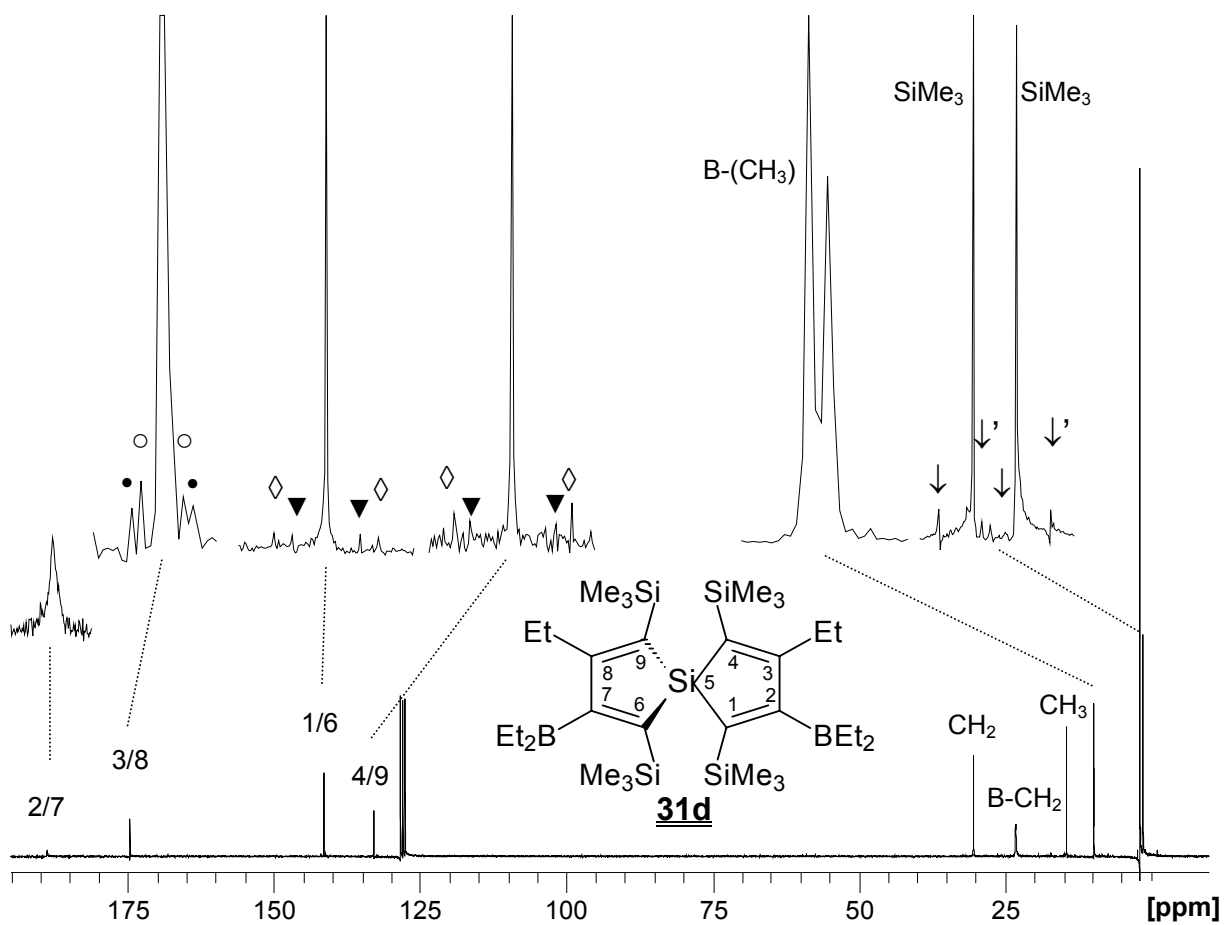
Abb. 10-46: ^{13}C -NMR-Spektrum^{a, b} (125.8 MHz) der Mischung **27d/27d*** (Endprodukte der Organoborierung von **3d**)



- a) ^{29}Si -Kopplungskonstanten von **27d/27d***: Kopplungen von C(2), C(2*), C(5), C(5*), C(6) und C(6*): $^1J(^{29}\text{Si}(\text{Me}), ^{13}\text{C}) = \circ$; $^1J(^{29}\text{Si}(\text{H}), ^{13}\text{C}) = \downarrow$; Kopplungen von C(4), C(4*): $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$ und $^3J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = \downarrow$ und ∇
- b) Daten der Kopplungskonstanten s. Tab 24-1 und 24-2, S. A 27–A 28

Abb. 10-47: ^{13}C -NMR-Spektrum (J -moduliert; Ausschnitt) von **31a**Abb. 10-48: ^{13}C -NMR-Spektrum^a von **31a**

a) ^{13}C -Kopplungen: $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(1/6)) = 60.3 \text{ Hz} = \bullet$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(4/9)) = 65.0 \text{ Hz} = \downarrow$

Abb. 10-49: ^{13}C -NMR-Spektrum^a von **31d**

a) ^{13}C -Kopplungskonstanten: $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = \blacktriangledown$; $^1J(^{29}\text{Si}(\text{SiMe}_3), ^{13}\text{C}) = \blacklozenge$; $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = \bullet / \circ$; $^1J(^{29}\text{Si}(\text{SiMe}_3), ^{13}\text{C}(\text{SiMe}_3)) = \blacktriangledown' / \blacktriangle'$

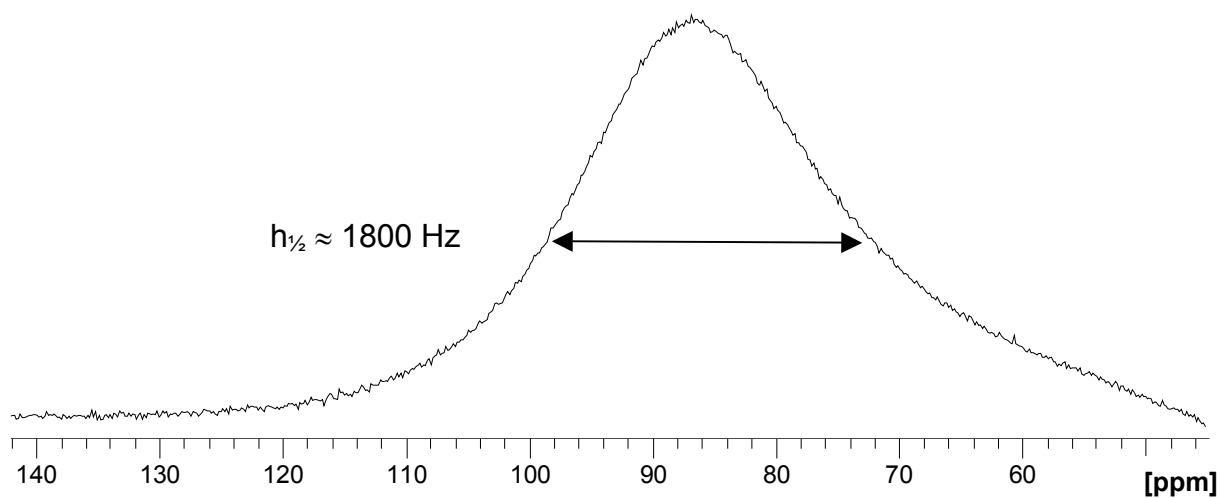
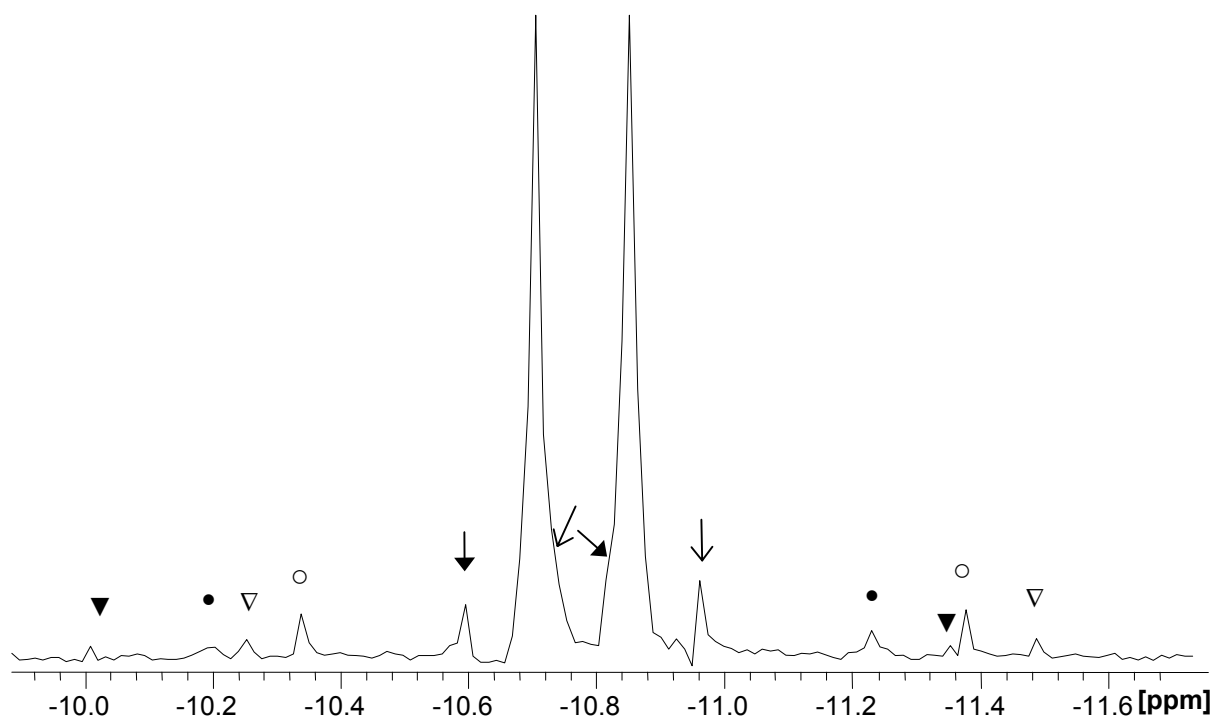
Abb. 10-50: ^{11}B -NMR-Spektrum von **31d**

Abb. 10-51: ^{29}Si -NMR-Spektrum^a (SiMe₃-Bereich) von **31d**

- a) ^{29}Si -Kopplungskonstanten; für -10.7 ppm: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = \blacktriangledown$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = \bullet$;
 $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{SiMe}_3)) = \blacktriangledown$; für -10.9 ppm: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = \blacktriangledown$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = \circ$;
 $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{SiMe}_3)) = \nabla$

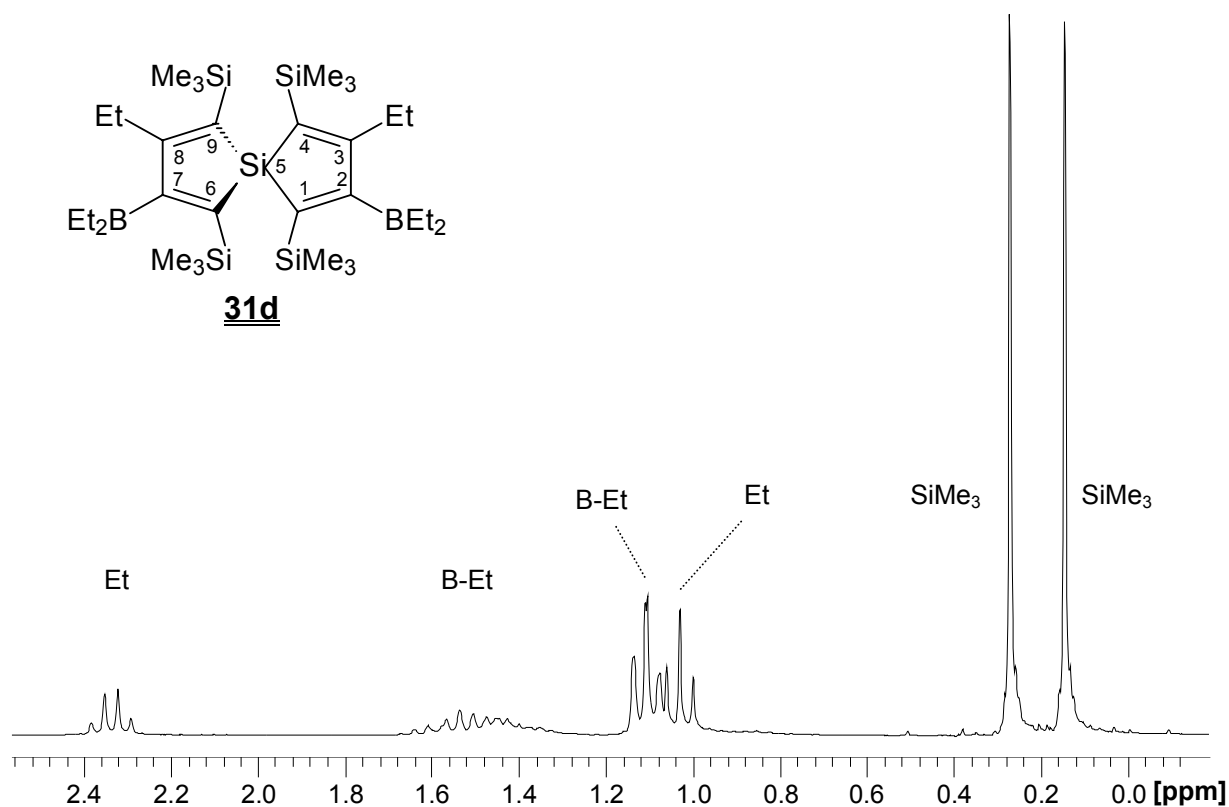
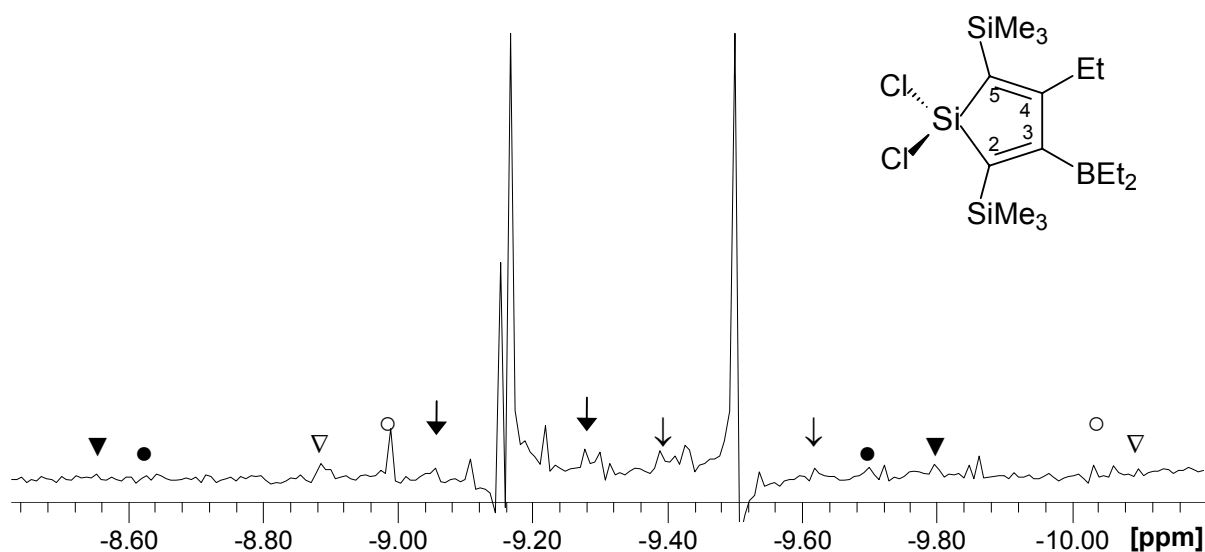
Abb. 10-52: ^1H -NMR-Spektrum von **31d**

Abb. 10-53: ^{29}Si -NMR-Spektrum^a (SiMe_3 -Bereich) von **32d**

- a) ^{29}Si -Kopplungskonstanten; für -9.2 ppm: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = \downarrow$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{SiMe}_3)) = \bullet$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = \blacktriangledown$; für -9.5 ppm: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = \downarrow$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{SiMe}_3)) = \circ$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}) = \nabla$

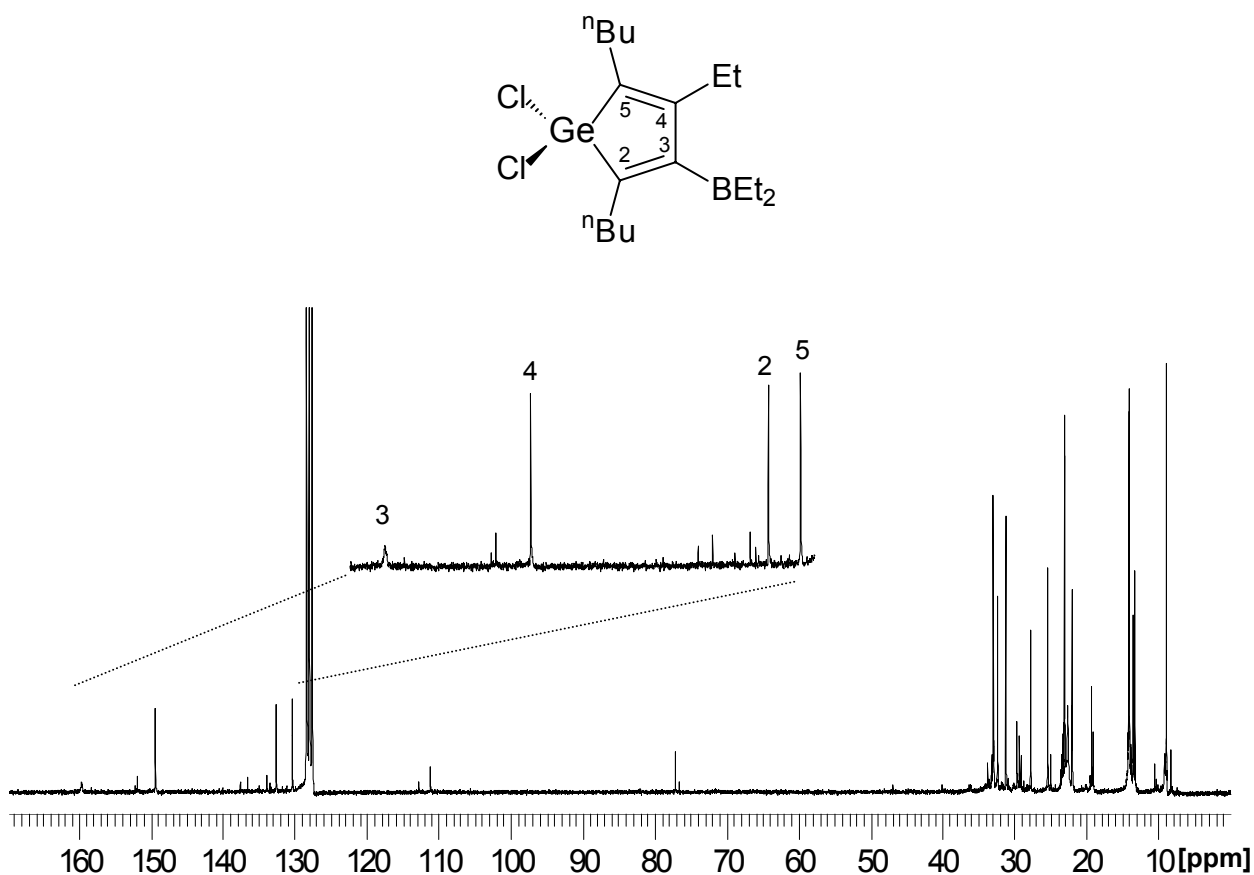
Abb. 10-54: ^{13}C -NMR-Spektrum von **37a**

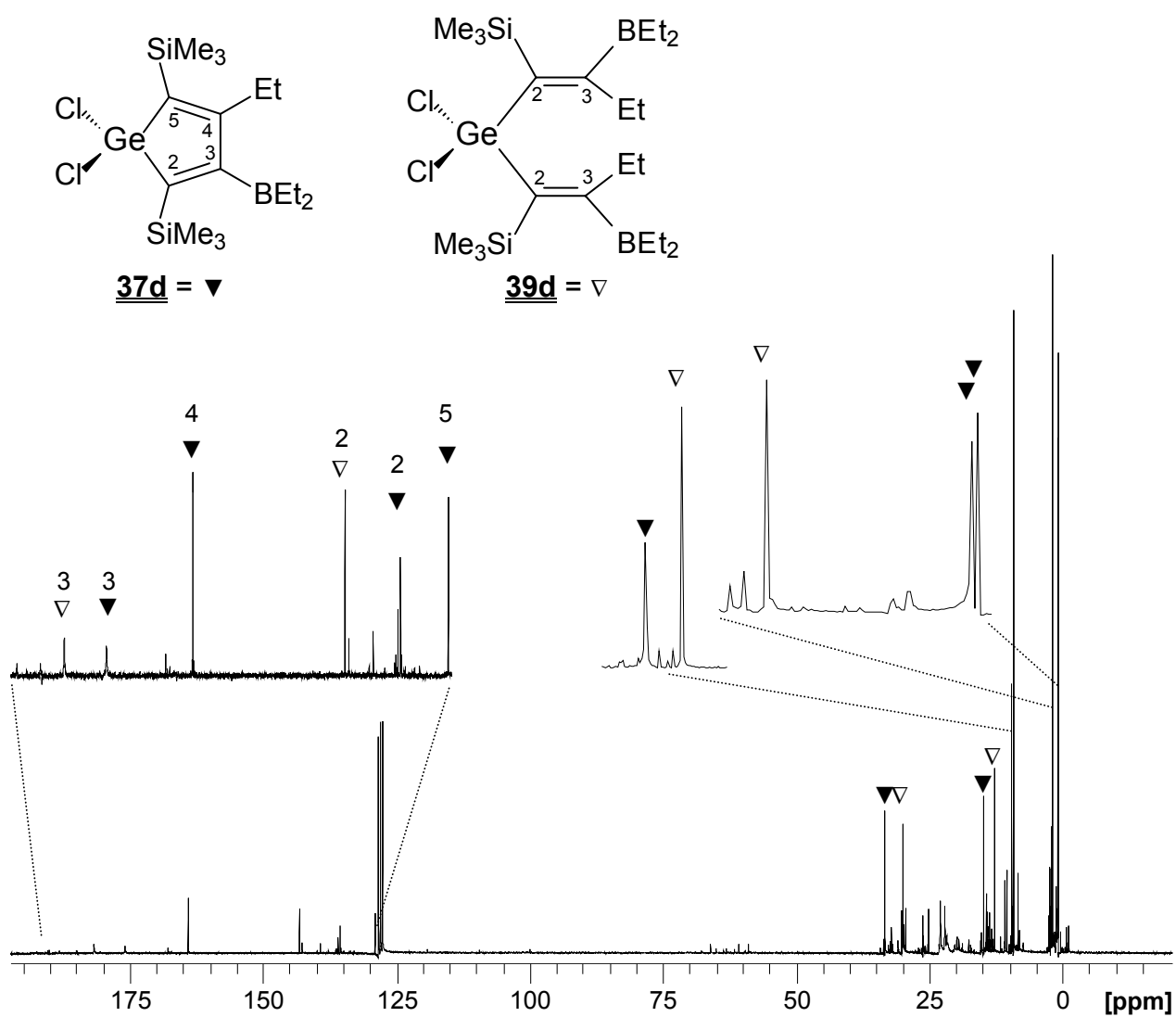
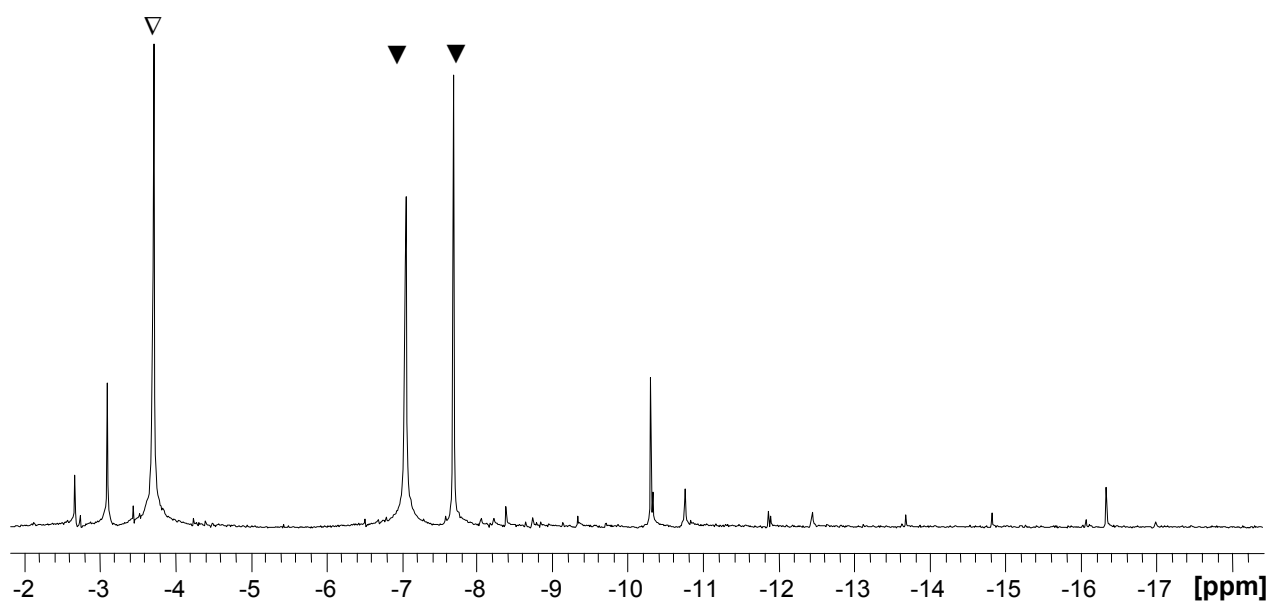
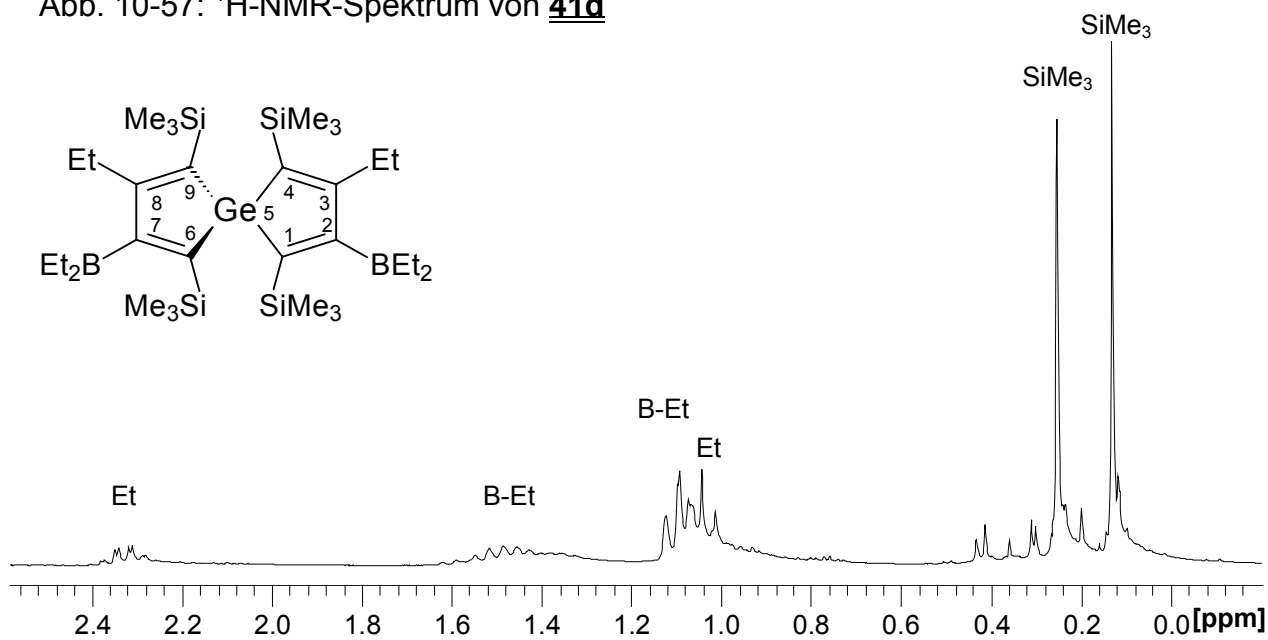
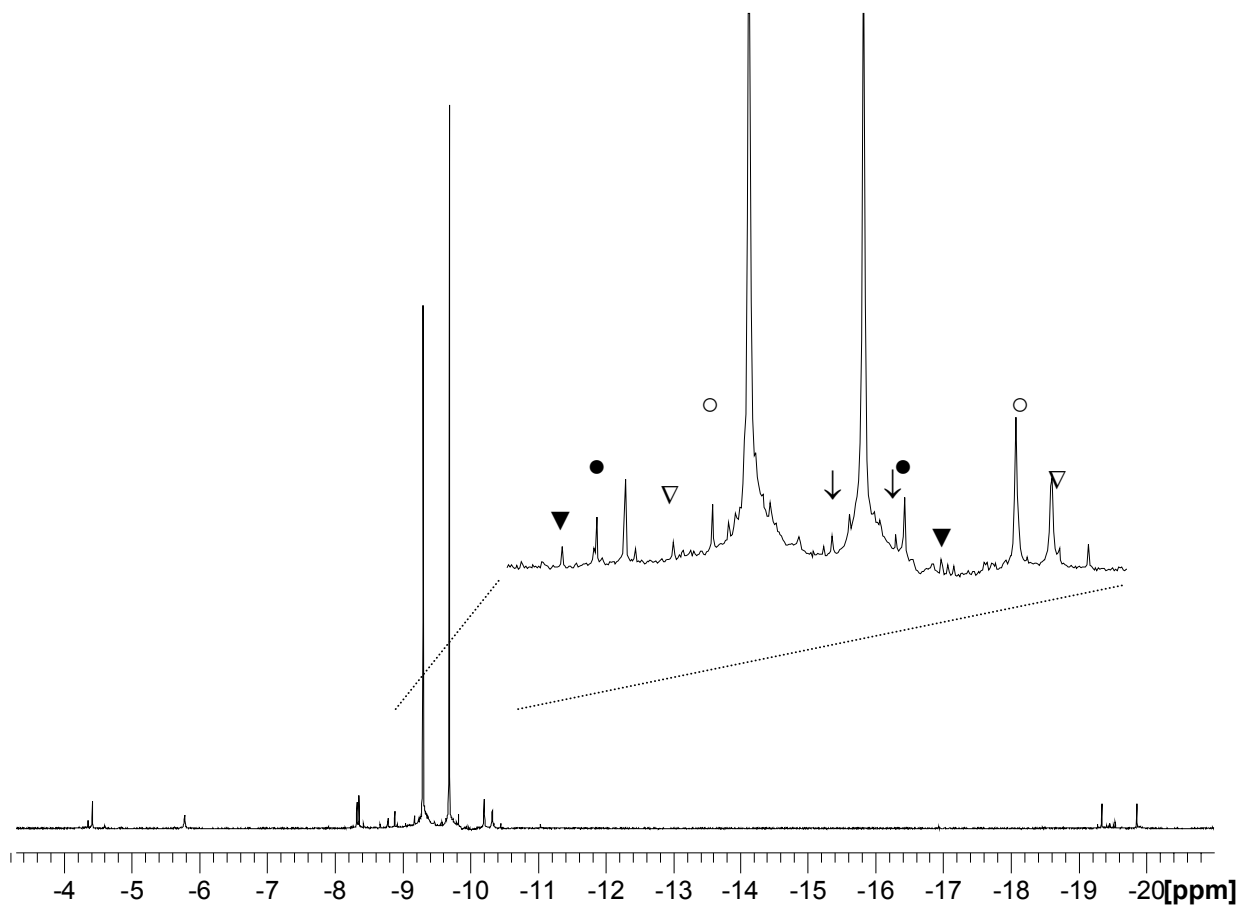
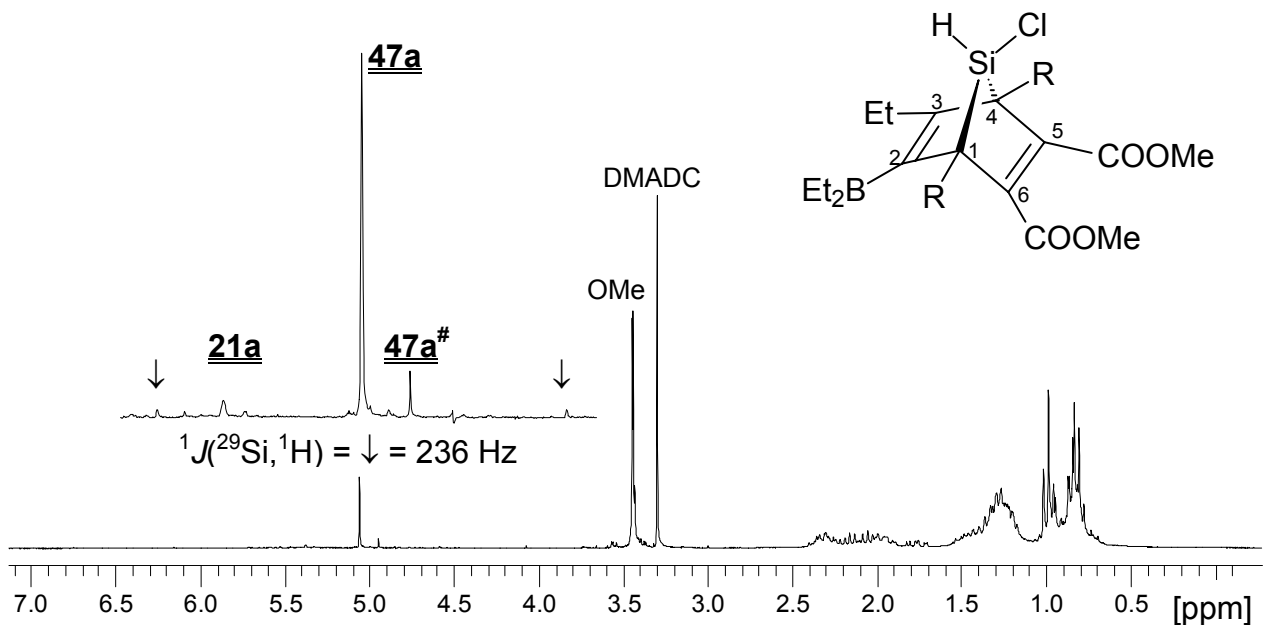
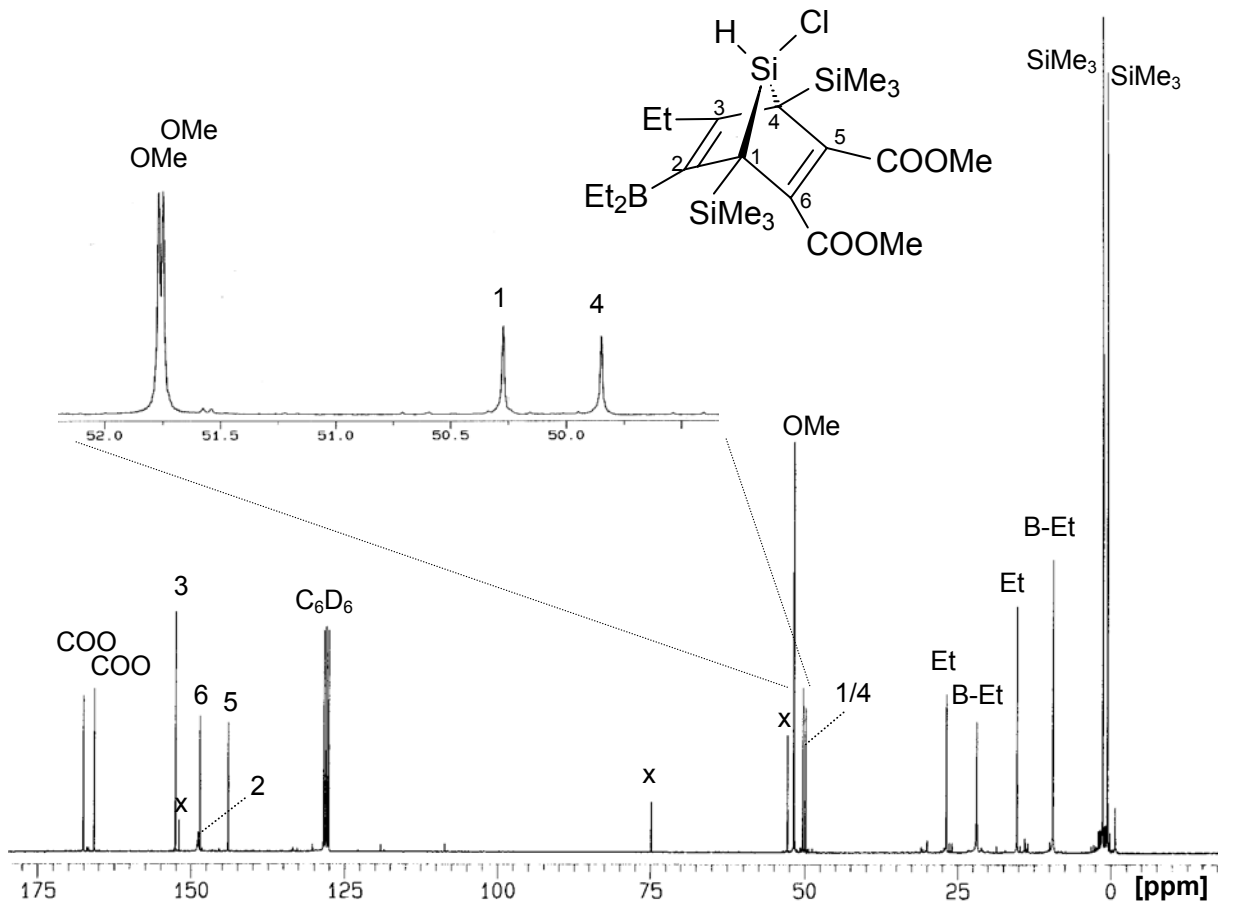
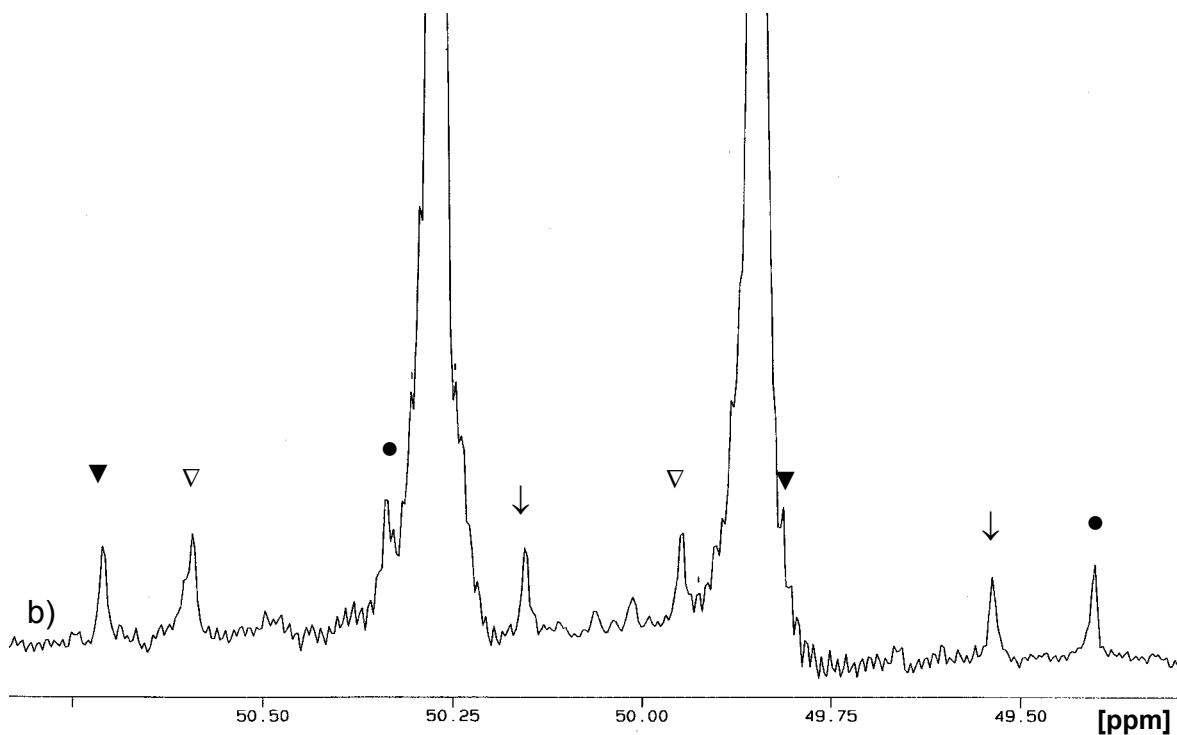
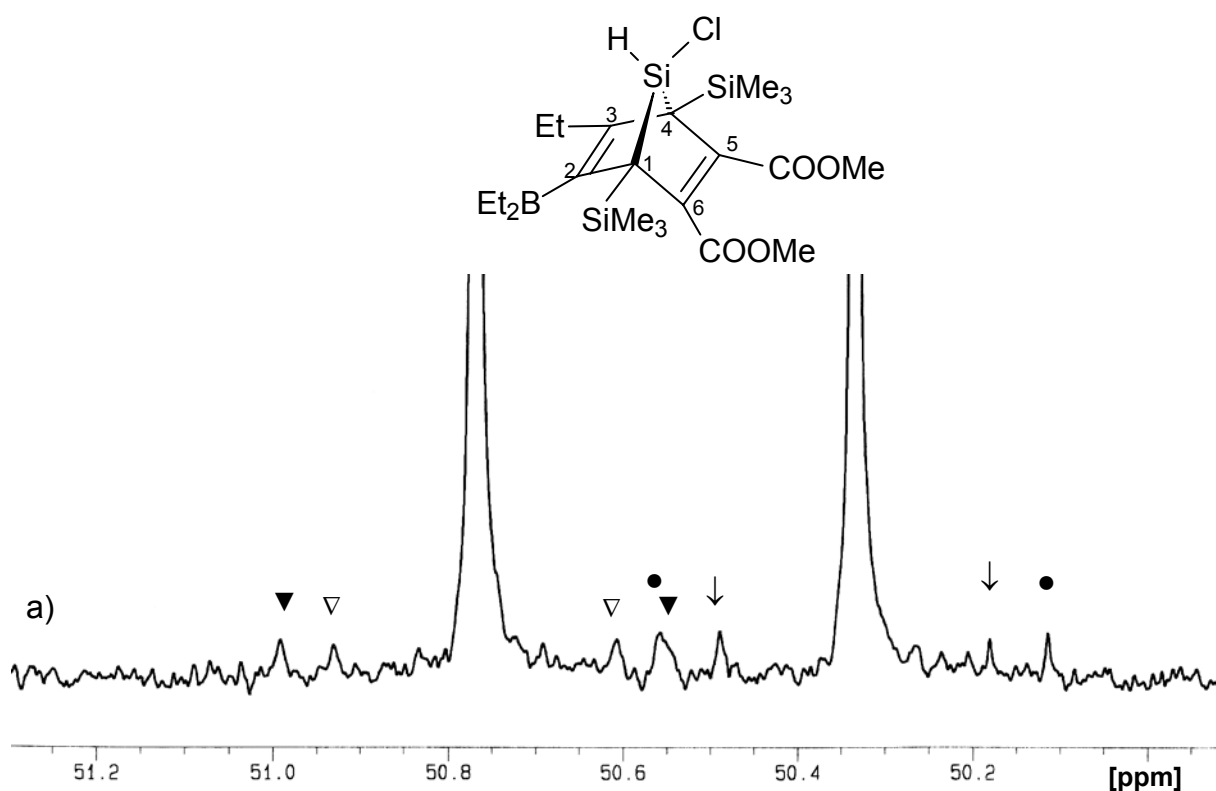
Abb. 10-55: ^{13}C -NMR-Spektrum von **37d** und **39d**Abb. 10-56: ^{29}Si -NMR-Spektrum von **37d** und **39d**

Abb. 10-57: ^1H -NMR-Spektrum von **41d**Abb. 10-58: ^{29}Si -NMR-Spektrum^a von **41d**

- a) ^{29}Si -Kopplungskonstanten; für -9.3 ppm: $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me})) = 51.7 \text{ Hz} = \bullet$;
 $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(1/6)) = 63.8 \text{ Hz} = \blacktriangledown$; für -9.7 ppm: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(3/8)) = 10.7 \text{ Hz} = \downarrow$;
 $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me})) = 51.4 \text{ Hz} = \circ$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(4/9)) = 64.9 \text{ Hz} = \blacktriangledown$

Abb. 10-59: ^1H -NMR-Spektrum von **47a**, **47a[#]**Abb. 10-60: ^{13}C -NMR-Spektrum^a von **47d**

a) x = DMADC-Reste

Abb. 10-61: ^{13}C -NMR-Spektren von **47d** bei verschiedenen Feldstärken

- a) ^{13}C -NMR-Spektrum (125.8 MHz, CDCl₃); Kopplungskonstanten: $^1J(^{29}\text{Si}(\text{H}), ^{13}\text{C}(1)) = 38.7 \text{ Hz} = \downarrow$; $^1J(^{29}\text{Si}(\text{Me}), ^{13}\text{C}(1)) = 56.1 \text{ Hz} = \bullet$; $^1J(^{29}\text{Si}(\text{H}), ^{13}\text{C}(4)) = 40.5 \text{ Hz} = \nabla$; $^1J(^{29}\text{Si}(\text{Me}), ^{13}\text{C}(4)) = 55.2 \text{ Hz} = \blacktriangledown$
- b) ^{13}C -NMR-Spektrum: $^1J(^{29}\text{Si}(\text{H}), ^{13}\text{C}(1)) = 38.8 \text{ Hz} = \downarrow$; $^1J(^{29}\text{Si}(\text{Me}), ^{13}\text{C}(1)) = 56.2 \text{ Hz} = \bullet$; $^1J(^{29}\text{Si}(\text{H}), ^{13}\text{C}(4)) = 40.5 \text{ Hz} = \nabla$; $^1J(^{29}\text{Si}(\text{Me}), ^{13}\text{C}(4)) = 55.3 \text{ Hz} = \blacktriangledown$

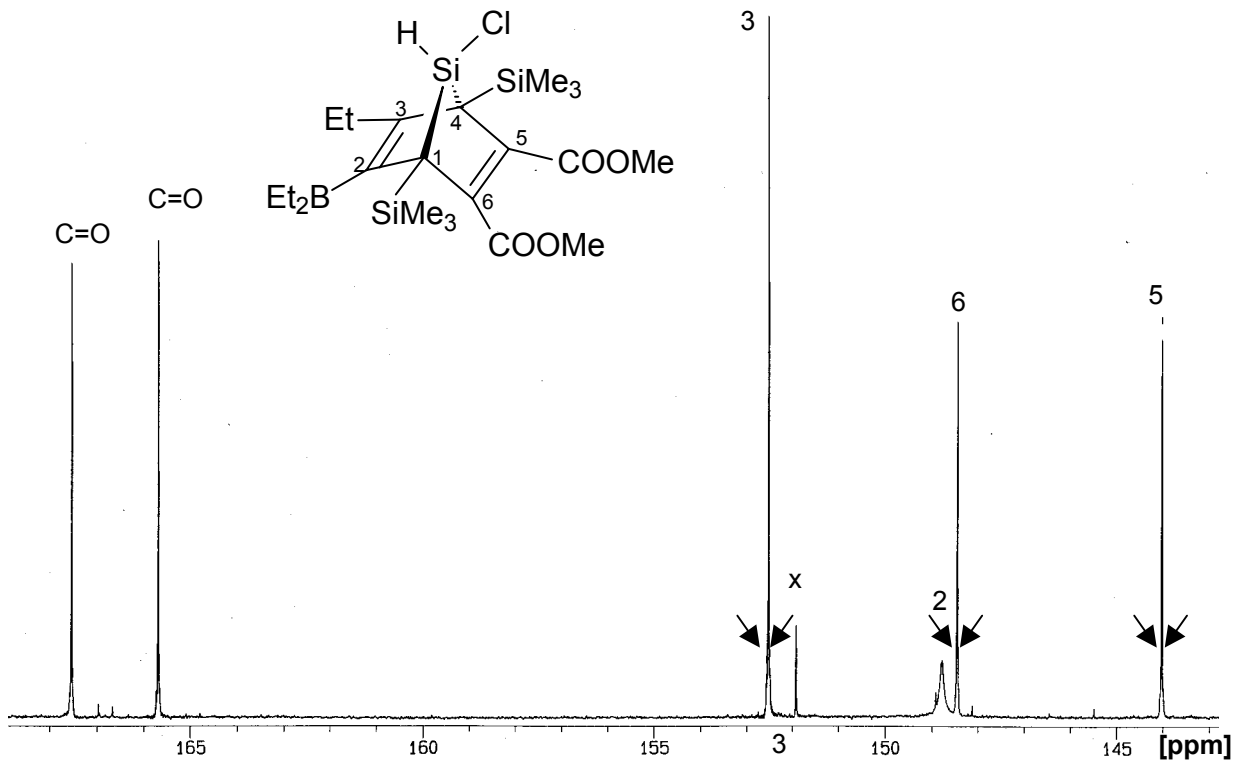
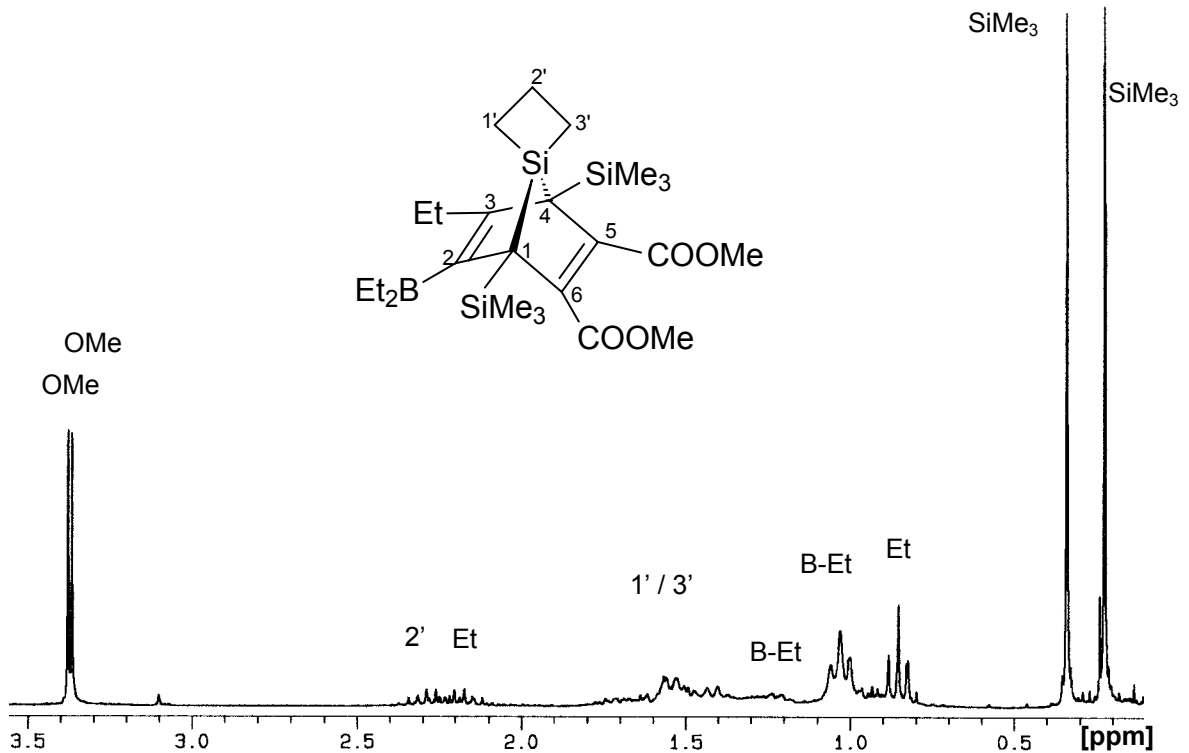
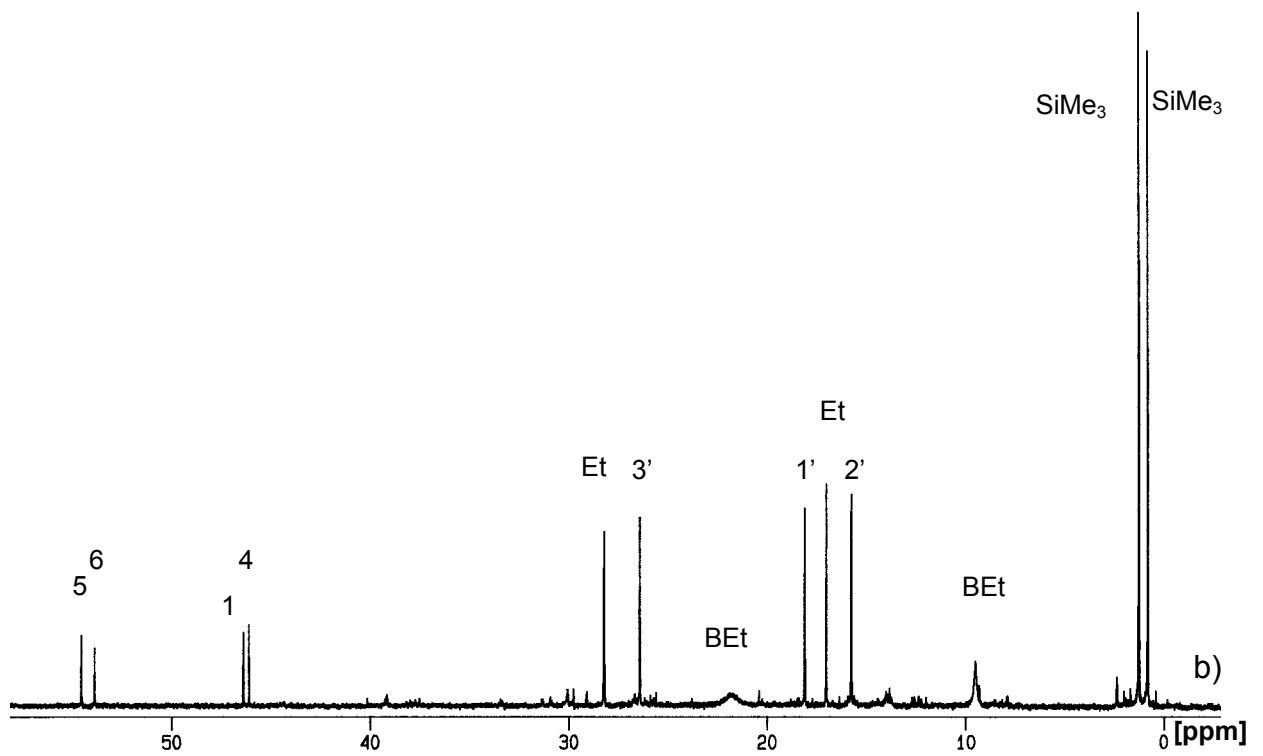
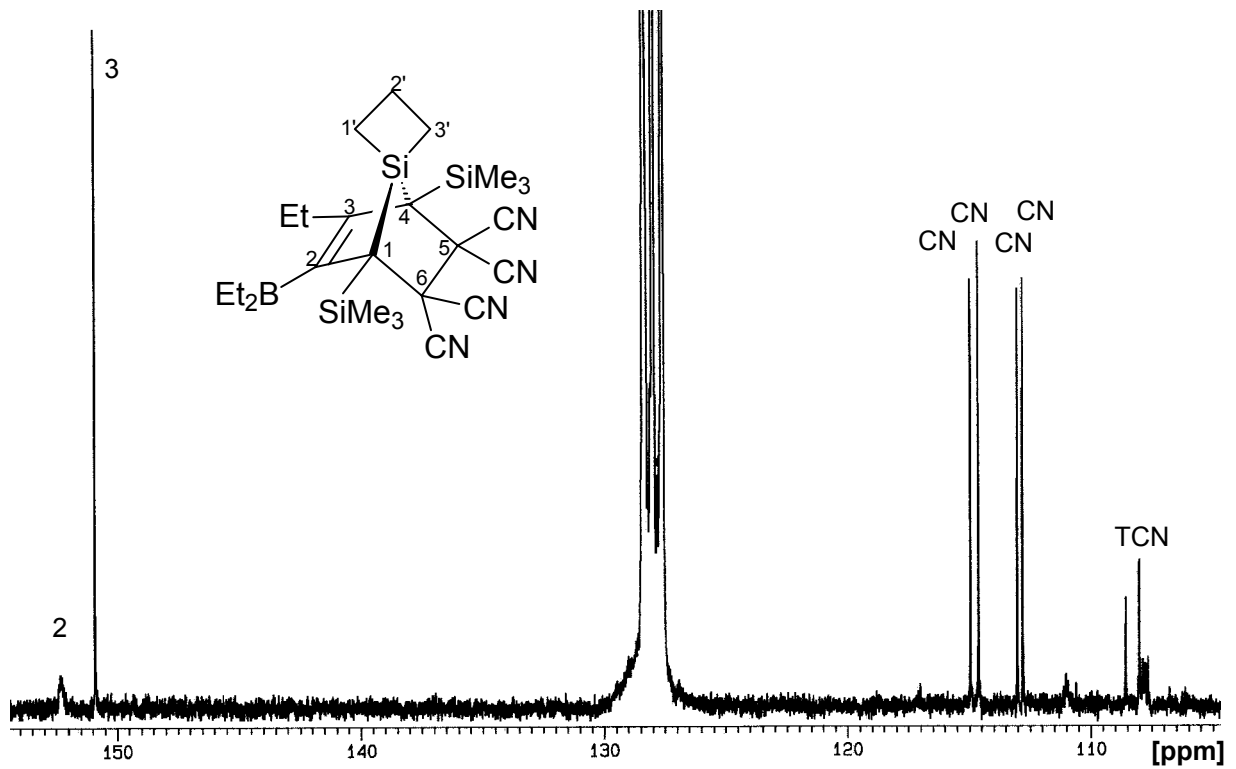
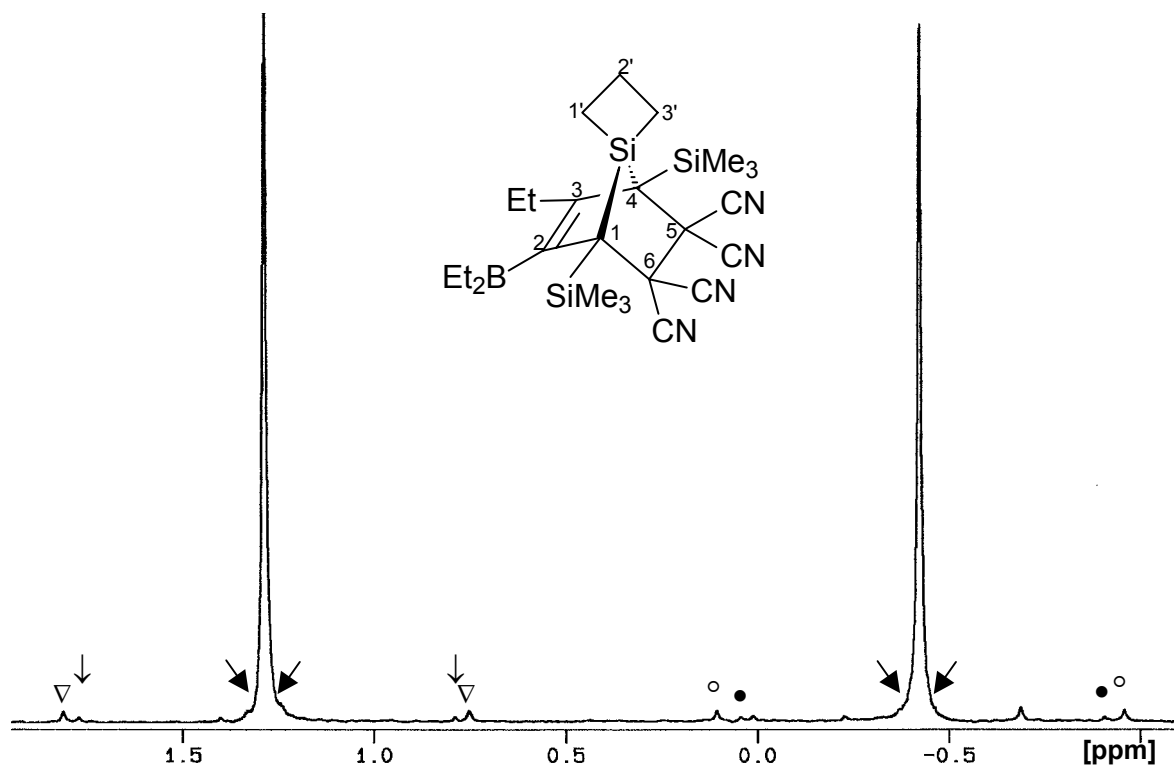
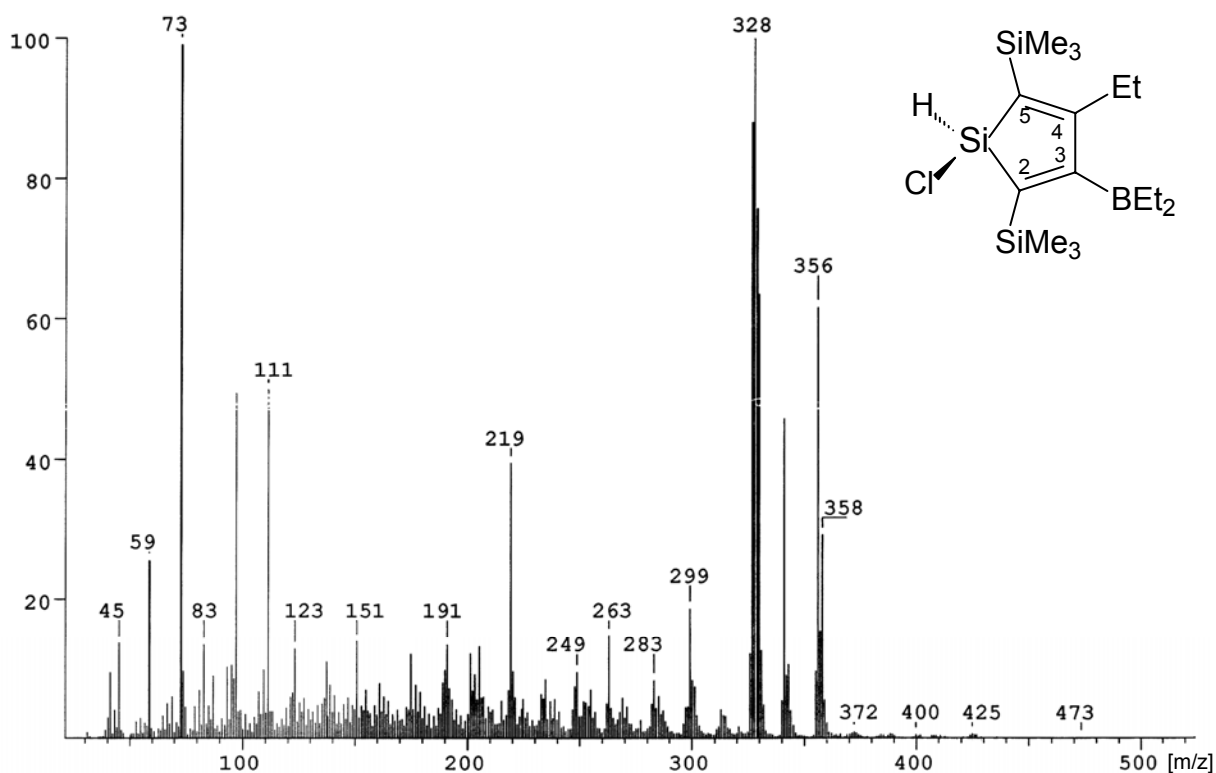
Abb. 10-62: ^{13}C -NMR-Spektrum^a von **47d** (Olefinbereich)a) ^{13}C -NMR-Spektrum von **47d**: Olefinbereich mit $^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(3/6/5)) = 4.2 \text{ Hz}, 3.2 \text{ Hz}, 4.4 \text{ Hz}$ (\blacktriangleleft); x = Reste von DMADCAbb. 10-63: ^1H -NMR-Spektrum von **48d**

Abb. 10-64: ^{13}C -NMR-Spektren von **50d**

- a) Olefinbereich
b) Alkylbereich

Abb. 10-65: ^{29}Si -NMR-Spektrum^a von **50d**

- a) ^{29}Si -Kopplungen (SiMe_3 -Bereich): für -0.4 ppm: $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = 1.5 \text{ Hz} = \blacktriangle$;
 $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(1)) = 47.1 \text{ Hz} = \bullet$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me})) = 53.0 \text{ Hz} = \circ$; für +1.2 ppm:
 $^2J(^{29}\text{Si}, ^{29}\text{Si}) = 1.5 \text{ Hz} = \blacktriangle$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(4)) = 48.8 \text{ Hz} = \blacktriangledown$; $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}(\text{Me})) = 52.7$
 Hz = \blacktriangledown'

Abb. 10-66: EI-Massenspektrum^{a, b} von **21d**

- a) EI-MS (70 eV), m/z (%) [Spaltprodukt]: 356 (62) [M^+], 341 (46) [$M^+ - CH_3$], 328 (100) [$M^+ - C_2H_2$], 299 (19) [$328 - C_2H_3$], 283 (8) [$M^+ - SiMe_3$], 263 (14) [$299 - HCl$], 219 (31) [$M^+ - C_5H_{14}ClSi$], 201 (12) [$299 - BEt_3 / H-C\equiv C-SiMe_3$], 175 (12) [$201 - C_2H_2$], 151 (14) [(219) - C_4H_9B], 111 (50) [$C_6H_{11}Si^+$], 97 (50) [$Me_3Si-C\equiv C^+$], 73 (99) [Me_3Si^+], 59 (26) [$C_2H_7Si^+$]
- b) So lange Chlor (^{35}Cl , ^{37}Cl) und/oder Bor (^{10}B , ^{11}B) im Zerfallsprodukt enthalten sind, zeigt sich das erwartete Isotopen-Verteilungsmuster.

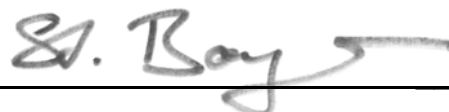
*Geheimnisvoll am lichten Tag,
Lässt sich Natur des Schleiers nicht berauben.
Und was sie deinem Geist nicht offenbaren mag,
Das zwingst du ihr nicht ab mit Hebeln und mit Schrauben.*

Goethe, Faust

Hiermit erkläre ich, dass ich die Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Ferner erkläre ich, dass ich nicht anderweitig mit und ohne Erfolg versucht habe, eine Dissertation einzureichen oder mich der Doktorprüfung zu unterziehen.

Bayreuth, den 12.01.2005

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'S. Bayer', written over a horizontal line.

(Stefan Bayer)