

Preliminary communication

Übergangsmetall–Carben-Komplexe

XLIV* . Einschubung des Methoxyphenylcarben-Liganden in die Silicium–Wasserstoff-Bindung

ERNST OTTO FISCHER und KARL HEINZ DÖTZ

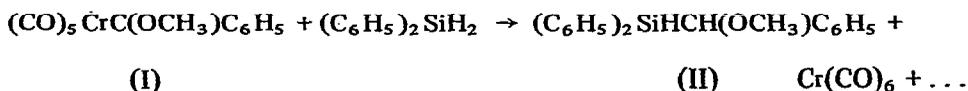
Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 28. Januar 1972)

Vor kurzem hatten wir gezeigt, dass mit Hilfe der Methoxyphenylcarben–pentacarbonyl-Komplexe von Metallen der VI. Nebengruppe α, β -ungesättigte Carbonsäureester unter Übertragung des Carbenrestes auf die olefinische Doppelbindung in die entsprechenden Methoxyphenylcyclopropan-Derivate übergeführt werden können². Inzwischen untersuchten wir auch die Bereitschaft des Methoxyphenylcarben-Liganden zur Einschubung in Kohlenstoff–Wasserstoff- und Silicium–Wasserstoff-Bindungen.

Wir zersetzten hierzu zunächst Lösungen von Methoxyphenylcarben–pentacarbonylchrom(0) (I)³ sowohl in Cyclohexan als auch in Diphenylmethan, fanden jedoch in keinem Falle einen Hinweis auf eine Insertion des Carbenrestes in eine C–H-Bindung des Lösungsmittels. Stattdessen waren (von wechselnden Mengen Benzoesäuremethylester abgesehen) als Folgeprodukte des Carbenliganden dessen formale Dimere, *cis*- und *trans*- α, α' -Dimethoxystilben, entstanden.

Es ist weiterhin bekannt, dass Si–H-Bindungen carbenartigen Einschubungsreaktionen leichter zugänglich sind als die homologen C–H-Bindungen⁴. In Übereinstimmung damit liess sich nun nach der Zersetzung des Carbenkomplexes (I) in Diphenylsilan, die schon unter milden Bedingungen innerhalb weniger Minuten vollständig war, aus dem Reaktionsgemisch α -Methoxybenzoldiphenylsilan (II) als farblose Flüssigkeit isolieren. Die Verbindung ist aufgrund der analytischen und spektroskopischen Befunde eindeutig charakterisiert und kann somit als Insertionsprodukt des Methoxyphenylcarben-Liganden in eine Si–H-Bindung des Diphenylsilans aufgefasst werden.



Das ¹H-NMR Spektrum von (II) in Tetrachlorkohlenstoff gleicht in den chemischen Verschiebungen der aromatischen Protonen [$\tau(\text{C}_6\text{H}_5)$ 2.74 (10) m und

*XLIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

2.99 (5) m] und der Methoxyfunktion [$\tau(\text{OCH}_3)$ 6.73 (3) s] dem des kürzlich beschriebenen α -Methoxybenzyltriphenylsilans⁵. Für die beiden an Silicium und Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wird ein AB-System [$\tau(\text{H}_A)$ 5.29, $\tau(\text{H}_B)$ 5.58] mit der für ein vicinales SiH–CH-Strukturelement charakteristischen Kopplungskonstante von 1.8 Hz⁶ gefunden. Im IR-Spektrum (kapillar) tritt die Si–H-Valenzschwingung bei 2134 cm⁻¹ auf.

Das aus dem Massenspektrum (Atlas CH4, 50 eV, T04, Direkteinlass) [M^+ : m/e 304] ersichtliche Fragmentierungsschema zeigt die primäre Abspaltung eines Methylradikals [m^* 274.7]. Das entstehende Ion m/e 289 kann anschliessend unter Verlust von Formaldehyd zum Triphenylsilyl-Kation [m/e 259; m^* 232.1] oder unter Austritt eines Benzolmoleküls zum Bruchstück m/e 211 [m^* 154.1] zerfallen.

PRÄPARATIVE VORSCHRIFT

Alle Umsetzungen werden, soweit Metallkomplexe vorliegen, unter N₂-Schutz ausgeführt.

1. Zersetzung von $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ in Diphenylmethan

2.03 g (6.5 mMol) $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ werden in 5.5 ml (32.5 mMol) Diphenylmethan gelöst und 6 Stunden auf 130° erwärmt. Man filtriert anschliessend vom entstandenen $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ab und engt das Filtrat bei 60° im Ölpumpenvakuum ein. Der Rückstand wird mit Benzol/Hexan (1/3) extrahiert. Nach der Chromatographie über Al₂O₃ (neutral, Fa. Merck, 6% H₂O) erhält man 190 mg *cis*- und 80 mg *trans*- α, α' -Dimethoxystilben [35% bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$]. Die beiden Isomeren wurden anhand ihrer Schmelzpunkte³ und ihrer ¹H-NMR Spektren³ identifiziert.

2. Zersetzung von $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ in Cyclohexan

Eine Lösung von 1.0 g (3.2 mMol) $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ in 3.5 ml (32 mMol) Cyclohexan wird 30 Stunden unter Rückfluss gehalten. Man filtriert von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ab und entfernt aus dem Filtrat das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum. Der Rückstand wird bei 60–70° im Hochvakuum sublimiert. Eine ¹H-NMR-spektroskopische Analyse der Sublimationsprodukte zeigt neben unumgesetztem Carbenkomplex und Benzoessäuremethyl-ester das Vorliegen von ca. 40 mg *cis*- und *trans*- α, α' -Dimethoxystilben [12% bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$] an.

3. Zersetzung von $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ in Diphenylsilan

Eine Lösung von 2.03 g (6.5 mMol) $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ in 6.5 ml (32 mMol) Diphenylsilan wird 15 Minuten auf 55° erwärmt. Man trennt das entstandene $\text{Cr}(\text{CO})_6$ auf einer G3-Fritte über Filterflocken ab und entfernt aus dem Filtrat den Überschuss an Diphenylsilan bei 40° im Hochvakuum. Aus dem Rückstand lässt sich durch Säulen-chromatographie (Al₂O₃ neutral, Fa. Merck, 6% H₂O) mit Hexan eine Fraktion eluieren, die α -Methoxybenzylidiphenylsilan enthält. Es wird nach der Destillation im Hochvakuum

als farbloses Öl isoliert. Ausbeute: 230 mg [12% bez. auf $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$]. (Gef.: C, 78.84; H, 6.77; Si, 9.30; Mol.-Gew. massenspektrometr. 304. $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{SiO}$ ber.: C, 78.89; H, 6.62; Si, 9.23%; Mol.-Gew., 304.4).

DANK

Wir danken Herrn Dozent Dr. J. Müller für die Aufnahme des Massenspektrums. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, sind wir für die Förderung dieser Untersuchungen verbunden.

LITERATUR

- 1 E.O. Fischer und F.R. Kreissl, *J. Organometal. Chem.*, 35 (1972) C47.
- 2 K.H. Dötz und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, im Erscheinen.
- 3 E.O. Fischer, B. Heckl, K.H. Dötz, J. Müller und H. Werner, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) P29.
- 4 Vgl. D. Seyferth und J.M. Burlitch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 2667.
- 5 A.G. Brook und P.J. Dillon, *Canad. J. Chem.*, 47 (1969) 4347.
- 6 Vgl. D. Seyferth, S.B. Andrews und H.D. Simmons Jr., *J. Organometal. Chem.*, 17 (1969) 9.

J. Organometal. Chem., 36 (1972)