

# Hydroaluminierung von Silicium-zentrierten Dialkinen – Synthese gemischt-substituierter Alkenyl-alkynylsilane

## Hydroalumination of Silicon Centered Dialkynes – Synthesis of Mixed Alkenyl-Alkynylsilanes

Werner Uhl\*<sup>[a]</sup> und Denis Heller<sup>[a]</sup>

**Keywords:** Aluminium; Alkynes; Alkenes; Hydroalumination; Silicon

**Abstract.** Bis(phenylethynyl)silanes reacted with equimolar quantities of various dialkylaluminium hydrides,  $R_2Al-H$  [ $R = CH_2tBu, tBu, iBu, CH(SiMe_3)_2$ ], by hydroalumination and addition of a  $Al-H$  bond to a  $C\equiv C$  triple bond. Alkenyl-alkynylsilanes were formed, which had the aluminium atoms in geminal positions with the silicon atoms and adopt a *cis* arrangement of aluminium and hydrogen at the resulting  $C=C$  double bonds in most cases. *cis/trans*-Rearrangement with the forma-

tion the *trans*-addition products was observed only for the two sterically least shielded compounds. Intramolecular interactions of the coordinatively unsaturated aluminium atoms with the  $\alpha$ -carbon atoms of the intact alkynyl groups were detected by crystal structure determinations for the *tert*-butyl and neopentyl derivatives, whereas they did not occur with bulky bis(trimethylsilyl)methyl substituents.

### Einleitung

Wie systematische Untersuchungen unserer Arbeitsgruppe aus jüngster Zeit belegen, stellt die Hydroaluminierung von Alkinen mit Dialkylaluminiumhydriden eine außerordentlich wirkungsvolle Methode zur Synthese neuartiger aluminiumorganischer Verbindungen dar [1]. Der Verlauf dieser Reaktionen und die Art der schließlich isolierten Produkte lassen sich durch die Auswahl geeigneter Substituenten an den Aluminiumatomen und den  $C\equiv C$ -Dreifachbindungen steuern. Aluminiumalkinide ( $R_2Al-C\equiv C-R'$ ) ergeben unter Eliminierung von Trialkylalane Carbaalane, die über Cluster aus Aluminium- und Kohlenstoffatomen verfügen [2]. Ähnliche Kondensationsreaktionen werden mit *tert*-Butylethynylbenzol-Derivaten beobachtet, wobei Cyclophanartige Moleküle mit dreifach koordinierten Aluminiumatomen in den verbrückenden Positionen entstehen [3, 4]. Diese Folgereaktionen unterbleiben vollständig mit sterisch sehr anspruchsvollen Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppen [5] und interessanterweise mit kleinen Alkylgruppen gebunden an die Aluminiumatome [4]. Im ersten Fall verhindert die sterische Abschirmung den Substituentenaustausch, im zweiten Fall bilden sich bevorzugt eindimensional unendliche Koordinationspolymere mit ausschließlich vinylischen Kohlenstoffatomen in den verbrückenden Positionen. Die Produkte der einfachen Addition mit intakten  $AlR_2$ -Gruppen

gebunden an die Alkenyleinheiten entstehen auch mit terminalen Alkinen ( $H-C\equiv C-R$ ) [6] und mit Trimethylsilylethynylbenzol-Derivaten [7, 8]. In Abhängigkeit von der sterischen Abschirmung treten mit den Trimethylsilylverbindungen spontane *cis/trans*-Umlagerungen ein, die im Einklang mit quantenchemischen Rechnungen einer intermolekularen Aktivierung bedürfen [8]. Entsprechende Reaktionen der erst kürzlich ausführlich beschriebenen und einfach zugänglichen Dialkylgalliumhydride [9] verlaufen wahrscheinlich aufgrund der geringeren Polarität der  $Ga-H$ -Bindungen deutlich selektiver [4, 8, 10–13] und werden daher zukünftig in der präparativen Chemie größere Aufmerksamkeit finden.

Durch Hydroaluminierung erzeugte Oligoaluminiumverbindungen sind potentiell in der Lage, als chelatisierende Lewis-Säuren zur effektiven Koordination von Anionen oder anderen Donoren beizutragen. Wie Modellbetrachtungen an den Phenylzentrierten Verbindungen zeigen, sind dazu nur die *trans*-Additionsprodukte geeignet, in denen die Aluminiumatome aufeinander zu weisen und eine kelchartige Anordnung der Lewis-sauren Zentren auftritt. Wir beschreiben hier erste Untersuchungen zur Hydroaluminierung von Silicium-zentrierten Alkinen, durch die wir die Variationsbreite solcher Oligoakzeptoren systematisch erweitern möchten. Die Effektivität solcher durch Addition von  $Al-H$ -Bindungen erzeugter chelatisierender Akzeptoren wurde eindrucksvoll durch die Synthese einiger zwitterionischer carbokationischer Spezies unterstrichen, deren unerwartet hohe thermische Beständigkeit auf hyperkonjugativen Wechselwirkungen und der chelatartigen Koordination der Hydridgegenionen durch zwei Aluminiumatome im gleichen Molekül beruht [14].

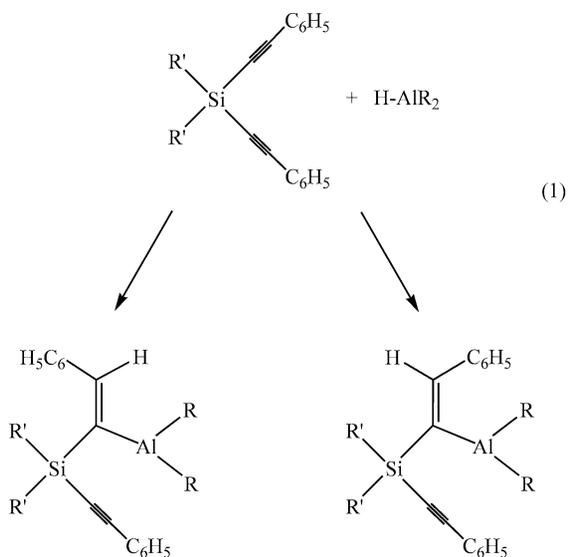
\* Prof. Dr. W. Uhl  
E-Mail: uhlw@uni-muenster.de

[a] Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
Universität Münster  
Corrensstraße 30  
48149 Münster, Germany

## Ergebnisse und Diskussion

### Umsetzungen von Diethynylsilanen mit Dialkylaluminiumhydriden

Für diese Umsetzungen wurden drei unterschiedliche Silane eingesetzt, die jeweils über zwei Phenylethynyl-Substituenten verfügten. Zwei Silane hatten daneben zwei terminale Methyl- bzw. Phenylgruppen, während in der dritten Ausgangsverbindung das Siliciumatom Bestandteil eines Silacyclobutan-Rings war. Diese Substrate wurden in *n*-Pentan oder *n*-Hexan gelöst und bei Raumtemperatur mit äquimolaren Mengen der Dialkylaluminiumhydride  $R_2Al-H$  [ $R = CH_2tBu, tBu, iBu, CH(SiMe_3)_2$ ], gelöst im gleichen Lösungsmittel oder in reiner Form, vereinigt [Gleichung (1)]. Nach drei bis fünf Stunden unter diesen Bedingungen sind die Umsetzungen beendet. Obwohl die Produkte nach den NMR-Spektren der Reaktionsmischungen in selektiven Reaktionen nahezu quantitativ und in großer Reinheit entstanden, ließen sie sich zum Teil nur in moderater Ausbeute nach Umkristallisieren isolieren. Dies wird insbesondere durch ihre sehr hohe Löslichkeit in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln verursacht. In einigen Fällen bewährte sich zur weiteren Aufarbeitung das relativ polare, aber nicht-koordinierende Lösungsmittel 1,2-Difluorbenzol.



- 1:  $R = CH_2tBu, R' = Me$
- 2:  $R = CH_2tBu, R' = C_6H_5$
- 3:  $R = tBu, R'_2 = (CH_2)_3$
- 4:  $R = tBu, R' = Me$
- 5:  $R = tBu, R' = C_6H_5$
- 6:  $R = CH(SiMe_3)_2, R'_2 = (CH_2)_3$
- 7:  $R = CH(SiMe_3)_2, R'_2 = C_6H_5$

- 8:  $R = tBu, R'_2 = (CH_2)_3$
- 9:  $R = CH_2tBu, R'_2 = (CH_2)_3$

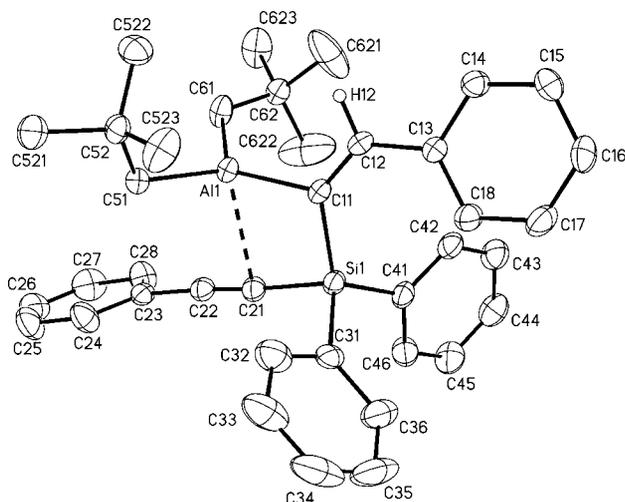
Die  $^1H$ -NMR-Spektren bestätigen bereits aufgrund der Zahl der beobachteten Resonanzen, ihrer chemischen Verschiebungen und der Integrationsverhältnisse die Bildung der Monoadditionsprodukte mit einer Alkenyl- und einer Alkinyleinheit sowie intakten Alkylaluminium-Gruppen. Frühere Untersuchungen an Phenyl-zentrierten Oligoalkinen zeigten, dass die  $^3J_{Si-H}$ -Kopplungskonstanten im Allgemeinen eine eindeutige Zuordnung der Konfiguration an den C=C-Doppelbindungen

erlauben. Die *cis*-Anordnung von Wasserstoff- und Siliciumatomen ergab erwartungsgemäß deutlich kleinere Werte ( $<12$  Hz) als ihre *trans*-Stellung ( $>20$  Hz) [12,13]. Für sieben der neun hier synthetisierten Verbindungen (1 bis 7) belegen die Kopplungskonstanten (21.9 bis 26.1 Hz) eindeutig das Vorliegen der *cis*-Additionsprodukte mit Aluminium- und Wasserstoffatomen auf der gleichen Seite der entstehenden C=C-Doppelbindungen (Wasserstoff und Silicium auf unterschiedlichen Seiten). Zwei Silacyclobutan-Verbindungen mit  $Al(CH_2tBu)_2$ -Resten (8 und 9) zeigen deutlich kleinere Werte (15.5 Hz im Mittel) und lassen sich damit eher der *trans*-Anordnung von Aluminium- und Wasserstoffatomen zuordnen [schematische Zeichnungen in Gl. (1)]. Im  $^1H$ -NMR-Spektrum von 9 treten ferner ROE zwischen den Wasserstoffatomen der Si- $CH_2$ -Gruppen und den vinylicischen H-Atomen sowie zwischen den *ortho*-Wasserstoffatomen der vinylicischen Phenylgruppe und den *tert*-Butylprotonen der Neopentylgruppen auf, die zusätzlich die vorgeschlagene Konfiguration untermauern. Damit ist in diesen beiden Fällen offensichtlich spontane *cis/trans*-Umlagerung eingetreten, die wir bisher immer dann beobachteten, wenn die sterische Abschirmung relativ klein wurde [7, 8, 12]. In der Tat haben diese beiden Verbindungen die geringste sterische Abschirmung des Molekülzentrums selbst im Vergleich zu den Methylverbindungen, da der C-Si-C-Winkel im  $C_3Si$ -Ring mit  $80^\circ$  klein ausfällt. Die Konfiguration der Verbindung 3, die anstelle von Neopentylresten die sterisch anspruchsvolleren *tert*-Butylgruppen an den Aluminiumatomen hat, ist dagegen stabil. Leider wurden beide Verbindungen 8 und 9 nur in Form hochviskoser Flüssigkeiten isoliert, aus denen die Züchtung von Einkristallen für eine Strukturaufklärung nicht gelang. Die Resonanzen der Alkenyl- und Alkynylkohlenstoffatome liegen in den erwarteten engen Bereichen und lassen keine systematische Abhängigkeit von der Art der Substituenten oder der Konfiguration erkennen [ $\delta(MW) = 153$  (Si-C=C-Ph), 158 (Si-C=C-Ph), 94 (Si-C=C-Ph), 114 (Si-C=C-Ph)]. Die Resonanzen der Alkinkohlenstoffatome sind im Vergleich zu den entsprechenden Resonanzen der Ausgangsverbindungen [ $R' = Me$ :  $\delta = 91.3$  und  $106.7$ ;  $R' = Ph$ :  $\delta = 88.6$  und  $109.5$ ;  $R'_2 = (CH_2)_3$ :  $\delta = 89.6$  und  $108.5$ ] wenig nach tiefem Feld verschoben. In den IR-Spektren liegen die Valenzschwingungen der C=C-Dreifachbindungen bei  $2160\text{ cm}^{-1}$ . Sie sind gegenüber den Werten der Dialkynylsilan-Ausgangsverbindungen [ $R' = C_6H_5$ :  $2162\text{ cm}^{-1}$ ;  $2R' = Me_2$  oder  $(CH_2)_3$ :  $2160\text{ cm}^{-1}$ ] nicht signifikant nach kleineren Wellenzahlen verschoben und zeigen keine systematische Abhängigkeit von den Substituenten oder den unterschiedlichen Strukturmotiven (siehe unten).

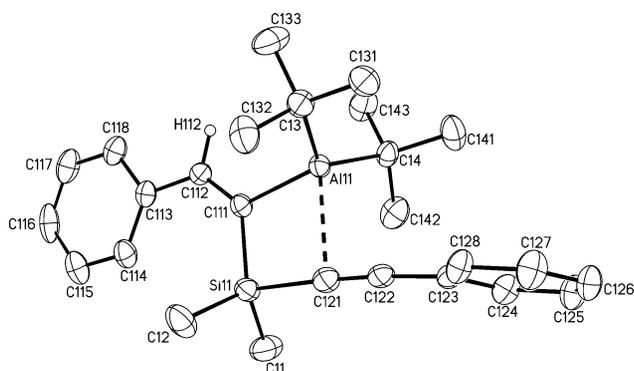
### Molekülstrukturen

Insgesamt sechs Verbindungen (2 bis 7) wurden kristallstrukturanalytisch charakterisiert. Wegen ihrer engen strukturellen Verwandtschaft wurden aber nur Abbildungen von 2, 4 und 6 in diese Veröffentlichungen aufgenommen (Abbildung 1, Abbildung 2 und Abbildung 3). Die Ergebnisse der strukturanalytischen Untersuchungen bestätigen die spektroskopischen Befunde. Die inneren Siliciumatome haben jeweils eine verzerrt

tetraedrische Umgebung von vier Kohlenstoffatomen. Sie binden an zwei terminale Methyl- oder Phenylgruppen bzw. sind Bestandteil eines viergliedrigen C<sub>3</sub>Si-Heterozyklus und tragen zusätzlich eine Alkenyl- und eine Alkinyleinheit. In diesen Gruppen weichen die Bindungslängen der C–C-Doppel- bzw. -Dreifachbindungen nur wenig vom gemeinsamen Mittelwert ab (Tabelle 1) und entsprechen mit durchschnittlich 135 bzw. 120 pm Standardwerten [15]. Die Aluminium- und Wasserstoffatome an den Etheneinheiten besetzen *cis*-Positionen. Sie spiegeln damit die bei einem konzertierten Verlauf der Additionsreaktionen erwartete Konfiguration wider.

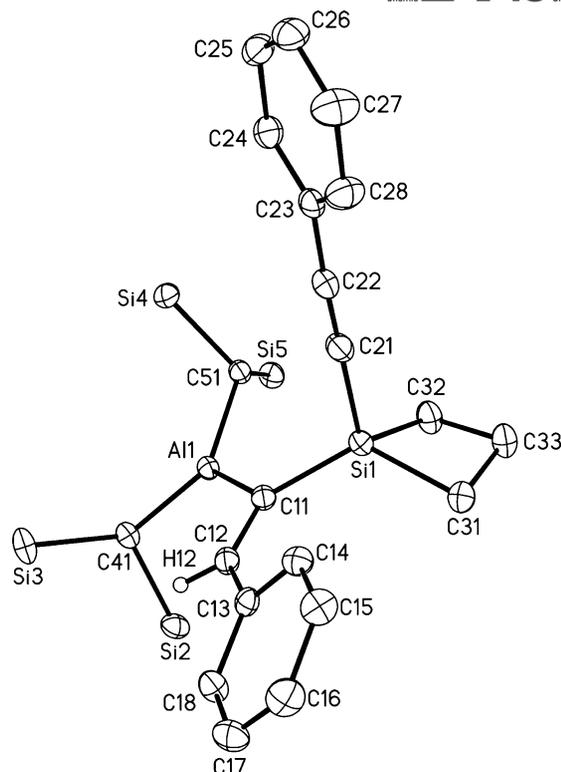


**Abbildung 1.** Molekülstruktur von **2**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der Atome mit 40 % Wahrscheinlichkeit ein. Nur das vinylische Wasserstoffatom wurde eingezeichnet.



**Abbildung 2.** Molekülstruktur von **4**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der Atome mit 40 % Wahrscheinlichkeit ein. Nur eines der beiden unabhängigen Moleküle ist gezeigt. Lediglich das vinylische Wasserstoffatom wurde eingezeichnet.

Die Bis(*tert*-butyl)- und Dineopentylaluminium-Verbindungen (**2** bis **5**, Abbildung 1 und Abbildung 2) zeigen mit Abständen von 242 bis 250 pm (Tabelle 1) bemerkenswert kurze Abstände der koordinativ ungesättigten Aluminiumatome zu den an Silicium gebundenen  $\alpha$ -Kohlenstoffatomen der Alkynylreste (Zeichnung in Schema 1). Die resultierende Al–C-Wechselwirkung führt zu einer leicht pyramidal verzerrten Umge-



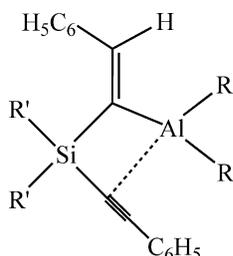
**Abbildung 3.** Molekülstruktur von **6**. Die Schwingungsellipsoide schließen den Schwerpunkt der Atome mit 40 % Wahrscheinlichkeit ein. Nur das vinylische Wasserstoffatom wurde eingezeichnet. Auf die Wiedergabe der Methylgruppen der Bis(trimethylsilyl)methyl-Reste wurde verzichtet.

bung der Aluminiumatome, die 22 bis 33 pm oberhalb der Ebene der unmittelbar gebundenen Kohlenstoffatome liegen. Die Winkel der Si–C $\equiv$ C-Einheiten weichen dagegen mit 177° erwartungsgemäß nur wenig vom idealen Wert ab, da ähnlich wie in dimeren Aluminiumalkiniden [R<sub>2</sub>Al–C $\equiv$ C–R']<sub>2</sub> [16] ein im Wesentlichen am partiell negativ geladenen  $\alpha$ -Kohlenstoffatom lokalisiertes  $\pi$ -Orbital für die Koordination verantwortlich ist. Die Torsionswinkel C(Alkynyl)–Si–C(Alkenyl)–Al nähern sich aufgrund dieser Wechselwirkung einem Wert von 0° an (0 bis 4°). Derartige schwache Wechselwirkungen beeinflussen die Eigenschaften von Hydroaluminierungs- oder Hydrogallierungsprodukten [4]. Sie tragen hier möglicherweise zur besonderen Beständigkeit der *cis*-Additionsprodukte bei. Ähnliche Wechselwirkungen zu koordinativ ungesättigten Boratomen wurden von *Wrackmeyer* et al. an strukturell ähnlichen Hydroborierungsprodukten aufgrund von NMR-spektroskopischen Befunden postuliert [17], sie ließen sich jetzt erstmals kristallstrukturanalytisch nachweisen. Die sterisch höher abgeschirmten Bis(trimethylsilyl)methyl-Verbindungen **6** und **7** weichen zumindest im Festkörper dieser Wechselwirkung aus (Abbildung 3). Dies lässt sich am leichtesten an den Torsionswinkeln C(Alkynyl)–Si–C(Alkenyl)–Al ablesen, die mit Werten von 91 bis 97° eine senkrechte Anordnung der Al–C(Alkenyl)- und Si–C(Alkynyl)-Bindungen und damit einen großen Abstand der relevanten Aluminium- und Kohlenstoffatome belegen. Die Aluminiumatome liegen jetzt nahezu ideal in der

**Tabelle 1.** Wichtige Abstände und Torsionswinkel für die Verbindungen **2** bis **7**.

	C=C /pm	C≡C /pm	Si-C(≡C) /pm	Al...C(≡C) /pm	Torsionswinkel C(≡C)-Si-C(≡C)-Al /°	Abweichung Al von der C <sub>3</sub> -Ebene /pm
<b>2</b>	134.6(3)	120.2(3)	187.2(2)	250.0(2)	1.5	21.7
<b>3</b>	135.2(2)	120.9(2)	187.7(2)	244.2(2)	3.8	30.3
<b>4</b>	134.7(3)	121.1(3)	188.4(2)	242.3(2)	0.0	32.7
	133.8(3)	120.5(3)	188.4(2)	245.9(2)	-2.1	31.7
<b>5</b>	135.1(2)	120.8(2)	187.7(2)	244.3(2)	-0.9	33.0
<b>6</b>	135.1(3)	119.5(3)	184.2(2)	-	90.7	0.2
<b>7</b>	134.7(3)	119.9(3)	183.1(3)	-	-96.9	1.2
	134.3(3)	119.5(3)	182.8(3)	-	93.2	1.7
	135.4(3)	119.7(3)	183.4(3)	-	-96.5	0.9
	135.1(3)	120.8(3)	183.7(3)	-	93.6	1.5

Ebene der umgebenden Kohlenstoffatome (0 bis 2 pm Abweichung). Während die meisten Bindungslängen unverändert bleiben, verkürzen sich in den Bis(trimethylsilyl)methyl-Verbindungen die Si-C-Bindungen zu den Alkynylkohlenstoffatomen im Vergleich zu den übrigen Additionsprodukten um 5 pm (im Durchschnitt 183 vs. 188 pm). Dies könnte mit dem Vorliegen von Mehrzentrenbindungen in **2** bis **5** zusammenhängen.



- 2:** R = CH<sub>2</sub>tBu, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
**3:** R = tBu, R' = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>  
**4:** R = tBu, R' = Me  
**5:** R = tBu, R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

**Schema 1.**

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter gereinigtem Argon in auf üblichem Weg getrockneten Lösungsmitteln (*n*-Pentan, Cyclopentan und *n*-Hexan über LiAlH<sub>4</sub>; 1,2-Difluorbenzol über Molekularsieb) durchgeführt. Die Dialkylelementhydride H-Al(CH<sub>2</sub>tBu)<sub>2</sub> [18], H-AltBu<sub>2</sub> [9] und H-Al[CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> [19] sowie die Bis(phenylethynyl)silane Me<sub>2</sub>Si(C≡C-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> und (H<sub>3</sub>C<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Si(C≡C-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> wurden nach Literaturvorschriften [20] synthetisiert. Auf ähnlichem Weg erhielten wir die bisher in der Literatur nicht beschriebene Silacyclobutanverbindung (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(C≡C-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (siehe unten). H-AltBu<sub>2</sub> ist kommerziell verfügbar (Aldrich).

**1,1-Bis(phenylethynyl)-1-silacyclobutan:** Phenylacetylen (4.8 mL, 4.49 g; 44 mmol) wurde in Diethylether (100 mL) gelöst und bei -78 °C mit einer 1.6 M Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan (27.5 mL, 44 mmol) versetzt. Die Mischung wurde 2 h bei -78 °C gerührt. Anschließend wurden 2.5 mL (2.96 g, 21 mmol) Dichlorsilacyclobutan zugegeben. Nach 2 h wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 16 h weiter gerührt. Das Rohprodukt wurde mit 10 %iger wässriger HCl

und Diethylether extrahiert. Die etherische Phase wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wurde in wenig *n*-Pentan aufgenommen und bei -70 °C umkristallisiert. Ausbeute: 4.40 g (77 %). Schmp. (Argon, abgeschmolzene Kapillare): 48 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K): 7.43 (dd, 4 H, *ortho*-H), 6.90 (m, 4 H, *meta*-H), 6.89 (m, 2 H, *para*-H), 2.21 (q, 2 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.50 (t, 4 H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.3 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K): 132.5 (*ortho*-C), 129.3 (*para*-C), 128.5 (*meta*-C), 122.9 (*ipso*-C), 108.5 (<sup>2</sup>J<sub>CSi</sub> = 17.9 Hz, PhC≡CSi), 89.6 (<sup>1</sup>J<sub>CSi</sub> = 93.5 Hz, PhC≡CSi), 19.0 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 17.1 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>). **<sup>29</sup>Si-NMR** (79.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K): -35.9. **IR** (CsI-Platten, Nujol): 2160 vs, 2123 w vC≡C; 1950 vw, 1894 vw, 1809 vw, 1755 vw, 1678 vw, 1595 w, 1571 w, 1485 s (Phenyl); 1460 vs, 1377 vs. (Nujol); 1300 vw, 1278 vw δCH<sub>3</sub>; 1242 vw, 1219 m, 1180 w, 1155 vw, 1118 w, 1070 vw, 1047 vw, 1026 m, 968 vw, 918 m, 896 w, 867 s, 841 w, 799 vw, 756 s vCC, δCC; 721 s (Nujol); 689 s, 632 m, 605 w, 536 s, 500 m, 463 m, 393 w, 362 w vSiC, Phenyl, δCC cm<sup>-1</sup>. **MS** (EI, 20 eV, 313K): 272 (39 %) M<sup>+</sup>, 244 (100 %) M<sup>+</sup> - C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

**Synthese von 1:** Bis(neopentyl)aluminiumhydrid (0.205 g, 1.20 mmol) wurde in *n*-Pentan (10 mL) gelöst und mit einer Lösung von Dimethylbis(phenylethynyl)silan (0.313 g, 1.20 mmol) in *n*-Pentan (10 mL) versetzt. Die Mischung wurde 4 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sie zunehmend eine gelbe Farbe annahm. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum verblieb eine gelbliche, hochviskose Flüssigkeit, die sich aus nicht-koordinierenden Lösungsmitteln nicht kristallin erhalten ließ.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K): 8.05 (s, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>Hsi</sub> = 24.5 Hz, =CHPh), 7.49 (m, 2 H, *ortho*-H von Alkin-Ph), 7.31 (m, 2 H, *ortho*-H von Alken-Ph), 7.14 (m, 2 H, *meta*-H von Alken-Ph), 7.07 (m, 1 H, *para*-H von Alken-Ph), 6.90 (m, 1 H, *para*-H von Alkin-Ph), 6.90 (m, 2 H, *meta*-H von Alkin-Ph), 1.28 (s, 18 H, tBu), 0.79 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>), 0.51 (s, 6 H, SiMe<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K): 156.3 (=CHPh), 154.1 (C=CHPh), 142.9 (*ipso*-C von Alken-Ph), 132.9 (*ortho*-C von Alkin-Ph), 130.5 (*para*-C von Alkin-Ph), 128.8 (*meta*-C von Alkin-Ph), 128.6 (*meta*-C von Alken-Ph), 127.9 (*para*-C von Alken-Ph), 127.5 (*ortho*-C von Alken-Ph), 121.0 (*ipso*-C von Alkin-Ph), 114.6 (PhC≡CSi), 96.0 (PhC≡CSi), 35.1 (CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>), 33.5 (CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>), 31.8 (CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>), 0.9 (SiMe<sub>2</sub>). **<sup>29</sup>Si-NMR** (79.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K): -24.5. **MS** (EI, 20 eV, 301 K): 372 (1 %) M<sup>+</sup> - CMe<sub>3</sub>, 262 (28 %) M<sup>+</sup> - Al(CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 261 (32 %) M<sup>+</sup> - Al(CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

**Synthese von 2:** Bis(neopentyl)aluminiumhydrid (0.230 g, 1.35 mmol) wurde in 10 mL *n*-Hexan (10 mL) gelöst und mit einer Lösung von Diphenylbis(phenylethynyl)silan (0.519 g, 1.35 mmol) in

*n*-Hexan (15 mL) versetzt. Die Mischung wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sie zunehmend eine gelbe Farbe annahm. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert. Der verbliebene gelbliche Feststoff wurde in wenig Cyclopentan aufgenommen. Bei  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  bildeten sich nach wenigen Tagen farblose Kristalle von **3**. Ausbeute: 0.496 g (67 %). Schmp. (Argon, abgeschmolzene Kapillare):  $102\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Zersetzung).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K): 8.32 (s, 1 H,  $^3J_{\text{HSi}} = 25.7\text{ Hz}$ , = *CHPh*), 7.96 (m, 4 H, *ortho*-H von  $\text{Ph}_2\text{Si}$ ), 7.46 (m, 2 H, *ortho*-H von Alken-Ph), 7.39 (m, 2 H, *ortho*-H von Alkin-Ph), 7.16 (m, 4 H, *meta*-H von  $\text{Ph}_2\text{Si}$ ), 7.15 (m, 2 H, *para*-H von  $\text{Ph}_2\text{Si}$ ), 6.91 (m, 2 H, *meta*-H von Alken-Ph), 6.90 (m, 1 H, *para*-H von Alken-Ph), 6.89 (m, 1 H, *para*-H von Alkin-Ph), 6.84 (m, 2 H, *meta*-H von Alkin-Ph), 1.28 (s, 18 H, *t*Bu), 0.84 (s, 4 H,  $\text{CH}_2$ ).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K): 158.4 (=CHPh), 150.2 (C=CHPh), 141.8 (*ipso*-C von Alken-Ph), 136.0 (*ortho*-C von  $\text{Ph}_2\text{Si}$ ), 134.2 (*ipso*-C von  $\text{Ph}_2\text{Si}$ ), 133.1 (*ortho*-C von Alkin-Ph), 130.6 (*para*-C von Alkin-Ph), 130.5 (*para*-C von  $\text{Ph}_2\text{Si}$ ), 128.7 (*meta*-C von Alkin-Ph), 128.5 (*meta*-C von  $\text{Ph}_2\text{Si}$ , *meta*-C von Alken-Ph, *para*-C von Alken-Ph), 128.3 (*ortho*-C von Alken-Ph), 120.7 (*ipso*-C von Alkin-Ph), 116.2 (PhC=CSi), 94.2 (PhC=CSi), 35.3 ( $\text{CH}_3$ ), 33.7 ( $\text{CH}_2$ ), 31.9 ( $\text{CMe}_3$ ).  **$^{29}\text{Si-NMR}$**  (79.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $-34.9$ . **IR** (CsI-Platten, Nujol): 2160 m, 2135 m  $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ ; 2031 vw, 1960 vw, 1892 vw, 1813 vw, 1765 vw, 1683 vw, 1585 m, 1570 m, 1557 m, 1537 w, 1485 s  $\nu\text{C}=\text{C}$ , Phenyl; 1460 vs, 1377 s (Nujol); 1364 s, 1303 m, 1279 w, 1263 m  $\delta\text{CH}_3$ ; 1223 m, 1190 m, 1177 w, 1155 m, 1111 s, 1070 m, 1047 m, 1026 m, 1012 m, 997 m, 923 m, 887 w, 839 m, 819 m, 798 m, 756 s, 737 m  $\nu\text{CC}$ ,  $\delta\text{CH}$ ; 716 s (Nujol); 698 s (Phenyl); 656 m, 619 m, 604 m, 536 s, 519 s, 476 m, 442 w  $\nu\text{AlC}$ ,  $\nu\text{SiC}$ ,  $\delta\text{CC cm}^{-1}$ . **MS** (EI, 20 eV, 308 K): 483 (29 %)  $\text{M}^+$  –  $\text{CH}_2\text{CMe}_3$ , 386 (100 %)  $\text{M}^+$  –  $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2$ , 308 (100 %)  $\text{M}^+$  –  $\text{Al}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2$  – Ph.

**Synthese von 3:** Bis(*tert*-butyl)aluminiumhydrid (0.161 g, 1.13 mmol) wurde in *n*-Pentan (5 mL) gelöst und mit einer Lösung von 1,1-Bis(phenylethynyl)silacyclobutan (0.308 g, 1.13 mmol) in *n*-Pentan (10 mL) versetzt. Die Mischung wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sie zunehmend eine gelbe Farbe annahm. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert. Die verbliebene gelbliche und hochviskose Flüssigkeit wurde in wenig Cyclopentan aufgenommen und auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Nach wenigen Tagen bildeten sich farblose Kristalle von **3**. Ausbeute: 0.096 g (20 %). Schmp. (Argon, abgeschmolzene Kapillare):  $86\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Zersetzung).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K): 8.18 (s, 1 H,  $^3J_{\text{HSi}} = 26.1\text{ Hz}$ , = *CHPh*), 7.55 (m, 2 H, *ortho*-H von Alkin-Ph), 7.47 (m, 2 H, *ortho*-H von Alken-Ph), 7.17 (m, 2 H, *meta*-H von Alken-Ph), 7.10 (m, 1 H, *para*-H von Alken-Ph), 6.90 (m, 1 H, *para*-H von Alkin-Ph), 6.86 (m, 2 H, *meta*-H von Alkin-Ph), 2.23 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.62 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1.33 (s, 18 H,  $\text{CH}_3$ ).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K): 158.1 (=CHPh), 150.6 (C=CHPh), 142.6 (*ipso*-C von Alken-Ph), 133.7 (*ortho*-C von Alkin-Ph), 131.1 (*para*-C von Alkin-Ph), 128.8 (*meta*-C von Alkin-Ph), 128.6 (*meta*-C von Alken-Ph), 128.3 (*para*-C von Alken-Ph), 127.9 (*ortho*-C von Alken-Ph), 120.2 (*ipso*-C von Alkin-Ph), 117.1 (PhC=CSi), 92.5 (PhC=CSi), 30.6 ( $\text{CH}_3$ ), 20.1 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 19.0 ( $\text{CMe}_3$ ), 18.3 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ).  **$^{29}\text{Si-NMR}$**  (79.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $-16.7$ . **IR** (CsI-Platten, Nujol): 2156 s, 2123 m  $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ ; 2028 vw, 1957 vw, 1940 vw, 1890 vw, 1800 vw, 1749 vw, 1686 w, 1654 w, 1593 m, 1558 m, 1487 s  $\nu\text{C}=\text{C}$ , Phenyl; 1456 vs, 1377 vs. (Nujol); 1311 w, 1283 w  $\delta\text{CH}_3$ ; 1219 w, 1175 w, 1153 w, 1119 m, 1070 w, 1043 w, 1026 m, 1004 m, 964 w, 924 m, 893 w, 862 s, 843 m, 810 m, 773 m, 756 s  $\nu\text{CC}$ ,  $\delta\text{CH}$ ; 721 m (Nujol); 689 s (Phenyl); 648 w, 594 m, 570 w, 536 m, 515 w, 501 w, 463 w, 440 m,

403 m  $\nu\text{AlC}$ ,  $\nu\text{SiC}$ ,  $\delta\text{CC cm}^{-1}$ . **MS** (EI, 20 eV, 343 K): 415 (1 %)  $\text{M}^+$ , 359 (2 %)  $\text{M}^+$  –  $\text{CMe}_3$ , 315 (2 %)  $\text{M}^+$  –  $\text{CMe}_3$  –  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ , 232 (100 %)  $\text{M}^+$  –  $\text{Al}(\text{CMe}_3)_2$  –  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ .

**Synthese von 4:** Bis(*tert*-butyl)aluminiumhydrid (0.102 g, 0.72 mmol) wurde in *n*-Pentan (5 mL) gelöst und mit einer Lösung von Dimethylbis(phenylethynyl)silan (0.186 g, 0.72 mmol) in *n*-Pentan (10 mL) versetzt. Die Mischung wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sie eine gelbe Farbe annahm. Nach Abdestillieren aller flüchtigen Komponenten im Vakuum erhielt man einen farblosen, pyrophoren Feststoff in hoher Reinheit. Er wurde in wenig 1,2-Difluorbenzol aufgenommen und auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Nach wenigen Tagen bildeten sich farblose Kristalle von **4**. Ausbeute: 0.213 g (74 %). Schmp. (Argon, abgeschmolzene Kapillare):  $85\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Zersetzung).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K): 8.03 (s, 1 H,  $^3J_{\text{HSi}} = 24.8\text{ Hz}$ , = *CHPh*), 7.50 (m, 2 H, *ortho*-H von Alkin-Ph), 7.27 (m, 2 H, *ortho*-H von Alken-Ph), 7.16 (m, 2 H, *meta*-H von Alken-Ph), 7.08 (m, 1 H, *para*-H von Alken-Ph), 6.92 (m, 1 H, *para*-H von Alkin-Ph), 6.88 (m, 2 H, *meta*-H von Alkin-Ph), 1.30 (s, 18 H, *t*Bu), 0.51 (s, 6 H,  $\text{SiMe}_2$ ).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K): 155.4 (=CHPh), 152.4 (C=CHPh), 142.5 (*ipso*-C von Alken-Ph), 133.7 (*ortho*-C von Alkin-Ph), 131.0 (*para*-C von Alkin-Ph), 128.7 (*meta*-C von Alkin-Ph), 128.6 (*meta*-C von Alken-Ph), 127.8 (*para*-C von Alken-Ph), 127.6 (*ortho*-C von Alken-Ph), 120.3 (*ipso*-C von Alkin-Ph), 115.2 (PhC=CSi), 93.3 (PhC=CSi), 30.7 ( $\text{CMe}_3$ ), 19.2 ( $\text{CMe}_3$ ), 0.6 ( $\text{SiMe}_2$ ).  **$^{29}\text{Si-NMR}$**  (79.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $-23.1$ . **IR** (CsI-Platten, Nujol): 2160 m, 2125 m  $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ ; 2029 vw, 1942 vw, 1894 vw, 1878 vw, 1847 vw, 1797 vw, 1753 vw, 1686 vw, 1657 vw, 1595 w, 1560 w, 1535 vw  $\nu\text{C}=\text{C}$ , Phenyl; 1460 vs, 1377 s (Nujol); 1308 w, 1247 m  $\delta\text{CH}_3$ ; 1219 w, 1173 w, 1158 w, 1070 w, 1002 w, 922 w, 885 w, 850 s, 826 m, 808 m, 781 w, 754 m  $\nu\text{CC}$ ,  $\delta\text{CH}$ ; 721 m (Nujol); 690 m Phenyl; 629 w, 594 w, 567 w, 538 m, 505 w, 463 w, 445 w, 424 w, 385 vw  $\nu\text{AlC}$ ,  $\nu\text{SiC cm}^{-1}$ . **MS** (EI, 20 eV, 301 K): 403 (5 %)  $\text{M}^+$ , 387 (2 %)  $\text{M}^+$  –  $\text{CH}_3$ , 262 (33 %)  $\text{M}^+$  –  $\text{Al}(\text{CMe}_3)_2$ .

**Synthese von 5:** Bis(*tert*-butyl)aluminiumhydrid (0.140 g, 0.98 mmol) wurde in *n*-Hexan (5 mL) gelöst und mit einer Lösung von Diphenylbis(phenylethynyl)silan (0.379 g, 0.98 mmol) in *n*-Hexan (10 mL) versetzt. Die Mischung wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sie eine gelbe Farbe annahm. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert und der verbleibende gelbliche Feststoff wurde in wenig 1,2-Difluorbenzol gelöst. Farblose Kristalle von **5** bildeten sich nach wenigen Tagen bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ausbeute: 0.206 g (40 %). Schmp. (Argon, abgeschmolzene Kapillare):  $123\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Zersetzung).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K): 8.35 (s, 1 H,  $^3J_{\text{HSi}} = 26.0\text{ Hz}$ , = *CHPh*), 7.95 (m, 4 H, *ortho*-H von  $\text{Ph}_2\text{Si}$ ), 7.47 (m, 2 H, *ortho*-H von Alken-Ph), 7.42 (m, 2 H, *ortho*-H von Alkin-Ph), 7.15 (m, 4 H, *meta*-H von  $\text{Ph}_2\text{Si}$ ), 7.14 (m, 2 H, *para*-H von  $\text{Ph}_2\text{Si}$ ), 6.93 (m, 2 H, *meta*-H von Alken-Ph), 6.91 (m, 1 H, *para*-H von Alken-Ph), 6.88 (m, 1 H, *para*-H von Alkin-Ph), 6.80 (m, 2 H, *meta*-H von Alkin-Ph), 1.33 (s, 18 H,  $\text{CH}_3$ ).  **$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K): 157.5 (=CHPh), 147.2 (C=CHPh), 141.4 (*ipso*-C von Alken-Ph), 136.0 (*ortho*-C von  $\text{Ph}_2\text{Si}$ ), 134.1 (*ipso*-C von  $\text{Ph}_2\text{Si}$ ), 133.7 (*ortho*-C von Alkin-Ph), 131.1 (*para*-C von Alkin-Ph), 130.5 (*para*-C von  $\text{Ph}_2\text{Si}$ ), 128.7 (*meta*-C von Alkin-Ph), 128.6 (*meta*-C von  $\text{Ph}_2\text{Si}$ , *meta*-C von Alken-Ph), 128.5 (*para*-C von Alken-Ph), 128.4 (*ortho*-C von Alken-Ph), 120.1 (*ipso*-C von Alkin-Ph), 117.0 (PhC=CSi), 92.1 (PhC=CSi), 31.0 ( $\text{CH}_3$ ), 19.6 ( $\text{CMe}_3$ ).  **$^{29}\text{Si-NMR}$**  (79.5 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 K):  $-34.5$ . **IR** (CsI-Platten, Nujol): 2160 m, 2125 w  $\nu\text{C}\equiv\text{C}$ ; 1960 vw, 1890 vw, 1822 vw, 1765 w, 1684 w, 1663 w, 1591 m, 1570 w, 1555 w  $\nu\text{C}=\text{C}$ , Phenyl; 1460 vs, 1379 vs. (Nujol); 1305 m, 1271 w  $\delta\text{CH}_3$ ; 1219 w, 1157 w, 1111 m,

1072 m, 1043 m, 1026 m, 999 m, 968 w, 928 m, 887 w, 839 m, 814 w, 771 w, 754 m vCC,  $\delta$ CC; 721 vs. (Nujol); 700 s (Phenyl); 648 w, 603 w, 536 m, 515 m, 498 m, 480 w, 461 w, 440 vw vAlC, vSiC,  $\delta$ CC cm<sup>-1</sup>. **MS** (EI, 20 eV, 373 K): 469 (5 %) M<sup>+</sup> – CMe<sub>3</sub>, 386 (91 %) M<sup>+</sup> – Al(CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 308 (100 %) M<sup>+</sup> – Al(CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – Ph.

**Synthese von 6:** Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]aluminiumhydrid (0.140 g, 0.40 mmol) wurde in *n*-Pentan (10 mL) gelöst und mit einer Lösung von 1,1-Bis(phenylethynyl)silacyclobutan (0.100 g, 0.37 mmol) in *n*-Pentan (10 mL) versetzt. Die Mischung wurde 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert. Der verbliebene farblose Feststoff wurde in wenig 1,2-Difluorbenzol gelöst und auf –30 °C gekühlt. Nach wenigen Tagen bildeten sich farblose Kristalle von **6**. Ausbeute: 0.096 g (40 %). Schmp. (Argon, abgeschmolzene Kapillare): 96 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K): 8.28 (s, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>Si</sub></sub> = 21.9 Hz, = CHPh), 7.71 (m, 2 H, *ortho*-H von Alken-Ph), 7.54 (m, 2 H, *ortho*-H von Alkin-Ph), 7.16 (m, 2 H, *meta*-H von Alken-Ph), 7.04 (m, 1 H, *para*-H von Alken-Ph), 6.97 (m, 1 H, *para*-H von Alkin-Ph), 6.96 (m, 2 H, *meta*-H von Alkin-Ph), 2.28 und 2.14 (je 1 H, m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.58 und 1.19 (je 2 H, m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0.34 (s, 36 H, SiMe<sub>3</sub>), –0.06 (s, 2 H, CHSi<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K): 160.8 (=CHPh), 155.0 (C=CHPh), 141.2 (*ipso*-C von Alken-Ph), 132.4 (*ortho*-C von Alkin-Ph), 129.0 (*para*-C von Alkin-Ph), 128.7 (*meta*-C und *para*-C von Alken-Ph), 128.5 (*ortho*-C von Alken-Ph, *meta*-C von Alkin-Ph), 123.7 (*ipso*-C von Alkin-Ph), 109.4 (PhC≡CSi), 93.6 (PhC≡CSi), 19.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 18.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 10.6 (CHSi<sub>2</sub>), 4.7 (CH<sub>3</sub>). **<sup>29</sup>Si-NMR** (79.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K): –3.1 (SiMe<sub>3</sub>), –18.2 (CH<sub>2</sub>SiCH<sub>2</sub>). **IR** (CsI-Platten, Nujol): 2154 m vC≡C, 1940 vw, 1874 vw, 1855 vw, 1797 vw, 1678 w, 1658 w, 1647 w, 1535 w vC=C, Phenyl; 1458 w, 1375 vs. (Nujol); 1302 m, 1248 vw  $\delta$ CH<sub>3</sub>; 1219 w, 1180 w, 1157 w, 1076 w vCC; 1014 vs.  $\delta$ CHSi<sub>2</sub>; 920 m, 844 vs, 775 w, 754 m vCC,  $\rho$ CH<sub>3</sub>(Si); 721 vs. (Nujol); 688 w (Phenyl); 626 m, 613 w, 565 w, 516 vs, 466 vs, 437 s vAlC, vSiC,  $\delta$ CC cm<sup>-1</sup>. **MS** (EI, 20 eV, 373 K): 619 (1 %) M<sup>+</sup>, 604 (3 %) M<sup>+</sup> – Me, 460 (100 %) M<sup>+</sup> – CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

**Synthese von 7:** Bis[bis(trimethylsilyl)methyl]aluminiumhydrid (0.180 g, 0.52 mmol) wurde in *n*-Pentan (10 mL) gelöst und mit einer Lösung von Diphenylbis(phenylethynyl)silan (0.200 g, 0.52 mmol) in *n*-Pentan (10 mL) versetzt. Die Mischung wurde 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert und der verbliebene farblose Feststoff wurde in wenig Cyclopentan aufgenommen. Bei –30 °C erhielt man nach wenigen Tagen farblose Kristalle von **7**. Ausbeute: 0.331 g (87 %). Schmp. (Argon, abgeschmolzene Kapillare): 124 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K): 8.51 (s, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>Si</sub></sub> = 22.1 Hz, = CHPh), 7.95 (m, 4 H, *ortho*-H von Ph<sub>2</sub>Si), 7.76 (m, 2 H, *ortho*-H von Alken-Ph), 7.57 (m, 2 H, *ortho*-H von Alkin-Ph), 7.13 (m, 4 H, *meta*-H von Ph<sub>2</sub>Si), 7.07 (m, 2 H, *para*-H von Ph<sub>2</sub>Si), 6.98 (m, 3 H, *meta*-H und *para*-H von Alkin-Ph), 6.94 (m, 2 H, *meta*-H von Alken-Ph), 6.84 (m, 1 H, *para*-H von Alken-Ph), 0.31 (s, 36 H, SiMe<sub>3</sub>), –0.34 (s, 2 H, CHSi<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K): 163.0 (=CHPh), 153.1 (C=CHPh), 141.1 (*ipso*-C von Alken-Ph), 136.8 (*ipso*-C von Ph<sub>2</sub>Si), 135.7 (*ortho*-C von Ph<sub>2</sub>Si), 132.5 (*ortho*-C von Alkin-Ph), 129.7 (*para*-C von Ph<sub>2</sub>Si), 129.2 (*ortho*-C von Alken-Ph; *para*-C von Alkin-Ph), 128.6 (*meta*-C von Alkin-Ph), 128.4 (*para*-C von Alken-Ph), 128.1 (*meta*-C von Alken-Ph), 123.5 (*ipso*-C von Alkin-Ph), 111.3 (PhC≡CSi), 93.2 (PhC≡CSi), 9.8 (CHSi<sub>2</sub>), 4.8 (CH<sub>3</sub>). **<sup>29</sup>Si-NMR** (79.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K): –2.9 (SiMe<sub>3</sub>), –36.1 (SiPh<sub>2</sub>). **IR** (CsI-Platten, Nujol): 2160 s vC≡C; 1950 vw, 1878 vw, 1815 vw, 1757 vw, 1658 w, 1647 vw, 1591 m, 1570 m, 1535 m, 1521 w vC=C, Phenyl; 1462

vs. (Nujol); 1442 vs.  $\delta$ CH<sub>3</sub>; 1375 vs. (Nujol); 1301 w, 1247 vs.  $\delta$ CH<sub>3</sub>; 1217 w, 1188 w, 1155 w, 1109 s, 1070 w, 1051 w vCC; 1012 s  $\delta$ CHSi<sub>2</sub>; 927 m, 842 vs, 777 m, 754 m, 738 m vCC,  $\rho$ CH<sub>3</sub>(Si); 721 w (Nujol); 698 m Phenyl; 671 w, 648 w, 603 w, 559 m, 536 m, 516 m, 495 m, 484 m, 462 m, 433 w vAlC, vSiC,  $\delta$ CC cm<sup>-1</sup>. **MS** (EI, 20 eV, 373 K): 730 (2 %) M<sup>+</sup>, 715 (2 %) M<sup>+</sup> – Me, 571 (100 %) M<sup>+</sup> – CH(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 385 (26 %) M<sup>+</sup> – Al(CH(TMS))<sub>2</sub>.

**Synthese von 8:** 1,1-Bis(phenylethynyl)silacyclobutan (0.225 g, 0.83 mmol) wurde in *n*-Pentan (20 mL) gelöst und mit Diisobutylaluminiumhydrid (0.120 g, 0.15 mL, 0.84 mmol) versetzt. Die Mischung wurde 5 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sie zunehmend eine gelbe Farbe annahm. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert. Dabei verblieb ein gelblicher hochviskoser Rückstand, der sich aus nicht-koordinierenden Lösungsmitteln nicht kristallin erhalten ließ.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K): 8.06 (s, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>Si</sub></sub> = 15.4 Hz, = CHPh), 7.52 (m, 2 H, *ortho*-H von Alkin-Ph), 7.35 (m, 2 H, *ortho*-H von Alken-Ph), 7.16 (m, 2 H, *meta*-H von Alken-Ph), 7.04 (m, 1 H, *para*-H von Alken-Ph), 6.92 (m, 1 H, *para*-H von Alkin-Ph), 6.91 (m, 2 H, *meta*-H von Alkin-Ph), 2.26 und 2.20 (je 1 H, m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.01 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>CHMe<sub>2</sub>), 1.57 und 1.50 (je 2 H, m, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.04 (d, 12 H, CH<sub>2</sub>CHMe<sub>2</sub>), 0.57 (d, 4 H, CH<sub>2</sub>CHMe<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K): 157.0 (=CHPh), 155.9 (C=CHPh), 144.3 (*ipso*-C von Alken-Ph), 132.6 (*ortho*-C von Alkin-Ph), 130.0 (*para*-C von Alkin-Ph), 129.7 (*meta*-C von Alken-Ph), 128.8 (*para*-C von Alken-Ph), 128.7 (*meta*-C von Alkin-Ph), 126.1 (*ortho*-C von Alken-Ph), 121.8 (*ipso*-C von Alkin-Ph), 113.2 (PhC≡CSi), 94.3 (PhC≡CSi), 28.2 (CH<sub>3</sub>), 26.5 (CH<sub>2</sub>CHMe<sub>2</sub>), 25.6 (CH<sub>2</sub>CHMe<sub>2</sub>), 18.3 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 17.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>). **<sup>29</sup>Si-NMR** (79.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K): 17.7. **MS** (EI, 20 eV, 343 K): 274 (8 %) M<sup>+</sup> – Al(CH<sub>2</sub>CHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 246 (100 %) M<sup>+</sup> – Al(CH<sub>2</sub>CHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 232 (43 %) M<sup>+</sup> – Al(CH<sub>2</sub>CHMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub> – CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>.

**Synthese von 9:** Bis(neopentyl)aluminiumhydrid (0.097 g, 0.57 mmol) wurde in *n*-Hexan (5 mL) gelöst und mit einer Lösung von 1,1-Bis(phenylethynyl)silacyclobutan (0.155 g, 0.57 mmol) in *n*-Hexan (10 mL) versetzt. Die Mischung wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sie eine gelbe Farbe annahm. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum verblieb ein gelbliches Öl, das sich aus unterschiedlichen nicht-koordinierenden Lösungsmitteln nicht umkristallisieren ließ.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K): 8.03 (s, 1 H, <sup>3</sup>J<sub>H<sub>Si</sub></sub> = 15.6 Hz, = CHPh), 7.57 (m, 2 H, *ortho*-H von Alkin-Ph), 7.35 (m, 2 H, *ortho*-H von Alken-Ph), 7.18 (m, 2 H, *meta*-H von Alken-Ph), 7.05 (m, 1 H, *para*-H von Alken-Ph), 6.94 (m, 2 H, *meta*-H von Alkin-Ph), 6.93 (m, 1 H, *para*-H von Alkin-Ph), 2.26 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.59 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.11 (s, 18 H, CH<sub>3</sub>), 0.78 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K): 156.8 (=CHPh), 156.6 (C=CHPh), 143.8 (*ipso*-C von Alken-Ph), 132.6 (*ortho*-C von Alkin-Ph), 129.9 (*para*-C von Alkin-Ph), 129.6 (*meta*-C von Alken-Ph), 128.9 (*para*-C von Alken-Ph), 128.7 (*meta*-C von Alkin-Ph), 126.6 (*ortho*-C von Alken-Ph), 122.2 (*ipso*-C von Alkin-Ph), 113.0 (PhC≡CSi), 94.5 (PhC≡CSi), 34.8 (CH<sub>3</sub>); 34.1 (CH<sub>2</sub>), 31.4 (CMe<sub>3</sub>), 18.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 17.6 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>). **<sup>29</sup>Si-NMR** (79.5 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 K): –17.6. **MS** (EI, 20 eV, 303 K): 442 (12 %) M<sup>+</sup>, 273 (2 %) M<sup>+</sup> – Al(CH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

**Kristallstrukturbestimmungen:** Die Züchtung von Einkristallen der Verbindungen **2** bis **7** wird bei den entsprechenden Synthesevorschriften beschrieben. Die kristallographischen Daten wurden an einem Bruker APEX und einem STOE IPDS Diffraktometer gesammelt. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden gelöst und mit dem Programmsystem SHELXL-97 [21] mit vollständiger Matrix unter Ver-

**Tabelle 2.** Kristalldaten, Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zu den Kristallstrukturbestimmungen von **2** bis **7**<sup>a)</sup>.

	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
Formel	C <sub>38</sub> H <sub>43</sub> AlSi	C <sub>27</sub> H <sub>35</sub> AlSi	C <sub>26</sub> H <sub>35</sub> AlSi	C <sub>36</sub> H <sub>39</sub> AlSi	C <sub>33</sub> H <sub>55</sub> AlSi <sub>5</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>59</sub> AlSi <sub>5</sub>
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe [22]	C2/c; No. 15	P2 <sub>1</sub> /c; No. 14	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> ; No. 19 <sup>b)</sup>	P $\bar{1}$ ; No. 2	P2 <sub>1</sub> /n; No. 14	P $\bar{1}$ ; No. 2
Z	8	4	8	2	4	8
T /K	173(2)	153(2)	153(2)	153(2)	153(2)	153(2)
Dichte (ber.) /g·cm <sup>-3</sup>	1.095	1.100	1.051	1.137	1.082	1.095
a /pm	1843.1(4)	1853.7(1)	1099.82(2)	843.23(7)	1119.15(1)	1739.31(5)
b /pm	1987.8(4)	859.82(5)	1370.28(2)	990.09(8)	1496.10(2)	2351.13(7)
c /pm	1890.5(4)	1631.52(9)	3375.72(6)	1997.7(2)	2280.80(3)	2434.16(6)
$\alpha$ /°	90	90	90	87.909(1)	90	109.441(1)
$\beta$ /°	103.69(3)	105.758(1)	90	87.520(1)	95.728(1)	99.607(1)
$\gamma$ /°	90	90	90	67.430(1)	90	102.115(2)
V /nm <sup>3</sup>	6.73(1)	2.5026(2)	5.0874(2)	1.5383(2)	3.79981(8)	8.8698(4)
$\mu$ /mm <sup>-1</sup>	0.119	0.139	1.187	0.127	2.113	1.884
Kristallabmessungen /mm	0.32 × 0.25 × 0.20	0.28 × 0.10 × 0.05	0.25 × 0.17 × 0.15	0.14 × 0.12 × 0.04	0.23 × 0.13 × 0.09	0.29 × 0.17 × 0.13
Strahlung	Mo-K $\alpha$	Mo-K $\alpha$	Cu-K $\alpha$	Mo-K $\alpha$	Cu-K $\alpha$	Cu-K $\alpha$
Messbereich /°	1.53 ≤ $\theta$ ≤ 28.18	1.14 ≤ $\theta$ ≤ 29.61	2.62 ≤ $\theta$ ≤ 72.55	2.04 ≤ $\theta$ ≤ 28.38	3.54 ≤ $\theta$ ≤ 72.49	1.99 ≤ $\theta$ ≤ 73.08
Gemessener Bereich des reziproken Raumes	-24 ≤ h ≤ 24 -26 ≤ k ≤ 26 -24 ≤ l ≤ 22	-25 ≤ h ≤ 25 -11 ≤ k ≤ 11 -22 ≤ l ≤ 22	-11 ≤ h ≤ 13 -14 ≤ k ≤ 16 -40 ≤ l ≤ 41	-11 ≤ h ≤ 11 -13 ≤ k ≤ 13 -26 ≤ l ≤ 26	-13 ≤ h ≤ 13 -18 ≤ k ≤ 18 -19 ≤ l ≤ 27	-19 ≤ h ≤ 20 -25 ≤ k ≤ 27 -29 ≤ l ≤ 26
Symmetrieunabhängige Reflexe	8045 [R(int) = 0.0759]	7025 [R(int) = 0.0486]	9580 [R(int) = 0.0386]	7696 [R(int) = 0.0342]	6432 [R(int) = 0.0356]	30514 [R(int) = 0.0271]
Reflexe mit I > 2 $\sigma$ (I)	3930	4813	8494	5575	5283	23892
Zahl der verfeinerten Parameter	367	268	521	349	364	1777
R [I > 2 $\sigma$ (I)]	0.0514	0.0451	0.0413	0.0452	0.0426	0.0479
wR2 (alle Daten) <sup>a)</sup>	0.1025	0.1183	0.1050	0.1143	0.1234	0.1383
Max. Restelektronendichte /10 <sup>30</sup> e·m <sup>-3</sup>	0.270	0.304	0.356	0.291	0.470	0.659
Min. Restelektronendichte /10 <sup>30</sup> e·m <sup>-3</sup>	-0.226	-0.227	-0.175	-0.288	-0.251	-0.391
R1 = $\Sigma  F_o  -  F_c   / \Sigma F_o $ , wR2 = $\{\Sigma w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma w(F_o^2)^2\}^{1/2}$						

a) Die kristallographischen Daten der hier beschriebenen Verbindungen wurden als "supplementary publication no. CCDC-737815 (**2**), -737816 (**3**), -737817 (**4**), -737818 (**5**), -737819 (**6**) und -737820 (**7**)" beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: +44-1223-336-033; E-Mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk), Großbritannien, angefordert werden; b) Flack-Parameter: 0.01(2).

wendung von allen Strukturparametern ( $F^2$ ) verfeinert. Kristalldaten, Angaben zu den Messungen der Reflexintensitäten und zu den Kristallstrukturbestimmungen finden sich in Tabelle 2. Verbindung **4** kristallisiert mit zwei, **7** mit vier unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit.

## Danksagung

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für großzügige finanzielle Unterstützung.

## Literatur

- [1] W. Uhl, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 1540.
- [2] W. Uhl, F. Breher, *Angew. Chem.* **1999**, 111, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1477; W. Uhl, F. Breher, A. Lützen, W. Saak, *Angew. Chem.* **2000**, 112, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 406; W. Uhl, F. Breher, J. Grunenberg, A. Lützen, W. Saak, *Organometallics* **2000**, 19, 4536; W. Uhl, F. Breher, A. Mbonimana, J. Gauss, D. Haase, A. Lützen, W. Saak, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 3059.
- [3] W. Uhl, A. Hepp, M. Matar, A. Vinogradov, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 4133.
- [4] W. Uhl, M. Claesener, A. Hepp, B. Jasper, A. Vinogradov, L. van Wüllen, T. K.-J. Köster, *Dalton Trans.* im Druck.
- [5] W. Uhl, M. Matar, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1177.
- [6] W. Uhl, E. Er, A. Hepp, J. Kösters, J. Grunenberg, *Organometallics* **2008**, 27, 3346; W. Uhl, E. Er, A. Hepp, J. Kösters, M. Layh, M. Rohling, A. Vinogradov, E.-U. Würthwein, N. Ghavtadze, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 22, 3307.
- [7] W. Uhl, F. Breher, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 608, 54; W. Uhl, M. Matar, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 664, 110.
- [8] W. Uhl, H. R. Bock, M. Claesener, M. Layh, I. Tiesmeyer, E.-U. Würthwein, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 11557.
- [9] W. Uhl, L. Cuyppers, R. Graupner, J. Molter, A. Vester, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 607; W. Uhl, L. Cuyppers, G. Geiseler, K. Harms, W. Massa, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1001.
- [10] W. Uhl, L. Cuyppers, B. Neumüller, F. Weller, *Organometallics* **2002**, 21, 2365.
- [11] W. Uhl, F. Breher, S. Haddadpour, F. Rogel, *Organometallics* **2005**, 24, 2210; W. Uhl, S. Haddadpour, M. Matar, *Organometallics* **2006**, 25, 159; W. Uhl, M. Claesener, S. Haddadpour, B. Jasper, A. Hepp, *Dalton Trans.* **2007**, 417.
- [12] W. Uhl, H. R. Bock, F. Breher, M. Claesener, S. Haddadpour, B. Jasper, A. Hepp, *Organometallics* **2007**, 26, 2363; W. Uhl, M. Claesener, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 729; W. Uhl, M. Claesener, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 4463; W. Uhl, M. Claesener, A. Hepp, *Organometallics* **2008**, 27, 2118.
- [13] W. Uhl, M. Claesener, S. Haddadpour, B. Jasper, I. Tiesmeyer, S. Zemke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 2889.
- [14] W. Uhl, J. Molter, B. Neumüller, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2011.
- [15] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3<sup>rd</sup> edition, Wiley, New York, **1985**, S. 19.
- [16] W. Uhl, F. Breher, S. Haddadpour, R. Koch, M. Matar, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 1839; C. Elschenbroich, S. Grimme, S. Haddadpour, M. Matar, M. Nowotny, W. Uhl, A. Vogelpohl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* DOI: 10.1002/zaac.200900181.

- [17] B. Wrackmeyer, E. Khan, R. Kempe, *Appl. Organomet. Chem.* **2008**, 22, 383; E. Khan, R. Kempe, B. Wrackmeyer, *Appl. Organomet. Chem.* **2009**, 23, 124.
- [18] O. T. Beachley Jr., L. Victoriano, *Organometallics* **1988**, 7, 63.
- [19] W. Uhl, M. Matar, *Z. Naturforsch.* **2004**, 59b, 1214.
- [20] M. E. Freeburger, L. Spialter, *J. Org. Chem.* **1970**, 35, 652; R. Kösters, G. Seidel, J. Süß, B. Wrackmeyer, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1107.
- [21] *SHELXTL-Plus*, REL. 4.1; Siemens Analytical X-RAY Instruments Inc.: Madison, WI, **1990**; Sheldrick, G. M. *SHELXL-97*, Program for the Refinement of Structures; Universität Göttingen, **1997**.
- [22] *International Tables for Crystallography, Space-Group Symmetry* (Ed.: T. Hahn), Vol. A, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht-Boston-London, **1989**.

Eingegangen: 1. Juli 2009  
Online veröffentlicht: 8. September 2009