

JOM 23640

## Siliciumhaltige Carben-Komplexe

XIV \*. Untersuchungen zur Frage der Acidität der Si–H-Gruppe in Silylcarben-Komplexen  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{XR})\text{SiHR}'_2$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{W}; \text{XR} = \text{OEt}, \text{NR}_2$ ) \*\*

Ulrich Schubert, Peter Wülfert und Stefan Mock

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-97074 Würzburg (Deutschland)

(Eingegangen den 23. Februar 1993)

## Abstract

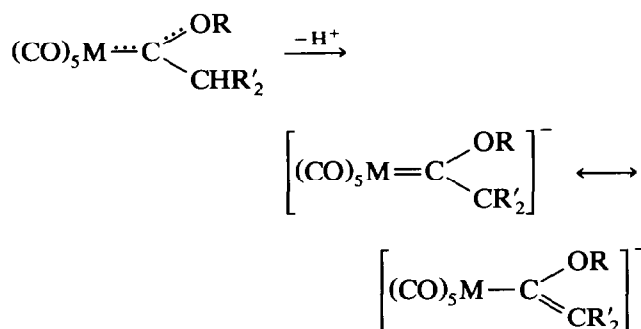
The very unstable carbene complexes  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OEt})\text{Si}(\text{H})\text{Mes}_2$  (**1a**:  $\text{M} = \text{W}$ ; **1b**:  $\text{M} = \text{Cr}$ ;  $\text{Mes} = \text{mesityl}$ ) were prepared by reaction of  $\text{M}(\text{CO})_6$  with  $\text{Li}[\text{Si}(\text{H})\text{Mes}_2]$ , followed by alkylation with  $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ . Corresponding complexes with smaller substituents at the silicon atom were considerably less stable. While **1a** yielded the aminocarbene complexes  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{NHR})\text{Si}(\text{H})\text{Mes}_2$  upon reaction with  $\text{H}_2\text{NR}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2, \text{}^i\text{Pr}$ ), reaction with  $\text{HNR}_2$  was strongly influenced by steric effects. Dialkylaminocarbene complexes  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{NR}_2)\text{Si}(\text{H})\text{Mes}_2$  were only obtained with the sterically less demanding amines  $\text{HNMe}_2$  or  $\text{HNC}_4\text{H}_8$ . Complex **1b** only reacted with  $\text{H}_2\text{NMe}$ . The X-ray structure analysis of  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{NC}_4\text{H}_8)\text{Si}(\text{H})\text{Mes}_2$  (**2f**) showed that the hydrogen atom at silicon is strongly screened and hardly accessible. Although spectroscopic data of the new complexes indicate a slight enhancement of the acidity of the Si–H group compared with  $\text{R}_2\text{SiH}_2$ , no deprotonation was possible using several bases.

## Zusammenfassung

Die sehr instabilen Carben-Komplexe  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OEt})\text{Si}(\text{H})\text{Mes}_2$  (**1a**:  $\text{M} = \text{W}$ ; **1b**:  $\text{M} = \text{Cr}$ ;  $\text{Mes} = \text{Mesityl}$ ) wurden durch Umsetzung von  $\text{M}(\text{CO})_6$  mit  $\text{Li}[\text{Si}(\text{H})\text{Mes}_2]$  und anschließende Alkylierung durch  $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$  dargestellt. Entsprechende Komplexe mit kleineren Substituenten am Silicium-Atom sind wesentlich instabiler. Während **1a** mit  $\text{H}_2\text{NR}$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2, \text{}^i\text{Pr}$ ) glatt die Dialkylaminocarbene-Komplexe  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{NHR})\text{Si}(\text{H})\text{Mes}_2$  ergibt, wird die Reaktion mit  $\text{HNR}_2$  stark von sterischen Effekten beeinflusst. Nur mit den kleinen Aminen  $\text{HNMe}_2$  oder  $\text{HNC}_4\text{H}_8$  werden Aminocarbene-Komplexe  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{NR}_2)\text{Si}(\text{H})\text{Mes}_2$  erhalten. Komplex **1b** reagiert nur mit  $\text{H}_2\text{NMe}$ . Die Röntgenstrukturanalyse von  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{NC}_4\text{H}_8)\text{Si}(\text{H})\text{Mes}_2$  (**2f**) zeigt, daß das Wasserstoffatom am Silicium sterisch stark abgeschirmt und kaum zugänglich ist. Obwohl die spektroskopischen Daten der neuen Komplexe auf eine leichte Erhöhung der Acidität der Si–H-Funktion relativ zu  $\text{R}_2\text{SiH}_2$  hindeuten, erfolgt mit verschiedenen Basen keine Deprotonierung.

## 1. Einleitung

Fischer-Carben-Komplexe des Typs  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OR})\text{CHR}'_2$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) mit  $\alpha$ -ständigem Wasserstoff-Atom sind leicht zu deprotonieren, da die korrespondierenden anionischen Komplexe mesomeriestabilisiert sind [2], z.B.



Correspondence to: Prof. Dr. U. Schubert.

\* XIII. Mitteilung siehe Lit. 1.

\*\* Herrn Prof. Dr. E.O. Fischer zum 75. Geburtstag gewidmet.

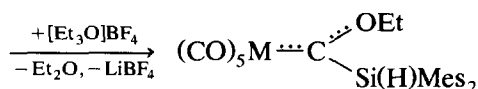
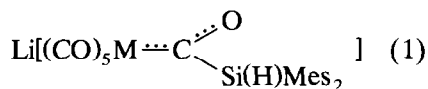
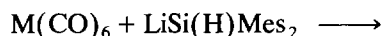
Für die anionischen Komplexe gibt es interessante präparative Anwendungen [3].

Wir gehen in dieser Arbeit der Frage nach, ob entsprechende Silylcarben-Komplexe  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{XR})\text{SiHR}'_2$  ebenfalls deprotoniert werden können. Die im Erfolgsfall gebildeten anionischen Komplexe wären mesomeriestabilisierte Silene,  $[(\text{CO})_5\text{M}(\text{RX})\text{C}=\text{SiR}'_2]^-$ .

Die Darstellung silylsubstituierter Fischer-Carben-Komplexe  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OR})\text{SiR}'_3$  ist auf klassischem Weg durch Umsetzung von  $\text{M}(\text{CO})_6$  mit Silyllithium-Verbindungen und anschließende Alkylierung möglich [4]. Durch Thiolyse bzw. Aminolyse sind die entsprechenden Thio- [5] oder Amino(silyl)carben-Komplexe [1,4,6] zugänglich. Bisher wurden ausschließlich Komplexe mit  $\text{SiPh}_{3-x}\text{Me}_x$ -Substituenten ( $x = 0-3$ ) dargestellt. Ihre Stabilität ist nicht nur von der Art des Zentralmetalls abhängig, sondern sinkt auch mit abnehmender Zahl von Phenylgruppen am Silicium-Atom.

## 2. Darstellung und Charakterisierung der Komplexe $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{XR})\text{SiHR}'_2$ ( $\text{X} = \text{OR}, \text{NHR}, \text{NR}_2$ )

Die Synthese von Alkoxy(silyl)carben-Komplexen mit Si-H-Funktion gelingt prinzipiell auf dem gleichen Weg (Gl. 1). Bei der Umsetzung von  $\text{W}(\text{CO})_6$  mit  $\text{LiSi}(\text{H})\text{Ph}_2$  oder  $\text{LiSi}(\text{H})\text{MePh}$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  kann IR-spektroskopisch die Bildung der entsprechenden Acylmetallate  $\text{Li}[(\text{CO})_5\text{WC}(\text{O})\text{Si}(\text{H})\text{R}'_2]$  beobachtet werden. Die durch anschließende Umsetzung mit  $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$  erhaltenen Carben-Komplexe  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OEt})\text{Si}(\text{H})\text{R}'_2$  sind zwar bei tiefen Temperaturen IR-spektroskopisch beobachtbar, aber so instabil, daß sie nicht isoliert werden konnten.



(1a: M = W;

1b: M = Cr)

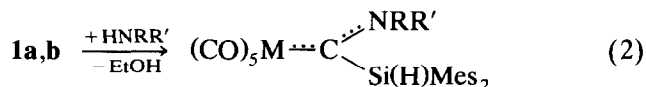
Auch wenn die Stabilität der Carben-Komplexe zunimmt, wenn  $\text{Si}(\text{H})\text{Mes}_2$ -Reste ( $\text{Mes} = \text{Mesityl}$ ) verwendet werden, konnten die Komplexe **1a,b**, die in allen gängigen organischen Lösungsmitteln gut bis sehr gut löslich sind und als hochviskose, dunkelrote Öle anfallen, nicht analysenrein isoliert werden. Der Chrom-Komplex **1b** ist zwar stabiler als  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OEt})\text{Si}(\text{H})\text{Ph}_2$  und  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OEt})\text{Si}(\text{H})\text{MePh}$ , aber erwartungsgemäß etwas instabiler als **1a**. Aber auch **1a**

ist unter Stickstoff-Atmosphäre und bei tiefen Temperaturen nicht über längere Zeit unzersetzt haltbar.

Beim thermischen Zerfall von **1a** in Substanz oder in THF-Lösung, der bereits ab *ca.*  $35^\circ\text{C}$  abläuft, entsteht  $\text{W}(\text{CO})_6$  als einziges CO-haltiges Produkt. Unter mehreren Si-H-haltigen Verbindungen kann  $\text{Mes}_2\text{SiH}_2$  identifiziert werden, das allerdings nur in geringer Menge entsteht. Es werden also zumindest teilweise Produkte gebildet, die bei der Thermolyse anderer Alkoxy(silyl)carben-Komplexe gefunden wurden [7].

Die Stabilität der Alkoxy(silyl)carben-Komplexe **1** ist nicht ausreichend um mit ihnen gezielte Folgereaktionen durchzuführen. Es sollten daher stabilere Derivate dargestellt werden. Generell wird die Stabilität von Fischer-Carben-Komplexen beim Ersatz des Alkoxy-Substituenten am Carbenkohlenstoff durch Aminogruppen deutlich erhöht. Die bisher bekannten Amino(silyl)carben-Komplexe des Typs  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{NR}'\text{R}'')\text{SiR}_3$  sind recht stabile, gelbe bis orange Feststoffe [1,4,6].

Die Synthese von Amino(silyl)carben-Komplexen mit Si-H-Funktion gelingt durch Aminolyse von **1a, b**. Der Komplex **1b** konnte nur *in situ* mit dem kleinsten primären Amin,  $\text{MeNH}_2$ , umgesetzt werden.



	M	NRR'
<b>2a</b>	W	NHMe
<b>2b</b>	W	NHEt
<b>2c</b>	W	N(H)CH <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>
<b>2d</b>	W	NH <sup>i</sup> Pr
<b>2e</b>	W	NMe <sub>2</sub>
<b>2f</b>	W	NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
<b>2g</b>	Cr	NHMe

Die Reaktion von **1** mit Aminen verläuft unterschiedlich schnell, was wahrscheinlich überwiegend auf sterische Gründe zurückzuführen ist. Am schnellsten reagieren primäre Amine, die entweder als Gase durch die Lösung geleitet oder in flüssiger Form zugegeben werden. Bereits wenige Minuten nach Reaktionsbeginn schlägt die Farbe der Reaktionslösung von dunkelrot nach gelb um. Durch IR-spektroskopische Kontrolle ist die vollständige Umsetzung von **1a,b** nachweisbar. Auch mit sterisch anspruchsvolleren primären Aminen, wie <sup>i</sup>PrNH<sub>2</sub>, läuft die Reaktion glatt und schnell ab.

Thermolyse von **2a** ergab als CO-haltige Produkte  $\text{W}(\text{CO})_6$  und  $(\text{CO})_5\text{W}(\text{CNMe})$ , daneben  $\text{Mes}_2\text{SiH}_2$  und weitere Mesitylgruppen-haltige, nicht identifizierte Verbindungen. Damit verhält sich **2a** analog zu allen anderen Monoalkylamino(silyl)carben-Komplexen [6].

Im Unterschied zu primären Aminen reagieren sekundäre Amine deutlich langsamer.  $\text{Me}_2\text{NH}$  reagiert im gasförmigen Zustand nicht mehr mit **1a**. Um die Konzentration des Amins zu erhöhen wird deshalb die Reaktion bei einer Temperatur unterhalb des Siedepunktes des Amins durchgeführt und ein Überschuß des Amins zugegeben. Die im Vergleich zu  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OEt})\text{SiPh}_3$  höhere sterische Belastung in **1a** ist auch daran zu erkennen, daß im Gegensatz zum  $\text{SiPh}_3$ -Derivat die Aminolyse mit Pyrrolidin und besonders Piperidin schwieriger ist. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind langsamer und die Ausbeute an **2f** ist geringer als bei den anderen Derivaten. Bei der Umsetzung mit Piperidin deuten nur die für Amino(silyl)carben-Komplexe typischen IR-Banden im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich auf die Entstehung von **2f** hin, der sich aber nicht isolieren läßt.

Eine weitere Komplikation bei der Reaktion mit sekundären Aminen ist die Abspaltung eines Alkylrestes während der Aminolyse-Reaktion, wenn die verwendeten Amine sterisch zu anspruchsvoll sind [1,8]. Während die Aminolyse von  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OEt})\text{SiPh}_3$  mit Piperidin, Pyrrolidin und Dimethylamin die entsprechenden Dialkylamino(silyl)carben-Komplexe  $(\text{CO})_5\text{W}(\text{NR}_2)\text{SiPh}_3$  ergibt, verläuft die Reaktion mit größeren Aminen, wie z.B.  $\text{NHMe}^n\text{Bu}$  oder  $\text{NHEt}_2$ , unter Abspaltung eines Alkylrestes und Bildung von  $(\text{CO})_5\text{W}(\text{NHR})\text{SiPh}_3$ . Die Größe des Silyl-Restes spielt für den Verlauf der Reaktion offensichtlich eine wichtige Rolle [1].

Wegen des sterisch anspruchsvolleren  $\text{Si}(\text{H})\text{Mes}_2$ -Restes ist bei der Umsetzung von **1a** schon mit dem kleineren Amin  $\text{Me}_2\text{NH}$  Alkylgruppen-Abspaltung zu beobachten. Es entstehen neben **2e** als Hauptprodukt auch geringe Mengen an **2a**. Bei der Reaktion von **1a** mit  $\text{Et}_2\text{NH}$  konnte nur noch der Monoalkylamino-substituierte Komplex **2b** erhalten werden, der durch Reaktion von **1a** mit  $\text{EtNH}_2$  allerdings leichter zu erhalten ist. Der Komplex  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{NEt}_2)\text{Si}(\text{H})\text{Mes}_2$  war auch nicht durch Deprotonierung der NH-Funktion von **2b** und anschließende Alkylierung mit  $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$  darzustellen.

Zusammenfassend muß festgestellt werden, daß die Darstellung von Dialkylamino(silyl)carben-Komplexen des Typs **2** mit  $\text{SiHR}_2$ -Funktion stärkeren Einschränkungen unterliegt als die der bisher bekannten Amino(silyl)carben-Komplexe. Dafür sind sicherlich die sterischen Ansprüche der sperrigen Mesityl-Reste mitverantwortlich, deren Anwesenheit aus den oben ausgeführten Gründen aber notwendig sind.

Die neuen Amino(silyl)carben-Komplexe **2** sind gelbe, stabile Kristallpulver, die in reiner Form auch kurzzeitig an Luft gehandhabt werden können. Der Chrom-Komplex **2g** ist hierbei wiederum etwas labiler

als die Wolfram-Verbindungen. Die Komplexe **2** sind in polaren organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich, die Komplexe **2c**, **2d** und **2f** auch in unpolaren organischen Lösungsmitteln. Die Aminocarben-Komplexe **2** sind sowohl im festen Zustand als auch in Lösung wesentlich stabiler als die Alkoxy-carben-Komplexe **1a,b**.

$\text{C}_{\text{Carben}}-\text{N}$ -Bindungen in Aminocarben-Komplexen haben einen höheren Doppelbindungsanteil als  $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{O}$ -Bindungen in entsprechenden Alkoxy-carben-Komplexen, die Rotationsbarrieren sind daher deutlich größer. Bei Dialkylaminocarben-Komplexen sind die beiden Alkyl-Substituenten chemisch nicht äquivalent; bei Monoalkylaminocarben-Komplexen treten *E*- und *Z*-Isomere auf, die sich bei Raumtemperatur nicht ineinander umwandeln. Die  $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzen der zum Stickstoff  $\alpha$ -ständigen Protonen des *E*-Isomeren erscheinen bei höherem Feld als die des *Z*-Isomeren [9,10]. Diese Zuordnung wird auch bei den hier dargestellten Komplexen getroffen.

Bei der Umsetzung von **1** mit primären Aminen entstehen hauptsächlich oder ausschließlich die *Z*-Isomeren der Monoalkylaminocarben-Komplexe. Das widerspricht zwar den bisherigen Beobachtungen bei Synthesen von Monoalkylaminocarben-Komplexen, bei denen aus sterischen Gründen bevorzugt die *E*-Isomeren gebildet werden. Bei der vorliegenden hohen sterischen Belastung des Moleküls durch die Mesityl-Reste ist es jedoch verständlich, daß der Alkylrest am Stickstoff den aromatischen Resten ausweicht. Während bei der Umsetzung von **1a** mit  $\text{EtNH}_2$  ausschließlich das *Z*-Isomere entsteht, werden bei der Reaktion mit  $\text{Et}_2\text{NH}$ , die unter Abspaltung eines Ethyl-Restes ebenfalls zu **2b** führt, überraschenderweise beide Isomere im Verhältnis 1/1 gebildet.

Die  $\nu(\text{CO})$ -Banden in den IR-Spektren, sowie  $^{13}\text{C-NMR}$ - und  $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **1** und **2** stimmen mit denen bisher bekannter Silylcarben-Komplexe dieses Typs [1,4,6] überein. Variation der Substituenten am Silicium beeinflusst erwartungsgemäß die Bindungsverhältnisse im Carben-Liganden und im gesamten Komplex nur geringfügig.

Am Beispiel der Verbindung **2f** wurde die Struktur der neuen Amino(silyl)carben-Komplexe untersucht (siehe Abb. 1 und Tab. 1). Sie weicht weniger von der anderer Fischer-Carben-Komplexe ab als aufgrund der großen Mesitylreste zu erwarten war. Die zum Carben-Liganden *cis*-ständigen CO-Liganden sind nicht mehr als bei anderen Carben-Komplexen von diesem weggebogen. Die sterische Behinderung durch die sperrigen Mesityl-Reste äußert sich vielmehr durch einen gegenüber bekannten Aminocarben-Komplexen  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{NR}_2)\text{R}'$  ( $\text{W}-\text{C}_{\text{Carben}}$  220–225 pm) signifikant verlängerten  $\text{W}-\text{C}_{\text{Carben}}$ -Abstand von 227.0(8)pm

TABELLE 1. Wichtige Abstände (pm) und Winkel (°) in **2f**

W(1)-C(6)	227.0(8)	C(6)-N(1)	128(1)
W(1)-C(1)	202.7(9)	C(6)-Si(1)	195.7(8)
W(1)-C(2)	202(1)	N1-C(7)	150(1)
W(1)-C(3)	206(1)	N1-C(10)	150(1)
W(1)-C(4)	200(1)	Si(1)-H	132(8)
W(1)-C(5)	203(1)		
C(1)-W(1)-C(5)	172.6(4)	C(1)-W(1)-C(4)	88.3(4)
C(2)-W(1)-C(3)	176.2(4)	C(1)-W(1)-C(6)	94.3(3)
W(1)-C(6)-N(1)	128.5(6)	C(2)-W(1)-C(4)	87.1(4)
W(1)-C(6)-Si(1)	113.1(4)	C(2)-W(1)-C(5)	90.1(4)
Si(1)-C(6)-N(1)	118.4(6)	C(2)-W(1)-C(6)	92.3(3)
C(6)-N(1)-C(7)	128.6(7)	C(3)-W(1)-C(4)	89.5(4)
C(6)-N(1)-C(10)	123.0(7)	C(3)-W(1)-C(5)	91.3(4)
C(7)-N(1)-C(10)	108.2(7)	C(3)-W(1)-C(6)	91.3(3)
C(1)-W(1)-C(2)	88.9(4)	C(4)-W(1)-C(5)	84.4(4)
C(1)-W(1)-C(3)	89.3(4)	C(4)-W(1)-C(6)	177.3(3)

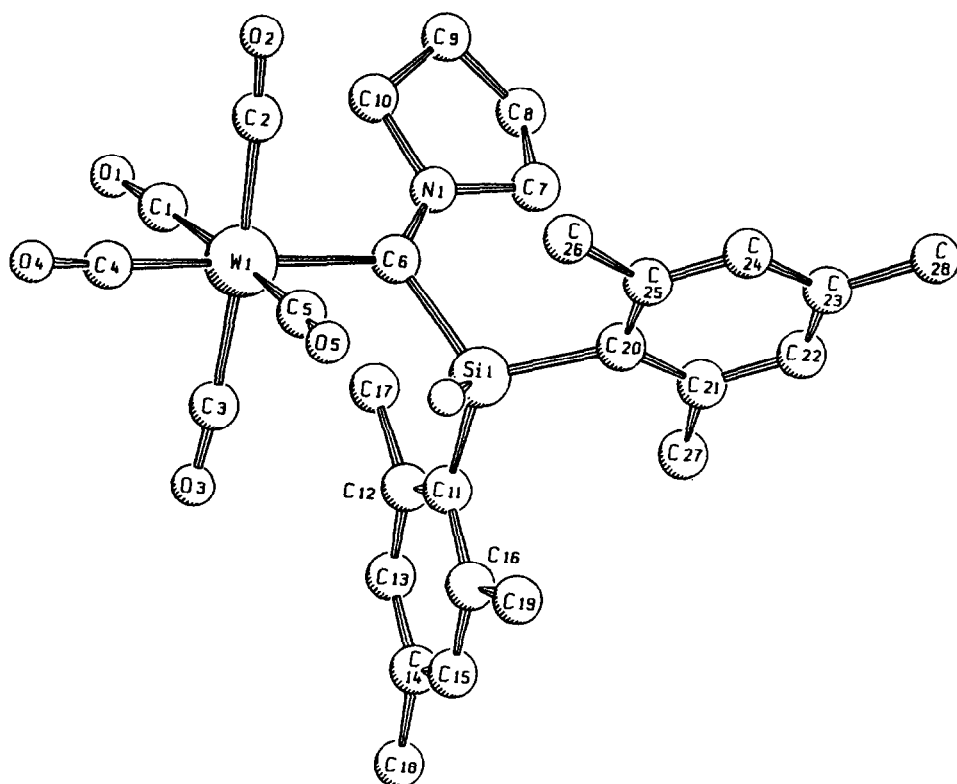
[10]. Der  $C_{\text{Carben}}-N$ -Abstand ist dafür mit 128 (1) pm etwas verkürzt. Der Winkel  $W-C_{\text{Carben}}-N$  ( $128.5(6)^\circ$ ) liegt in einem für Aminocarben-Komplexe des Fischer-Typs typischen Bereich. Die  $C_{\text{Carben}}-Si$ -Bindungslänge (195.7(8) pm) entspricht der in anderen Silylcarben-Komplexen [11]. Der Winkel  $W-C_{\text{Carben}}-Si$  in **2f** ist jedoch mit  $113.1(4)^\circ$  deutlich kleiner als bei Komplexen mit  $SiPh_3$ -substituiertem Carben-Liganden ( $123-129^\circ$ ) [11]. Der Grund dafür ist wahrscheinlich,

daß die beiden sperrigen Mesityl-Reste vom  $(CO)_5W$ -Fragment weg- und die Si-H-Gruppierung zum  $(CO)_5W$ -Fragment hingewandt sind; damit ist die sterische Wechselwirkung zwischen dem Silyl-Rest und dem  $(CO)_5W$ -Fragment geringer als in  $SiPh_3$ -substituierten Komplexen.

Das Wasserstoff-Atom am Silicium ist ziemlich unzugänglich. Wie das Kalottenmodell von **2f** verdeutlicht (Abb. 2), ist es von drei *ortho*-Methylgruppen der Mesityl-Reste (C17, C19 und C26) und dem Sauerstoff-Atom O5 eines CO-Liganden abgeschirmt.

### 3. Acidität der Si-H-Funktion und Versuche zur De-protonierung

Vergleicht man die  $Si(H)Mes_2$ -substituierten Komplexe **1** und **2** mit entsprechenden  $SiPh_{3-x}Me_x$ -substituierten Carben-Komplexen [1,4,6], so fällt zunächst die große Instabilität von **1** auf. Die Anwesenheit der Si-H-Gruppierung hat also einen wesentlichen Einfluß auf die Stabilität der Silylcarben-Komplexe. Da die sperrigen Mesityl-Reste am Silicium trotz der dabei auftretenden sterischen Belastung des Komplexes eine gewisse Stabilisierung gegenüber entsprechenden  $SiHPh_2$ -substituierten Komplexen bewirken, könnte die Ursache für die Instabilität kinetischer Natur sein.

Fig. 1. ORTEP-Zeichnung von **2f**.

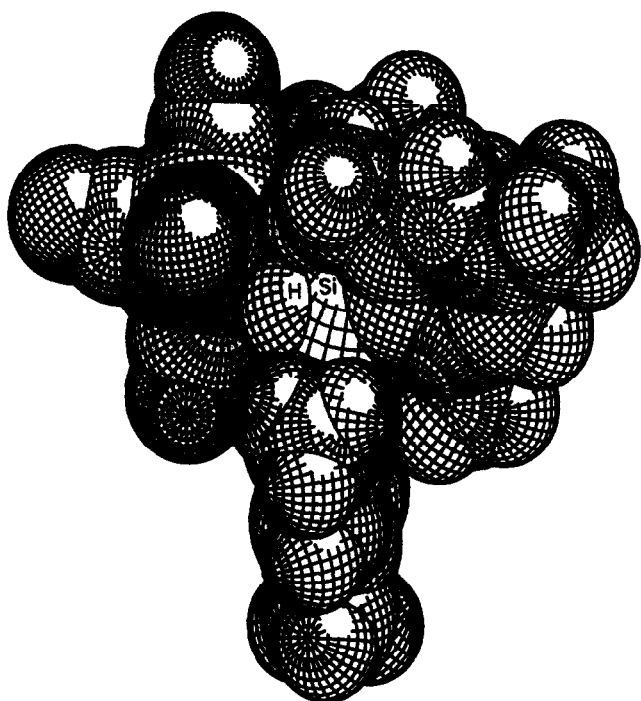


Fig. 2. Kalottenmodell von 2f.

Zur Klärung der Frage, ob diese Beobachtung auf eine aktivierte Si-H-Bindung zurückzuführen ist, sollen zunächst relevante NMR-spektroskopische Daten diskutiert werden. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Resonanzen der SiH-Protonen sind im Vergleich zu  $\text{Mes}_2\text{SiH}_2$  (5.06 ppm in  $\text{CDCl}_3$ ) deutlich zu tieferem Feld (6.1–6.6 ppm) verschoben. Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Resonanzen von **1a,b** und **2e** erscheinen im Vergleich zu entsprechenden  $\text{SiPh}_3$ -substituierten-Komplexen [12] 5–8 ppm bei höherem Feld. Dies deutet auf eine geringere Abschirmung durch den elektronegativeren Wasserstoff-Substituenten hin. Die  $^{29}\text{Si}$ -Resonanzen von **2** sind relativ zu **1a,b** wenig verändert; der starke elektronische Einfluß der Aminofunktion auf den Carbenkohlenstoff hat also darauf keine Auswirkungen. Interessanterweise liegen die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale der monoalkylamino-substituierten Komplexe **2a–d** 8–10 ppm bei tieferem Feld als die der dialkylamino-substituierten Komplexe **2e,f**.

An den Komplexen **1a,b** und **2a,b,e** wurden exemplarisch die SiH-Kopplungskonstanten bestimmt. Bei **1a** und **2a** werden zusätzlich zu den  $^1\text{J}(\text{SiH})$ -Kopplungen auch  $^2\text{J}(\text{WCSi})$ -Kopplungen beobachtet, die aber mit 1.5 bzw. 10 Hz sehr unterschiedlich sind.

In Silanen  $\text{R}_3\text{SiH}$  steigt der Betrag von  $^1\text{J}(\text{SiH})$  mit steigender Elektronegativität der Reste R [13]. Beispielsweise beträgt  $^1\text{J}(\text{SiH})$  von  $\text{SiH}_4$  202.5, von  $\text{SiFH}_3$  dagegen 229 Hz [13]. Mit zunehmender Substitution der Wasserstoff-Atome in  $\text{SiH}_4$  gegen Phenylgruppen wird  $^1\text{J}(\text{SiH})$  kleiner ( $\text{PhSiH}_3$  200.4,  $\text{Ph}_2\text{SiH}_2$  199.3,

$\text{Ph}_3\text{SiH}$  198.2 Hz [14]). Die stärker elektronenschiebenden Mesityl-Substituenten bewirken wie erwartet eine etwas stärkere Verkleinerung von  $^1\text{J}(\text{SiH})$  als Phenyl-Substituenten ( $\text{Mes}_2\text{SiH}_2$  196.6 Hz). Korrelation der Si-H-Kopplungskonstanten mit der Elektronegativität der Reste am Silicium ist allerdings etwas vereinfachend.

Relativ zu  $\text{Mes}_2\text{SiH}_2$  ist in **1** und **2** ein Wasserstoff-Atom durch das Fragment  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{XR})$ - ersetzt. Die  $^1\text{J}(\text{SiH})$ -Kopplungskonstanten betragen in **1** ca. 204, in **2** 213–215 Hz. Das Metallcarben-Fragment  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{XR})$ - hat also eine effektive Elektronegativität, die deutlich höher ist als die eines Wasserstoff-Atoms, was aufgrund der Elektrophilie des Carbenkohlenstoff-Atoms auch verständlich ist. Die Elektronegativität ist allerdings wesentlich geringer als beispielsweise die eines Fluor-Atoms. Trotzdem ist anhand dieser Daten zu erwarten, daß die Acidität der Si-H-Funktion in **1** und **2** größer sein sollte als z.B. die in  $\text{Mes}_2\text{SiH}_2$ .

Für Deprotonierungs-Versuche sind nur einige der neu dargestellten Komplexe einsetzbar. Von den Alkoxy(silyl)carben-Komplexen kommt nur **1a** für gezielte Versuche in Frage, da **1b** zu instabil ist, von den Amino(silyl)carben-Komplexen **2** nur **2e,f**, da bei monoalkylamino-substituierten Verbindungen auch die Deprotonierung der NHR-Funktion zu erwarten ist. Wegen der besseren Isolierbarkeit wurde **2e** verwendet. Die Unterschiede zwischen **1a** und **2e** betreffen hauptsächlich den Carbenkohlenstoff und weniger den Charakter der Si-H-Funktion. Nach den NMR-spektroskopischen Daten sollte die Acidität der Si-H-Funktion bei **2** nicht wesentlich anders sein als bei **1**.

Um die Acidität der Si-H-Funktion durch chemische Reaktionen zu testen, wurde zunächst versucht einen H/D-Austausch herbeizuführen. Bei Fischer-Carben-Komplexen  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OR})\text{R}'$  erfolgt H/D-Austausch in der  $\alpha$ -Position zum Carbenkohlenstoff leicht durch deuterierte Alkohole, besonders in Gegenwart des entsprechenden Alkoholats [2,15]. In einer Lösung von **1a** oder **2e** in EtOD findet im Laufe mehrerer Tage kein H/D-Austausch sondern nur beginnende Zersetzung statt; bei Zugabe von NaOEt ist rasche Zersetzung zu beobachten, und es finden sich ebenfalls keine Hinweise auf einen H/D-Austausch. In einer Lösung von **1a** in EtOD wird  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch neben Zersetzungsreaktionen nur Isomerisierung des zunächst in der Z-Form vorliegenden Carben-Komplexes in das E-Isomere beobachtet: Während das Quartett der  $\text{CH}_2$ -Protonen der OEt-Funktion bei 4.68 ppm kontinuierlich kleiner wird, entsteht bei 3.55 ppm ein neues Multiplett.

Bei der Umsetzung von **1a** mit LiBu oder LiMe in einer geschlossenen Apparatur konnte nach vollständiger Umsetzung im Gasgemisch über der Reaktions-

lösung gaschromatographisch kein Butan oder Methan nachgewiesen werden. Butan war auch in Lösung spektroskopisch nicht nachzuweisen. Nach Zugabe von [PPN]Cl (PPN =  $\text{Ph}_3\text{PNPh}_3^+$ ) zum Reaktionsgemisch wurde ein gelbbraunes, zähes Öl mit  $\nu(\text{CO})$ -Banden bei 2027 w, 1920 s,sh, 1890 vs und 1842  $\text{m cm}^{-1}$  erhalten. Das IR-Spektrum zeigte außerdem eine schwache  $\nu(\text{SiH})$ -Bande bei 2150  $\text{cm}^{-1}$ . Das IR-Spektrum ist typisch für einen anionischen Komplex  $[(\text{CO})_5\text{WL}]^-$ , wobei Lage und Intensität der Banden sowohl zu den entsprechenden Werten von PPN  $[(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OMe})\text{CH}_2]$  [3], als auch zu denen von PPN  $[(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OMe})(\text{R})\text{Ph}]$  (R = Ph, Me) [16] ähnlich sind. Da bei den Umsetzungen von **1a** mit LiMe oder LiBu kein Methan bzw. Butan nachzuweisen ist, ist es wahrscheinlich, daß es sich bei den anionischen Komplexen um  $[(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OMe})(\text{SiHMes}_2)\text{R}]^-$  (R = Me, Bu) handelt. Eine Isolierung gelang nicht; derartige Komplexe sind in der Regel sehr instabil. Die Reaktionslösungen enthalten eine Reihe Mesitylgruppen-haltiger Zersetzungsprodukte, darunter  $\text{Mes}_2\text{SiH}_2$  und wahrscheinlich  $\text{Mes}_2\text{Si}(\text{H})\text{OEt}$ .

Diese Versuche zeigen, daß keine Deprotonierung am Silicium stattgefunden hat. Addition des Carbanions an den Carbenkohlenstoff ist wahrscheinlicher, auch wenn weder die Additions-Produkte noch definierte Folgeprodukte davon isoliert werden konnten.

Eine Suspension von KH in THF reagiert mit **1a** kaum. Erst nach Zugabe von 18-Krone-6 sind in den IR-Spektren der Reaktionsgemische die gleichen  $\nu(\text{CO})$ -Banden zu beobachten wie bei der Umsetzung von **1a** mit LiMe oder LiBu. Bei der Reaktion von **2e** entstehen sehr breite Banden, die teilweise aufgespalten sind. Das deutet auf die Entstehung mehrerer CO-haltiger Produkte hin. Isolierung eines anionischen Komplexes gelang auch hier nicht. Bei der Umsetzung von **1a** mit KH entstehen außerdem dieselben Zersetzungsprodukte wie bei der Umsetzung mit LiBu oder LiMe. Bei der gaschromatographische Untersuchung des Gases über der Reaktionslösung wurden größere Mengen an  $\text{H}_2$  festgestellt. Es wurde bei diesen Versuchen ganz besonders auf Ausschluß von Feuchtigkeit geachtet, so daß die Entstehung von  $\text{H}_2$  aus Restfeuchtigkeit ausgeschlossen werden kann. Allerdings ist dieses Ergebnis kein schlüssiger Hinweis auf eine Deprotonierung der Si-H-Funktion, da statt der Carben-Komplexe auch bei der Reaktion entstehende Produkte deprotoniert worden sein könnten.

Es wurden deshalb Versuche durchgeführt eventuell entstandene Spezies  $[(\text{CO})_5\text{WC}(\text{XR})\text{SiMes}_2]^-$  abzufangen. Dazu wurden **1a** und **2e** mit KH in Gegenwart von 18-Krone-6 umgesetzt und nach Abtrennung von überschüssigem KH mit  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ ,  $\text{F}_3\text{CSO}_3\text{H}$ ,

$\text{Me}_3\text{SnCl}$ , Allylbromid oder MeI umgesetzt. In keinem Fall konnte ein Produkt  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{XR})\text{SiMes}_2\text{R}'$  nachgewiesen oder gar isoliert werden. Es fanden sich nur die schon bei den vorherigen Versuchen beobachteten Zersetzungsprodukte.

#### 4. Diskussion

Die Untersuchungen in dieser Arbeit ergaben keinen Hinweis darauf, daß in Carben-Komplexen des Typs  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{XR}')\text{SiHR}_2$  die zum Carbenkohlenstoff-Atom  $\alpha$ -ständige Si-H-Funktion aktiviert ist. Dies ist ein wesentlicher Unterschied zu alkylsubstituierten Fischer-Carben-Komplexen. Obwohl die spektroskopischen Daten auf eine leichte Erhöhung der Acidität der Si-H-Funktion relativ zu  $\text{R}_2\text{SiH}_2$  hindeuten, erfolgt mit Basen keine Deprotonierung. Statt dessen wird wahrscheinlich die Base (B) an den Carbenkohlenstoff addiert. Die dabei gebildeten Spezies der Art  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{B})(\text{XR}')\text{SiHR}_2$  sind sehr instabil und zerfallen zu komplexen Produktgemischen.

Die Untersuchungen wurden dadurch erschwert, daß nur wenige, für gezielte Untersuchungen ausreichend stabile Komplexe des Typs  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{XR}')\text{SiHR}_2$  dargestellt werden konnten. Die Ursache für die überraschende Instabilität von Alkoxy-carben-Komplexen  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OR}')\text{SiHR}_2$  mit kleinen Resten R am Silicium-Atom ist noch ungeklärt und bedarf weiterer Untersuchungen. Sterisch anspruchsvollere Reste R stabilisieren zwar die Alkoxy-carben-Komplexe, beschränken aber Aminolyse-Reaktionen auf sterisch wenig anspruchsvolle Amine. Es ist nicht auszuschließen, daß die starke sterische Abschirmung des Si-H-Protons (Siehe Abb. 2) der Grund dafür ist, daß keine Deprotonierung erfolgt.

#### 5. Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter trockenem und sauerstofffreiem Stickstoff unter Verwendung getrockneter und mit Stickstoff gesättigter Lösungsmittel durchgeführt. Zur Säulenchromatographie, die in der Regel bei  $-15^\circ\text{C}$  durchgeführt wurde, wurde Kieselgel der Firma Woelm (mesh 0.063–0.200 mm) verwendet, das vorher bei Raumtemperatur im Hochvakuum von Sauerstoff und anhaftender Feuchtigkeit befreit und unter Stickstoff aufbewahrt wurde. Die verwendeten flüssigen Amine wurden vor den Umsetzungen frisch von KOH destilliert. Die gasförmigen Amine wurden frisch aus ihren wässrigen Hydrochlorid-Lösungen durch Zutropfen auf festes KOH ausgetrieben. Verwendete Geräte: IR: Perkin-Elmer Modelle 283 und 1310 (CaF<sub>2</sub>-Küvetten, Schichtdicke 0.1 mm) <sup>1</sup>H-NMR: Bruker AC 200 (200 MHz). <sup>13</sup>C-NMR: Bruker AC 200

(50 MHz).  $^{29}\text{Si}$ -NMR: JEOL FX 90Q (17.75 MHz). Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden durch Differential-Thermoanalyse an einem DuPont Thermal Analyzer 9000 bestimmt. Gaschromatographische Untersuchungen wurden an einem Gerät des Typs 2868-42 der Firma Varian durchgeführt.

### 5.1. Darstellung von $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OEt})\text{Si}(\text{H})\text{Mes}_2$ (1)

Die Darstellung erfolgt weitgehend analog zu der der Komplexe  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OEt})\text{SiR}_3$  [4].

**1a:** Zu einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Suspension von 2.6 g (7.4 mmol)  $\text{W}(\text{CO})_6$  in 60 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  tropft man unter kräftigem Rühren langsam eine filtrierte Lösung von ca. 8.3 mmol  $\text{LiSi}(\text{H})\text{Mes}_2$  [17] in 15 ml THF. Dann wird noch ca. 1 h bei maximal  $0^\circ\text{C}$  gerührt. Nach abgeschlossener Bildung des Acylmetallats (IR-Kontrolle) wird die tiefrote Reaktionslösung wieder auf  $-50^\circ\text{C}$  gekühlt, portionsweise mit 1.7 g (9.0 mmol) an festem  $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$  versetzt und unter langsamer Erwärmung auf  $-30^\circ\text{C}$  bis zur vollständigen Bildung von **1a** (IR-Kontrolle) weitergerührt. Sollte die Reaktion unvollständig sein, wird die Reaktionslösung über Filterflocken filtriert, erneut mit  $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$  versetzt und weitergerührt. Nach beendeter Reaktion wird die dunkelrote Lösung filtriert und bei max.  $0^\circ\text{C}$  am Hochvak. weitgehend vom Lösungsmittel befreit. Der verbleibende zähe Rückstand wird mit möglichst wenig Petrolether so lange extrahiert, bis die Extrakte nicht mehr rot gefärbt sind. Die vereinigten Petrolether-Extrakte werden bei  $-20^\circ\text{C}$  chromatographiert. Zunächst wird mit reinem Petrolether  $\text{W}(\text{CO})_6$  eluiert. Durch Zugabe von etwas Ether zum Laufmittel (Petrolether/ $\text{Et}_2\text{O}$  ca. 50/1) kann dann **1a** eluiert werden. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Hochvak. verbleibt ein rotes, sehr viskoses Öl. Ausb. 3.39 g (71%). IR (Pentan):  $\nu(\text{SiH}) = 2152\text{vw,br}$ ,  $\nu(\text{CO}) = 2068\text{m}$ , 1986m, 1960vs, 1948vs.  $^1\text{H}$ -NMR (Aceton- $d_6$ ):  $\delta = 6.40$  (s, 1H, SiH); 5.17 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ,  $^3J(\text{HCCH})$  7.1 Hz); 2.34 (s, 6H,  $p\text{-CH}_3$ ); 2.19 (s, 12H,  $o\text{-CH}_3$ ); 1.63 (t, 3H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ); ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.41$  (s, 1H, SiH); 5.08 (q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ,  $^3J(\text{HCCH})$  7.1 Hz); 2.32 (s, 6H,  $p\text{-CH}_3$ ); 2.26 (s, 12H,  $o\text{-CH}_3$ ); 1.67 (t, 3H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR (Benzol- $d_6$ ):  $\delta = 399.2$  (C(Carben),  $^1J(\text{WC}) = 98.6$  Hz); 206.9 (CO(*trans*),  $^1J(\text{WC}) = 109.6$  Hz); 198.2 (CO(*cis*),  $^1J(\text{WC}) = 127.4$  Hz); 85.8 ( $\text{OCH}_2$ ); 24.9 ( $o\text{-CH}_3$ ); 21.6 ( $p\text{-CH}_3$ ); 14.4 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{29}\text{Si}$ -NMR (Benzol- $d_6$ ):  $\delta = -23.3$  (dd,  $^1J(\text{SiH}) = 204.5$ ,  $^2J(\text{WCSi}) = 1.5$  Hz).

**1b:** Darstellung und Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wie bei **1a**. Ansatzgröße: 1.06 g (4.8 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in 40 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  und 5.5 mmol  $\text{LiSi}(\text{H})\text{Mes}_2$  in 10 ml THF; 1.1 g (5.8 mmol)  $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ ; maximale Reaktionstemp.  $-20^\circ\text{C}$ . Ausb. 1.99 g (70%). IR (Pen-

tan/ $\text{Et}_2\text{O}$ ):  $\nu(\text{SiH}) = 2158\text{vw,br}$ ,  $\nu(\text{CO}) = 2060\text{m}$ , 1989w, 1963vs, 1951vs.  $^1\text{H}$ -NMR (Benzol- $d_6$ ):  $\delta = 6.61$  (s, 1H, SiH); 4.97 (q, 2H,  $\text{O-CH}_2$ ,  $^3J(\text{HCCH})$  7.1 Hz); 2.22 (s, 12H,  $o\text{-CH}_3$ ); 2.06 (s, 6H,  $p\text{-CH}_3$ ); 1.27 (t, 3H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR (Benzol- $d_6$ ):  $\delta = 431.1$  (C(Carben)); 226.7 (CO(*trans*)); 217.0 (CO(*cis*)); 83.2 ( $\text{OCH}_2$ ); 24.9 ( $o\text{-CH}_3$ ); 21.6 ( $p\text{-CH}_3$ ); 14.7 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{29}\text{Si}$ -NMR (Benzol- $d_6$ ):  $\delta = -31.3$  ( $^1J(\text{SiH}) = 204.6$  Hz).

### 5.2. Thermolyse von **1a**

In einem Schlenkrohr werden 0.25 g (ca. 0.35 mmol) **1a** mehrere Tage in Substanz oder in 10 ml THF auf ca.  $35^\circ\text{C}$  erwärmt. Die Farbe der Substanz geht mit der Zeit nach braun über. An der Schlenkrohrwand setzen sich langsam farblose Kristalle ab, die spektroskopisch als  $\text{W}(\text{CO})_6$  identifiziert werden. Nach ca. 6 d wird der Rückstand mit Pentan extrahiert (er ist fast vollständig löslich) und spektroskopisch untersucht. Im Bereich von  $2200\text{--}1800\text{ cm}^{-1}$  des IR-Spektrums sind nur die sehr intensive Bande von  $\text{W}(\text{CO})_6$  und eine kleine, breite Bande bei ca.  $2140\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten, die auf Verbindungen mit Si-H-Funktion hindeuten.  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ): mehrere kleine Singulets zwischen 7 und 5 ppm (Si-H?). Bei Chromatographie mit  $\text{C}_6\text{H}_6$  wird keine Trennung der Produkte erreicht.

### 5.3. Darstellung von $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{NRR}')\text{Si}(\text{H})\text{Mes}_2$ (2)

**Variante A** (für gasförmige Amine): Eine Lösung des festen Aminhydrochlorids  $[\text{NH}_2\text{RR}']\text{Cl}$  in möglichst wenig Wasser wird auf KOH-Plätzchen getropft. Das entstehende Amin wird zur Entfernung von Feuchtigkeitsspuren durch eine mit KOH-Plätzchen gefüllte Waschflasche und anschließend direkt in das Reaktionsgefäß geleitet, das eine etherische Lösung von **1** enthält. Nach Beendigung der Reaktion (IR-Kontrolle) wird die nun gelbe Lösung bis zur Trockne eingengt und in Petrolether/ $\text{Et}_2\text{O}$  aufgenommen. Bei der Chromatographie bei  $-15^\circ\text{C}$  werden zunächst mit Pentan überschüssiges  $\text{M}(\text{CO})_6$  und Nebenprodukte eluiert. Anschließend wird durch langsame Steigerung des  $\text{Et}_2\text{O}$ -Anteils in einem Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$ -Gemisch die Polarität des Laufmittels solange erhöht, bis die Komplexe **2** als enge, gelbe Zone eluiert werden können. Nach Entfernen des Lösungsmittels aus dem Eluat wird **2** entweder durch Waschen mit Pentan oder durch Kristallisation bei tiefen Temperaturen aus einer konzentrierten Pentan/ $\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung weiter gereinigt und mehrere Stunden am Hochvak. getrocknet.

**Variante B** (für flüssige Amine): Das Amin wird frisch von viel KOH destilliert und in großem Überschuß, als Reagenz und Solvens, eingesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei Variante A.

**Variante C** (für gasförmige Amine, die aber in flüssiger Form eingesetzt werden sollen): Das Amin wird, wie in Variante A beschrieben, aus seinem Hydrochlorid ausgetrieben, auskondensiert und anschließend in großem Überschuß in eine etherische Lösung von **1** gegeben, die auf Temperaturen unterhalb des Amin-Siedepunktes gekühlt ist. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei Variante A.

**2a:** Variante A, 700 mg (1.08 mmol) **1a**. Ausb. 560 mg (82%). Schmp. 151°C (Zers.). Gef.: C, 47.36; H, 4.25; N, 2.23. C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>NO<sub>5</sub>SiW (632.4) ber.: C, 47.48; H, 4.14; N, 2.21%. IR (Pentan):  $\nu(\text{NH}) = 3229\text{vw}$ ,  $\nu(\text{SiH}) = 2150\text{vw,br}$ ,  $\nu(\text{CO}) = 2057\text{m}$ , 1972w, 1937vs, 1930sh,s. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 9.72$  (s, br, 1H, NH); 6.12 (s, 1H, SiH); 3.59 (d, 2.8H, Z-NCH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J(HNCH) 4.7 Hz); 3.12 (d, 0.2H, E-NCH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J(HNCH) 5.2 Hz); 2.26 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>); 2.16 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 292.0$  (s, C<sub>Carben</sub>, <sup>1</sup>J(WC) 94 Hz); 204.2 (s, CO<sub>trans</sub>); 198.0 (s, CO<sub>cis</sub>, <sup>1</sup>J(WC) 126 Hz); 46.8 (q, Z-NCH<sub>3</sub>); 24.1 (q, *o*-CH<sub>3</sub>); 21.2 (q, *p*-CH<sub>3</sub>). <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -20.5$  (dd, <sup>1</sup>J(SiH) 213, <sup>2</sup>J(WCSi) 10 Hz).

**2b:** Variante A, 700 mg (1.08 mmol) **1a**. Ausb. 475 mg (68%). Schmp. 112°C (Zers.). Gef.: C, 48.34; H, 4.33; N, 2.05. C<sub>26</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>5</sub>SiW (647.5) ber.: C, 48.23; H, 4.51; N, 2.16%. IR (Pentan):  $\nu(\text{NH}) = 3204\text{vw}$ ,  $\nu(\text{SiH}) = 2145\text{vw,br}$ ,  $\nu(\text{CO}) = 2056\text{m}$ , 1970w, 1937vs,br. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 9.55$  (s, br, 1H, NH); 6.12 (s, 1H, SiH); 2.27 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>); 2.19 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>); aus der Reaktion von **1a** mit EtNH<sub>2</sub>: 4.00 (dq, 2H, Z-NCH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J(HNCH) 5.6, <sup>3</sup>J(HCCH) 7.3 Hz), 1.29 (t, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); aus der Reaktion von **1a** mit Et<sub>2</sub>NH: 3.99 (dq, 1H, Z-NCH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J(HNCH) 5.6, <sup>3</sup>J(HCCH) 7.3 Hz); 3.04 (ddq, 1H, E-NCH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J(HNCH) 5.8, <sup>3</sup>J(HCCH) 7.1, <sup>2</sup>J(HCH) ca. 4.5 Hz); 1.28 (t, 1.5H, Z-NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 1.22 (t, 1.5H, E-NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 287.1$  (s, C<sub>Carben</sub>); 204.1 (s, CO<sub>trans</sub>, <sup>1</sup>J(WC) 121 Hz); 198.1 (s, CO<sub>cis</sub>, <sup>1</sup>J(WC) 126 Hz); 24.1 (q, *o*-CH<sub>3</sub>); 21.2 (q, *p*-CH<sub>3</sub>); aus der Reaktion von **1a** mit EtNH<sub>2</sub>: 54.4 (t, Z-NCH<sub>2</sub>); 13.1 (q, Z-NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); aus der Reaktion von **1a** mit Et<sub>2</sub>NH: 54.5 (t, Z-NCH<sub>2</sub>); 52.8 (t, E-NCH<sub>2</sub>); 14.6 (q, E-NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 13.1 (q, Z-NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>). <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -22.3$  (<sup>1</sup>J(SiH) 215 Hz).

**2c:** Variante B, 850 mg (1.31 mmol) **1a**, 10 ml CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>. Ausb. 800 mg (92%). Schmp. 91°C (Zers.). Gef.: C, 48.93; H, 4.65; N, 1.99. C<sub>27</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>5</sub>SiW (659.5) ber.: C, 49.18; H, 4.43; N, 2.12%. IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\nu(\text{NH}) = 3210\text{vw}$ , IR (Pentan:  $\nu(\text{SiH}) = 2145\text{vw,br}$ ,  $\nu(\text{CO}) = 2058\text{m}$ , 1973w, 1939vs, 1932sh,s. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 9.52$  (s, br, 1H, NH); 6.13 (s, 1H, SiH); 5.88 (ddt, 1H, CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J(CH=CH<sub>cis</sub>) 10.4, <sup>3</sup>J(CH=CH<sub>trans</sub>) 17.1, <sup>3</sup>J(NCH<sub>2</sub>CH) 6.1 Hz); 5.30 (ddd, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J(HCH) 1.2, <sup>4</sup>J(CH<sub>trans</sub>=CHCH<sub>2</sub> 2.1 Hz); 5.20 (ddt, 1H, CH<sub>2</sub>, <sup>4</sup>J(CH<sub>cis</sub>=CHCH<sub>2</sub> 1.5 Hz); 4.55

(m, 1.9H, Z-NCH<sub>2</sub>); 4.00 (m, 0.1H, E-NCH<sub>2</sub>); 2.26 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>); 2.18 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 289.6$  (s, C<sub>Carben</sub>, <sup>1</sup>J(WC) 86 Hz); 203.9 (s, CO<sub>trans</sub>, <sup>1</sup>J(WC) 122 Hz); 197.9 (s, CO<sub>cis</sub>, <sup>1</sup>J(WC) 126 Hz); 120.4 (t, CH<sub>2</sub>); 61.8 (t, Z-NCH<sub>2</sub>); 24.0 (q, *o*-CH<sub>3</sub>); 21.1 (q, *p*-CH<sub>3</sub>). <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -22.4$ .

**2d:** Variante B, 830 mg (1.28 mmol) **1a**, 10 ml <sup>i</sup>PrNH<sub>2</sub>. Ausb. 800 mg (92%). Schmp. 128°C (Zers.). Gef.: C, 49.36; H, 4.97; N, 1.98. C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>5</sub>SiW (661.5) ber.: C, 49.03; H, 4.72; N, 2.12%. IR (Pentan):  $\nu(\text{NH}) = 3195\text{vw}$ ,  $\nu(\text{SiH}) = 2141\text{vw,br}$ ,  $\nu(\text{CO}) = 2057\text{m}$ , 1971w, 1936vs,br. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 9.24$  (s, br, 1H, NH); 6.07 (s, 1H, SiH); 4.66 (m, 1H, Z-NCH); 2.27 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>); 2.17 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>); 1.24 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); 1.21 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 281.0$  (s, C<sub>Carben</sub>, <sup>1</sup>J(WC) 86 Hz); 203.7 (s, CO<sub>trans</sub>, <sup>1</sup>J(WC) 122 Hz); 197.9 (s, CO<sub>cis</sub>, <sup>1</sup>J(WC) 126 Hz); 61.0 (d, NCH), 25.3–19.3 (mehrere CH<sub>3</sub>-Signale). <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -21.8$ .

**2e:** Variante C, 800 mg (1.23 mmol) **1a**, 5 ml Me<sub>2</sub>NH. Ausb. 327 mg (41%). Schmp. 70°C (Zers.). Gef.: C, 47.94; H, 4.54; N, 2.20. C<sub>26</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>5</sub>SiW (647.5) ber.: C, 48.23; H, 4.51; N, 2.16%. IR (Pentan):  $\nu(\text{SiH}) = 2150\text{vw,br}$ ,  $\nu(\text{CO}) = 2055\text{m}$ , 1970w, 1934vs, 1926sh,vs. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.56$  (s, 1H, SiH); 3.96 (s, 3H, Z-NCH<sub>3</sub>); 3.46 (s, 3H, E-NCH<sub>3</sub>); 2.24 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>); 2.16 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 291.3$  (s, C<sub>Carben</sub>); 203.6 (s, CO<sub>trans</sub>); 198.7 (s, CO<sub>cis</sub>); 59.0 (q, Z-NCH<sub>3</sub>); 54.0 (q, E-NCH<sub>3</sub>); 23.5 (q, *o*-CH<sub>3</sub>); 21.1 (q, *p*-CH<sub>3</sub>). <sup>29</sup>Si-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -30.1$  (<sup>1</sup>J(SiH) 215 Hz).

**2f:** Variante B, 500 mg (0.77 mmol) **1a**, 10 ml C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NH. Ausb. 300 mg (58%). Schmp. 148°C (Zers.). Gef.: C, 49.91; H, 4.81; N, 2.01. C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>5</sub>SiW (673.5) ber.: C, 49.93; H, 4.64; N, 2.08%. IR (Pentan):  $\nu(\text{SiH}) = 2155\text{vw,br}$ ,  $\nu\text{CO} = 2055\text{w}$ , 1969w, 1930vs, 1918sh, s. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 6.49$  (s, 1H, SiH); 4.14 (t, br, 2H, Z-NCH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J(HCCH) 6.9 Hz); 3.38 (t, br, 2H, E-NCH<sub>2</sub>, <sup>3</sup>J(HCCH) 6.9 Hz); 2.27 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>); 2.18 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>); 2.35, 2.06 (2 m, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 283.2$  (s, C<sub>Carben</sub>); 203.6 (s, CO<sub>trans</sub>); 199.0 (s, CO<sub>cis</sub>); 67.7 (t, Z-NCH<sub>2</sub>); 62.6 (t, E-NCH<sub>2</sub>); 26.6 (t, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 25.0 (t, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 23.6 (q, *o*-CH<sub>3</sub>); 21.1 (q, *p*-CH<sub>3</sub>). <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = -30.6$ .

**2g:** Variante A, 530 mg (2.4 mmol) **1b**. Ausb. 458 mg (38%, bez. auf Cr(CO)<sub>6</sub>). Schmp. 143°C (Zers.). Gef.: C, 59.79; H, 5.69; N, 2.50. C<sub>25</sub>H<sub>27</sub>CrNO<sub>5</sub>Si (501.6) ber.: C, 59.87; H, 5.43; N, 2.79%. IR (Pentan):  $\nu(\text{NH}) = 3200\text{vw}$ ,  $\nu(\text{SiH}) = 2152\text{vw,br}$ ,  $\nu(\text{CO}) = 2049\text{m}$ , 1974w, 1935vs,br. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 9.80$  (s, br, 1H, NH); 6.07 (s, 1H, SiH); 3.78 (d, 3H, Z-NCH<sub>3</sub>); 2.26 (s, 6H, *p*-CH<sub>3</sub>); 2.15 (s, 12H, *o*-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>):



$\delta = 314.4$  (C<sub>Carben</sub>); 224.3 (CO<sub>trans</sub>); 217.2 (CO<sub>cis</sub>); 44.4 (NCH<sub>3</sub>); 24.0 (*o*-CH<sub>3</sub>); 21.2 (*p*-CH<sub>3</sub>). <sup>29</sup>Si{<sup>1</sup>H}-NMR (CDCl<sub>3</sub>;  $\delta = -27.1$ .

#### 5.4. Röntgenstrukturanalyse von 2f

Einkristalle wurden aus einer verdünnten Pentan-Lösung bei Raumtemperatur erhalten. Kristallgröße: ca. 0.3 × 0.2 × 0.2 mm.

Zellparameter: monoklin, *a* 1202.7(7), *b* 1693.1(6), *c* 1383.3(7) pm,  $\beta$  95.240(8)°, *V* = 2805 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>; Raumgruppe: *P*2<sub>1</sub>/*n* (*Z* = 4), *d*(ber) 1.60 g/cm<sup>3</sup>.

Datensammlung: Die Zellkonstanten wurden durch Verfeinerung von je 25 Reflexen mit hohen Beugungswinkeln aus verschiedenen Bereichen des reziproken Raums bestimmt. Messung der Reflex-Intensitäten im Bereich 2° ≤ 2θ ≤ 46° erfolgte auf einem Enraf-Nonius CAD4 Diffraktometer bei 293 K mit Mo Kα-Strahlung (λ 71.069 pm, Graphit-Monochromator) nach der ω/θ-Scan-Methode. Nach Lorentz-, Polarisations-, einer empirischen Absorptions-Korrektur (μ 42.8 cm<sup>-1</sup>, min. Transmission 65.8%) und Korrektur des Intensitäts-Verlustes (3.2%) wurden 3836 unabhängige Strukturparameter erhalten.

Lösung der Struktur: Patterson-Methode. Die Lagen der Nichtwasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Position des am Silicium gebundenen Wasserstoff-Atoms wurde durch eine Differenz-Fourier-Synthese lokalisiert und isotrop verfeinert. Alle übrigen Wasserstoff-Atome wurden nach idealer Geometrie berechnet und ohne Verfeinerung in die Strukturfaktorberechnung einbezogen. Alle übrigen Atome wurden mit anisotropen Temperaturparametern nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix verfeinert (Enraf-Nonius SDP). *R* 0.038, *R*<sub>w</sub> 0.045 für 3477 Reflexe mit *I* ≥ 2σ(*I*); *w* = 1. In Tab. 1 sind ausgewählte Abstände und Winkel, in Tab. 2 die atomkoordinaten der Nicht-Wasserstoff-Atome wiedergegeben.

#### 5.5. Thermolyse von 2a

0.2 g (0.32 mmol) 2a werden in einem evakuierten Schlenkrohr, das mit einem mit flüssiger Luft gekühlten Sublimationsfinger versehen ist, auf ca. 160°C erhitzt, 10 min auf dieser Temperatur gehalten und danach wieder abgekühlt. Es wird mit Stickstoff belüftet. Das blaßgelbe Sublimat wird in Et<sub>2</sub>O aufgenommen, getrocknet und spektroskopisch untersucht. Mit dem Rückstand wird analog verfahren. Im Sublimat können durch IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie im Vergleich mit authentischen Verbindungen W(CO)<sub>6</sub>, (CO)<sub>5</sub>W(CNMe) und Mes<sub>2</sub>SiH<sub>2</sub> als einzige Produkte nachgewiesen werden. Im Thermolyserückstand finden sich W(CO)<sub>6</sub>, (CO)<sub>5</sub>W(CNMe) und ein oder mehrere

TABELLE 2. Atomkoordinaten von 2f

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å <sup>2</sup> )
W1	0.21213(3)	0.45312(2)	0.94798(3)	3.014(7)
Si1	0.3314(2)	0.2627(1)	0.9703(2)	3.10(5)
O1	-0.0136(6)	0.4748(5)	0.8136(5)	5.6(2)
O2	0.3312(7)	0.5641(4)	0.8045(6)	5.4(2)
O3	0.0769(7)	0.3581(5)	1.0989(5)	5.9(2)
O4	0.1517(7)	0.6124(4)	1.0477(6)	5.7(2)
O5	0.4256(7)	0.4648(5)	1.0997(6)	6.7(2)
N1	0.2622(6)	0.3238(4)	0.7862(5)	3.0(2)
C1	0.0685(8)	0.4633(6)	0.8600(7)	4.1(2)
C2	0.2885(8)	0.5217(5)	0.8547(7)	3.7(2)
C3	0.1272(9)	0.3894(6)	1.0446(7)	4.1(2)
C4	0.1713(8)	0.5527(6)	1.0135(6)	3.8(2)
C5	0.3509(9)	0.4568(6)	1.0430(7)	4.4(2)
C6	0.2667(7)	0.3405(5)	0.8768(6)	2.6(2)
C7	0.300(1)	0.2502(6)	0.7389(7)	4.5(2)
C8	0.235(1)	0.2503(7)	0.6397(8)	6.7(3)
C9	0.224(1)	0.3356(7)	0.6150(7)	5.0(3)
C10	0.2077(9)	0.3764(6)	0.7087(7)	4.0(2)
C11	0.2230(8)	0.2009(5)	1.0254(7)	3.5(2)
C12	0.1159(9)	0.1821(6)	0.9837(7)	4.0(2)
C13	0.0476(8)	0.1326(6)	1.0314(8)	4.5(2)
C14	0.0786(9)	0.0995(6)	1.1199(7)	4.3(2)
C15	0.1827(9)	0.1193(6)	1.1635(7)	4.7(2)
C16	0.2548(9)	0.1681(6)	1.174(7)	3.9(2)
C17	0.069(1)	0.2151(7)	0.8849(8)	5.5(3)
C18	0.002(1)	0.0441(8)	1.1680(9)	6.3(3)
C19	0.370(1)	0.1829(7)	1.1715(8)	5.8(3)
C20	0.4542(8)	0.2075(5)	0.9257(6)	3.4(2)
C21	0.5466(8)	0.2521(6)	0.9059(7)	3.7(2)
C22	0.6378(9)	0.2177(6)	0.8706(7)	4.2(2)
C23	0.6441(9)	0.1366(7)	0.8546(7)	4.7(2)
C24	0.5537(9)	0.0925(6)	0.8750(7)	4.6(2)
C25	0.4585(9)	0.1245(5)	0.9083(7)	3.9(2)
C26	0.5505(9)	0.3407(6)	0.9220(9)	5.3(3)
C27	0.746(1)	0.1003(9)	0.818(1)	7.2(4)
C28	0.363(1)	0.0697(6)	0.9241(9)	5.5(3)
H1	0.375(6)	0.311(5)	1.039(5)	0.2)*

Produkte, die Mesityl-Reste enthalten, die nicht identifiziert werden konnten.

#### 5.6. Umsetzungen von 1a mit LiBu oder LiMe

Eine Lösung von 0.4 mmol 1a in 10 ml THF wird auf -78°C gekühlt. Dazu tropft man 0.27 ml 1.6 M LiBu in Hexan (0.44 mmol LiBu) bzw. eine äquivalente Menge LiMe in Et<sub>2</sub>O. Die Lösung wird einige min gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 0.23 g (0.4 mmol) [PPN]Cl in wenig CHCl<sub>3</sub> zugegeben und nochmals einige min gerührt. Beim langsamen Zutropfen von Pentan fällt nach einiger Zeit eine gelbbraunes, zähes Öl aus (IR(CH<sub>3</sub>CN): ν(SiH) = 2150vw,br, ν(CO) = 2027w, 1920s,sh, 1890vs und 1842m cm<sup>-1</sup>). Das Lösungsmittel-Gemisch wird abdekantiert und der Rückstand mehrmals mit Pentan gewaschen. Versuche, den gelbbraunen Rückstand mit verschiedenen Lösungsmitteln, wie Et<sub>2</sub>O, Aceton oder CH<sub>3</sub>CN

zu waschen, führen nur zur Zersetzung. Es kann nur noch [PPN]Cl nachgewiesen werden. Die gesammelten Waschlösungen werden spektroskopisch untersucht.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen das Vorliegen mehrerer Mesitylgruppen-haltiger Verbindungen, darunter  $\text{Me}_2\text{SiH}_2$  (5.28 ppm, s), und zweier OEt-haltiger Verbindungen (zwei Quartetts bei 3.96 und 3.69 ppm), wobei es sich bei einer möglicherweise um  $\text{Me}_2\text{Si}(\text{H})\text{OEt}$  handelt.

Zur gaschromatographischen Untersuchung wird in einem mit einer Serumkappe verschlossenen Schlenkrohr der gelöste Carben-Komplex vorgelegt und gekühlt. Mit einer Spritze wird dann die LiBu- bzw. LiMe-Lösung zugegeben. Unter Erwärmung auf RT wird die Reaktionslösung einige h gerührt, bis sie weitgehend aufgehellt ist. Bei der gaschromatographischen Untersuchung des Gasmischtes über der Reaktionslösung (Poropak Q Säule  $6 \times 1/4''$ , He als Trägergas [50 ml/min]) kann kein Methan bzw. Butan detektiert werden.

### 5.7. Umsetzungen von 1a mit KH

0.5 g KH werden in THF bei RT ca. 30 min kräftig gerührt und mit etwas 18-Krone-6 versetzt. Hierzu wird 0.4 mmol 1a gegeben und die Lösung kräftig gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (IR-Kontrolle) wird überschüssiges KH über Filterflocken abfiltriert und [PPN]Cl bzw.  $\text{NEt}_4\text{Br}$  zur klaren Reaktionslösung gegeben. Die Lösung wird eventuell nochmals filtriert und anschließend bis zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wird mehrmals mit Pentan gewaschen und die gesammelten Pentan-Lösungen spektroskopisch untersucht. Alle Versuche den Rückstand aufzuarbeiten, führen nur zur Zersetzung.

Zur gaschromatographischen Untersuchung des Gasmischtes über der Reaktionslösung werden zunächst 0.5 g KH mit etwas 18-Krone-6 in 10 ml THF ca. 30 min kräftig gerührt, um Rest-Feuchtigkeit zu entfernen. Eventuell entstehender Wasserstoff wird regelmäßig durch kurzes Evakuieren und Belüften mit Stickstoff entfernt. 0.4 mmol Carben-Komplex werden in 2 ml dieser THF-Lösung aufgenommen und zur KH/THF-Suspension gegeben. Das Schlenkrohr wird mit einer Serumkappe verschlossen, kurz evakuiert und mit Stickstoff belüftet. Anschließend wird die Reaktionslösung 24 h bei RT gerührt, bis sie deutlich aufgehellt ist. Eine Probe des Gases über der Reaktionslösung wird mit einer mit Argon gespülten Spritze entnommen und gaschromatographisch untersucht (Molekularsieb 5A,  $10 \times 1/8''$ , Argon als Trägergas). Dabei kann  $\text{H}_2$  eindeutig und in großer Konzentration nachgewiesen werden.

### Dank

Wir danken der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung dieser Arbeit und der Wacker-Chemie GmbH für Chemikalienspenden.

### Literatur

- 1 W. Hepp und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 385 (1990) 221.
- 2 C.G. Kreiter, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 402; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 7 (1968) 390.
- 3 C.P. Casey und W.R. Brunsvold, *J. Organomet. Chem.*, 102 (1975) 175; 118 (1976) 309; C.P. Casey und R.L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 96 (1974) 1230; C.P. Casey, R.A. Boggs und R.L. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 8947; C.P. Casey und R.L. Anderson, *J. Organomet. Chem.*, 73 (1974) C28; C.P. Casey, W.R. Brunsvold und D.M. Scheck, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 3059; K.H. Dötz, in K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss (Hrsg.), *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, S. 193.
- 4 E.O. Fischer, H. Hollfelder, P. Friedrich, F.R. Kreißl und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3467; E.O. Fischer, H. Hollfelder und F.R. Kreißl, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 2177.
- 5 H. Hörnig, E. Walther und U. Schubert, *Organometallics*, 4 (1985) 1905; J. Kron, H. Hörnig und U. Schubert, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 2900.
- 6 W. Hepp und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 321 (1987) 317.
- 7 U. Schubert und H. Hörnig, *J. Organomet. Chem.*, 336 (1987) 307.
- 8 J.A. Connor und E.O. Fischer, *J. Chem. Soc. (A)*, (1969) 578.
- 9 E. Moser und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 15 (1968) 147; 16 (1969) 275.
- 10 U. Schubert, in H. Fischer, P. Hoffmann, F.R. Kreißl, U. Schubert und K. Weiss (Hrsg.), *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, S. 75, und die dort zit. Lit.; U. Schubert, *Coord. Chem. Rev.*, 55 (1984) 261; J.T. Guy und D.W. Bennett, *Transition Met. Chem.*, 9 (1984) 43; K.H. Dötz, R. Noack und G. Müller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988) 302; A. Parlier, H. Rudler, J.C. Daran, C. Alvarez und F.D. Reyes, *J. Organomet. Chem.*, 327 (1987) 339; A. Parlier, H. Rudler, J.C. Daran und C. Alvarez, *J. Organomet. Chem.*, 333 (1987) 245; H. Fischer und T. Meisner, *J. Organomet. Chem.*, 397 (1990) 41; D. M. Macomber, P. Madhukar und R.D. Rogers, *Organometallics*, 8 (1989) 1275; 10 (1991) 2121; D.M. Macomber, M.-H. Hung, P. Madhukar, M. Liang und R.D. Rogers, *Organometallics*, 10 (1991) 737; C.K. Murray, B.P. Warner, V. Dragisich, W.D. Wulff und R.D. Rogers, *Organometallics*, 9 (1990) 3142.
- 11 U. Schubert, K. Ackermann und P. Rustemeyer, *J. Organomet. Chem.*, 231 (1982) 323.
- 12 F.H. Köhler, H. Hollfelder und E.O. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 168 (1979) 53.
- 13 H. Marsmann, *NMR Basic Principles, Program*, 17 (1981) 65.
- 14 E. Liepins, V. Gevorgyan und E. Inkevics, *J. Magn. Reson.*, 85 (1989) 170.
- 15 U. Schubert und E.O. Fischer, *Liebigs Ann. Chem.*, (1975) 393.
- 16 E.O. Fischer, W. Held und F.R. Kreißl, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3842; C.P. Casey und T.J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 5833.
- 17 M.V. George, D.J. Peterson und H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 403.