

SILICIUMHALTIGE CARBEN-KOMPLEXE

VIII *. HSiR₃-ELIMINIERUNG AUS CARBEN-KOMPLEXEN DES TYPES (CO)₅MC(NHR')SiR₃ (M = Cr, Mo, W)

WOLFGANG HEPP und ULRICH SCHUBERT*

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)

(Eingegangen den 30. September 1986)

Summary

Upon heating solid monoalkylamino(silyl)carbene complexes (CO)₅MC(NHR')-SiR₃ (M = W: SiR₃ = SiPh₃, R' = Me, Et, Buⁿ, C₆H₁₁, Ph; SiR₃ = SiMePh₂, R' = Me, Et. M = Mo, Cr: R = Ph, R' = Me, Et) beyond their melting points, HSiR₃ elimination with formation of the isonitrile complexes (CO)₅MCNR' and (CO)₄M(CNR')₂ and (CO)₆M takes place quantitatively. Deuteration experiments show that the silane hydrogen stems from the NH group and that the reaction partially or exclusively proceeds by an intermolecular pathway.

Zusammenfassung

Beim Erhitzen von Monoalkylamino(silyl)carben-Komplexen (CO)₅MC(NHR')-SiR₃ (M = W: SiR₃ = SiPh₃, R' = Me, Et, Buⁿ, C₆H₁₁, Ph; SiR₃ = SiMePh₂, R' = Me, Et. M = Mo, Cr: R = Ph, R' = Me, Et) in Substanz über ihren jeweiligen Schmelzpunkt hinaus erfolgt quantitativ HSiR₃-Eliminierung unter Bildung der Isonitril-Komplexe (CO)₅MCNR' und (CO)₄M(CNR')₂ sowie (CO)₆M. Durch Deuterierungs-Experimente wird gezeigt, dass das Silan-Wasserstoffatom von der NH-Funktion stammt und dass die Reaktion teilweise oder ausschliesslich intermolekular verläuft.

Thermolyse von Fischer-Carben-Komplexen (CO)₅MC(OR')R (M = Cr, Mo, W) mit R = Alkyl- oder Arylresten liefert in der Regel organische Produkte, die Dimere oder Isomere des Carben-Liganden sind [2]. Wenn auch bei der Bildung dieser Verbindungen keine unkoordinierten Carbene auftreten, wird doch im Verlauf der mechanistisch meist noch nicht völlig geklärten Reaktionen die ehemalige

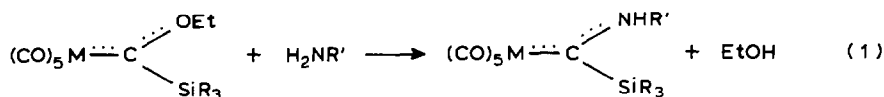
* VII. Mitteilung siehe Ref. 1.

Metall–Carbenkohlenstoff-Bindung gebrochen. Im Unterschied dazu gibt es bei Alkoxy(triphenylsilyl)carben-Komplexen $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OR}')\text{SiPh}_3$ auch Zerfallswege, die unter Erhalt der Metall–Kohlenstoff- aber Bruch der Carbenkohlenstoff–Silicium-Bindung verlaufen [3,4]. Mit dem Silylrest wird also ein zusätzliches reaktives Zentrum bzw. eine reaktive Bindung ins Molekül eingebaut. Welche der beiden Bindungen des Carbenkohlenstoffs im Verlauf von Thermolysereaktionen gebrochen wird, hängt nicht nur von den Reaktionsbedingungen [4] und dem Zentralmetall [5], sondern auch von der Art des dritten Substituenten am Carbenkohlenstoff ab. Während z.B. $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OEt})\text{SiPh}_3$ beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt ausschliesslich $(\text{CO})_6\text{W}$, HSiPh_3 und C_2H_4 liefert [3], findet sich beim thermischen Zerfall von $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{SEt})\text{SiPh}_3$ nur das Keten $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{Et})\text{C}=\text{C}=\text{O}$ und dessen $(\text{CO})_5\text{W}$ -Komplex [6].

In Weiterführung dieser Arbeiten haben wir auch Amino(silyl)carben-Komplexe untersucht (vgl. [3,7]). Wir berichten hier über Synthese und Thermolyseverhalten von *N*-Alkyl- und *N*-Arylaminocarben-Komplexen des Typs $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{NHR}')\text{SiR}_3$, die noch ein stickstoffgebundenes Wasserstoffatom enthalten.

Darstellung der Carben-Komplexe

Darstellung von amino-substituierten Fischer-Carben-Komplexen durch Umsetzung von Alkoxy-carben-Komplexen mit primären oder sekundären Aminen gehört zum mittlerweile klassischen Synthese-Repertoire dieser Verbindungsklasse und lässt sich auch auf silylsubstituierte Komplexe anwenden [7,8]. Entsprechend konnten die Carben-Komplexe 1–3 dargestellt werden (Gl. 1).



1: M = W

	1a	1b	1c	1d
SiR ₃	SiPh ₃	SiPh ₃	SiPh ₃	SiPh ₃
R'	Me	Et	Bu ⁿ	C ₆ H ₁₁
	1e	1f	1g	1h
SiR ₃	SiPh ₃	SiMePh ₂	SiMePh ₂	SiMe ₂ Ph
R'	Ph	Me	Et	Et

2: M = Mo, 3: M = Cr, R = Ph

	2,3a	2,3b
R'	Me	Et

Die neu dargestellten Carben-Komplexe sind gelbe bis orange Feststoffe, die sich in unpolaren organischen Lösungsmitteln mässig, in polaren gut lösen. Besonders in polaren Lösungsmitteln erfolgt mehr oder weniger rasche Zersetzung; im festen Zustand sind sie unter Stickstoffatmosphäre längere Zeit stabil. Die spektroskopischen Daten von 1–3 sind in Tab. 1 wiedergegeben und weisen keine Besonderheiten auf.

TABELLE 1

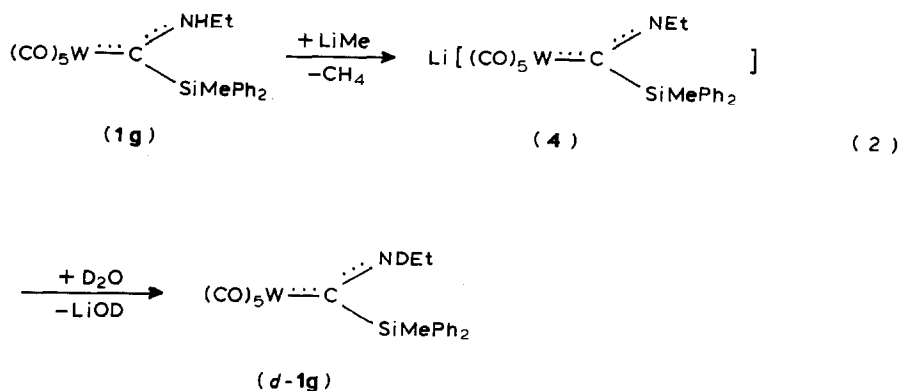
AUSGEWÄHLTE IR- UND ¹H-NMR PARAMETER VON (CO)₅MC(NHR')SiR₃ (1–3)

Komplex	$\nu(\text{CO})$ (cm ⁻¹) ^a	$\delta(\text{R}')$ (ppm); J (Hz) ^b
1a	2059m, 1975m, 1940vs, 1933s,sh, 1924s,sh	3.29(d), $J(\text{HNCH})$ 6.0 ^c 3.97(d), $J(\text{HNCH})$ 5.5
d-1a	2058m, 1974w, 1939vs, 1933s,sh, 1923s,sh	3.21(s) ^c 4.00(s)
1b	2058m, 1973m, 1938vs, 1928s,sh, 1920s,sh	1.00(t), $J(\text{HCCH})$ 7.0; 3.47(dq), $J(\text{HNCH})$ 5.0 ^c 1.45(t), $J(\text{HCCH})$ 7.5; 4.28(dq), $J(\text{HNCH})$ 5.0
1c	2058m, 1973m, 1939vs, 1932s,sh, 1924s,sh	0.78–1.87(m,7H), 4.09(dq,2H), $J(\text{HCCH})$ 7.0, $J(\text{HNCH})$ 5.0 ^d
1d	2057m, 1972w, 1936vs, 1930s,sh, 1918m,sh	1.17–1.58(m,10H), 3.44(m,1H,NCH) ^{e,g}
1e	2057m, 1975w, 1940s,sh, 1934vs	7.78–8.02(m,5H) ^d
1f	2057m, 1969w, 1937vs, 1923s,sh	3.11(d), $J(\text{NHCH})$ 5.0 ^c 3.64(d), $J(\text{NHCH})$ 5.0
1g	2057m, 1970w, 1937vs, 1925s,sh	1.00(t), $J(\text{HCCH})$ 7.5; 3.85(dq), $J(\text{HNCH})$ 7.5 ^{c,f} 1.43(t), $J(\text{HCCH})$ 8.0; 4.26(dq), $J(\text{HNCH})$ 5.5
d-1g	2058m, 1968w, 1937vs, 1920s,sh	1.43(t), $J(\text{HCCH})$ 7.5; 4.25(q) ^{c,f}
1h	2057m, 1966w, 1935vs, 1917s	1.14(t), $J(\text{HCCH})$ 7.5; 3.65(dq), $J(\text{HNCH})$ 5.0 ^{c,f} 1.49(t), $J(\text{HCCH})$ 7.5; 4.17(dq), $J(\text{HNCH})$ 5.5
2a	2058m, 1980w, 1944vs, 1938s,sh, 1930s,sh	3.23(d), $J(\text{HNCH})$ 5.5 ^c 4.05(d), $J(\text{HNCH})$ 5.0
2b	2058m, 1979w, 1943vs, 1938s,sh	1.00(t), $J(\text{HCCH})$ 7.2; 3.62(dq), $J(\text{HNCH})$ 6.4 ^c 1.52(t), $J(\text{HCCH})$ 7.6; 4.48(dq), $J(\text{HNCH})$ 5.6
3a	2050m, 1976w, 1942vs, 1934s,sh, 1925s,sh	3.25(d), $J(\text{HNCH})$ 5.6 ^c 4.15(d), $J(\text{HNCH})$ 5.0
3b	2049m, 1973w, 1940vs, 1933s,sh, 1925s,sh	0.93(t), $J(\text{HCCH})$ 7.5; 3.60(dq), $J(\text{HNCH})$ 7.5 ^c 1.55(t), $J(\text{HCCH})$ 7.0; 4.55(dq), $J(\text{HNCH})$ 6.0

^a Pentan, CaF₂-Küvetten. ^b $\delta(\text{Si-Ph})$ im Bereich 7.5–8.0 (ppm). ^c Aceton-d₆. Varian T60 (60 MHz). ^d CDCl₃, Varian T60 (60 MHz). ^e CDCl₃, Bruker WM200 (200 MHz). ^f $\delta(\text{Si-Me})$: **1g** 1.14, 1.17; **d-1g** 1.15; **1h** 0.70, 0.76 (ppm). ^g $\delta(\text{NH})$ 10.1 (m,br,1H).

Die ¹H-NMR Signale der Amino-Wasserstoffatome sind sehr breit und deswegen meist nicht zu beobachten. Indirekte Information über diese Kerne lässt sich aber aus den Kopplungskonstanten zum α -ständigen Wasserstoffatom des *N*-Alkylrestes erhalten.

Infolge gehinderter Rotation um die Carbenkohlenstoff–Stickstoff-Bindung treten bei Monoalkylaminocarben-Komplexen *E/Z*-Isomere auf. Bei (CO)₅MC(NHR)Me sind aus sterischen Gründen die *E*-Isomeren begünstigt [9,10], doch lassen sich beide Isomere basenkatalysiert ineinander umwandeln [9]. In den ¹H-NMR-Spektren von **1–3** werden meist beide Isomere beobachtet (Tab. 1). Wir messen aber dem *E/Z*-Verhältnis bei den isolierten Verbindungen keine Bedeutung bei, da Isomerisierung während der Aufarbeitung möglich ist. Durch ¹H-NMR spektroskopische Kontrolle einzelner Thermolysereaktionen (s. unten) wurde sichergestellt, dass sich beide Isomere gleich schnell zersetzen, so dass eine genaue Untersuchung der *E/Z*-Isomerisierung sowie eine Zuordnung der NMR-Signale zu den einzelnen Isomeren im Zusammenhang mit der Problemstellung irrelevant war. Bei **1f–1h** haben nicht nur die Protonen der Ethylgruppe, sondern auch die des Si–CH₃-Restes im *E*- bzw. *Z*-Isomeren unterschiedliche chemische Verschiebungen.



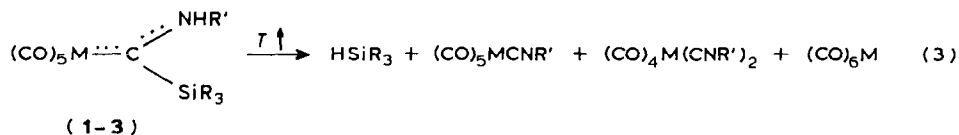
Das Proton der NH-Funktion in 1–3 ist relativ acid (vgl. z.B. [9,11]); durch Umsetzung mit Lithiumorganylen erfolgt z.B. bei 1g Deprotonierung am Stickstoff zu 4 (Gl. 2). Nach Zugabe von D₂O erhält man mit nahezu quantitativer Ausbeute das ausschliesslich am Stickstoffatom deuterierte Derivat *d*-1g. Dabei entsteht laut ¹H-NMR Spektrum (Tab. 1) nur eines der beiden möglichen Isomeren.

H/D-Austausch am Stickstoffatom des Aminocarbon-Liganden lässt sich auch einfacher durch Lösen der Carben-Komplexe in Deutero-Aceton und längeres Stehenlassen oder durch Schütteln einer etherischen Lösung der Komplexe mit D₂O erreichen. Das für die nachfolgend beschriebenen Kreuzungsversuche benötigte *d*-1a wurde als *E/Z*-Isomeren-Gemisch auf diese Weise erhalten.

Thermolysereaktionen

Die meisten der Carben-Komplexe 1–3 schmelzen endotherm (Tab. 2), zersetzen sich aber wenige Grade über ihrem Schmelzpunkt. 1h sublimiert unzersetzt und soll daher bei den weiteren Untersuchungen unberücksichtigt bleiben. Bei der präparativen Durchführung der Thermolysereaktionen wurden die Carben-Komplexe 1–3 (ausser 1h) in Substanz in einem geschlossenen Schlenkrohr im Vakuum über ihren jeweiligen Schmelzpunkt erhitzt (s. Experimenteller Teil). Nach Beendigung der Reaktion wurde der gesamte Schlenkrohr-Inhalt zunächst IR- und ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht und dann aufgearbeitet.

Unabhängig vom Amino-Substituenten fanden sich dabei HSiPh₃ bzw. HSiMePh₂ als einzige silylgruppenhaltige Verbindung, an Metallcarbonyl-Derivaten neben M(CO)₆ die Isonitril-Komplexe (CO)₅MCNR' und (CO)₄M(CNR')₂ (Gl. 3).



Für die Entstehung von (CO)₆M und (CO)₄M(CNR')₂ dürfte eine der Thermolyse von 1–3 nachgelagerte Disproportionierung von (CO)₅MCNR' verantwortlich

sein, wie sie von anderen Komplexen des Typs $(\text{CO})_5\text{ML}$ (z.B. $\text{L} = \text{Carben}$ [12], cyclisches Amin [13], Nitril [14]) bekannt ist.

Thermolyse des *N*-deutერიerten Komplexes *d*-**1g** ergab innerhalb der IR- und ^1H -NMR-spektroskopischen Nachweisgrenze keinen Hinweis auf HSiMePh_2 . Mit der ausschliesslichen Bildung von DSiMePh_2 ist bewiesen, dass das Si-H-Atom im entstandenen Silan aus der NH-Funktion stammt. Um zu klären, ob das Silan intra- oder intermolekular gebildet wird, haben wir ein 1/1-Gemisch von **1b** und *d*-**1g** gemeinsam auf 140°C erhitzt. Vorausgesetzt, dass unter den angewandten Bedingungen kein vor- oder nachgelagerter H/D-Austausch erfolgt, sind bei intramolekularem Verlauf nur HSiPh_3 und DSiMePh_2 im Verhältnis 1/1, bei intermolekularem Verlauf im Idealfall HSiPh_3 , DSiMePh_2 , HSiMePh_2 und DSiPh_3 im Verhältnis 2/2/1/1 zu erwarten (Unter der Annahme, dass H und SiR₃ synchron vom Carben-Liganden abgespalten werden). Auswertung des ^1H -NMR-Spektrums des Reaktionsgemisches der gemeinsamen Thermolyse von **1b** und *d*-**1g** ergab die vier Silane im Verhältnis 2.0/1.1/1.4/1.3. Beim analogen Versuch mit **1g** und *d*-**1a** fanden sich die Silane HSiMePh_2 , DSiPh_3 , DSiMePh_2 und HSiPh_3 im Verhältnis 2.0/1.9/2.0/1.0. Diese Ergebnisse beweisen, dass die Reaktion auf keinen Fall nur intramolekular, sondern teilweise oder ausschliesslich intermolekular verläuft. Da Zersetzung der Carben-Komplexe erst in der Schmelze erfolgt, die eingesetzten Carben-Komplexe aber unterschiedliche Schmelzpunkte haben, war nicht zu erwarten, dass das für einen intermolekularen, synchronen Verlauf zu erwartende Verhältnis von 2/2/1/1 genau erreicht wird.

Um einen erst nach ihrer Entstehung erfolgenden H/D-Austausch zwischen HSiPh_3 und DSiMePh_2 bzw. HSiMePh_2 und DSiPh_3 auszuschliessen, wurden Gemische von (i) HSiPh_3 und DSiMePh_2 , (ii) **1g** und DSiPh_3 sowie (iii) **1b** und DSiMePh_2 gemeinsam erhitzt. Bei keinem dieser Kontrollversuche konnten wir innerhalb der Nachweisgrenzen H/D-Austausch feststellen. Um auch H/D-Austausch zwischen den Carben-Komplexen auszuschliessen, wurde ein Gemisch von *d*-**1a** und **1g** langsam auf $87\text{--}90^\circ\text{C}$ erhitzt und vor der vollständigen Zersetzung wieder abgekühlt. Bei dem unzersetzten Anteil an Carben-Komplexen handelte es ausschliesslich um *d*-**1a** und **1g**; **1a** und *d*-**1g** konnten wir nicht nachweisen. Mit diesen Versuchen ist sichergestellt, dass die Kreuzungs-Produkte ausschliesslich im produktbestimmenden Schritt der Thermolyse und nicht etwa durch vor- oder nachgelagerte Austauschreaktionen gebildet werden.

Diskussion

Addition von Alkoholen oder sekundären Aminen an metallkoordinierte Isonitrile ist eine der ältesten und synthetisch am häufigsten genutzten Methoden zur Darstellung von Carben-Komplexen. Die Umkehrung dieser Reaktion, Eliminierung von HX aus Carben-Komplexen $\text{L}_n\text{M}=\text{C}(\text{NHR})\text{X}$ unter Bildung von Isonitril-Komplexen, wird dagegen nur vereinzelt beobachtet. Eine Übersicht über derartige Reaktionen ist in Lit. 15 gegeben. Bei Pentacarbonyl-Carben-Komplexen des Cr, Mo und W sind vor allem Komplexe des Typs $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{NHR}')\text{SR}$ bzw. $-\text{SH}$ zu erwähnen, die bei der Umsetzung von $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{SR})_2$ bzw. $(\text{CO})_5\text{MCS}$ mit primären Aminen als Zwischenstufen entstehen und spontan unter HSR bzw. H_2S -Eliminierung zu den entsprechenden Isonitril-Komplexen zerfallen [16]. Beim Erwärmen von festem $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{NEt}_2)\text{Cl}$ wird ebenfalls $(\text{CO})_5\text{CrCNEt}$ gebildet [17].

(Fortsetzung s. S. 324)

TABELLE 2
SCHMELZPUNKTE, EXPERIMENTELLE DETAILS UND ANALYSENWERTE FÜR 1-3

Komplex	Fp (°C) ^a	Ansatz (mmol)	Ausb. (%)	Aufarbeitungs- variante ^b	Summenformel	Molgewicht	Analysen (Gef. (ber.) (%))		
							C	H	N
1a	124	0.59	92	1	C ₂₅ H ₁₉ NO ₅ SiW	625.4	48.34 (48.02)	3.03 (3.06)	2.06 (2.24)
<i>d</i> - 1a	128	0.54	91		C ₂₅ H ₁₈ DNO ₅ SiW	626.4	47.63 (47.94)	3.04 (3.22)	2.24 (2.24)
1b	135	2.80	88	1	C ₂₆ H ₂₁ NO ₅ SiW	639.4	48.41 (48.84)	3.15 (3.31)	2.46 (2.19)
1c	90	0.83	83	2 (1/10)	C ₂₈ H ₂₂ NO ₅ SiW	667.4	50.18 (50.39)	3.69 (3.77)	2.10 (2.10)
1d	97	0.55	76	2 (1/50)	C ₃₀ H ₂₇ NO ₅ SiW	693.5	52.28 (51.96)	4.35 (3.92)	1.80 (2.09)
1e	137	0.45	42	2 (1/10)	C ₃₀ H ₂₁ NO ₅ SiW	687.4	52.77 (52.42)	2.99 (3.08)	1.99 (2.04)
1f	150	0.30	92	1	C ₂₀ H ₁₇ NO ₅ SiW	563.3	43.04 (42.64)	3.12 (3.04)	2.51 (2.49)
1g	97	1.90	91	1	C ₂₁ H ₁₉ NO ₅ SiW	577.3	43.88 (43.69)	3.31 (3.32)	2.40 (2.43)
<i>d</i> - 1g	95	0.87	95		C ₂₁ H ₁₈ DNO ₅ SiW	578.3	43.39 (43.61)	3.55 (3.48)	2.22 (2.42)
1h	73	0.50	78	2 (1/50)	C ₁₆ H ₁₇ NO ₅ SiW	515.3	36.97 (37.30)	3.02 (3.32)	2.52 (2.72)
2a	84	2.20	80	1	C ₂₅ H ₁₉ MoNO ₅ Si	537.5	56.01 (55.87)	3.74 (3.56)	2.42 (2.61)
2b	97	0.63	89	2 (1/10)	C ₂₆ H ₂₁ MoNO ₅ Si	551.5	56.17 (56.63)	3.74 (3.84)	2.46 (2.54)
3a	112	0.92	90	1	C ₂₅ H ₁₉ CrNO ₅ Si	493.5	61.21 (60.84)	4.01 (3.88)	2.76 (2.84)
3b	115	1.00	95	1	C ₂₆ H ₂₁ CrNO ₅ Si	507.5	62.05 (61.53)	4.30 (4.17)	2.60 (2.76)

^a Durch DTA bestimmt. Nur **2b** exothermer Fp.; alle übrigen Komplexe: endothermer Fp. (Zers. wenige Grade über dem jeweiligen Fp.). ^b In Klammern das Verhältnis Ether/Petrolether bei der Chromatographie.

TABELLE 3
EXPERIMENTELLE DETAILS ZUR THERMOLYSE VON 1-3. CHARAKTERISIERUNG DER ISONITRILKOMPLEXE

Thermolyse von	Druck (Torr)	Temp. (°C)	(CO) ₅ MCNR		M.W.	Analysen (Gef. (ber.) (%))			(CO) ₄ M(CNR) ₂ r(CO) (A ₁ ²) ^{a, b}
			r(CN) ^a	r(CO) ^a		Summenformel	C	H	
1a	0.03	130	2177m	2066m,1956s	367.0	22.99 (22.91)	1.08 (1.37)	3.79 (3.82)	2014w
1b	0.1	140	2164m	2064m,1955s	379.0	25.67 (25.33)	1.16 (1.33)	3.47 (3.68)	2008w
1c	0.25	120	2162m	2065m,1963vs	407.0	30.07 (29.51)	2.33 (2.23)	3.34 (3.44)	2009w
1d	0.06	150	2152m	2058m,1952vs					2010w
1e	0.02	150	2133m	2049m,1962vs	427.0	34.01 (33.73)	1.14 (1.11)	3.01 (3.28)	2005w
1f	0.8	155	^d						
1g	0.05	120	^d						
2a	0.8	140	2176m	2070m,1963vs	277.0	30.19 (30.35)	0.96 (1.09)	5.05 (5.05)	2020w
2b	0.6	130	2164m	2067m,1962vs	291.1	32.66 (33.01)	1.55 (1.73)	4.71 (4.81)	2014w
3a	0.8	140	2176m	2066m,1960vs	233.1	35.86 (36.07)	1.20 (1.30)	6.03 (6.01)	2015w
3b	0.8	130	2163m	2063m,1961vs	247.1	39.26 (38.88)	2.00 (2.04)	5.60 (5.67)	2010w

^a Pentan. ^b Die Bisisonitril-Komplexe wurden nicht isoliert und nur im Gemisch mit (CO)₅MCNR erhalten. Die übrigen Carbonyl-Banden sind daher nicht eindeutig zuzuordnen. ^c Nur spektroskopisch identifiziert. ^d Daten der Isonitril-Komplexe wie bei der Thermolyse von **1a** und **1b**.

Bei allen bisher bekannten Eliminierungs-Reaktionen von HX aus Aminocarben-Komplexen enthält X ein elektronegatives Element mit einsamen Elektronenpaaren, das an den Carbenkohlenstoff gebunden ist ($X = \text{OR}, \text{SR}, \text{NHR}$ usw.). Das Resultat der Thermolyse von 1–3 zeigt erstens, dass dies keine notwendige Voraussetzung ist. Zweitens bleibt festzuhalten, dass Alkan- oder Aren-Eliminierungen aus $L_nM=C(\text{NHR})R'$ ($R' = \text{Alkyl}$ oder Aryl) noch nie beobachtet wurden, obwohl Bildung einer C–H-Bindung energetisch günstiger ist als Bildung einer Si–H-Bindung. Wie schon aus dem Thermolyseverhalten von $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OEt})\text{SiPh}_3$ geschlossen [3], scheint die Carbenkohlenstoff–Silicium-Bindung labilisiert zu sein. Als mögliche Gründe kommen die positive Partiaalladung am Carbenkohlenstoff oder auch der Platzbedarf des SiR_3 -Restes in Frage. Eliminierung von HSiR_3 könnte also aus elektronischen (schwache C(Carben)–Si-Bindung; Ausbildung des π -Systems des Isonitril-Liganden) und/oder sterischen Gründen (Eliminierung des sperrigen Restes) begünstigt sein.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in einer Atmosphäre von trockenem und Sauerstoff-freiem Stickstoff durchgeführt, alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach üblichen Methoden getrocknet und mit Stickstoff gesättigt.

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Amino(silyl)carben-Komplexe 1–3

Eine etherische Lösung von $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OEt})\text{SiR}_3$ [8] wird bei Raumtemperatur mit überschüssigem Amin versetzt. Es wird so lange gerührt, bis IR-spektroskopisch keine $\nu(\text{CO})$ -Banden des eingesetzten Carben-Komplexes mehr zu erkennen sind. Bei der Darstellung der NHMe-substituierten Komplexe wird trockenes Methylamin in die etherische Lösung des Ethoxycarben-Komplexes eingeleitet. Während der Reaktion ändert sich die Farbe der Lösung von dunkelrot nach orange bis gelb. Nach Abziehen des Lösungsmittels und des überschüssigenamins erhält man gelbe Öle, aus denen die Carben-Komplexe 1–3 auf zweierlei Weise isoliert werden können:

Variante 1: Das gelbe Öl wird viermal mit je 5 ml Pentan extrahiert. Die Pentanlösungen werden verworfen; der verbleibende gelbe Feststoff wird 2 h im Hochvak. getrocknet.

Variante 2: Das gelbe Öl wird in Ether/Petrolether gelöst und bei -15°C an Kieselgel chromatographiert (Säule 30×2.4 cm; Kieselgel Woelm 0.063–0.200 mm; Laufmittel Ether/Petrolether). Es wird solange chromatographiert, bis sich eine gelbe bis orange Zone von einer rotbraunen, nicht wandernden Zone getrennt hat. Die rotbraune Zone wird mit Ether mit einer Pipette abgetragen und verworfen. Die gelbe Zone wird mit Ether eluiert und aus dem Eluat des Lösungsmittel entfernt. Falls noch unumgesetzter Ethoxycarben-Komplex im Reaktionsgemisch vorhanden ist, wird dieser vor dem Aminocarben-Komplex als rote Zone eluiert. Falls notwendig, können die Aminocarben-Komplexe 1–3 aus Ether/Petrolether bei -78°C umkristallisiert werden. Schmelzpunkte, Ausbeuten, Aufarbeitungsmethode und Analysenwerte sind in Tab. 2 wiedergegeben.

Darstellung der deuterierten Carben-Komplexe

Methode 1: Eine Lösung von 500 mg (0.87 mmol) **1g** in 25 ml Ether wird auf -55°C gekühlt, mit 2 ml einer 1.5 molaren Lösung von Methylithium in Ether

versetzt und anschliessend 15 min bei Raumtemp. gerührt. Die ursprünglich gelbe Lösung färbt sich dabei dunkelorange und es tritt Gasentwicklung ein. Die Reaktionslösung wird erneut auf -55°C abgekühlt und mit 1 ml D_2O versetzt, wobei augenblicklich die Farbe der Lösung nach gelb umschlägt. Nach 15 min Rühren bei Raumtemp. werden all flüchtigen Bestandteile im Vak. entfernt und der Rückstand portionsweise mit Pentan extrahiert, bis die Pentanlösung farblos bleibt. Durch Einengen der vereinigten Pentan-Extrakte erhält man *d*-**1g** als gelbes Kristallpulver. Ausb. 475 mg (95%). Analysenwerte s. Tab. 2.

Methode 2: Eine Lösung von 340 mg (0.54 mmol) **1a** in 5 ml Ether wird mit 1 ml D_2O versetzt und 1 h bei Raumtemp. kräftig gerührt. Nach Abpipettieren der Hauptmenge D_2O werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvak. abgezogen. Der Rückstand wird dreimal mit je 5 ml Pentan gewaschen und getrocknet. Ausb. 310 mg *d*-**1a** (91%) (95% ige Deuterierung; *E/Z*-Isomeren-Gemisch, s. Tab. 1). Analysenwerte s. Tab. 2.

Thermolyse der Carben-Komplexe 1-3

Der jeweilige Aminocarben-Komplex wird in ein Schlenkrohr gegeben, das mit einem Sublimationsfinger versehen ist. Es wird Vakuum angelegt (s. Tab. 3), der Sublimationsfinger mit flüssiger Luft gekühlt und das Schlenkrohr langsam erhitzt. Nach Überschreiten des Schmelzpunktes beginnt sich ein farbloser bis gelblicher Feststoff am Sublimationsfinger abzuscheiden. Wenn der Carben-Komplex vollständig zersetzt ist, werden Sublimat und Rückstand im Schlenkrohr getrennt IR- und ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei zeigt sich, dass im Sublimat $(\text{CO})_6\text{M}$ und $(\text{CO})_5\text{MCNR}$ angereichert sind, während der Rückstand hauptsächlich aus HSiR_3 und $(\text{CO})_4\text{M}(\text{CNR})_2$ besteht. Andere Produkte werden nicht beobachtet.

Zur zusätzlichen Identifizierung wurden die Monoisonitril-Komplexe in analysenreiner Form isoliert. Dazu wurde das Sublimat mit Et_2O vollständig vom Sublimationsfinger gewaschen. Im Hochvak. wurde anschliessend zunächst das Lösungsmittel entfernt, dann bei 40°C $(\text{CO})_6\text{M}$ absublimiert. Der verbleibende Rückstand wurde dreimal aus Pentan bei -78°C umkristallisiert. Bei dieser Prozedur wurde nur auf analysenreine Produkte, jedoch nicht auf quantitative Isolierung des Isonitrilkomplexe Wert gelegt.

Details zur Durchführung der Thermolysen und zur Charakterisierung der Isonitrilkomplexe s. Tab. 3. Die IR-Spektren von $(\text{CO})_5\text{MCNR}'$ und $(\text{CO})_4\text{M}(\text{CNR}')_2$ sind in Übereinstimmung mit Literaturangaben [16,18].

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit, der Wacker-Chemie GmbH für die Überlassung von Chemikalien.

Literatur

- 1 J. Kron, H. Hörnig und U. Schubert, Chem. Ber., 119 (1986) 2900.
- 2 E.O. Fischer, Angew. Chem., 86 (1974) 651; K.H. Dötz, Naturwissenschaften, 62 (1975) 365; K.H. Dötz in Transition Metal Carbene Complexes, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, S. 196.

- 3 U. Schubert, H. Hörnig, K.-U. Erdmann und K. Weiss, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 13.
- 4 U. Schubert und H. Hörnig, *J. Organomet. Chem.*, 273 (1984) C11.
- 5 Dissertation H. Hörnig, Universität Würzburg, 1985.
- 6 H. Hörnig, E. Walther und U. Schubert, *Organometallics*, 4 (1985) 1905.
- 7 U. Schubert, W. Hepp und J. Müller, *Organometallics*, 5 (1986) 173.
- 8 E.O. Fischer, H. Hollfelder, P. Friedrich, F.R. Kreissl und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3467.
- 9 E. Moser und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 15 (1968) 147; 16 (1969) 275.
- 10 J.A. Connor und E.O. Fischer, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 578.
- 11 H.G. Raubenheimer, G.J. Kruger und H.W. Viljoen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1985) 1963; C.P. Casey, N.L. Hornung und N.W. Vollendorf, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) 375.
- 12 K. Öfele, *Chem. Ber.*, 109 (1976) 1749.
- 13 H. Daamen, H. van der Poel, D.J. Stufkens und A. Oskam, *Thermochim. Acta*, 34 (1979) 69.
- 14 J.M. Graham und M. Kilner, *J. Organomet. Chem.*, 77 (1974) 247; S.R. Dobson, M.F.J. El Sayed, J.W. Stolz und R.V. Shelim, *Inorg. Chem.*, 1 (1962) 526.
- 15 W.P. Fehlhammer, A. Mayr und G. Christian, *J. Organomet. Chem.*, 209 (1981) 57.
- 16 B.D. Dombek und R.J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 7516; *Inorg. Chem.*, 15 (1976) 2403; R.A. Pickering und R.J. Angelici, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 2977.
- 17 H. Fischer, A. Motsch und W. Kleine, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 914.
- 18 J.A. Connor, E.M. Jones, G.K. McEwen, M.K. Lloyd und J.A. McCleverty, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 1246; M. Bigorgne, *J. Organomet. Chem.*, 1 (1963) 101; H. Werner und R. Prinz, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 3582; G. Cetini, O. Gambino, M. Bigorgne und J. Bénard, *Rev. Chim. Miner.*, (1966) 831; M. Castiglioni, *Accad. Sci. di Torino*, 97 (1963) 1131, *C.A.* 63 (1965) 14350a.