

Vinylketene, II<sup>1)</sup>**Stabile silylsubstituierte Vinylketene**

Karl Heinz Dötz\* und Barbara Fügen-Köster

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 18. Juli 1979

Pentacarbonyl[aryl(methoxy)carben]chrom-Komplexe,  $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\rho\text{-R}-\text{C}_6\text{H}_4)\text{OCH}_3]$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{CF}_3$ ) (**1**, **7–9**), reagieren mit Bis(trimethylsilyl)acetylen (**10**) beim Erwärmen in Di-n-butylether oder *tert*-Butyl-methyl-ether zu Tricarbonyl[[4- $\eta^6$ -aryl-4-methoxy-2,3-bis(trimethylsilyl)-1,3-butadien-1-on]chrom-Komplexen (**11–14**). Daneben erhält man auch die unkoordinierten Vinylketene **15–18**. Die Umsetzung von Trimethylsilylacetylen (**2**) mit Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]chrom (**1**) liefert nur geringe Mengen der Vinylketen-Derivate **5** und **6**; als Hauptprodukt entsteht Tricarbonyl(4-methoxy-2-trimethylsilyl-1-naphthol)chrom (**3**, **4**). Die Verbindungen werden spektroskopisch charakterisiert. Ein Mechanismus wird vorgeschlagen, nach dem koordinierte Vinylketene als Zwischenstufen bei der Bildung der Naphthol-Komplexe diskutiert werden.

Vinylketenes, II<sup>1)</sup>**Stable Silyl-substituted Vinylketenes**

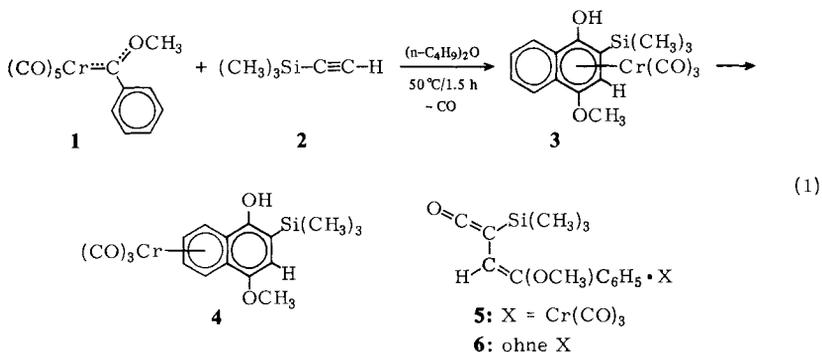
Pentacarbonyl[aryl(methoxy)carbene]chromium complexes,  $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{C}(\rho\text{-R}-\text{C}_6\text{H}_4)\text{OCH}_3]$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{CF}_3$ ) (**1**, **7–9**), react with bis(trimethylsilyl)acetylene (**10**) on warming in di-n-butyl ether or *tert*-butyl methyl ether to give tricarbonyl[[4- $\eta^6$ -aryl-4-methoxy-2,3-bis(trimethylsilyl)-1,3-butadien-1-one]chromium complexes (**11–14**). The uncoordinated vinylketenes **15–18** are also obtained. The reaction of trimethylsilylacetylene (**2**) with pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carbene]chromium (**1**) yields only small amounts of the vinylketenes **5** and **6**; as the main product tricarbonyl(4-methoxy-2-trimethylsilyl-1-naphthol)chromium (**3**, **4**) is isolated. The compounds are characterized by spectroscopic methods. A mechanism is proposed which favours coordinated vinylketenes as intermediates in the synthesis of naphthol complexes.

Pentacarbonyl(phenylcarben)chrom-Komplexe verhalten sich gegenüber Alkyl- und Arylalkinen als bifunktionelle Reagentien. Durch die Anellierung des Phenylcarben-Substituenten sowie den regio- und stereoselektiven Einbau eines CO-Liganden und der Alkin-Komponente lassen sich hochsubstituierte, an ein Tricarbonylchrom-Fragment koordinierte 1-Naphthol-Derivate synthetisieren<sup>2)</sup>. Im Rahmen unserer Untersuchungen über den Ablauf dieser Reaktion dehnten wir die Arbeiten nun auch auf Alkine mit raumerfüllenden Substituenten aus und wählten hierfür Trimethylsilylalkine.

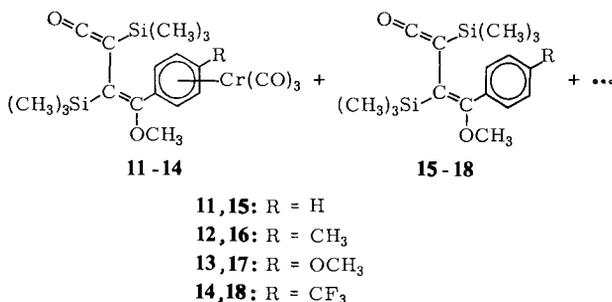
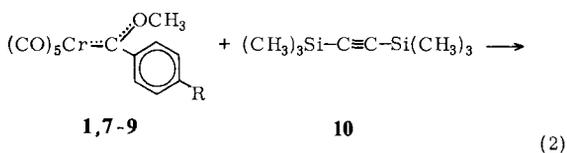
**Präparative Ergebnisse**

Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]chrom (**1**) reagiert bei leichtem Erwärmen in Di-n-butylether mit Trimethylsilylacetylen (**2**) zu Tricarbonyl[[1–4:9,10- $\eta^6$ -(4-meth-

oxy-2-trimethylsilyl-1-naphthol]chrom (**3**) [Gl. (1)]. Im Gegensatz zu ähnlichen Naphthol-Komplexen<sup>2)</sup> tritt unter diesen Bedingungen bereits eine merkliche Umlagerung zum 5-10- $\eta^6$ -Bindungsisomeren **4** ein, das durch Säulenchromatographie nicht vollständig von **3** abgetrennt werden kann. Darüber hinaus lassen sich bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches noch geringe Mengen von 4-Methoxy-4-phenyl-2-trimethylsilyl-1,3-butadien-1-on (**6**) sowie von dessen Tricarbonylchrom-Komplex **5** isolieren und spektroskopisch charakterisieren.



- 1:** R = H  
**7:** R = CH<sub>3</sub>  
**8:** R = OCH<sub>3</sub>  
**9:** R = CF<sub>3</sub>



Vinylketene werden als Zwischenstufen bei der electrocyclischen Ringöffnung von Cyclobutenonen angenommen<sup>3)</sup>, konnten jedoch bisher nur bei tiefen Temperaturen spektroskopisch nachgewiesen werden<sup>4-6)</sup>. Die erstmalige Isolierung eines Vertreters dieser Verbindungsklasse, der unter Normalbedingungen stabil und charakterisierbar ist, veranlaßte uns, auch Bis(trimethylsilyl)-acetylen (**10**) mit den Carben-Komplexen **1, 7-9** umzusetzen. Man erhält beim Erwärmen in Di-n-butylether bzw. dem tiefer siedenden *tert*-Butylmethylether die zu **5** und **6** analogen Vinylketen-Derivate **11-14** und **15-18** [Gl. (2)]. Das Verhältnis von koordiniertem zu freiem Vinylketen hängt von den

Reaktionsbedingungen ab: Längeres Erwärmen und eine größere Alkin-Konzentration erhöhen den Anteil des unkomplexierten Liganden. Dieser läßt sich normalerweise bei der Chromatographie an Kieselgel vor dem Komplex eluieren. Die *p*-Methoxyphenyl-Verbindungen **13** und **17** waren jedoch auch durch mehrmalige Chromatographie nicht vollständig voneinander zu trennen. Bei der Umsetzung des *p*-Trifluormethylphenylcarben-Komplexes **9** mit **10** konnte der Tricarbonyl-Komplex **14** zwar im Produktgemisch IR-spektroskopisch nachgewiesen werden; nach den mehrmals wiederholten Trennoperationen war aber nur mehr das unkoordinierte Vinylketen **18** isolierbar.

Die Komplexe **11**–**13** werden als rote, mäßig luftempfindliche, kristallisierte Feststoffe erhalten, die in aliphatischen Kohlenwasserstoffen kaum, in polareren Solventien jedoch gut löslich sind. Die unkoordinierten Vinylketene **15**–**17** sind gelbe bis orangefarbene luftstabile Verbindungen.

### Spektroskopische Charakterisierung

Die *IR-Spektren* der Komplexe **3**–**5** und **11**–**14** zeigen im  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bereich die für das Tricarbonylchrom-Gerüst erwarteten Absorptionen. Diese sind beim Naphthol-Komplex **3** gegenüber dem 5–10- $\eta^6$ -Isomeren **4** langwellig verschoben, wie bereits an einer Reihe vergleichbarer Verbindungen gezeigt wurde<sup>2)</sup>.

Erste Hinweise auf die Konstitution der Verbindungen **5**, **6** und **11**–**18** ergaben sich aus einer stets um  $2090\text{ cm}^{-1}$  auftretenden intensiven Bande, die in ihrer Lage gut mit der C=O-Frequenz von Bis(trimethylsilyl)keten<sup>7)</sup> und Bis(*tert*-butyl)keten<sup>8)</sup> übereinstimmt. Daraus läßt sich bereits ableiten, daß in Lösung zwischen der Keten- und der Olefinfunktion keine nennenswerte Konjugation anzunehmen ist. Die  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Absorptionen sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1.  $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Absorptionsfrequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) von **3**–**6**, **11**–**13** und **15**–**18**

|                         | $\nu(\text{C})-(\text{C}=\text{O})$ | $\nu(\text{Cr})-(\text{C}=\text{O})$ |               |
|-------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------|
| <b>3</b> <sup>a)</sup>  |                                     | 1953 s                               | 1876 vs       |
| <b>4</b> <sup>a)</sup>  |                                     | 1959 s                               | 1887 vs       |
| <b>5</b> <sup>a)</sup>  | 2083 m                              | 1977 s                               | 1912 s 1901 s |
| <b>6</b> <sup>b)</sup>  | 2080 m                              |                                      |               |
| <b>11</b> <sup>b)</sup> | 2089 m                              | 1980 s                               | 1917 vs       |
| <b>12</b> <sup>b)</sup> | 2089 m                              | 1978 s                               | 1912 vs       |
| <b>13</b> <sup>b)</sup> | 2085 m                              | 1978 s                               | 1912 s 1907 s |
| <b>15</b> <sup>b)</sup> | 2090 m                              |                                      |               |
| <b>16</b> <sup>b)</sup> | 2086 m                              |                                      |               |
| <b>17</b> <sup>b)</sup> | 2085 m                              |                                      |               |
| <b>18</b> <sup>b)</sup> | 2088 m                              |                                      |               |

a) In  $\text{CS}_2$ . – b) In *n*-Hexan.

Aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Tab. 2) von **3** und **4** läßt sich eindeutig der Ort der Koordination des Naphtholliganden an die  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Einheit ableiten. So sind entspre-

chend den Protonen eines an ein Übergangsmetall  $\pi$ -gebundenen Aromaten in **3** das 3-H, in **4** jedoch die Wasserstoffatome der unsubstituierten Naphtholhälfte nach höheren Feldern verschoben. Der Trimethylsilyl-Substituent wurde in Analogie zu ähnlichen Komplexen<sup>2)</sup> der 2-Stellung zugeordnet (vgl. Diskussion).

Das Spektrum des Vinylketens **6** weist neben den Signalen für die Phenyl-, Methoxy- und Trimethylsilylfunktionen ein weiteres Singulett auf, dessen chemische Verschiebung für ein Olefin-Wasserstoffatom charakteristisch ist, und das deshalb dem 3-H zuzuordnen ist. Damit kann eine als Alternative denkbare Aldoketen-Struktur, deren 2-H eine deutlich stärkere Abschirmung erwarten ließe<sup>6b,9)</sup>, ausgeschlossen werden.

Die Bis(trimethylsilyl)-Derivate zeigen erwartungsgemäß die Signale zweier nicht-äquivalenter Trimethylsilylgruppen. In Anlehnung an Untersuchungen an  $\beta$ -Methylstyryl-Verbindungen, nach denen bei *cis*-Stellung von Phenyl- und Methylsubstituenten infolge der magnetischen Anisotropie des Phenylkerns eine verstärkte Abschirmung der Methylprotonen beobachtet wurde<sup>10,11)</sup>, läßt sich der bei höherem Feld erscheinenden Silylfunktion die 2-Stellung, also eine gegenüber dem Phenylring *cis*-ständige Position, zuordnen. Dies wird durch die Tieffeldverschiebung von ca. 0.20 ppm bestätigt, die diese Silylgruppe bei der Koordination des Phenylrings an den Tricarbonylchrom-Rest erfährt.

Die Konstitution der Vinylketene wird durch deren <sup>13</sup>C-NMR-Spektren belegt (Tab. 3). Man beobachtet jeweils zwei Signale bei ca. 180 und 18 ppm, die für C-1- und C-2-Ketenkohlenstoffatome charakteristisch sind<sup>12)</sup>. Darüber hinaus treten im olefinischen Bereich zwei weitere Absorptionen auf, die den C-3- und C-4-Atomen des Enoether-Strukturelements zuzuordnen sind. Die Resonanzlagen der Kohlenstoffatome C-1 bis C-4 lassen wiederum auf isolierte Keten- und Olefin-Funktionen schließen, zwischen denen keine Konjugation nachweisbar ist. Zum gleichen Ergebnis hatte auch die am Tricarbonyl-Komplex **11** vorgenommene Röntgenstrukturanalyse<sup>13)</sup>, durch die sowohl die *s-trans*-Konformation als auch die *Z*-Konfiguration der Verbindung gesichert wurde, geführt. Im Kristall wurden für die C-1 – C-2- und C-3 – C-4-Bindungen eindeutig Doppelbindungsabstände (129.6(9) bzw. 133.4(8) pm) sowie für die C-4 – C<sub>Phenyl</sub> und C-2 – C-3-Bindungen typische Einfachbindungsabstände (148.9(8) bzw. 150.7(8) pm) gefunden. Zusätzlich wird eine merkliche Elektronendelokalisation durch die Torsionswinkel von 41° und 77° verhindert, die die Olefinebene mit dem Phenylring und mit der nahezu linearen Keteneinheit bildet.

In den *Massenspektren* der Naphthol-Komplexe **3** und **4** ist nach dem Verlust der CO-Gruppen, teils vor und teils nach der Eliminierung des Chroms, die Fragmentierung des Naphtholliganden mit der Abspaltung einer Methyl- und der Methoxyfunktion zu beobachten. Schließlich tritt auch das Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Bruchstück als intensives Ion auf.

Der massenspektrometrische Zerfall der unkoordinierten Vinylketene beginnt überwiegend mit dem Verlust eines Methylrestes, an den sich die Abspaltung der Keten-CO-Gruppe anschließt. Überraschenderweise wird bei der Fragmentierung der Vinylketen-Komplexe der Ketenligand meist nur als Bruchstück geringer Intensität beobachtet. Stattdessen setzt nach dem erwarteten primären Verlust der CO-Liganden der weitere Zerfall mit der sukzessiven Abspaltung der Keten-CO-Gruppe sowie dem Abbau der Methoxyfunktion unter Bildung chromhaltiger Bruchstücke ein.

Tab. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Chemische Verschiebungen von **3**, **4**, **6**, **11**–**13** und **15**–**18** (δ-Werte rel. [D<sub>6</sub>]Aceton = 2.05 ppm, [D<sub>6</sub>]Aceton)

|                        | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | 5-, 8-H  | 6-, 7-H  | 3-H      | OCH <sub>3</sub>     | CH <sub>3</sub> | 3-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 2-Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
|------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------|----------|----------|----------------------|-----------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| <b>3</b> <sup>a)</sup> |                               |                               | 8.23 (m) | 7.63 (m) | 5.56 (s) | 4.00 (s)             |                 |                                     | 0.40 (s)                            |
| <b>4</b> <sup>a)</sup> |                               |                               | 6.70 (m) | 5.76 (m) | 6.92 (s) | 4.03 (s)             |                 |                                     | 0.40 (s)                            |
| <b>6</b>               | 7.60 (m, 5)                   |                               |          |          | 5.31 (s) | 3.69 (s)             |                 |                                     | 0.34 (s)                            |
| <b>11</b>              | 6.11 (m, 2)<br>5.74 (m, 3)    |                               |          |          |          | 3.93 (s)             |                 | 0.27 (s)                            | 0.06 (s)                            |
| <b>12</b>              |                               | 6.15 (m, 2)<br>5.59 (m, 2)    |          |          |          | 3.88 (s)             | 2.28 (s)        |                                     | 0.03 (s)                            |
| <b>13</b>              |                               | 6.18 (m, 2)<br>5.58 (m, 2)    |          |          |          | 3.85 (s)<br>3.83 (s) |                 | 0.21 (s)                            | -0.01 (s)                           |
| <b>15</b>              | 7.62 (s, 5)                   |                               |          |          |          | 3.39 (s)             |                 | 0.19 (s)                            | -0.27 (s)                           |
| <b>16</b>              |                               | 7.37 (m, 4)                   |          |          |          | 3.35 (s)             | 2.39 (s)        | 0.20 (s)                            | -0.20 (s)                           |
| <b>17</b>              |                               | 7.43 (m, 2)<br>7.03 (m, 2)    |          |          |          | 3.85 (s)<br>3.33 (s) |                 | 0.17 (s)                            | -0.22 (s)                           |
| <b>18</b>              |                               | 7.84 (m, 4)                   |          |          |          | 3.38 (s)             |                 | 0.23 (s)                            | -0.20 (s)                           |

a) Das OH-Signal konnte nicht eindeutig zugeordnet werden.

Tab. 3.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Chemische Verschiebungen von **11**, **12**, **15**, **16** und **18** ( $\delta$ -Werte rel.  $[\text{D}_6]\text{Aceton} = 206.5$  ppm,  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ )

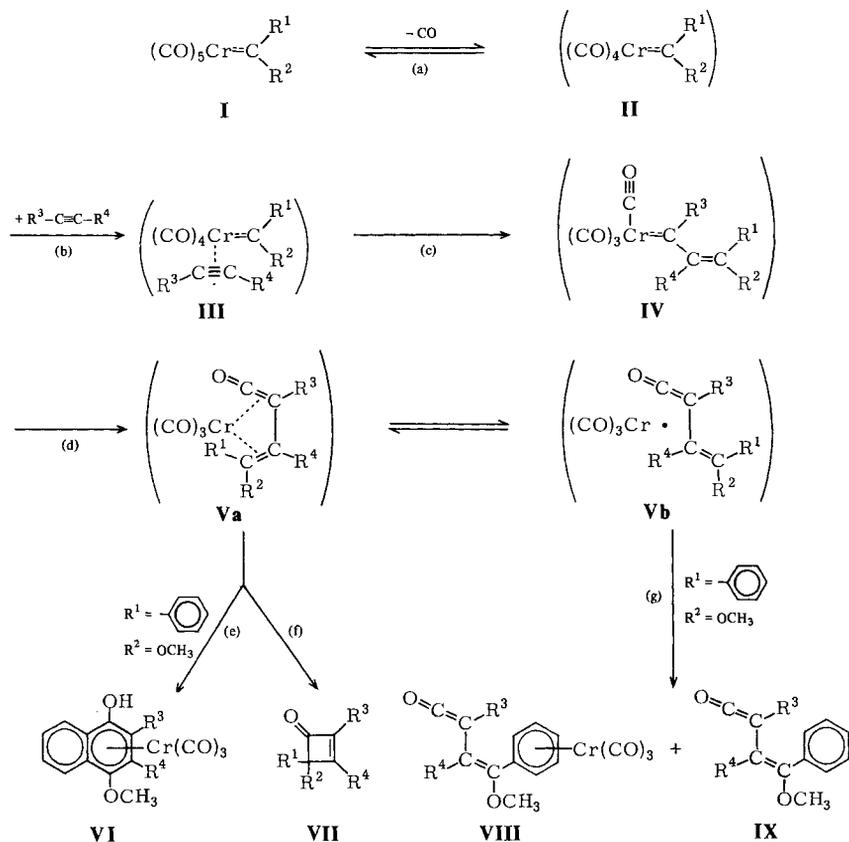
|                        | $\text{CO}_{\text{Cr}}$ | C-1   | C-2  | C-3   | C-4   | $\text{C}_6\text{H}_5(4)$ | $\text{OCH}_3$ | $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ | $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ |
|------------------------|-------------------------|-------|------|-------|-------|---------------------------|----------------|------------------------------------|----------------------------|
| <b>11</b>              | 233.0                   | 180.4 | 18.3 | 118.5 | 161.5 | 103.7 (C-1')              | 62.0           |                                    | 0.8                        |
|                        |                         |       |      |       |       | 97.5                      |                |                                    | 0.7                        |
| <b>12</b>              | 234.8                   | 180.6 | 18.1 | 101.9 | 161.2 | 117.9 (C-1')              | 61.8           | 21.1                               | 0.7                        |
|                        |                         |       |      |       |       | 113.3                     |                |                                    |                            |
| <b>15</b>              |                         | 183.1 | 18.0 | 108.8 | 167.8 | 97.7                      | 59.5           |                                    | 2.1                        |
|                        |                         |       |      |       |       | 93.0                      |                |                                    |                            |
| <b>16</b>              |                         | 182.7 | 17.3 | 107.1 | 167.3 | 137.4 (C-1')              | 58.6           | 22.0                               | 1.0                        |
|                        |                         |       |      |       |       | 132.2                     |                |                                    |                            |
| <b>18<sup>a)</sup></b> |                         | 181.7 | 17.2 | 108.3 | 165.3 | 131.9                     | 58.8           |                                    | 0.7                        |
|                        |                         |       |      |       |       | 130.3                     |                |                                    |                            |
|                        |                         |       |      |       |       | 140.0 (C-1')              |                |                                    |                            |
|                        |                         |       |      |       |       | 133.7                     |                |                                    |                            |
|                        |                         |       |      |       |       | 131.3                     |                |                                    |                            |
|                        |                         |       |      |       |       | 130.1                     |                |                                    |                            |
|                        |                         |       |      |       |       | 140.5 (C-1')              |                |                                    |                            |
|                        |                         |       |      |       |       | 132.0                     |                |                                    |                            |
|                        |                         |       |      |       |       | 126.6                     |                |                                    |                            |
|                        |                         |       |      |       |       | 126.3                     |                |                                    |                            |

a) Das  $\text{CF}_3$ -Signal konnte nicht eindeutig zugeordnet werden.

## Diskussion des Reaktionsablaufs

In Einklang mit früheren Befunden<sup>2)</sup> ergab eine kinetische Untersuchung der Reaktion des Methoxy(phenyl)carben-Komplexes **I** mit *p*-substituierten Tolan-Derivaten, daß als primärer geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Naphtholkomplex-Bildung die Abspaltung eines CO-Liganden anzusehen ist<sup>14)</sup> [Schema (a)]. Anschließend kann das Alkin in die Koordinationslücke eintreten [(b), (**III**)].

Schema



Für eine *cis*-Stellung von Carben- und Alkinligand ist eine Einschränkung der Rotation des Alkins um die Metall-Alkin-Achse zu erwarten. Daher sollte das Rotamere mit minimaler sterischer Wechselwirkung bevorzugt vorliegen. Eine solche Konformation könnte, gemeinsam mit einer eventuellen substituentenbedingten Polarität innerhalb der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung, für die regioselektive  $\text{C}-\text{C}$ -Verknüpfung von Alkin- und Carbenligand verantwortlich gemacht werden, die zur Einschiebung des Alkins in die Chrom-Carben-Bindung führt [(d), (**IV**)]<sup>15-17)</sup>.

Die Ausbildung des Vinylketen-Systems läßt sich mit der Übertragung einer CO-Gruppe auf den Alkenylcarbenkohlenstoff erklären [(d)], wie vor kurzem an einem Tricarbonyl( $\eta^3$ -vinylcarben)isen-Komplex aufgezeigt wurde<sup>18)</sup>. Die Konformation des Vinylketen-Liganden in **V** kann als richtungsweisend für den weiteren Reaktionsverlauf angesehen werden:

a) Eine unter dem koordinierenden Einfluß des Metalls bevorzugte *s-cis*-Konformation [(**Va**),  $R^3 = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ,  $R^4 = \text{H}$ ] ermöglicht einen Angriff des Ketenkohlenstoffatoms an der *ortho*-Position des Phenylsubstituenten und damit einen Ringschluß zum Naphthol-Derivat **VI** [(**e**)]. Eine hierzu erforderliche Wasserstoffverschiebung ist bei Organochrom-Verbindungen wohlbekannt<sup>19</sup>). Die Zwischenstufe **Va** ist auch geeignet, die Bildung von Cyclobutenon-Derivaten **VII** aus Carben-Komplexen und Alkinen als cyclisierenden Angriff des Ketenkohlenstoffatoms am ursprünglichen Carbenkohlenstoff zu erklären [(**f**)]<sup>20,21</sup>).

b) Erzwingen vicinale raumerfüllende Substituenten [ $R^3 = R^4 = \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ] eine *s-trans*-Konformation **Vb**, bleibt die Reaktionsfolge bei der Vinylketen-Stufe stehen, die als Tricarbonylchrom-Komplex **VIII** oder als unkoordiniertes Vinylketen **IX** isoliert werden kann [(**g**)].

Die Teilschritte der vorgeschlagenen Reaktionsfolge laufen in der Koordinationssphäre des Chroms ab, das somit als aktives Zentrum einer Templat-Reaktion anzusehen ist. Templat-Reaktionen sind bisher überwiegend als Synthesewege zu größeren Ringen bekannt<sup>22,23</sup>), wobei meist Metallionen, aber auch Nickel(0)<sup>24,25</sup>) als Koordinationszentrum verwendet wurden.

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeiten sowie Herrn Dr. F. R. Kreißl, TU München, und Herrn K. Ishiwada, Kontron GmbH, für die Aufnahme der Massen- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N<sub>2</sub>-Schutz mit sorgfältig getrockneten (Na, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>), N<sub>2</sub>-gesättigten Lösungsmitteln und Adsorbentien (Kieselgel, Fa. Merck, Akt. 2–3) ausgeführt. Die analytischen Daten der Vinylketene sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tab. 4. Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysendaten der Vinylketene

|                  | Schmp.<br>(°C) | Ausb.<br>(%) | bez.<br>auf | Summenformel<br>Molmasse  | Analyse                  |              |                |                |
|------------------|----------------|--------------|-------------|---|--------------------------|--------------|----------------|----------------|
|                  |                |              |             |   | C                        | H            | Cr             | Si             |
| 11 <sup>a)</sup> | 85             | 52           | 1           | C <sub>20</sub> H <sub>26</sub> CrO <sub>5</sub> Si <sub>2</sub><br>Ber. 454.6<br>Gef. 454 <sup>g)</sup>              | Ber. 52.84<br>Gef. 53.28 | 5.76<br>5.56 |                |                |
| 12 <sup>b)</sup> | 133            | 43           | 7           | C <sub>21</sub> H <sub>28</sub> CrO <sub>5</sub> Si <sub>2</sub><br>Ber. 468.6<br>Gef. 468 <sup>g)</sup>              | Ber. 53.82<br>Gef. 53.57 | 6.02<br>5.92 | 11.10<br>11.11 | 11.99<br>11.60 |
| 15 <sup>c)</sup> | †)             | 20           | 1           | C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub><br>Ber. 318.4<br>Gef. 318 <sup>g)</sup>                | Ber. 64.12<br>Gef. 64.22 | 8.23<br>8.39 |                | 17.60<br>18.10 |
| 16 <sup>d)</sup> | 39             | 27           | 7           | C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub><br>Ber. 332.6<br>Gef. 332 <sup>g)</sup>                | Ber. 65.01<br>Gef. 64.98 | 8.49<br>8.45 |                | 16.89<br>17.30 |
| 18 <sup>e)</sup> | †)             | 41           | 9           | C <sub>18</sub> H <sub>25</sub> F <sub>3</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>2</sub><br>Ber. 386.6<br>Gef. 386 <sup>g)</sup> | Ber. 55.93<br>Gef. 56.08 | 6.52<br>6.53 |                | 14.53<br>14.80 |

a) Tricarbonyl[4-methoxy-4- $\eta^6$ -phenyl-2,3-bis(trimethylsilyl)-1,3-butadien-1-on]chrom. – b) Tricarbonyl[4-methoxy-4- $\eta^6$ -*p*-methylphenyl-2,3-bis(trimethylsilyl)-1,3-butadien-1-on]chrom. – c) 4-Methoxy-4-phenyl-2,3-bis(trimethylsilyl)-1,3-butadien-1-on. – d) 4-Methoxy-4-*p*-methylphenyl-2,3-bis(trimethylsilyl)-1,3-butadien-1-on. – e) 4-Methoxy-4-trifluormethylphenyl-2,3-bis(trimethylsilyl)-1,3-butadien-1-on. – †) Nicht kristallisierbar, erstarrt bei –30°C. – g) Massenspektrometrie.

1. Tricarbonyl(4-methoxy-2-trimethylsilyl-1-naphthol)chrom (**3**, **4**): Eine Lösung von 1.71 g (5.48 mmol) Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]chrom (**1**) und 0.93 g (9.35 mmol) Trimethyl-

silylacetylen (**2**) in 15 ml Di-n-butylether wird 1.5 h bei 50 °C gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels i. Hochvak. löst man den Rückstand in 5 ml Methylenchlorid und chromatographiert bei -15 °C über eine mit Kieselgel gefüllte Säule mit Methylenchlorid/Pentan (1:1). Nach zwei gelben Fraktionen, die die Vinylketene **6** (Ausb. 60 mg, 4%, bez. auf **1**) und **5** (Ausb. 50 mg, 2%, bez. auf **1**) enthalten, eluiert man eine orangefarbene Zone, die ziegelrote Kristalle liefert. Ausb. 1.58 g (76%, bez. auf **1**).

$C_{17}H_{18}CrO_5Si$  (382.4) Ber. C 53.39 H 4.74 Cr 13.60 Si 7.35

Gef. C 53.46 H 4.85 Cr 13.40 Si 7.50 Molmasse 382 (MS)

2. *Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Vinylketene*: Eine Lösung von 8 mmol des Carben-Komplexes **1**, **7**–**9** und 10 mmol Bis(trimethylsilyl)acetylen (**10**) in 20 ml Di-n-butylether bzw. 30 ml *tert*-Butyl-methyl-ether wird 2 h auf 50 °C erwärmt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand bei -20 °C an Kieselgel mit Methylenchlorid/Pentan (1:1 bis 1:10) chromatographiert. Nach einer rotbraunen Zone läßt sich zunächst aus einer gelben Zone das unkoordinierte Vinylketen **15**–**18** und anschließend in einer roten Fraktion der Komplex **11**–**13** eluieren. Durch dieses Verfahren konnten die Methoxyphenyl-Verbindungen **13** und **17** nicht vollständig voneinander getrennt werden. Sie wurden jedoch durch ihre IR-, NMR- und Massenspektren identifiziert und charakterisiert. Die Verbindung **14** wurde durch die Chromatographie dekomplexiert.

## Literatur

- 1) I. Mitteil.: K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **91**, 1021 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 954 (1979).
- 2) K. H. Dötz und R. Dietz, *Chem. Ber.* **110**, 1555 (1977), sowie darin zitierte weitere Literatur.
- 3) H. Mayr und R. Huisgen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1976**, 57.
- 4) O. L. Chapman und J. D. Lassila, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2449 (1968).
- 5) D. Lemmer und H. Perst, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 2735.
- 6) <sup>6a</sup>) P. Schieß und P. Radimerski, *Angew. Chem.* **84**, 345 (1972); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **11**, 288 (1972). – <sup>6b</sup>) P. Schieß und P. Radimerski, *Helv. Chim. Acta* **57**, 2583 (1974).
- 7) L. L. Shchukovskaya, A. I. Kol'tsov, A. N. Lazarev und R. I. Pal'chik, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **179**, 892 (1968) [*Chem. Abstr.* **69**, 36207 m (1968)].
- 8) M. S. Newman, A. Arkell und T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2498 (1960).
- 9) G. Quinkert, P. Bronstert, P. Michaelis und U. Krüger, *Angew. Chem.* **82**, 221 (1970); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **9**, 240 (1970).
- 10) M. Barbieux, N. Defay, J. Pecher und R. H. Martin, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **73**, 716 (1964).
- 11) R. C. Fahey und C. Schubert, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 5172 (1965).
- 12) J. Firl und W. Runge, *Z. Naturforsch., Teil B* **29**, 393 (1973).
- 13) U. Schubert und K. H. Dötz, *Cryst. Struct. Commun.*, im Erscheinen.
- 14) H. Fischer und K. H. Dötz, unveröffentl. Ergebnisse.
- 15) K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **110**, 78 (1977).
- 16) K. H. Dötz und I. Pruskil, *Chem. Ber.* **111**, 2059 (1978).
- 17) H. Fischer und K. H. Dötz, *Chem. Ber.* **113**, 193 (1980).
- 18) T.-A. Mitsudo, T. Sasaki, Y. Watanabe, Y. Takegami, S. Nishigaki und K. Nakatsu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 252.
- 19) R. P. A. Sneeden, *Organochromium Compounds*, Academic Press, New York 1975.
- 20) K. H. Dötz, *J. Organomet. Chem.* **140**, 177 (1977).
- 21) K. H. Dötz und R. Dietz, *J. Organomet. Chem.* **157**, C 55 (1978).
- 22) E. F. Lindoy und D. H. Busch, *Prep. Inorg. React.* **6**, 1 (1971).
- 23) M. de Sousa Healy und A. J. Rest, *Adv. Inorg. Radiochem.* **21**, 1 (1978).
- 24) P. W. Jolly und G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. II: Organic Synthesis, Academic Press, New York 1975.
- 25) P. Heimbach in R. Ugo (Ed.), *Aspects of Homogeneous Catalysis*, Vol. 2, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht 1974.