

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

110. Jahrg. Nr. 11

S. 3467 – 3724

Übergangsmetall-Carben-Komplexe, CV¹⁾

Pentacarbonyl[alkoxy(triphenylsilyl)carben]- und Pentacarbonyl-[dimethylamino(triphenylsilyl)carben]chrom, -molybdän, -wolfram

Ernst Otto Fischer*, Helmut Hollfelder, Peter Friedrich, Fritz Roland Kreißl und Gottfried Huttner

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Arcisstr. 21, D-8000 München 2

Eingegangen am 28. Dezember 1976

Hexacarbonylchrom, -molybdän oder -wolfram reagieren mit Triphenylsilyllithium und nachfolgend mit Alkylierungsmitteln wie Trimethyl- und Triethyloxonium-tetrafluorborat oder Fluorsulfonsäure-methylester zu Pentacarbonyl[alkoxy(triphenylsilyl)carben]-Komplexen $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OR})\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) (1–6). Deren Aminolyse mit Dimethylamin ergibt die Pentacarbonyl[dimethylamino(triphenylsilyl)carben]-Komplexe $(\text{CO})_5\text{MC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (7–9). Eigenschaften und spektroskopische Untersuchungen der teils thermolabilen Verbindungen werden beschrieben. Röntgenstrukturanalysen von $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$) beweisen für die $\text{M}-\text{C}_{\text{Carben}}$ -Bindung sehr kurze Abstände von 200 ± 2 pm ($\text{M} = \text{Cr}$) und 215 ± 2 pm ($\text{M} = \text{Mo}$).

Transition Metal Carbene Complexes, CV¹⁾

Pentacarbonyl[alkoxy(triphenylsilyl)carbene]- und Pentacarbonyl[dimethylamino(triphenylsilyl)carbene]chromium, -molybdenum, -tungsten

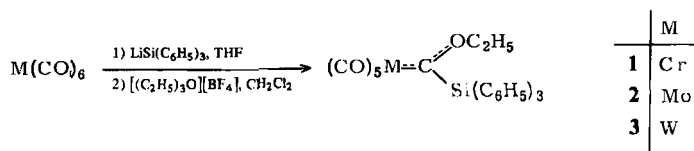
Hexacarbonylchromium, -molybdenum, or -tungsten react with triphenylsilyllithium and subsequently with alkylating agents, *e. g.*, trimethyl- and triethyloxonium tetrafluoroborate, or methyl fluorosulfonate, to yield the pentacarbonyl[alkoxy(triphenylsilyl)carbene] complexes $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OR})\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) (1–6). Their aminolysis with dimethylamine leads to the corresponding pentacarbonyl[dimethylamino(triphenylsilyl)carbene] complexes $(\text{CO})_5\text{MC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) (7–9). Properties and spectroscopic investigations of the partly thermolabile compounds are reported. X-ray structure analyses of $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$) prove the very short $\text{M}-\text{C}_{\text{Carbene}}$ bond lengths of 200 ± 2 pm ($\text{M} = \text{Cr}$) and 215 ± 2 pm ($\text{M} = \text{Mo}$).

¹⁾ CIV. Mitteil.: E. O. Fischer, T. Selmayr und F. R. Kreißl, Monatsh. Chem., im Druck.

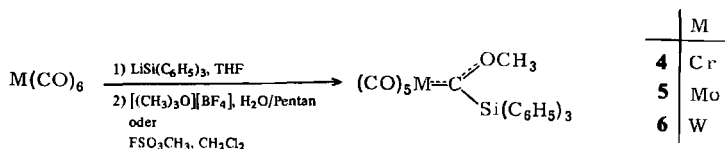
Mit der Synthese von $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $(\text{CO})_5\text{CrC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ gelang es uns kürzlich, Silicium als neues α -Heteroatom in den endständigen Carbenliganden von Übergangsmetallcarbonylcarben-Komplexen einzuführen²⁾. Wir bemühten uns seither im Rahmen vergleichender Studien über den Einfluß von Heteroatomen auf die Bindungsverhältnisse in solchen um die Darstellung und spektroskopische Untersuchung homologer Verbindungen von Molybdän und Wolfram.

Präparative Ergebnisse

In Übergangsmetallcarbonyl-Komplexen ließen sich bisher neben Lithiumalkylen und -arylen z. B. Lithiummethanolat³⁾, Lithiumamide⁴⁻⁶⁾ und Lithiumdimethylphosphid⁷⁾ erfolgreich an das Kohlenstoffatom eines CO-Liganden addieren; die entstandenen Lithium-acylcarbonylmetallate waren dann mit Carbonium-Ionen in Carbenkomplexe überführbar. Die Anwendung des gleichen Reaktionsprinzips auf Hexacarbonylchrom, -molybdän sowie -wolfram und Triphenylsilyllithium in Tetrahydrofuran mit nachfolgender Alkylierung mit Triethyloxonium-tetrafluoroborat in Methylenchlorid führte uns nun zu den roten Komplexen 1-3.



Bei der Darstellung der homologen Methoxy(triphenylsilyl)carben-Komplexe durch Alkylierung der Lithiumsalze $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OLi})\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat in Wasser, dem Pentan überschichtet war, ließen sich nur im Fall des Wolframs noch brauchbare Ausbeuten erzielen; $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (4) fiel bereits nur mehr in Spuren an. Wesentlich bessere Ergebnisse lieferte hier die Verwendung von Fluorsulfonsäure-methylester in Methylenchlorid.



Zur analysenreinen Gewinnung der Alkoxy(triphenylsilyl)carben-Komplexe 1-6 war zweimalige Säulenchromatographie an Kieselgel bei tiefen Temperaturen erforderlich. Die quantitative Abtrennung eines gelben Produkts von den roten Carbenkomplexen

²⁾ E. O. Fischer, H. Hollfelder, F. R. Kreißl und W. Uedelhoven, *J. Organomet. Chem.* **113**, C31 (1976).

³⁾ E. O. Fischer, K. Scherzer und F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* **118**, C33 (1976).

⁴⁾ E. O. Fischer, F. R. Kreißl, E. Winkler und C. G. Kreiter, *Chem. Ber.* **105**, 588 (1972).

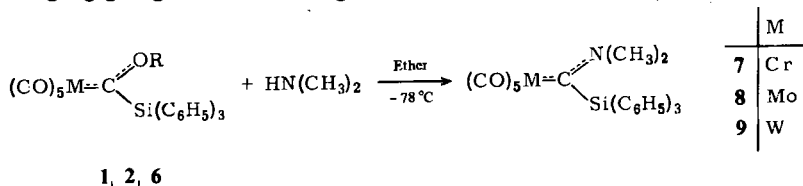
⁵⁾ E. O. Fischer und H. J. Kollmeier, *Angew. Chem.* **82**, 325 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 309 (1970).

⁶⁾ E. O. Fischer, E. Winkler, C. G. Kreiter, G. Huttner und B. Krieg, *Angew. Chem.* **83**, 1021 (1971); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **10**, 922 (1971).

⁷⁾ E. O. Fischer, F. R. Kreißl, C. G. Kreiter und E. W. Meineke, *Chem. Ber.* **105**, 2558 (1972).

konnte auch hierbei nicht erreicht werden. Es wurde schließlich durch mehrmaliges fraktioniertes Umkristallisieren aus Pentan entfernt. Im Falle von **3** konnten aus der bei der Chromatographie anfallenden dunkelroten Zone neben dem Carbenkomplex noch hellgelbe Kristalle isoliert und aufgrund spektroskopischer und analytischer Daten als Ethoxytriphenylsilan identifiziert werden.

Die Verbindungen **1–6** reagieren mit Dimethylamin in Ether bei -78°C zu den entsprechenden Pentacarbonyl[*dimethylamino*(triphenylsilyl)carben]-Komplexen **7–9**. Ihre Reinigung gelingt durch zweimaliges Umkristallisieren aus Ether/Pentan.



Eigenschaften

Sämtliche Komplexe **1–9** stellen diamagnetische, nur wenig luft- und feuchtigkeitsempfindliche, orangerote (**2**), ziegelrote (**4, 5**), dunkelrote (**1, 3, 6**) oder gelbe (**7–9**) Kristalle dar. Abhängig vom Zentralmetall nimmt ihre Stabilität sowohl in Lösung als auch in Substanz in der Reihenfolge $\text{Mo} < \text{Cr} < \text{W}$ zu, am gleichen Zentralmetall findet man für den Carben-Liganden etwa folgende Abstufung: $\text{C}(\text{OCH}_3)\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \approx \text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 < \text{C}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Während die Komplexe von Wolfram (**3, 6, 9**) bei Raumtemperatur stabil sind, können die Chrom- (**1, 4, 7**) und Molybdänverbindungen (**2, 5, 8**) nur gekühlt unter Stickstoff längere Zeit unzersetzt gehandhabt werden.

Die Pentacarbonyl[alkoxy(triphenylsilyl)carben]-Komplexe **1–6** lösen sich in unpolaren Lösungsmitteln wie Pentan gut, in Benzol, Aceton, Methylchlorid oder Tetrahydrofuran sehr gut. Die Pentacarbonyl[*dimethylamino*(triphenylsilyl)carben]-Komplexe **7–9** dagegen sind in Pentan nur wenig, in Ether gut, in Benzol, Aceton oder Methylchlorid sehr gut löslich.

Spektroskopische Untersuchungen

a) *IR-Spektren*: Lage, Zahl und Intensität der νCO -Absorptionen der Carbenkomplexe **1–9** in *n*-Hexan (Tab. 1) stehen in Übereinstimmung mit deren Pentacarbonyl-Struktur. Bei IR-spektroskopischen Untersuchungen an substituierten Metallcarbonyl-Komplexen wurde häufig gefunden, daß die Substituenten näherungsweise als rotationssymmetrisch betrachtet werden können und dann die lokale Symmetrie des Metallcarbonylgerüsts allein auf die CO-Bandenanzahl von Einfluß ist. Für die CO-Valenzschwingungen in quasioktaedrischen Komplexen $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ sollte demnach die lokale C_{4v} -Symmetrie der $\text{M}(\text{CO})_5$ -Gruppe bestimmend sein^{8,9)}. Es wären dann drei IR-aktive νCO -Banden zu erwarten, zwei der Rasse A_1 und eine doppelt entartete der Rasse E. Häufig wird auch die IR-inaktive B_1 -Schwingung infolge der niedrigeren Symmetrie des Gesamtkomplexes mit geringer Intensität beobachtet. Außerdem kann die Entartung der E-Schwingung dadurch aufgehoben werden; es erscheinen zwei Banden^{10–12)}.

⁸⁾ F. A. Cotton, A. D. Liehr und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1**, 175 (1955).

⁹⁾ M. A. El-Sayed und H. D. Kaesz, *J. Mol. Spectrosc.* **9**, 310 (1962).

¹⁰⁾ F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **3**, 702 (1964).

¹¹⁾ L. E. Orgel, *Inorg. Chem.* **1**, 25 (1962).

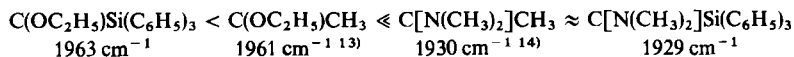
¹²⁾ F. A. Cotton und C. S. Krahanzel, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 4432 (1962).

Tab. 1. IR-Absorptionen der Carbenkomplexe $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{X})\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ im νCO -Bereich in n -Hexan (in cm^{-1})

	M	X	A_1^2	B_1	A_1^1	E_1	E_2
1	Cr	OC_2H_5	2060 m	1986 w	1963 s	1946 vs	
2	Mo	OC_2H_5	2066 m	1984 w	1961 s	1946 vs	1942 sh
3	W	OC_2H_5	2066 m	1984 w	1955 s	1944 vs	1938 sh
4	Cr	OCH_3	2060 m	1984 w	1963 s	1946 vs	1940 sh
5	Mo	OCH_3	2066 m	1992 m	1966 s	1951 vs	1943 sh
6	W	OCH_3	2068 m	1986 w	1959 s	1946 vs	1940 sh
7	Cr	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	2043 w	1965 vw	1929 s	1921 vs	
8	Mo	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	2055 m	1969 vw	1924 sh	1932 vs	
9	W	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	2058 m	1964 w	1927 s	1919 vs	

Bei den hier beschriebenen Triphenylsilylcarben-Komplexen findet man stets vier CO-Valenzschwingungsbanden. Weiterhin zeigen die Verbindungen 2–6 neben der sehr intensiven E_1 -Absorption eine um $4-8\text{ cm}^{-1}$ tiefer gelegene, schwächere Schulter (E_2 -Bande). Die lokale C_{4v} -Symmetrie des Metallcarbonylgerüsts gilt demnach nur noch annähernd.

Lösungsspektren im νCO -Bereich geben neben Strukturinformationen auch interessante Einblicke in die Bindungsverhältnisse von Pentacarbonylcarben-Komplexen. Stellt man die νCO -Absorptionen von z. B. 1 und 7 denen anderer Ethoxy- und Dimethylaminocarben-Komplexe von Chrom gegenüber, so läßt sich speziell an Hand der längerwelligen A_1 -Bande, die der Valenzschwingung der *trans*-ständigen CO-Gruppe entspricht, für das σ -Donor/ π -Akzeptor-Verhältnis der verschiedenen Carbenliganden folgende Abstufung aufstellen:



Im Vergleich zu dem Methylcarbenliganden in $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_3$ überträgt der Triphenylsilylcarbenligand in 1 mit seinem etwas kleineren Donor/Akzeptor-Verhältnis weniger negative Ladung auf den $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Rest. Dies bedeutet ein höheres Elektronen-defizit am Carbenkohlenstoff von 1, das durch eine stärkere $\text{Cr}-\text{C}_{\text{Carben}}(\text{d-p})\pi$ -Rückbindung reduziert wird.

Eine wichtige Rolle bei der Strukturklärung von Ethoxytriphenylsilan spielte das IR-Spektrum im Bereich $500-4000\text{ cm}^{-1}$ (KBr). Oberhalb von 1425 cm^{-1} werden keine intensiven Absorptionen beobachtet, zwischen 1590 und 2920 cm^{-1} treten keine Banden auf. Es liegt demnach weder ein Übergangsmetallcarbonyl-Komplex, noch eine Carbonylgruppen enthaltende Verbindung vor. Die sehr starke Bande bei 1075 cm^{-1} liegt in dem für Si-O-Valenzschwingungen offenkettiger, sauerstoffhaltiger Siliciumether charakteristischen Bereich von $1020-1090\text{ cm}^{-1}$ ¹⁵⁾. Bei den Carbenkomplexen 1–9 ist dieser Bereich frei.

¹³⁾ E. O. Fischer und A. Maasböl, J. Organomet. Chem. **12**, P15 (1968).

¹⁴⁾ E. Winkler, Dissertation, Techn. Univ. München 1971.

¹⁵⁾ L. J. Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt 1966, und die dort zitierte Literatur.

b) Das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ der Alkoxy(triphenylsilyl)carben-Komplexe 1–6 (Tab. 2) zeigt jeweils ein Multiplett für die Phenylprotonen, zusätzlich für 1–3 ein Quartett und ein Triplett, entsprechend der Ethoxygruppe bzw. für 4–6 ein Singulett, welches von der Methoxygruppe herrührt. Die OCH_2 - (1–3) bzw. OCH_3 -Signale (4–6) treten im Vergleich zu anderen Ethoxy- bzw. Methoxycarben-Komplexen bei auffallend tiefen Feldstärken auf (vgl. z. B. $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH}_3$, $\delta(\text{OCH}_2) = 4.52^{13}$); $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$, $\delta(\text{OCH}_3)_{\text{cis,trans}} = 4.89$ und 4.39^{16}). Der daraus zu folgernde Elektronenmangel am Carbenkohlenstoffatom spricht weder für einen induktiven Effekt der Triphenylsilylgruppe, noch für eine partielle $p_\pi-d_\pi$ -Bindung zwischen dem Carbenkohlenstoff und dem Silicium.

Im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ der Dimethylamino(triphenylsilyl)carben-Komplexe 7–9 (Tab. 2) erhält man jeweils ein Multiplett für die aromatischen Protonen und zwei Singulett für die *N*-Methylprotonen. Die hohe Rotationsbarriere um die $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{N}$ -Bindung fixiert die beiden *N*- CH_3 -Gruppen in verschiedener chemischer Umgebung; sie können bezüglich dieser Bindung in *cis*- oder in *trans*-Stellung zur Triphenylsilylgruppe angeordnet sein und zeigen deshalb unterschiedliche $^1\text{H-NMR-Signale}$.

Das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von Ethoxytriphenylsilan in $[\text{D}_6]$ Aceton bei 0°C (chemische Verschiebungen δ , bezogen auf $\text{CD}_3\text{COCHD}_2 = 2.1$) ergibt ein Multiplett für die Phenylprotonen bei $\delta = 7.64$, sowie ein Quartett bei $\delta = 4.00$ und ein Triplett bei $\delta = 1.25$ für die Ethoxygruppe. Die relativen Intensitäten verhalten sich wie 15:2:3.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR-Spektren}$ der Carbenkomplexe $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{X})\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ in $[\text{D}_6]$ Aceton bei -30°C . Intensität und Multiplizität in Klammern. Chemische Verschiebungen δ , bez. auf $\text{CD}_3\text{COCHD}_2 = 2.1$

Verb.	M	X	$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$	$\delta(\text{OCH}_2)$	$\delta(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$	$\delta(\text{OCH}_3)$	$\delta(\text{N}-\text{CH}_3)_{z,e}$
1	Cr	OC_2H_5	7.65 (15m)	5.85 (2q)	1.85 (3t)		
2	Mo	OC_2H_5	7.59 (15m)	5.54 (2q)	1.83 (3t)		
3	W	OC_2H_5	7.37 (15m)	5.38 (2q)	1.77 (3t)		
4	Cr	OCH_3	7.53 (15m)			5.47 (3s)	
5	Mo	OCH_3	7.51 (15m)			5.30 (3s)	
6	W	OCH_3	7.54 (15m)			5.15 (3s)	
7	Cr	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	7.68 (15m)				4.53 (3s) 3.60 (3s)
8	Mo	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	7.58 (15m)				4.36 (3s) 3.52 (3s)
9	W	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	7.52 (15m)				4.30 (3s) 3.49 (3s)

c) $^{13}\text{C-NMR-Spektren}$: Die aus den $^1\text{H-NMR-}$ und IR-Spektren gewonnenen Strukturvorstellungen stimmen mit den $^{13}\text{C-NMR-spektroskopischen}$ Befunden überein. Diese sollen an Hand von $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (4), dem einfachsten Vertreter der Reihe 1–6, diskutiert werden. Im protonenrauschenkoppelten Spektrum finden sich insgesamt acht Signale. Diese lassen sich aufgrund ihrer relativen Intensitäten und des nur teilweise protonenrauschenkoppelten Spektrums von 4 zuordnen. Das Carbenkohlenstoffatom wird mit $\delta = 432.41$ (Tab. 3) bei extrem tiefen Feldstärken beobachtet.

¹⁶⁾ C. G. Kreiter und E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **81**, 780 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 761 (1969).

Tab. 3. ^{13}C -NMR-Spektren der Carbenkomplexe 1–9 in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$. Chemische Verschiebungen δ , relat. $\text{CD}_3\text{COCD}_3 = 206.5$

Verb.	C_{Carben}	CO_{trans}	CO_{cis}	C_6H_5	OCH_2	OCH_3	OCH_2CH_3	$\text{N}-\text{CH}_{3(\text{e},\text{z})}$	Meßtemp. ($^\circ\text{C}$)
1	431.11	227.65	216.75	137.67 133.68 131.09 129.15	84.27		15.76		0
2	424.32	217.61	205.96	137.35 133.25 130.87 128.93	86.32		15.33		-20
3	399.83	207.69	198.30	137.89 134.90 131.31 129.36	87.29		15.55		10
4	432.41	227.32	216.53	137.35 133.35 130.98 128.93		73.37			-10
5	426.72	217.29	205.83	137.18 133.14 130.71 128.69		75.02			-20
6	402.09 (101.1) ^{a)}	207.36	197.98 (127.0) ^{a)}	137.56 133.68 131.09 129.15		76.18			10
7	305.00	225.27	217.83	137.02 135.73 130.77 129.04				58.38 57.94	0
8	300.36	215.78	204.99	136.92 135.51 130.66 128.93				59.89 57.40	-30
9	285.90	204.77	199.27	136.92 135.62 130.66 128.93				60.64 57.08	-20

a) $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ in Hz.

Diese starke Entschirmung spricht, wie auch an anderen Beispielen gefunden¹⁷⁾, für eine minimale bis fehlende elektronische Stabilisierung des Triphenylsilyl-Substituenten. In diese Richtung deutet auch die starke paramagnetische Verschiebung der OCH_3 -Gruppe mit $\delta = 73.37$. Beim vergleichbaren Methoxy(methyl)carben-Komplex findet man nur $\delta = 66.08$ ¹⁸⁾. Die Signale der *trans*- und *cis*-ständigen Carbonylliganden erscheinen im üblichen Bereich, die Kohlenstoffatome der Triphenylsilylgruppe werden zwischen

¹⁷⁾ R. A. Andersen, A. L. Galyer und G. Wilkinson, *Angew. Chem.* **88**, 692 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 609 (1976).

¹⁸⁾ C. G. Kreiter und V. Formáček, *Angew. Chem.* **84**, 155 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 141 (1972).

$\delta = 137$ und 128 gefunden. Die Kernspinkopplungskonstante $^1J(^{183}\text{W}-^{13}\text{C})$ bei **6** liegt mit 101.1 Hz in dem für $\text{W}=\text{C}$ -Bindungen bisher beobachteten Bereich¹⁹⁾.

Für die Aminocarben-Komplexe **7–9** findet man neun Resonanzen. Infolge der Umwandlung von z. B. **4** in **7** wird das Signal des Carbenkohlenstoffs um $\delta = 127.41$ diamagnetisch verschoben. Der schwächer elektronegative Stickstoff in **7** ist besser zur Ladungsübertragung zum Carbenkohlenstoffatom hin geeignet als der stärker elektronegative Sauerstoff in **4**. Das Auftreten jeweils zweier $\text{N}-\text{CH}_3$ -Signale in **7–9** beruht auf dem Vorliegen einer *Z*- und *E*-Form, welche in einem partiellen Doppelbindungscharakter der $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{N}$ -Bindung begründet sind.

d) *Massenspektren*: Der elektronenstoßinduzierte Abbau der Komplexe **1–6** soll am Beispiel von $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (**6**) näher diskutiert werden. Vom Molekül-Ion ausgehend finden sich primär zwei Zerfallsreihen:

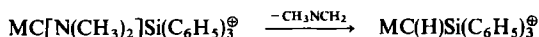
1) Sukzessive Abspaltung der fünf CO -Liganden, gefolgt von einer CH_3 -Radikal-Eliminierung.

2) Abspaltung eines CH_3 -Radikals und anschließend ein stufenweiser Verlust der fünf Carbonylliganden.

Beide Reihen führen zum Ion $\text{WC}(\text{O})\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^{\oplus}$. Die Ethoxycarbenkomplexe **1–3** zerfielen analog 1) und ergaben ebenfalls das Ion $\text{MC}(\text{O})\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^{\oplus}$. Der weitere Zerfall beginnt mit einer erneuten CO -Abspaltung unter Bildung von $\text{MSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^{\oplus}$, welches dann in *M* und $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^{\oplus}$ zerfällt.

Die Aminocarbenkomplexe **7–9** beginnen mit einer sukzessiven Abspaltung aller Carbonylliganden und eines CH_3 -Radikals. Das gebildete Fragment-Ion $\text{MC}(\text{NCH}_3)\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^{\oplus}$ verliert ein CH_3NC -Molekül. Der weitere Zerfall erfolgt wie bei den Oxycarben-Komplexen **1–6**.

Zusätzlich beobachtet man bei **7–9** noch die Abspaltung eines CH_3NCH_2 -Moleküls aus dem Molekül-Ion:



Die oben diskutierten Zerfallsreihen konnten durch metastabile Peaks abgesichert werden.

Dipolmomente an den Komplexen **6** und **9** zeigen eine gewisse Parallelität mit den IR-Spektren im νCO -Bereich. Demnach nimmt die Ladungsübertragung vom Carbenliganden zum $\text{W}(\text{CO})_5$ -Rest hin in der Reihenfolge $\text{O} < \text{N}$ zu und ergibt bei **9** im Vergleich zu **6** eine erhöhte Polarisierung zwischen den beiden Molekülteilen, was im Ansteigen des Dipolmoments von 3.4 ± 0.1 (**6**) auf 6.1 ± 0.1 Debye (**9**) (in Benzol, 20°C) zum Ausdruck kommt.

Röntgenstrukturanalysen

Die Struktur der Carbenkomplexe **1–9** wurde am Beispiel von $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (**1**) und $(\text{CO})_5\text{MoC}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (**2**) durch Röntgenstrukturanalyse (Abb., Tab. 4, 5) bestätigt. Beide Verbindungen kristallisieren isotyp in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca*, mit folgenden Zellparametern:

¹⁹⁾ F. H. Köhler, H. J. Kalder und E. O. Fischer, J. Organomet. Chem. **113**, 11 (1976).

$a = 2429(2)$, $b = 1138(1)$, $c = 1807(2)$ pm; $Z = 8$; $V = 5001(6) \times 10^6$ pm³; $d_{\text{gem}} = 1.34$ g cm⁻³, $d_{\text{ber}} = 1.351(8)$ g cm⁻³

b) Molybdän-Komplex **2**

$a = 2450(2)$, $b = 1135(1)$, $c = 1832(2)$ pm; $Z = 8$; $V = 5100(6) \times 10^6$ pm³; $d_{\text{gem}} = 1.43$ g cm⁻³, $d_{\text{ber}} = 1.439(8)$ g cm⁻³

Die Strukturbestimmungen von **1** und **2** erfolgten konventionell (**1**: $R_1 = 0.079$, 806 unabhängige Reflexe, $I \geq 3\sigma$; **2**: $R_1 = 0.070$, 1062 unabhängige Reflexe, $I \geq 3\sigma$; Messung: Syntex P2₁, $\lambda_{\text{Mo-K}\alpha} = 71.069$ pm; Lösung: Syntex XTL).

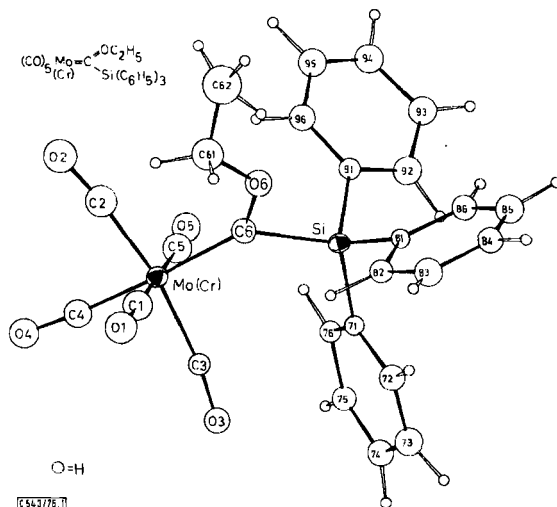


Abb.: Molekülstruktur von Pentacarbonyl[ethoxy(triphenylsilyl)carben]molybdän (M = Mo) (**2**) bzw. -chrom (M = Cr) (**1**)

Die pseudooktaedrischen Komplexe **1** und **2** enthalten den Carbenliganden $\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Das Carbenkohlenstoffatom liegt mit seinen drei Substituenten M, Si und O6 annähernd in einer Ebene (max. Abweichung 0.9 pm für **1** bzw. 3.5 pm für **2**). Der Carbenrest beeinflusst die Lage der äquatorialen CO-Gruppen deutlich. Die Ebene M, C_{Carben}, O6, Si der Carbengruppierung teilt den Winkel zwischen zwei äquatorialen CO-Gruppen unsymmetrisch (M, C_{Carben}, C1/M, C_{Carben}, Si: 37.3° (**1**) und 36.9° (**2**)); die CO-Gruppen C1O1 und C5O5 weichen der damit verbundenen erhöhten sterischen Belastung durch den Carbenrest aus (C1MC_{Carben}: 96.2(9)° (**1**) bzw. 96.3(7)° (**2**), C5MC_{Carben}: 94.3(8)° (**1**) bzw. 92.4(6)° (**2**)). Das Metallatom weicht von der besten Ebene der äquatorialen Carbonyl-Kohlenstoffatome um 7.5 pm (**1**) bzw. 9.0 pm (**2**) in Richtung auf das Carbenkohlenstoffatom ab.

Die mittleren M – C_{CO}-Abstände liegen mit 186(2) pm (**1**) bzw. 203(2) pm (**2**) im üblichen Längenbereich²⁰⁾. Der Cr – C_{Carben}-Abstand (200(2) pm) in **1** liegt am unteren Ende des bisher für Cr – C_{Carben}-Bindungen beobachteten Längenbereichs²⁰⁾.

Für die Mo – C_{Carben}-Bindung (215(2) pm) in **2** fehlen bislang direkte Vergleichswerte, jedoch ist auch diese Bindungslänge nur um 9 pm länger als der M – C_{CO}-Abstand in

²⁰⁾ G. Huttner und H. Lorenz, Chem. Ber. **108**, 1864 (1975).

Mo(CO)₆ (206.3 pm²¹); vgl. 1 mit Cr(CO)₆: Cr–C_{CO} 190.9 pm²²). Die kurzen Bindungsabstände deuten eine starke π -Wechselwirkung zwischen Metall- und Carbenkohlenstoffatom an.

Nach den ¹³C-NMR-Messungen sollte das Carben-Kohlenstoffatom ein hohes Elektronendefizit aufweisen; eine mögliche Erklärung hierfür könnte in einem Elektronenabzug durch π -Wechselwirkung mit den leeren d-Orbitalen des Siliciums gesehen werden, die als bindende Wechselwirkung zu einer C_{Carben}–Si-Abstandsverkürzung führten müßte. Die strukturanalytischen Ergebnisse widersprechen dieser Auffassung: Die C_{Carben}–Si-Abstände sind mit 200(2) pm (1) bzw. 194(2) pm (2) sogar länger als die C–Si-Bindungen

Tab. 4. Atomparameter: Lageparameter, isotrope und anisotrope Temperaturfaktoren von 1 und 2^{a, b, c)}

1) Atom	x/a	y/b	z/c	B
Cr	0.0755(1)	0.2011(3)	0.2047(2)	
Si	0.1532(2)	0.2263(5)	0.3733(3)	
C1	0.002(1)	0.231(2)	0.212(1)	7.2(6)
O1	–0.046(1)	0.247(1)	0.210(1)	8.1(4)
C2	0.060(1)	0.039(2)	0.191(1)	6.2(6)
O2	0.051(1)	–0.057(1)	0.175(1)	7.4(4)
C3	0.091(1)	0.357(2)	0.220(1)	6.1(6)
O3	0.098(1)	0.460(1)	0.229(1)	5.8(4)
C4	0.063(1)	0.238(2)	0.108(1)	5.6(6)
O4	0.052(1)	0.262(1)	0.047(1)	6.3(4)
C5	0.150(1)	0.170(2)	0.178(1)	3.4(5)
O5	0.193(1)	0.147(1)	0.153(1)	4.6(3)
C6	0.088(1)	0.177(2)	0.313(1)	4.3(5)
O6	0.058(1)	0.130(1)	0.367(1)	5.1(3)
C61	0.004(1)	0.072(2)	0.355(1)	7.3(7)
C62	–0.028(1)	0.107(3)	0.413(2)	10.8(9)
C71	0.219(1)	0.255(2)	0.320(1)	2.8(5)
C72	0.226(1)	0.358(2)	0.282(1)	3.4(5)
C73	0.278(1)	0.369(2)	0.241(1)	4.2(5)
C74	0.320(1)	0.284(2)	0.242(1)	4.9(5)
C75	0.313(1)	0.185(2)	0.287(1)	5.7(5)
C76	0.260(1)	0.166(2)	0.325(1)	4.8(6)
C81	0.132(1)	0.366(2)	0.418(1)	3.4(5)
C82	0.080(1)	0.410(2)	0.411(1)	4.9(5)
C83	0.066(1)	0.516(2)	0.445(1)	5.7(6)
C84	0.102(1)	0.577(2)	0.485(1)	5.9(6)
C85	0.159(1)	0.540(2)	0.495(1)	5.7(6)
C86	0.174(1)	0.434(2)	0.453(1)	5.9(6)
C91	0.164(1)	0.103(1)	0.444(1)	2.5(4)
C92	0.183(1)	0.131(2)	0.515(1)	4.4(5)
C93	0.193(1)	0.033(2)	0.565(1)	5.7(6)
C94	0.186(1)	–0.079(2)	0.542(1)	4.6(5)
C95	0.169(1)	–0.107(2)	0.471(1)	5.9(6)
C96	0.158(1)	–0.011(2)	0.420(1)	3.9(5)

Atom	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Cr	3.2(2)	3.2(2)	3.8(1)	0.3(2)	–0.1(2)	–0.5(2)
Si	2.5(3)	2.8(3)	3.3(3)	–0.2(3)	0.4(3)	0.0(3)

²¹⁾ S. P. Arnesen und H. M. Seip, Acta Chem. Scand. 20, 2711 (1966).

²²⁾ A. Whitaker und J. W. Jeffery, Acta Crystallogr. 23, 977 (1967).

Tab. 4 (Fortsetzung)

2) Atom	x/a	y/b	z/c	B
Mo	0.0756(1)	0.1970(1)	0.2079(1)	
Si	0.1527(2)	0.2222(4)	0.3803(3)	
C1	-0.007(1)	0.222(2)	0.218(1)	5.6(5)
O1	-0.051(1)	0.242(1)	0.213(1)	8.7(4)
C2	0.060(1)	0.025(2)	0.186(1)	4.6(5)
O2	0.050(1)	-0.070(1)	0.169(1)	6.9(4)
C3	0.091(1)	0.368(1)	0.326(1)	4.0(5)
O3	0.097(1)	0.469(1)	0.234(1)	5.7(4)
C4	0.061(1)	0.239(2)	0.101(1)	5.4(5)
O4	0.050(1)	0.269(1)	0.045(1)	5.3(3)
C5	0.154(1)	0.165(1)	0.180(1)	3.4(4)
O5	0.197(1)	0.144(1)	0.156(1)	4.5(3)
O6	0.0608(5)	0.1177(10)	0.3744(6)	4.7(3)
C61	0.007(1)	0.059(2)	0.358(1)	6.5(6)
C62	-0.031(1)	0.105(2)	0.411(1)	10.1(8)
C6	0.091(1)	0.168(1)	0.322(1)	2.8(4)
C71	0.219(1)	0.247(1)	0.326(1)	2.0(4)
C72	0.225(1)	0.350(1)	0.288(1)	3.6(4)
C73	0.274(1)	0.367(2)	0.249(1)	3.8(4)
C74	0.315(1)	0.286(1)	0.249(1)	4.5(4)
C75	0.307(1)	0.185(2)	0.291(1)	5.0(4)
C76	0.259(1)	0.163(1)	0.331(1)	3.9(4)
C81	0.131(1)	0.362(1)	0.422(1)	2.4(4)
C82	0.080(1)	0.410(1)	0.417(1)	3.7(4)
C83	0.067(1)	0.519(2)	0.448(1)	4.8(5)
C84	0.103(1)	0.579(2)	0.487(1)	4.5(5)
C85	0.158(1)	0.541(2)	0.494(1)	6.0(5)
C86	0.172(1)	0.430(2)	0.458(1)	4.0(4)
C91	0.165(1)	0.101(1)	0.449(1)	2.5(4)
C92	0.181(1)	0.129(2)	0.519(1)	4.2(4)
C93	0.192(1)	0.037(2)	0.570(1)	6.3(6)
C94	0.187(1)	-0.078(2)	0.546(1)	5.3(5)
C95	0.173(1)	-0.113(2)	0.479(1)	5.7(5)
C96	0.162(1)	-0.015(2)	0.427(1)	4.0(4)

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Mo	3.5(1)	4.0(1)	3.4(1)	0.1(1)	-0.3(1)	-0.2(1)
Si	1.6(4)	3.0(3)	3.0(2)	0.2(2)	-0.0(2)	0.2(2)

^{a)} Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle.

^{b)} Temperaturfaktoren $\times 10^4$ in pm^2 .

^{c)} Die Temperaturfaktoren sind definiert durch den Ausdruck: $T = \exp[-\frac{1}{4}(h^2a^*B_{11} + k^2b^*B_{22} + l^2c^*B_{33} + 2hka^*b^*B_{12} + 2hla^*c^*B_{13} + kib^*c^*B_{23})]$.

in $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (189 pm)²³⁾. Einen Ausweg aus diesem Widerspruch bietet die Annahme, daß die d-Orbitale des Siliciums zwar über eine π -Wechselwirkung Ladung aufnehmen, daß diese jedoch nicht bindend sondern eher antibindend ist.

Das Elektronendefizit des Carbenkohlenstoffatoms wird demnach außer durch die π -Wechselwirkung mit dem Metall nur noch durch die π -Bindung mit dem $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ -

²³⁾ W. F. Sheehan und V. Schomaker, J. Am. Chem. Soc. 74, 3956 (1952).

Substituenten ausgeglichen: Die $O_{OC_2H_5} - C_{Carben}$ -Bindungslängen betragen 133(2) pm in **1** bzw. 135(2) pm in **2** und weisen damit auf einen deutlichen Mehrfachbindungsanteil hin.

Tab. 5. Die wichtigsten innermolekularen Abstände und Winkel der Carbenkomplexe **1** und **2**

Atome	Abstand (pm)		Atome	Winkel (°)	
	1	2		1	2
M—C1	182(2)	205(2)	C6—M—C4	174.5(8)	175.3(7)
M—C2	190(2)	203(2)	C6—M—C1	96.2(9)	96.3(7)
M—C3	184(2)	201(2)	C6—M—C2	91.6(8)	94.4(7)
M—C4	182(2)	204(2)	C6—M—C3	87.2(9)	87.3(6)
M—C5	191(2)	202(2)	C6—M—C5	94.3(8)	92.4(6)
M—C6	200(2)	215(2)			
C6—O6	133(2)	135(2)	C4—M—C1	82(1)	83.6(8)
C6—Si	200(2)	194(2)	C4—M—C2	93.7(9)	90.3(8)
			C4—M—C3	87.6(9)	88.0(7)
			C4—M—C5	87.4(8)	87.9(7)
			M—C6—O6	133(1)	131(1)
			M—C6—Si	128(1)	129.0(8)

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bonn-Bad Godesberg, sowie der *BASF Aktiengesellschaft*, Ludwigshafen, für wertvolle Unterstützung dieser Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Arbeitsweise und spektroskopische Messungen: Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet (Na, CaH₂, P₂O₅) und N₂-gesättigt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Fa. Merck, Darmstadt) wurde bei Raumtemp. i. Hochvak. von Sauerstoff befreit und unter Stickstoff aufbewahrt. Die Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillaren in N₂-Atmosphäre ermittelt und sind unkorrigiert. Die angegebenen Ausbeuten sind nicht optimiert.

IR-Spektren: Die Aufnahmen im νCO-Bereich wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 21, durchgeführt (LiF-Optik). Daneben wurden im Bereich 500–4000 cm⁻¹ Spektren an einem Beckman-Spektrometer IR 10 (zwischen NaCl-Fenstern) vermessen. — ¹H-NMR-Spektren: Es wurden 10–20proz. Lösungen an einem Jeol C 60 HL-Gerät untersucht. — ¹³C-NMR-Spektren: Die Puls-Fourier-Transform-¹³C-NMR-Spektren wurden mit einem Bruker-Multikern-Spektrometer HFX-90 bei 22.63 MHz mit Zusatz für Tieftemperaturmessungen an gesättigten Lösungen aufgenommen. — Massenspektren: Atlas CH4 Massenspektrometer, Ionenquelle TO 4, 50 eV, Ofenschiffchen.

Darstellung der Triphenylsilylcarben-Komplexe: Die beiden Komplexe (CO)₅CrC(OC₂H₅)Si(C₆H₅)₃ (**1**) und (CO)₅CrC[N(CH₃)₂]Si(C₆H₅)₃ (**7**) wurden bereits früher beschrieben²⁾.

1. *Pentacarbonyl[ethoxy(triphenylsilyl)carben]molybdän (2):* Eine Lösung von ca. 3.20 g (12.2 mmol) Triphenylsilyllithium²⁴⁾ in 40 ml THF wird bei -78°C langsam unter kräftigem Rühren in einen 1-l-Rundkolben zu 2.60 g (10 mmol) Mo(CO)₆ in 400 ml THF getropft. Hierbei nimmt die Reaktionslösung einen dunkelgrünen Farbton an. Man rührt noch 1 h bei -10°C und entfernt dann das Lösungsmittel bei dieser Temp. i. Hochvak. Der Rückstand wird zur Alkylierung bei -50°C in 50 ml CH₂Cl₂ aufgenommen und unter Rühren mit einer Lösung von 1.9 g (10 mmol) Triethyloxonium-tetrafluorborat²⁵⁾ in 20 ml CH₂Cl₂ versetzt. Dabei geht die dunkel-

²⁴⁾ M. V. George, D. J. Peterson und H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 403 (1960).

²⁵⁾ H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kronig und E. Pfeil, *J. Prakt. Chem.* **147**, 257 (1937).

grüne Farbe rasch in eine rotbraune über. Man rührt noch $\frac{1}{2}$ h bei -10°C und engt i. Hochvak. zur Trockene ein. Der Rückstand wird solange bei -10°C mit Pentan extrahiert, bis die Extrakte nicht mehr rot gefärbt sind. Sie werden sofort auf eine mit Kieselgel gefüllte, kühlbare Säule ($l = 50$ cm, $\varnothing = 2.5$ cm, -30°C) gebracht. Nun wird solange in Pentan chromatographiert, bis die rote Zone in der Säulenmitte angekommen ist. Die in der darüber befindlichen Kieselgelschicht festgehaltenen gelben und braunen Produkte werden mit dieser entfernt und der Carbenkomplex mit Pentan/ CH_2Cl_2 (1:1) eluiert. Man engt i. Hochvak. bei -10°C zur Trockene ein und chromatographiert erneut bei -30°C in Pentan/ CH_2Cl_2 (10:1) auf Kieselgel (kühlbare Säule, $l = 50$ cm, $\varnothing = 2.5$ cm). Die rote Zone wird aufgefangen und i. Hochvak. bei -10°C vom Lösungsmittel befreit. Man kristallisiert dreimal langsam aus Pentan um, trennt ein dabei zuerst ausfallendes, gelbes Produkt jeweils ab und trocknet die orangeroten Kristalle 2 d bei -30°C i. Hochvak.; Ausb. 700 mg (12.6%, bez. auf $\text{Mo}(\text{CO})_6$), Schmp. $77-79^{\circ}\text{C}$.

$\text{MoC}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{Si}$ (552.5) Ber. Mo 17.37 C 56.53 H 3.65 Si 5.08
 Gef. Mo 17.35 C 56.95 H 3.72 Si 5.10
 Molmasse 554 (MS, bez. auf ^{98}Mo)

2. *Pentacarbonyl(ethoxy(triphenylsilyl)carben)wolfram* (3): Entsprechend 1. werden ca. 3.2 g (12.2 mmol) Triphenylsilyllithium in 40 ml THF mit 3.52 g (10 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ in 400 ml THF bei -78°C umgesetzt. Hierbei nimmt die Reaktionslösung eine dunkelrote Farbe an. Man rührt noch $\frac{1}{2}$ h bei Raumtemp. und zieht dann das THF i. Hochvak. ab. Die Alkylierung erfolgt wie in 1. mit 1.9 g (10 mmol) Triethyloxonium-tetrafluoroborat²⁵⁾, wobei Farbaufhellung eintritt. Zur vollständigen Umsetzung rührt man noch $\frac{1}{2}$ h bei Raumtemp., entfernt das Lösungsmittel i. Hochvak., extrahiert den Rückstand mit Pentan und chromatographiert die vereinigten Extrakte wie bei 1., jedoch bei -10°C . Die dunkelrote Zone des Carbenkomplexes wird aufgefangen und i. Hochvak. zur Trockene eingengt. Durch langsame, fraktionierte Kristallisation aus Pentan gelingt die Abtrennung schön ausgebildeter, dunkelroter Kristalle des gesuchten Carbenkomplexes von einem blaßgelben Produkt. Sie werden schließlich 1 d bei 0°C i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 980 mg (15.4%, bez. auf $\text{W}(\text{CO})_6$), Schmp. 93°C .

$\text{WC}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{Si}$ (640.4) Ber. W 28.71 C 48.77 H 3.15 Si 4.39
 Gef. W 28.40 C 48.82 H 3.24 Si 3.70
 Molmasse 640 (MS, bez. auf ^{184}W)

Das obige, bei der fraktionierten Kristallisation aus Pentan in großen, blaßgelben Kristallen anfallende Produkt, nämlich *Ethoxytriphenylsilan*, wird 1 d bei Raumtemp. i. Hochvak. getrocknet. Ausb. ca. 400 mg, Schmp. 61°C .

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{OSi}$ (304.5) Ber. C 78.90 H 6.62 Si 9.23
 Gef. C 78.61 H 6.53 Si 9.05 Molmasse 304 (MS)

3. *Pentacarbonyl(methoxy(triphenylsilyl)carben)chrom* (4): Entsprechend 1. werden ca. 3.2 g (12.2 mmol) Triphenylsilyllithium mit 2.2 g (10 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ umgesetzt. Hierbei nimmt die Reaktionslösung einen intensiv roten Farbton an. Man rührt noch 1 h bei -10°C und zieht dann das THF bei dieser Temp. i. Hochvak. ab.

3a) *Methylierung mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat*: Das rohe Lithiumsalz wird in 50 ml Wasser gelöst, mit ca. 200 ml Pentan überschichtet und durch portionsweise Zugabe von Trimethyloxonium-tetrafluoroborat²⁵⁾ bis zur schwach sauren Reaktion der wäßrigen Phase zum Carbenkomplex methyliert. Dieser wird mit Pentan extrahiert, durch Filtration über eine mit wasserfreiem Na_2SO_4 beschichtete D3-Fritte getrocknet und zur Reinigung auf eine mit Kieselgel gefüllte,

kühlbare Säule ($l = 50$ cm, $\varnothing = 2.5$ cm, -25°C) gebracht. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie bei 1. Man erhält ziegelrote Kristalle, die 2 d bei -20°C i. Hochvak. getrocknet werden. Ausb. 90 mg (1.8%, bez. auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$), Schmp. $80-81^\circ\text{C}$.

$\text{CrC}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Si}$ (494.5) Ber. Cr 10.52 C 60.72 H 3.67 Si 5.68
 Gef. Cr 10.13 C 60.78 H 3.68 Si 5.10
 Molmasse 494 (MS, bez. auf ^{52}Cr)

3b) *Methylierung mit Fluorsulfonsäure-methylester*: Das rohe Lithiumsalz wird bei -50°C in 50 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und unter Rühren mit 1.4 g (12.2 mmol) FSO_3CH_3 versetzt. Man rührt noch $\frac{1}{2}$ h bei 0°C weiter und engt bei -10°C i. Hochvak. zur Trockene ein. Der rotbraune Rückstand wird in möglichst wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und mit CH_2Cl_2 über eine mit Kieselgel gefüllte, kühlbare D3-Fritte ($l = 10$ cm, $\varnothing = 3$ cm, -30°C) filtriert. Das Filtrat wird bei -10°C i. Hochvak. auf ca. 20 ml eingengt und auf eine mit Kieselgel gefüllte, kühlbare Säule ($l = 50$ cm, $\varnothing = 2.5$ cm, -25°C) gebracht. Nun wird solange in Pentan/ CH_2Cl_2 (10:1) chromatographiert, bis die rote Zone im unteren Drittel der Säule angekommen ist. Die in der darüber befindlichen Kieselgelschicht festgehaltenen gelben und braunen Produkte werden mit dieser entfernt und der Carbenkomplex mit CH_2Cl_2 eluiert. Man zieht das Lösungsmittel bei -10°C i. Hochvak. ab und kristallisiert viermal langsam aus Pentan um, wobei ein zuerst ausfallendes, gelbes Produkt jeweils abgetrennt wird. Schließlich trocknet man noch 2 d bei -20°C i. Hochvak. Ziegelrote Kristalle. Ausb. 0.80 g (16.2%, bez. auf $\text{Cr}(\text{CO})_6$), Schmp. 81°C .

$\text{CrC}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Si}$ (494.5) Ber. Cr 10.52 C 60.72 H 3.67 Si 5.68
 Gef. Cr 10.36 C 60.89 H 3.65 Si 5.15

4. *Pentacarbonyl[methoxy(triphenylsilyl)carben]molybdän (5)*: Wie in 1. werden ca. 3.2 g (12.2 mmol) Triphenylsilyllithium²⁴⁾ mit 2.6 g (10 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ zur Reaktion gebracht. Das rohe Lithiumsalz wird entsprechend 3b) mit 1.4 g (12.2 mmol) FSO_3CH_3 methyliert und der entstandene Carbenkomplex analog aufgearbeitet; die Chromatographie erfolgt jedoch bei -30°C . Man erhält ziegelrote Kristalle, die 2 d bei -30°C i. Hochvak. getrocknet werden. Ausb. 1.1 g (20.1%, bez. auf $\text{Mo}(\text{CO})_6$), Schmp. $89-92^\circ\text{C}$.

$\text{MoC}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Si}$ (538.5) Ber. Mo 17.82 C 55.77 H 3.37 Si 5.22
 Gef. Mo 17.62 C 55.95 H 3.46 Si 5.00
 Molmasse 540 (MS, bez. auf ^{98}Mo)

5. *Pentacarbonyl[methoxy(triphenylsilyl)carben]wolfram (6)*: Wie in 2. werden ca. 3.2 g (12.2 mmol) Triphenylsilyllithium²⁴⁾ mit 3.52 g (10 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ zur Reaktion gebracht. Das rohe Lithiumsalz wird entsprechend 3a) mit Trimethyloxonium-tetrafluorborat²⁵⁾ methyliert und der entstandene Carbenkomplex analog aufgearbeitet; die Chromatographie erfolgt jedoch bei -10°C . Man erhält dunkelrote Kristalle, die 1 d bei 0°C i. Hochvak. getrocknet werden. Ausb. 900 mg (14.4%, bez. auf $\text{W}(\text{CO})_6$), Schmp. $99-100^\circ\text{C}$.

$\text{WC}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{Si}$ (626.4) Ber. W 29.35 C 47.94 H 2.90 Si 4.48
 Gef. W 29.60 C 47.96 H 2.92 Si 4.20
 Molmasse 626 (MS, bez. auf ^{184}W)

6. *Pentacarbonyl[dimethylamino(triphenylsilyl)carben]molybdän (8)*: 830 mg (1.5 mmol) **2** in 40 ml Ether werden bei -78°C unter Rühren mit 0.3 ml (4.6 mmol) Dimethylamin versetzt. Dabei erfolgt rascher Farbumschlag nach gelb. Nach beendeter Reaktion engt man bei -30°C i. Hochvak. zur Trockene ein, kristallisiert den Rückstand dreimal bei -78°C aus Ether/Pentan (1:10) um, wäscht ihn mit Pentan von -100°C und trocknet 2 d bei -30°C i. Hochvak. Gelbes Kristallpulver,

das sich beim Erwärmen über ca. 70°C ohne Schmelzen unter Schwarzfärbung zersetzt. Ausb. 700 mg (84.6%, bez. auf 2).

$\text{MoC}_{26}\text{H}_{21}\text{NO}_5\text{Si}$ (551.5) Ber. Mo 17.40 C 56.63 H 3.84 N 2.54 Si 5.09
Gef. Mo 16.98 C 56.96 H 3.96 N 2.20 Si 5.00
Molmasse 553 (MS, bez. auf ^{98}Mo)

7. *Pentacarbonyl*[dimethylamino(triphenylsilyl)carben]wolfram (9): Entsprechend 6. werden 630 mg (1.0 mmol) 6 in 30 ml Ether mit 0.3 ml (4.6 mmol) Dimethylamin umgesetzt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie in 6. Gelbes Kristallpulver, das sich beim Erwärmen über ca. 130°C unter Schwarzfärbung verändert und dann bei 139–141°C schmilzt. Ausb. 580 mg (90.5%, bez. auf 6).

$\text{WC}_{26}\text{H}_{21}\text{NO}_5\text{Si}$ (639.4) Ber. W 28.75 C 48.84 H 3.31 N 2.19 Si 4.39
Gef. W 28.10 C 49.10 H 3.46 N 2.04 Si 3.90
Molmasse 639 (MS, bez. auf ^{184}W)

[543/76]