

Eigenschaften

Die orangegelben bis rotvioletten, diamagnetischen Kristalle sind zum Teil (**2a, b, f**) bereits bei Raumtemperatur instabil, während sich die übrigen (**2c–e, g–i**) in einer zugeschmolzenen Kapillare unter N_2 oberhalb $50^\circ C$ zersetzen, ohne zu schmelzen. Alle Verbindungen (**2a–i**) lösen sich vorzüglich in n-Pentan, Ether, Aceton und Chloroform. Wegen ihrer Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit lassen sie sich in den genannten Lösungsmitteln nur dann unzersetzt lösen, wenn diese absolut wasserfrei sind.

Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren

Tab. 1. ν_{CO} -Absorptionsfrequenzen von $(CO)_5MC[OSi(CH_3)_3]R$ ($M = Cr, W$) (**2a–i**) in n-Pentan (cm^{-1})

	M	R	A_1^2	A_1^1	E
2a	Cr	CH ₃	2064(m)	1963(s)	1949(b)
b	Cr	C ₆ H ₅	2062(m)	1963(s)	1953(vs), 1949(sh)
c	Cr	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	2062(m)	1961(s)	1951(vs), 1948(sh)
d	Cr	C ₄ H ₃ O	2058(m)	1961(s)	1947(vs)
e	Cr	C ₄ H ₃ S	2058(m)	1958(sh)	1947(b)
f	W	CH ₃	2070(m)	1953(sh)	1940(b)
g	W	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	2070(m)	1952(sh)	1942(b)
h	W	C ₄ H ₃ O	2066(m)	1961(sh)	1951(vs), 1941(vs)
i	W	C ₄ H ₃ S	2068(m)	1956(sh)	1944(vs)

Die Lage der ν_{CO} -Banden der Pentacarbonyl[organyl(trimethylsiloxy)carben]-Komplexe (**2a–i**) ist aus Tab. 1 ersichtlich. Die Zuordnung der Schwingungen erfolgt unter der Annahme quasioctaederischer Struktur und damit annähernd lokaler C_{4v} -Symmetrie für den Pentacarbonylmetallrest. Auf Grund der Thermolabilität der Komplexe **2a, b, f** trat bereits im Verlauf der Messung Zersetzung ein; bei allen Wolfram-Komplexen **2f–i** sind die A_1^1 - und E-Banden nur schlecht aufgelöst. In diesen Fällen ist daher die Vermessung bzw. Zuordnung mit Unsicherheiten behaftet.

¹H-NMR-Spektren

Der Vergleich der in $[D_6]$ Aceton bzw. $[D_6]$ Benzol ($[D_8]$ Toluol) aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren zeigt, daß durch den Anisotropieeffekt der aromatischen Lösungsmittel eine zusätzliche Abschirmung aller Protonen erfolgt. Dadurch beobachtet man in manchen Fällen die Trimethylsiloxy signale bei höheren Feldstärken als das TMS-Signal. Bei den Komplexen **2d** und **2h** wirkt sich dieser Abschirmungseffekt gleichmäßig stark auf alle 2-Furylprotonen aus, während bei den 2-Thienyl-Komplexen **2e** und **2i** nur einzelne heteroaromatische Protonensignale eine deutliche Hochfeldverschie-

*¹ Hier und im folgenden soll unberücksichtigt bleiben, daß Lithium-pentacarbonylacetylmetallate meist als Etherate anfallen.

² H. A. Schuyten, I. W. Weaver und I. D. Reid, J. Am. Chem. Soc. 69, 2110 (1947).

³ E. Moser und E. O. Fischer, J. Organomet. Chem. 12, P1 (1968).

bung erfahren. Auf eine Zuordnung der Signale zu den einzelnen Positionen der (hetero-)aromatischen Gruppen in **2b–e** und **2g–i** wurde verzichtet.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Chemische Verschiebungen von $(\text{CO})_5\text{MC}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]\text{R}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) (**2a–i**), aufgenommen in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ (A), $[\text{D}_6]\text{Benzol}$ (B) und $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ (C) bei -10°C (ppm, rel. int. TMS)

	M	R	δR	$\delta\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ ^{b)}	Lösungsmittel ^{c)}
2a	Cr	CH_3	3.14 (s, 1)	0.53 (s, 3)	A
			2.55 (s, 1)	0.00 (s, 3)	B
b	Cr	C_6H_5	7.29 (s, 5)	0.08 (s, 9)	A
			7.05 (s, 5)	-0.15 (s, 9)	B
c	Cr	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	7.36 (m, 4), 2.45 (s, 3)	0.16 (s, 9)	A
			7.08 (d, 2), 6.88 (d, 2), 1.95 (s, 3)	-0.07 (s, 9)	B
d	Cr	$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}^{\text{a)}$	8.32 (d, 1), 7.94 (d, 1), 7.04 (dd, 1)	0.46 (s, 9)	A
			7.40 (d, 1), 6.60 (s, 1), 5.86 (d, 1)	0.20 (s, 9)	C
e	Cr	$\text{C}_4\text{H}_3\text{S}^{\text{a)}$	8.51 (d, 1), 8.31 (d, 1), 7.56 (t, 1)	0.61 (s, 9)	A
			8.26 (d, 1), 6.94 (d, 1), 6.61 (t, 1)	0.44 (s, 9)	B
f	W	CH_3	3.02 (s, 3)	0.53 (s, 9)	A
			2.15 (s, 3)	-0.12 (s, 9)	B
g	W	<i>p</i> - $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	7.54 (m, 5), 2.41 (s, 3)	0.37 (s, 9)	A
			7.32 (d, 2), 6.92 (d, 2), 1.88 (s, 3)	0.07 (s, 9)	C
h	W	$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}^{\text{a)}$	8.33 (d, 1), 7.87 (d, 1), 6.86 (dd, 1)	0.46 (s, 9)	A
			7.20 (m, 1), 6.75 (m, 1), 5.75 (dd, 1)	0.20 (s, 9)	B
i	W	$\text{C}_4\text{H}_3\text{S}^{\text{a)}$	8.48 (d, 2), 7.58 (t, 1)	0.61 (s, 9)	A
			8.22 (d, 1), 7.09 (d, 1), 6.57 (t, 1)	0.32 (s, 9)	B

^{a)} 2-Furyl- bzw. 2-Thienyl-.

^{b)} Zur Bestimmung von $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ wurden die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zuerst ohne und anschließend mit TMS aufgenommen.

^{c)} Die zur Aufnahme der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren verwendeten Lösungsmittel müssen absolut wasser- und methanolfrei sein.

$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren

Die δ -Werte der in Tab. 3 aufgeführten Chrom-Komplexe **2a–e** sind gegenüber den Daten analoger Alkoxy-carben-Komplexe ⁴⁾ um 10–20 ppm nach tieferen Feldstärken verschoben. Die Substituenten R wirken sich in beiden Komplexreihen gleich aus ($\delta\text{C}_{\text{Carben}}$ sinkt von $\text{R} = \text{CH}_3$ über $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ und $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_3\text{S}$ nach $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_3\text{O}$). Die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome der metallgebundenen CO-Gruppen unterscheiden sich in beiden Komplexreihen kaum. Wird nun das Zentralatom Chrom durch Wolfram ersetzt, so beobachtet man auch hier eine stärkere Abschirmung der Carbenkohlenstoffatome wie auch der *cis*- und *trans*-ständigen Carbonyl-Kohlenstoffe. Die $\delta\text{C}_{\text{Carben}}$ -Werte der Wolfram-Komplexe **2f, h** und **i** werden durch die Substituenten R in gleicher Weise verschoben wie in den entsprechenden Chrom-Komplexen.

⁴⁾ ^{4a)} B. E. Mann, Adv. Organomet. Chem. **12**, 135 (1974). – ^{4b)} J. A. Connor, E. M. Jones, E. W. Randall und E. Rosenberg, J. Chem. Soc. Dalton Trans. **1972**, 2419. – ^{4c)} C. G. Kreiter und V. Formáček, Angew. Chem. **84**, 155 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 141 (1972).

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Spektren von $(\text{CO})_5\text{MC}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]\text{R}$
 ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) (2a–i) in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ (ppm, bez. auf int. TMS)

	M	R	$\delta\text{C}_{\text{Carben}}$	$\delta\text{C}_{\text{CO}}$		δR	$\delta\text{C}_{\text{SiCH}_3}$	T [°C]
				trans	cis			
2a	Cr	CH ₃	374.94	225.09	217.00	51.08	0.26	+7
b	Cr	C ₆ H ₅	369.08	226.78	216.86	157.84	0.78	-30
						130.98		
						128.93		
						122.14		
c	Cr	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	369.12	227.25	217.76	156.05	1.88	-5
						142.24		
						b)		
						123.90		
d	Cr	C ₄ H ₃ O ^{a)}	320.03	226.39	218.73	164.03	1.77	-10
						147.31		
						b)		
						115.81		
e	Cr	C ₄ H ₃ S ^{a)}	330.60	225.42	218.73	160.69	1.88	-5
						142.78		
						136.74		
						b)		
f	W	CH ₃	346.14	206.85	199.31	55.39	1.13	-15
i	W	C ₄ H ₃ S ^{a)}	299.64	203.62	198.66	149.14	1.92	-5
						b)		
						115.81		
						164.25		
						142.45		
						b)		
						b)		

^{a)} 2-Furyl- bzw. Thienyl-.

^{b)} Signal vom Lösungsmittel überdeckt.

Massenspektren

Beim elektronenstoßinduzierten Zerfall zeigen die Organyl(trimethylsilyloxy)carben-Komplexe 2a–i ein recht einheitliches Verhalten. So findet man immer als Peak mit der höchsten Massenzahl das Molekülion $[(\text{CO})_5\text{MC}\{\text{OSi}(\text{CH}_3)_3\}\text{R}]^{\oplus}$. Daneben treten Ionen auf, die durch sukzessive Abspaltung der CO-Liganden entstehen.

Reaktionen

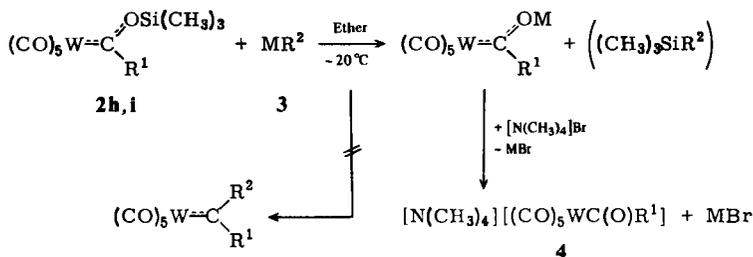
Umsetzungen mit Phenyllithium, Natriumalkoholaten, Methanol und Dimethylamin

Wird der etherischen Lösung eines Organyl(trimethylsilyloxy)carben-Komplexes ein geringer Überschuß an Phenyllithium oder einer Suspension von Natriummethanolat bzw. -phenolat in Ether langsam zugegeben, so läßt sich in allen drei Fällen das entsprechende Tetramethylammonium-pentacarbonylacylmetallat⁵⁾ isolieren. Es fanden sich keine spektroskopischen Hinweise, die für eine Bildung der entsprechenden Aryl-⁶⁾,

⁵⁾ E. O. Fischer, T. Selmayr, F. R. Kreißl und U. Schubert, Chem. Ber., im Druck.

⁶⁾ ^{6a)} C. P. Casey und T. J. Burkhart, J. Am. Chem. Soc. **95**, 5833 (1973). – ^{6b)} E. O. Fischer, W. Held, F. R. Kreißl, A. Frank und G. Huttner, Chem. Ber. **110**, 656 (1977).

Phenoxy-⁷⁾ oder Methoxycarben-Komplexe sprechen würden. Die siliciumhaltigen Folgeprodukte wurden nicht untersucht.



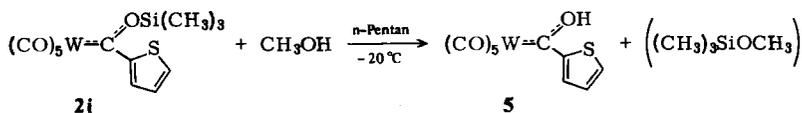
2i, 4a: R¹ = C₄H₉S⁸⁾

2h, 4b: R¹ = C₄H₉O⁸⁾

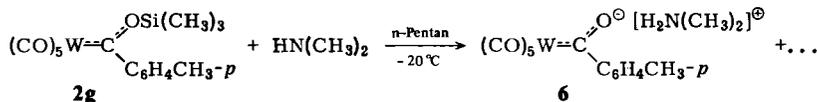
a) 2-Furyl- bzw. 2-Thienyl-

	R ²	M
a	C ₆ H ₅	Li
b	OC ₆ H ₅	Na
c	OCH ₃	Na

Setzt man statt Methanolat Methanol ein, so läßt sich in quantitativer Ausbeute Pentacarbonyl[hydroxy(2-thienyl)carben]wolfram(0) (**5**) isolieren.



Bei der Umsetzung von Pentacarbonyl[*p*-tolyl(trimethylsiloxy)carben]wolfram(0) (**2g**) mit Dimethylamin wird als Hauptprodukt Dimethylammonium-pentacarbonyl[*p*-toluoyl]wolframat (**6**) isoliert. Daneben fanden sich spektroskopische Hinweise, daß auch Pentacarbonyl[dimethylamino(*p*-tolyl)carben]wolfram(0)⁹⁾ in Spuren gebildet wird.



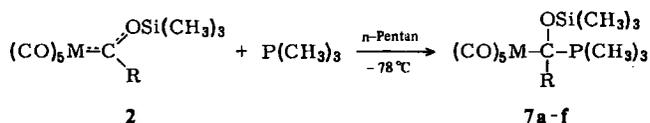
Umsetzung mit Trimethylphosphin

Setzt man die Trimethylsilyloxycarben-Komplexe **2a, b, d, f, g** und **i** bei -78°C mit Trimethylphosphin um, so bildet sich in allen Fällen ein diamagnetisches, gelbliches Pulver. Diese Verbindungen können elementaranalytisch, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-spektroskopisch als Ylid-Komplexe⁹⁾ identifiziert werden.

⁷⁾ ^{7a)} J. A. Connor und E. M. Jones, J. Chem. Soc. A **1971**, 3368. — ^{7b)} E. O. Fischer, T. Selmayr und F. R. Kreißl, Monatshefte für Chemie, im Druck.

⁸⁾ ^{8a)} U. Klubunde und E. O. Fischer, J. Am. Chem. Soc. **89**, 7141 (1967). — ^{8b)} E. Moser und E. O. Fischer, J. Organomet. Chem. **15**, 147 (1968).

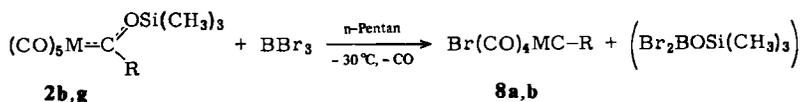
⁹⁾ ^{9a)} F. R. Kreißl, C. G. Kreiter und E. O. Fischer, Angew. Chem. **84**, 679 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 643 (1972). — ^{9b)} F. R. Kreißl und T. Selmayr, Veröffentlichung in Vorbereitung.



	M	R		M	R
2a, 7a	Cr	CH ₃	2f, 7d	W	CH ₃
2b, 7b	Cr	C ₆ H ₅	2g, 7e	W	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄
2d, 7c	Cr	C ₄ H ₃ O	2i, 7f	W	C ₄ H ₃ S

Umsetzung mit Bortribromid

Die Umsetzung mit BBr₃ sollte zeigen, ob sich auch Trimethylsiloxycarben-Komplexe zur Synthese von *trans*-Bromotetracarbonyl(organylcarbin)-Komplexen¹⁰⁾ eignen. Dazu wurden Lösungen der Trimethylsiloxycarben-Komplexe 2b und g in *n*-Pentan bei -30°C mit einem geringen Überschuß an BBr₃ versetzt. Die ausfallenden Reaktionsprodukte ließen sich nach ihrer Reinigung sowohl elementaranalytisch als auch IR- und massenspektroskopisch als *trans*-Bromotetracarbonylcarbin-Komplexe 8a, b identifizieren.



	M	R
2b, 8a	Cr	C ₆ H ₅
2g, 8b	W	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄

Dabei wirkt sich die bessere *n*-Pentan-Löslichkeit der Trimethylsiloxy- im Vergleich zu den Methoxycarben-Komplexen besonders vorteilhaft aus.

Diskussion

Das Reaktionsverhalten der neuen (Trimethylsiloxy)organylcarben-Komplexe 2a-i unterscheidet sich deutlich von dem der in dieser Hinsicht am besten untersuchten Alkoxyorganylcarben-Komplexe¹¹⁾. Einerseits werden zwar durch Umsetzung mit BBr₃ die entsprechenden Carbin-Komplexe und durch Umsetzung mit Trimethylphosphin die entsprechenden Ylid-Komplexe erhalten, andererseits kann aber die Trimethylsiloxy-Gruppe nicht oder nur sehr schlecht substituiert werden (siehe Reaktionen mit LiC₆H₅, NaOCH₃, NaOC₆H₅, CH₃OH, HN(CH₃)₂). Als erster Reaktionsschritt bei der Umsetzung von Alkoxyorganylcarben-Komplexen mit Nucleophilen wird die Addition des Nucleophils an den elektrophilen Carben-Kohlenstoff angenommen¹¹⁾. Diese Additionsprodukte sind als solche nur in wenigen Fällen stabil und unterliegen meist Folgereaktionen.

¹⁰⁾ E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner und H. Lorenz, *Angew. Chem.* **85**, 618 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 564 (1973).

¹¹⁾ E. O. Fischer, Nobel-Vortrag 11. 12. 73, Stockholm, *Angew. Chem.* **86**, 651 (1974).

Geht man von der durch die spektroskopischen Befunde gestützten Annahme aus, daß der Anteil der p_{π} - p_{π} -Wechselwirkung zwischen Carben-Kohlenstoff und Sauerstoffatom in (Trimethylsiloxy)organylcarben-Komplexen ähnlich dem in Alkoxyorganylcarben-Komplexen ist, sollte dieser Abzug von Elektronendichte vom Sauerstoff ein benachbartes Siliciumatom wegen möglicher d_{π} - p_{π} -Wechselwirkungen in weitaus stärkerem Maße beeinflussen als ein Kohlenstoffatom. Es ist also zu erwarten, daß in (Trimethylsiloxy)organylcarben-Komplexen Carben-Kohlenstoffatom und Siliciumatom zwei miteinander konkurrierende elektrophile Zentren darstellen. Demnach wird sowohl nucleophile Addition an das Carben-Kohlenstoffatom (bei der Reaktion mit Trimethylphosphin) als auch nucleophile Substitution der Trimethylsilylgruppe (bei der Reaktion mit LiC_6H_5 , Alkoholaten, CH_3OH , $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$) beobachtet. Letzterer Reaktionstyp wurde bei Alkoxyorganylcarben-Komplexen nur in Ausnahmefällen und in sehr untergeordnetem Ausmaß gefunden^{1,2)}.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N_2 durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (Na , P_4O_{10}) und mit N_2 gesättigt.

¹H-NMR-Spektren: Jeol C-60HL-Gerät. – IR-Spektren: Perkin-Elmer Modell 21 (ν_{CO} -Bereich). – Massenspektren: Atlas CH-4 Massenspektrometer (Ionenquelle TO4, 50eV). – ¹³C-NMR-Spektren: Bruker Multikern Spektrometer HFX-90 bei 22.63 MHz mit Zusatz für Temperaturmessung.

A. Pentacarbonyl[organyl(trimethylsiloxy)carben]chrom(0) und -wolfram(0)-Komplexe

1. *Pentacarbonyl[phenyl(trimethylsiloxy)carben]chrom(0)* (**2b**): 2.2 g (10 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ werden in einem 500-ml-Zweihalskolben mit Stickstoffansatz in 250 ml Ether unter Rühren suspendiert und langsam mit der äquimolaren Menge Phenyllithium^{1,3)} in 100 ml Ether versetzt. Nach 2stdg. Rühren wird die Etherlösung auf 50 ml eingengt und von nicht umgesetztem $\text{Cr}(\text{CO})_6$ abfiltriert. Durch Zugabe eines Überschusses an n-Pentan wird daraus bei -50°C $\text{Li}[(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_5]$ (**1b**) ausgefällt. Das hellgelbe Pulver wird auf einer G3-Fritte gesammelt und anschließend mit 150 ml Ether von der Fritte in einen 250-ml-Zweihalskolben mit Stickstoffansatz und Magnetrührer gelöst. Zu dieser ether. Lösung werden bei -20°C langsam 2 ml (11.5 mmol) Trimethylsilylchlorid in 30 ml Ether getropft, wobei sich die Reaktionslösung sofort dunkelrot färbt. Danach rührt man zur vollständigen Umsetzung noch 10 min bei 0°C und zieht das Lösungsmittel und nicht umgesetztes Trimethylsilylchlorid i. Hochvak. bei -5°C ab. Das rotbraune Reaktionsprodukt wird mit möglichst wenig n-Pentan (10 ml) eluiert. Das dunkelrote Eluat wird über eine G3-Fritte filtriert und auf -50°C abgekühlt. Es fallen rotglänzende Kristalle aus, die nach zweimaliger Umkristallisation aus 10 ml n-Pentan noch 5 h bei -5°C i. Hochvak. getrocknet werden. Dunkelrote, bei Raumtemp. zerfließliche Kristalle; Ausb. 2.5 g (67%, bez. auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$).

$\text{CrC}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{Si}$ (371.4) Ber. Cr 14.04 C 48.64 H 3.81 Si 7.57

Gef. Cr 14.03 C 48.82 H 3.82 Si 7.40 Mol.-Masse 371 (MS)

2. *Pentacarbonyl[p-tolyl(trimethylsiloxy)carben]chrom(0)* (**2c**): 1.43 g (3.7 mmol) Tetramethylammonium-pentacarbonyl(p-toluoyl)chromat (**1c**)⁵⁾ werden in 150 ml CH_2Cl_2 gelöst und bei

^{1,2)} E. O. Fischer, U. Schubert, W. Kalbfus und C. G. Kreiter, Z. Anorg. Allg. Chem. **416**, 135 (1975).

^{1,3)} G. Wittig, Angew. Chem. **53**, 242 (1940).

–20°C mit einem geringen Überschuß an Trimethylsilylchlorid in 20 ml CH₂Cl₂ versetzt. Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt analog 1. Dunkelrote Kristalle; Ausb. 0.5 g (83%, bez. auf 1c).

CrC₁₆H₁₆O₆Si (384.4) Ber. Cr 13.53 C 49.99 H 4.19 O 24.97 Si 7.30
Gef. Cr 13.47 C 49.92 H 4.25 O 25.26 Si 7.10 Mol.-Masse 384 (MS)

3. *Pentacarbonyl[2-furyl(trimethylsiloxy)carben]chrom(0)* (2d): 2.2 g (10 mmol) Cr(CO)₆ werden in 250 ml THF gelöst und mit der äquimolaren Menge 2-Furyllithium¹⁴⁾ in 30 ml Ether versetzt. Das Lithium-pentacarbonyl(2-furoyl)chromat (1d) wird analog 1. weiterverarbeitet. Ziegelrote Kristalle; Ausb. 2.1 g (58%, bez. auf Cr(CO)₆).

CrC₁₃H₁₂O₇Si (360.3) Ber. Cr 14.43 C 43.34 H 3.36 Si 7.79
Gef. Cr 14.80 C 43.56 H 3.37 Si 7.60 Mol.-Masse 360 (MS)

4. *Pentacarbonyl[2-thienyl(trimethylsiloxy)carben]chrom(0)* (2e): 2.2 g (10 mmol) Cr(CO)₆ werden in 250 ml THF gelöst und mit der äquimolaren Menge 2-Thienyllithium¹⁵⁾ umgesetzt. Das dabei entstehende Lithium-pentacarbonyl(2-thenoyl)chromat (1e) wird analog 1. weiterverarbeitet. Grünlich schimmernde Kristalle; Ausb. 2.5 g (66%, bez. auf Cr(CO)₆).

CrC₁₃H₁₂O₆SSi (376.4) Ber. Cr 13.82 C 41.49 H 3.21 S 8.32
Gef. Cr 13.42 C 41.50 H 3.17 S 8.70 Mol.-Masse 376 (MS)

5. *Pentacarbonyl[methyl(trimethylsiloxy)carben]wolfram(0)* (2f): Frisch dargestelltes Lithium-pentacarbonylacetylwolfram¹⁶⁾ (1f) wird mit einem Überschuß an Trimethylsilylchlorid versetzt und das Reaktionsgemisch analog 1. weiterverarbeitet. Gelbe, blätterige Kristalle; Ausb. 1.5 g (34%, bez. auf 10 mmol W(CO)₆).

WC₁₀H₁₂O₆Si (440.1) Ber. C 27.48 H 2.74 Si 6.37
Gef. C 27.87 H 2.79 Si 6.10 Mol.-Masse 440 (MS, bez. auf ¹⁸⁴W)

6. *Pentacarbonyl[p-tolyl(trimethylsiloxy)carben]wolfram(0)* (2g): Das durch Umsetzung von 10 mmol W(CO)₆ mit der äquimolaren Menge *p*-Tollyllithium¹⁷⁾ dargestellte Lithium-pentacarbonyl(*p*-toluoyl)wolfram¹⁷⁾ (1g) wird mit einem Überschuß an Trimethylsilylchlorid versetzt und analog 1. weiterverarbeitet. Dunkelrote Kristalle; Ausb. 2.9 g (56%, bez. auf W(CO)₆).

WC₁₆H₁₆O₆Si (516.2) Ber. C 37.22 H 3.12 Si 5.43
Gef. C 36.99 H 3.10 Si 5.60 Mol.-Masse 516 (MS, bez. auf ¹⁸⁴W)

7. *Pentacarbonyl[2-furyl(trimethylsiloxy)carben]wolfram(0)* (2h): 3.52 g (10 mmol) W(CO)₆ werden in 150 ml THF gelöst und mit der äquimolaren Menge 2-Furyllithium¹⁴⁾ versetzt. Das dabei erhaltene Lithium-pentacarbonyl(2-furoyl)wolfram¹⁴⁾ (1h) wird analog 1. weiterverarbeitet. Dunkelrote Kristalle; Ausb. 2.2 g (45%, bez. auf W(CO)₆).

WC₁₃H₁₂O₇Si (492.2) Ber. C 31.72 H 2.45 Si 5.70
Gef. C 31.58 H 2.50 Si 5.20 Mol.-Masse 492 (MS, bez. auf ¹⁸⁴W)

8. *Pentacarbonyl[2-thienyl(trimethylsiloxy)carben]wolfram(0)* (2i): Das aus 10 mmol W(CO)₆ und der äquimolaren Menge 2-Thienyllithium¹⁵⁾ hergestellte Lithium-pentacarbonyl(2-thenoyl)wolfram¹⁵⁾ (1i) wird mit einem geringen Überschuß an Trimethylsilylchlorid versetzt und das

¹⁴⁾ V. Ramanathan und R. Levine, J. Org. Chem. **27**, 1216 (1962).

¹⁵⁾ H. Gilman und G. A. Shirley, J. Am. Chem. Soc. **71**, 1870 (1949).

¹⁶⁾ E. O. Fischer und A. Maasböl, Angew. Chem. **76**, 645 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 580 (1964).

¹⁷⁾ H. Gilman, W. Langham und F. W. Moore, J. Am. Chem. Soc. **62**, 2327 (1940).

Reaktionsgemisch analog 1. weiterverarbeitet. Grünlich schimmernde Kristalle; Ausb. 3.1 g (61%, bez. auf $W(CO)_6$).

$WC_{13}H_{12}O_6SSi$ (508.2) Ber. W 36.17 C 30.72 H 2.38 S 6.30
 Gef. W 36.50 C 30.92 H 2.40 S 6.35
 Mol.-Masse 508 (MS, bez. auf ^{184}W)

B. Reaktionen der Pentacarbonyl[organyl(trimethylsiloxy)carben]-Metall-Komplexe 2a – i

1. Umsetzungen mit Phenyllithium¹³⁾ (a), Natriummethanolat¹⁸⁾ (b) bzw. -phenolat¹⁸⁾ (c)

a) 0.2 g (4 mmol) Pentacarbonyl[2-thienyl(trimethylsiloxy)carben]wolfram(0) (2i) werden bei $-20^\circ C$ in Ether gelöst und mit einem geringen Überschuß an Phenyllithium¹³⁾ in 20 ml Ether versetzt, wobei ein Farbumschlag von rotviolett nach rotbraun erfolgt. Nach Abzug des Lösungsmittels i. Hochvak. wird der in n-Pentan unlösliche Rückstand mit wenig N_2 -gesättigtem Wasser aufgenommen, filtriert und mit einem Überschuß an Tetramethylammonium-bromid versetzt. Die dabei ausfallenden orangefarbenen Blättchen werden zweimal aus Aceton/Ether umgefällt und noch 3 h bei Raumtemp. i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.19 g Tetramethylammonium-pentacarbonyl(2-thenoyl)wolframat⁵⁾ (4a) (95%, bez. auf 2i). Zers.-P. $145^\circ C$.

$WC_{14}H_{15}NO_6S$ (509.2) Ber. C 33.02 H 2.96 N 2.75 Gef. C 33.55 H 3.03 N 2.85

b) 0.1 g (2 mmol) 2i werden analog 1. a) mit einer Suspension von Natriummethanolat in 10 ml Ether versetzt, wobei die rotviolette Farbe nach hellrot umschlägt. Nach Aufarbeitung der Reaktionsprodukte analog 1. a) kann in quantitat. Ausb. 4a⁵⁾ isoliert werden. Zers.-P. $145^\circ C$.

$WC_{14}H_{15}NO_6S$ (509.2) Ber. C 33.02 H 2.96 N 2.75 Gef. C 33.20 H 3.07 N 3.36

c) 0.2 g (4 mmol) Pentacarbonyl[2-furyl(trimethylsiloxy)carben]wolfram(0) (2h) werden mit einem geringen Überschuß einer Suspension von Natriumphenolat¹⁸⁾ in Ether analog 1. a) versetzt und weiterverarbeitet. Das orangefarbene Pulver läßt sich nach zweimaliger Umfällung aus Aceton/Ether als Tetramethylammonium-pentacarbonyl(2-furoyl)wolframat (4b)⁵⁾ identifizieren. Quantitat. Ausb.; Zers.-P. $125^\circ C$.

$WC_{14}H_{15}NO_7$ (493.1) Ber. C 34.09 H 3.06 N 2.84 Gef. C 33.82 H 3.20 N 2.73

2. Pentacarbonyl[hydroxy(2-thienyl)carben]wolfram(0) (5): 0.5 g (1 mmol) 2i werden in einem 100-ml-Zweihalskolben mit Stickstoffansatz in 30 ml n-Pentan bei $-20^\circ C$ gelöst und unter magnetischem Rühren mit einem geringen Überschuß an wasserfreiem Methanol versetzt, wobei sich die dunkelviolette Lösung langsam aufhellt. Nach Abzug des Lösungsmittels wird der Rückstand in 2 ml CH_2Cl_2 aufgenommen, filtriert und bei $-78^\circ C$ mit 10 ml n-Pentan überschichtet. Es bilden sich dunkelbraune Kristalle, die nach dem Dekantieren der Mutterlauge noch 5 h bei $0^\circ C$ i. Hochvak. getrocknet werden. Ausb. 0.4 g (91%, bez. auf 2i). Zers.-P. ca. $73^\circ C$.

IR (ν_{CO} , n-Pentan): 2067(m), 1980(w), 1959(s), 1946 cm^{-1} (vs). — 1H -NMR ($[D_6]$ Aceton): $\delta = 8.49$ (d, C_4H_3S), 7.60 ppm (t, C_4H_3S).

$WC_{10}H_4O_6S$ (436.1) Ber. C 27.54 H 0.92 O 22.01 S 7.35
 Gef. C 27.45 H 0.94 O 21.90 S 7.00
 Mol.-Masse 436 (MS, bez. auf ^{184}W)

3. Dimethylammonium-pentacarbonyl(p-toluoyl)wolframat (6): 1.0 g (1.9 mmol) Pentacarbonyl[p-tolyl(trimethylsiloxy)carben]wolfram(0) (2g) werden in 50 ml n-Pentan bei $-20^\circ C$ langsam mit einem Überschuß an Dimethylamin versetzt. Unter gleichzeitiger Entfärbung der Lösung fällt ein hellgelbes Pulver aus, das nach dem Dekantieren der überstehenden Lösung zweimal aus Aceton/n-Pentan umgefällt und anschließend noch 3 h i. Hochvak. getrocknet wird. Die

¹⁸⁾ Organikum, 8. Aufl., S. 185ff., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1968.

spektroskopische Untersuchung der dekantierten Pentan-Lösung deutet darauf hin, daß auch Pentacarbonyl[*p*-tolylcarbin]wolfram(0)⁸¹ in Spuren gebildet wird. **6**: Hellgelbes Pulver; Zers.-P. ca. 90°C; Ausb. 0.8 g (85%, bez. auf **2g**).

¹H-NMR ([D₆]Aceton): δ = 7.60, 7.32, 2.32 (*p*-CH₃C₆H₄), 3.81 (s, [H₂N(CH₃)₂]), 2.97 ppm (s, N(CH₃)₂).

WC₁₅H₁₅NO₆ (489.1) Ber. C 36.83 H 3.09 N 2.86 Gef. C 37.36 H 2.93 N 2.97

4. *trans*-Bromotetracarbonyl(*p*-tolylcarbin)wolfram (**8b**): 0.67 g (1.3 mmol) **2g** werden in einem Schlenkrohr mit Stickstoffansatz in 30 ml *n*-Pentan unter magnetischem Rühren bei -30°C mit einem geringen Überschuß an BBr₃ versetzt. Die dunkelrote Lösung hellt sich sofort auf, gleichzeitig fällt ein gelbes Pulver aus, das bei -100°C zweimal mit je 20 ml *n*-Pentan gewaschen wird. Nach dem Dekantieren der Waschflüssigkeit wird das Produkt bei -10°C 1 d i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 0.5 g (80%, bez. auf **2g**).

IR (νCO, *n*-Pentan): 2121(w), 2037 cm⁻¹ (vs).

WC₁₂H₇BrO₄ (479.0) Ber. C 30.09 H 1.47 Gef. C 30.11 H 1.55

Mol.-Masse 478 (MS, bez. auf ¹⁸⁴W, ⁷⁹Br)

0.1 g (2.5 mmol) **2b** werden in analoger Weise mit einem Überschuß an BBr₃ versetzt. Durch Vergleich der IR- und Massenspektren mit denen einer authent. Probe kann *trans*-Bromotetracarbonyl(phenylcarbin)chrom (**8a**) eindeutig nachgewiesen werden.

[445/76]