

- [23] a) S. Yano, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *92*, 113–156; b) S. Yano, M. Doi, S. Tamakoshi, W. Mori, M. Mikuriya, A. Ichimura, I. Kinoshita, Y. Yamamoto, T. Tanase, *Chem. Commun.* **1997**, 997–998; c) S. Yano, S. Inoue, R. Nouchi, M. Reiko, S. Kaoru, Y. Yoshie, Y. Yasuda, M. Kato, T. Tanase, T. Kakuchi, Y. Mikata, T. Suzuki, Y. Yamamoto, *J. Inorg. Biochem.* **1998**, *69*, 15–23; d) T. Tanase, T. Onaka, M. Hakagoshi, I. Kinoshita, S. Shibata, M. Doe, J. Fujii, S. Yano, *Chem. Commun.* **1997**, 2115–2116; e) T. Tsubomura, M. Ogawa, S. Yano, K. Kobayashi, T. Sakurai, S. Yoshikawa, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2622–2626.
- [24] Y. Zhou, B. Wagner, K. Polborn, K. Sunkel, W. Beck, *Z. Naturforsch. B* **1994**, *49*, 1193–1202.
- [25] J. M. Harrowfield, M. Mocerino, B. W. Skelton, W. Wei, A. H. White, *Dalton Trans.* **1995**, 783–797.
- [26] a) A. Bernalte-Garcia, M. A. Diaz-Diez, F. J. Garcia-Barros, F. J. Higes-Rolando, C. Valenzuela-Calahorro, *Trans. Met. Chem.* **1996**, *21*, 197–199; b) M. A. Diaz-Diez, F. J. Garcia-Barros, F. J. Higes-Rolando, A. Bernalte-Garcia, C. Valenzuela-Calahorro, *Trans. Met. Chem.* **1995**, *20*, 402–405; c) M. A. Diaz-Diez, F. J. Garcia-Barros, F. J. Higes-Rolando, A. Bernalte-Garcia, C. Valenzuela-Calahorro, *Polyhedron* **1993**, *12*, 2519–2523.
- [27] a) K. Hegetschweiler, M. Weber, V. Huch, R. J. Geue, A. D. Rae, A. C. Willis, A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6136–6146; b) G. J. Reiss, W. Frank, K. Hegetschweiler, D. Kuppert, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1998**, *54*, 614–616; c) L. Hausherr-Primo, K. Hegetschweiler, H. Ruegger, L. Odier, R. D. Hancock, H. W. Schmalle, V. Gramlich, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1689–1701.
- [28] E.-G. Jäger, R. Wegner, H. Görts, D. Klemm, M. Gottschaldt, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [29] Herstellung nach: K. Dax, B. Gaigg, V. Grassberger, B. Kölninger, A. E. Stütz, *J. Carbohydr. Chem.* **1990**, *9*, 479–499; B. P. Bashyal, H. F. Chow, L. E. Fellows, G. W. J. Fleet, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 415.
- [30] Kristallstrukturdaten für **1a**: $C_{30}H_{42}Cu_2N_2O_{14} \cdot 1.75H_2O \cdot 0.5CH_3OH$, $M_r = 837.79$, blaue Quader, Kristallgröße $0.28 \times 0.24 \times 0.20 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1$, $a = 10.3923(3)$, $b = 13.8859(5)$, $c = 25.9903(8) \text{ \AA}$, $\beta = 101.517(2)^\circ$, $V = 3675.1(2) \text{ \AA}^3$, $T = -90^\circ\text{C}$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.514 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 12.33 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 1748$, insgesamt 15126 Reflexe bis $h(0/14)$, $k(-19/19)$, $l(-25/27)$ im Bereich von $2.30^\circ \leq \Theta \leq 30.52^\circ$ gemessen, Vollständigkeit der Daten $\vartheta_{\text{max.}} = 78.2\%$, davon 14812 symmetrieeunabhängige Reflexe, $R_{\text{int.}} = 0.0410$, 11657 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, 933 Parameter, 1 Restraint, $R1_{\text{obs.}} = 0.081$, $wR2_{\text{obs.}} = 0.141$, $R1_{\text{all.}} = 0.1106$, $wR2_{\text{all.}} = 0.1533$, GOF = 1.095, Flack-Parameter 0.35(1) (racemischer Zwilling), max./min. Restelektronendichte 0.646/–0.695 e \AA^{-3} (Abstände [Å] und Winkel [$^\circ$]: Cu(A)…Cu(B) 2.977(1), Cu(A)/Cu(B)-O/N 1.893(5)–1.956(5), Cu(A)-O8(A) 2.382(5); O/N-Cu-O/N 76.1(2)–102.1(2) bzw. 166.6(2)–173.8(2) sowie Cu(C)…Cu(D) 3.020(1), Cu(C)/Cu(D)-O/N 1.918(5), Cu(C)-O4 2.674(5); O/N-Cu-O/N 75.9(2)–107.6(2) bzw. 166.7(2)–176.1(2)).^[31b]
- [31] a) Kristallstrukturdaten für **2**: $C_{34}H_{52}Cu_3N_2O_{18}$, $M_r = 967.40$, blaue Quader, Kristallgröße $0.32 \times 0.30 \times 0.20 \text{ mm}^3$, monoklin, Raumgruppe $P2_1$, $a = 10.0735(3)$, $b = 21.3865(7)$, $c = 10.4135(2) \text{ \AA}$, $\beta = 110.789(1)^\circ$, $V = 2097.4(1) \text{ \AA}^3$, $T = -90^\circ\text{C}$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.532 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 15.82 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 1002$, insgesamt 6973 Reflexe bis $h(-12/12)$, $k(-20/26)$, $l(-12/13)$ im Bereich von $5.19^\circ \leq \Theta \leq 26.37^\circ$ gemessen, Vollständigkeit der Daten $\vartheta_{\text{max.}} = 98.7\%$, davon 6973 symmetrieeunabhängige Reflexe, $R_{\text{int.}} = 0.035$, 6127 Reflexe mit $F_o > 4\sigma(F_o)$, 514 Parameter, 1 Restraint, $R1_{\text{obs.}} = 0.039$, $wR2_{\text{obs.}} = 0.087$, $R1_{\text{all.}} = 0.050$, $wR2_{\text{all.}} = 0.094$, GOF = 1.029, Flack-Parameter 0.01(1), max./min. Restelektronendichte 0.257/–0.355 e \AA^{-3} (Abstände [Å] und Winkel [$^\circ$]: Cu(A)…Cu(B) 5.735(3), Cu(A)…Cu(C) 3.248(3), Cu(B)…Cu(C) 3.207(3), Cu-O/N 1.940(4), Cu(A)…O6(B) (Symmetrieroberung zur Erzeugung der äquivalenten Atome: $-x$, $0.5+y$, $-z$) 2.753(4), Cu(B)…O2(A) 2.898(4), Cu(C)-O2(A) 2.586(4), Cu(C)-O2(B) 2.572(4); O1(A)-Cu(A)-N1(A) 95.6(1), O/N-Cu-O/N 73.6(1)–106.9(1) bzw. 152.0(1)–172.3(1)). b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-129253 (**1a**) und -129254 (**2**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [32] Allgemeine Angaben zu den kinetischen Untersuchungen: Die Messungen erfolgten gemäß J. Reim, B. Krebs, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 3793–3804. Zur qualitativen Prüfung auf katalytische Aktivität wurden 10^{-4} M Lösungen der Kupferkomplexe in Methanol mit 50 Äquiv. dtcb versetzt. Die Reaktion mit Luftsauerstoff wurde anhand der Absorptionsbande für das Chinon bei 400 nm gegen eine gleichkonzentrierte reine Lösung des Komplexes UV/Vis-spektroskopisch verfolgt (VARIAN-Spektrophotometer Cary 5). Zur Ermittlung des Blindwertes der katalysierten Reaktion diente eine 10^{-4} M Lösung von Kupferacetat-Monohydrat, die im untersuchten Zeitfenster eine signifikant geringere Aktivität aufwies ($k < 1.5 \text{ h}^{-1}$). Die angegebenen Geschwindigkeitskonstanten sind Mittelwerte aus jeweils drei Messreihen mit einem Korrelationskoeffizienten von $r \geq 0.992$ für den Lineweaver-Burk-Plot.

Einfache Synthese einer Chlorin-Fulleren-Dyade durch eine neuartige Ringschlussreaktion**

Franz-Peter Montforts* und Olaf Kutzki

Unter den kovalenten Funktionalisierungen des Buckminsterfulleren C_{60} ^[1] hat die Anknüpfung von Porphyrinen die Möglichkeit eröffnet, künstliche Photosynthesessysteme^[2] aufzubauen, in denen lichtinduziert von einem Porphyrindonor Elektronen oder Energie auf Fulleren als Acceptor übertragen werden. Bis auf ein Beispiel, in dem ein Derivat von natürlich vorkommendem Chlorophyll durch eine [2+3]-Cycloaddition an Fulleren addiert wurde,^[3] enthalten alle bisher bekannten, auf Fulleren basierenden Photosynthesemodelle vollständig ungesättigte Porphyrine und Phthalocyanine als Donoreinheiten,^[4] die meistens über recht lange Ether- und/oder Esterbrücken mit C_{60} verbunden sind.^[5] Wir beschreiben hier die Totalsynthese einer Dyade, in der Fulleren C_{60} mit einem sehr geringen Abstand über Kohlenstoffatome mit einem Chlorin verknüpft ist. Die Dyade, die in einer ungewöhnlichen Eintopfreaktion unter gleichzeitiger Bildung des Chlorinmakrocyclus und Anknüpfung des Fulleren entsteht, weist als erste ihrer Art mit dem Chlorinteil den Chromophor natürlich vorkommender Photosynthesessysteme auf.

Ausgangspunkt der Synthese bildet der schon früher von uns für Chlorin-^[6] und Corrin-Synthesen^[7] benutzte Tripyrrolnickelkomplex **rac-3** (Schema 1). Nach Hydrolyse der Estergruppe in **rac-3** ließ sich der Pyrrolaldehyd **2** unter

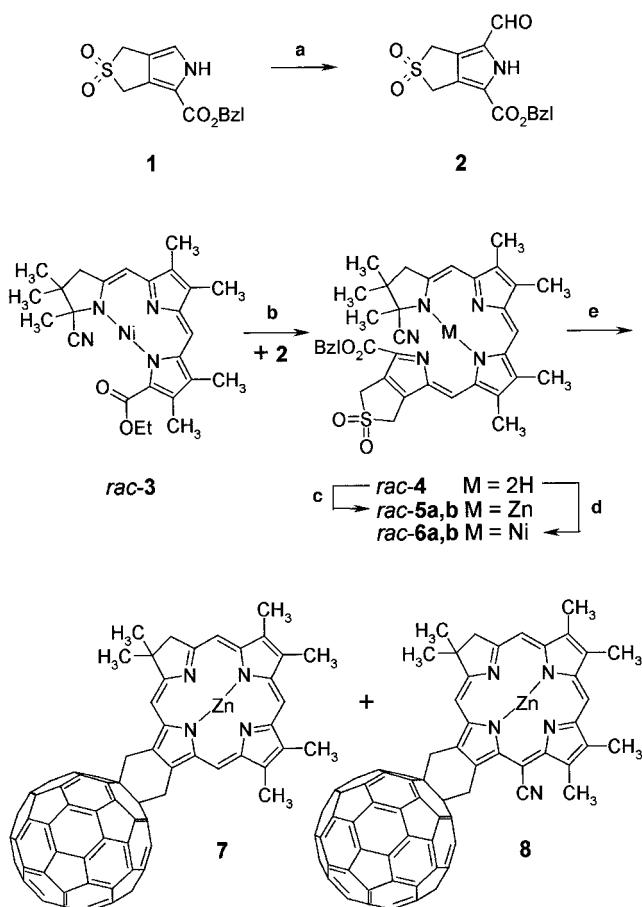
[*] Prof. Dr. F.-P. Montforts, Dipl.-Chem. O. Kutzki

Institut für Organische Chemie der Universität, FB2 Biologie/Chemie Postfach 330440, 28334 Bremen (Deutschland)

Fax: (+49) 421-218-3720

E-mail: mont@chemie.uni-bremen.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds des Verbundes der Chemischen Industrie durch ein Doktorandenstipendium für O.K. gefördert. Herrn Dr. Mayer-Posner, Bruker-Daltonik GmbH, danken wir für die Messung der MALDI-TOF-Massenspektren und der Firma Hoechst AG für die Fulleren-Spende.



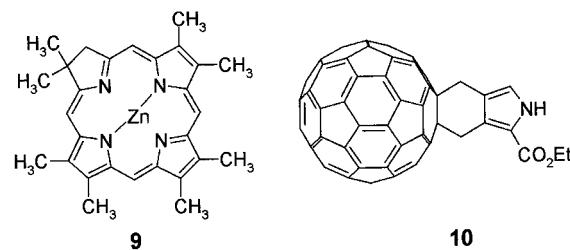
Schema 1. Synthese der Chlorin-Fulleren-Dyade 7. a) POCl_3 , DMF, 90 °C, 1 h (73 %); b) 1.) 5N KOH, MeOH/H₂O (9/1), THF, Rückfluss, 45 min; 2.) 1.8 Äquiv. 2, *p*-TsOH, CHCl₃, Rückfluss, 30 min; c) $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, NaOAc, Raumtemperatur, 20 min, Chromatographie, *rac*-5a, b (74 % bezogen auf *rac*-3); d) $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, NaOAc, Raumtemperatur, 20 min, Chromatographie, *rac*-6a (39 % bezogen auf *rac*-3), *rac*-6b (37 % bezogen auf *rac*-3); e) *rac*-5a, b, 2.6 Äquiv. C_{60} , 1,2,4-Trichlorbenzol, 220 °C, 30 min, Chromatographie, 7 (32 %), 8 (4 %).

Decarboxylierung und Dekomplexierung an den Tricyclus *rac*-3 anknüpfen, wobei nach Rekomplexierung mit Zink(ii)- oder Nickel(ii)-acetat die Tetrapyrrolmetallkomplexe *rac*-5a, b und *rac*-6a, b erhalten wurden. Der robuste Nickelkomplex *rac*-6a, b, der wegen des Chiralitätszentrums an C-1 und aufgrund der im Komplex vorliegenden Chromophorheliizität als chromatographisch trennbares binäres Diastereomerengemisch anfiel, wurde hergestellt, um eine exakte Charakterisierung des Tetracyclus vornehmen zu können. Der labile lineare Tetrapyrrolzinkkomplex *rac*-5a, b wurde durch Erhitzen in Gegenwart von C_{60} zur Chlorin-Fulleren-Dyade 7 cyclisiert, wobei das 15-Cyano-substituierte dyadi sche System 8 als Nebenprodukt entstand. Eine komplexe Kaskade von Einzelschritten, deren genaue Reihenfolge noch nicht ermittelt werden konnte, bestehend aus 1) Decyanidierung unter Bildung einer Enamindoppelbindung in der 1-Position, 2) Cyclisierung zwischen C-19 und der enaminoiden Doppelbindung unter dem Templateinfluss des zentralen Zinkions, 3) Decarbobenzoxylierung, 4) Oxidation des primär gebildeten Dihydrochlorins mit Luftsauerstoff, 5) Schwefeldioxidextrusion und schließlich 6) Diels-Alder-Reaktion

des gebildeten Diens mit C_{60} als Dienophil, führen in einer Eintopfreaktion zur Dyade 7. Das 15-Cyano-substituierte Nebenprodukt 8 könnte durch Cyanidaddition an ein intermediär auftretendes Dihydrochlorin entstehen.

Trotz des komplexen Reaktionsverlaufs und der drastischen Reaktionsbedingungen liegt die Gesamtausbeute mit 32 % bemerkenswert hoch. Für die Einzelschritte ergibt sich eine durchschnittliche Ausbeute von 83 %. Die hier aufgefondene Cyclisierungsmethode stellt auch im Hinblick auf die Synthese unterschiedlicher Chlorine eine erhebliche präparative Vereinfachung gegenüber früheren Verfahren dar.^[6]

Obwohl der entsprechende Ethylester des Pyrrols 1,^[8] das als Ausgangsprodukt für den Aldehydbaustein 2 dient, anders als der Makrotetracyclus nach der Schwefeldioxidextrusion keine kanonisch formulierbare Dienstruktur aufweist, bildet er mit C_{60} problemlos das entsprechende Diels-Alder-Addukt 10.



Ein Vergleich der Lumineszenzspektren (Abbildung 1) nach Anregung bei der Wellenlänge der Soret-Bande (395 bzw. 401 nm) des Chlorins 9 ohne Fullerenteil und der

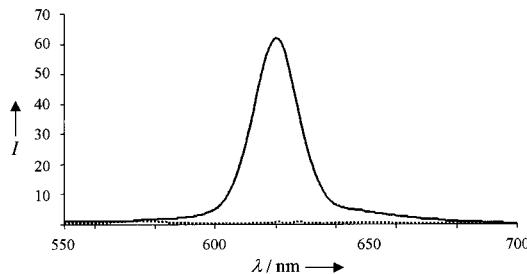


Abbildung 1. Fluoreszenzspektren von 7 (····) und 9 (—) in CHCl_3 ($c = 10^{-6} \text{ M}$) nach Anregung bei der jeweiligen Soret-Bande (401 bzw. 395 nm).

Chlorin-Fulleren-Dyade 7 zeigt, dass der Fullereneacceptor in 7 eine Lösung der Lumineszenz bewirkt, während für 9 Lumineszenz beobachtet wurde. Die Unabhängigkeit der Lumineszenzlösung von der Konzentration der Dyade 7 weist auf einen intramolekularen Elektronen- oder Energietransfer vom Chlorin auf den Fullerenteil hin.

Experimentelles

Ausgewählte spektroskopische Daten:

rac-6a: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.59, 0.79, 0.92$ (3s, $3 \times 3 \text{ H}$, 3 CH_3 an C-1 und C-2), 2.26 (d, $^5J = 0.77 \text{ Hz}$, 3H), 2.28 (s, 6H), 2.40 (d, $^5J = 0.73 \text{ Hz}$, 3H) (2.26–2.40: zusammen 4 CH_3 an C-7, C-8, C-12 und C-13), 2.53, 2.63 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 16.72 \text{ Hz}$, 2H, 3-CH₂), 4.33, 4.49 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 15.77 \text{ Hz}$, 2H, CH_2SO_2), 4.39, 4.48 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 14.88 \text{ Hz}$, 2H, CH_2SO_2), 5.02, 5.27 (AB-System, $^2J_{\text{AB}} = 12.37 \text{ Hz}$, 2H,

Benzylester-CH₂), 6.30, 6.70, 7.08 (3 s, 3 × 1 H, 5-H, 10-H, 15-H), 7.30 (m, 5 H, Ph).

rac-6b: ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 0.56, 1.09, 1.42 (3 s, 3 × 3 H, 3 CH₃ an C-1 und C-2), 2.23 (d, ⁵J = 0.85 Hz, 3 H), 2.26 (s, 6 H), 2.35 (d, ⁵J = 0.71 Hz, 3 H) (2.23–2.35: zusammen 4CH₃ an C-7, C-8, C-12 und C-13), 2.35, 2.77 (AB-System, ²J_{AB} = 15.66 Hz, 2 H, 3-CH₂), 4.32, 4.46 (AB-System, ²J_{AB} = 15.71 Hz, 2 H, CH₂SO₂), 4.39, 4.48 (AB-System, ²J_{AB} = 14.84 Hz, 2 H, CH₂SO₂), 5.14, 5.26 (AB-System, ²J_{AB} = 12.44 Hz, 2 H, Benzylester-CH₂), 6.18, 6.62, 6.99 (3 s, 3 × 1 H, 5-H, 10-H, 15-H), 7.26–7.30 (m, 5 H, Ph).

7: 5.0 mg (7.0 μmol) **rac-5a, b** und 13.3 mg (18.46 μmol, 2.63 Äquiv.) C₆₀ wurden in 5 mL 1,2,4-Trichlorbenzol gelöst und dann bei 220 °C Badtemperatur unter Argon 30 min zum Sieden erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Kugelrohr bei 60 °C im Hochvakuum chromatographierte man an 60 mL Aluminiumoxid (neutral, Aktivität II – III) zunächst mit Toluol und nach Elution von nicht umgesetztem C₆₀ mit Dichlormethan/Essigester (19/1). Isotherme Umkristallisation aus Dichlormethan/n-Pentan gab 2.7 mg (2.24 μmol, 31.92 %). ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.07 (s, 6 H, 2CH₃ an C-2), 3.25, 3.35, 3.41 (3 s, 12 H, 4CH₃ an C-7, C-8, C-12 und C-13), 4.57 (m, 2 H, CH₂, C-3), 5.68, 5.74 (2 s, 2 × 2 H, 2CH₂ an C-17 und C-18), 8.68, 8.83, 9.47, 9.82 (4 s, 4 × 1 H, H-5, H-10, H-15, H-20); UV/Vis (CHCl₃): λ_{max}(lgε) = 705 (extrem schwach), 622 (4.29), 580 (3.90, Plateau), 401 (4.69), 304 (4.44, sh), 257 (4.62); MS (MALDI-TOF, 9-Nitroanthracen): m/z (%): 1204 (35) [M⁺], 484 (100) [M⁺ – C₆₀].

8: Ausgewählte spektroskopische Daten: UV/Vis (CHCl₃): λ_{max}(lgε) = 658 (4.20), 620 (3.42, Plateau), 521 (3.29), 419 (4.45), 410 (4.41, sh), 311 (4.17, sh), 257 (4.52); MS (MALDI-TOF, 9-Nitroanthracen): m/z (%): 1229 (22) [M⁺], 509 (100) [M⁺ – C₆₀].

Eingegangen am 22. Juli 1999 [Z13763]

- [7] a) F.-P. Montforts, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 208–209; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 214–215; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 499–505; b) F.-P. Montforts, J. W. Bats, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 402–411.
- [8] a) Y. Abel, E. Haake, G. Haake, W. Schmidt, D. Struve, A. Walter, F.-P. Montforts, *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 1978–1996; b) G. Haake, D. Struve, F.-P. Montforts, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 9703–9704.

Die erste Kristallstruktur eines Germanium(II)-amids mit Germanium-Lithium-Bindung und deren Verhalten gegenüber Sauerstoff und Wasser**

Michael Veith,* Oliver Schütt und Volker Huch

Professor Gerhard Fritz zum 80. Geburtstag gewidmet

Metallamide der 4. Hauptgruppe mit Metall-Lithium-Bindungen sind relativ selten. Vor wenigen Jahren berichteten Gade et al. über die Kristallstruktur eines tripodalen Silylamids mit einer Zinn(II)-Lithium-Bindung.^[1] Auch gelang die Synthese eines gemischten Germanium-Lithium-Amids.^[2] Die Struktur dieser Verbindung konnte jedoch nicht röntgenstrukturanalytisch bestimmt werden. In den letzten Jahren wurden nur wenige Verbindungen mit Germanium-Lithium-Bindungen hergestellt und röntgenographisch charakterisiert.^[3–5] Über die Chemie derartiger Verbindungen ist bisher wenig bekannt. Hier berichten wir über die Synthese und Kristallstruktur eines tripodalen Germanium(II)-siloxamids mit einer Germanium-Lithium-Bindung und über das Reaktionsverhalten dieser Bindung gegenüber Wasser und Sauerstoff. Interessanterweise findet hierbei über einfache Wege ein Li/H-Austausch bzw. eine Insertion eines Sauerstoffatoms in die Germanium-Lithium-Bindung statt. Es gelang, das Hydrolyse- bzw. das Oxidationsprodukt zu isolieren und die Strukturen der Verbindungen röntgenographisch zu bestimmen.

Als Ligandensystem diente das von uns synthetisierte tripodale Amin tBuSi(OSiMe₂NHPh)₃ **1**,^[6] dessen Lithiumsalz **2**^[6] als Ausgangsverbindung zur Synthese des Germanium(II)-siloxamids **3** verwendet wurde. **2** reagiert mit einem Addukt aus Germanium(II)-chlorid und Dioxan^[7] (äquimolare Menge bezogen auf **2**) in THF bei –75 °C in guten Ausbeuten zum Heterometallamid **3** [Gl. (1)]. Die ¹H-, ¹³C-, ²⁹Si- und ⁷Li-NMR-Spektren von **3** in Lösung weisen jeweils nur ein Singulett für die Dimethylsilylgruppen, die Methylgruppen der *tert*-Butylgruppen bzw. das Lithiumatom auf, weshalb **3** in

- [1] A. Hirsch, *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme, Stuttgart, **1994**.
- [2] a) D. Gust, T. A. Moore in *Topics in Current Chemistry*, Vol. 159, *Photoinduced Electron Transfer III* (Hrsg.: J. Mattay), Springer, Berlin, **1991**, S. 103–151; b) M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 435–461; c) J. Deisenhofer, J. R. Norris, *The Photosynthetic Reaction Center*, Academic Press, San Diego, **1993**; d) H. Kurreck, M. Huber, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 929–947; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 849–867.
- [3] a) J. Helaja, A. Y. Tauber, Y. Abel, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, I. Kilpeläinen, P. H. Hynninen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1999**, 2403–2408; b) N. V. Tkachenko, L. Rantala, A. Y. Tauber, J. Helaja, P. H. Hynninen, H. Lemmetyinen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9378–9387.
- [4] a) T. G. Linssen, K. Dürr, M. Hanack, A. Hirsch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 103–104; b) T. Drovetskaya, C. A. Reed, P. D. W. Boyd, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7971–7974; c) D. Kuciauskas, S. Lin, G. R. Seely, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, T. Drovetskaya, C. A. Reed, P. Boyd, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 15926–15932; d) E. Dietel, A. Hirsch, E. Eichhorn, A. Rieker, S. Hackbarth, B. Röder, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1998**, 1981–1982; e) A. C. Tomé, R. F. Enes, J. P. C. Tomé, J. Rocha, M. G. P. M. S. Neves, J. A. S. Cavaleiro, J. Elguero, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 11141–11150; f) P. Cheng, S. R. Wilson, D. I. Schuster, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1999**, 89–90; g) N. Armaroli, F. Diederich, L. Echegoyen, T. Habicher, L. Flamigni, G. Marconi, J.-F. Nierengarten, *New J. Chem.* **1999**, 77–84.
- [5] a) H. Imahori, Y. Sakata, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 537–546; b) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Res. Chem. Intermed.* **1997**, *23*, 621–651; c) N. Martín, L. Sánchez, B. Illescas, I. Pérez, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2527–2547; d) F. Diederich, R. Kessinger, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 537–545.
- [6] a) F.-P. Montforts, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 795–796; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 778–779; b) F.-P. Montforts, U. M. Schwartz, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1228–1253; c) F.-P. Montforts, B. Gerlach, F. Höper, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 327–347; d) F.-P. Montforts, M. Glasenapp-Breiling in *Progress in Heterocyclic Chemistry*, Vol. 10 (Hrsg.: G. W. Gribble, T. L. Gilchrist), Pergamon, Oxford, **1998**, S. 1–24.

[*] Prof. Dr. M. Veith, Dipl.-Chem. O. Schütt, Dr. V. Huch
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Postfach 151150, 66041 Saarbrücken (Deutschland)
Fax: (+49) 681-302-3995
E-mail: veith@rz.uni-sb.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und im Rahmen des Schwerpunktprogramms der DFG „Spezifische Phänomene in der Siliciumchemie“ gefördert.