

PRELIMINARY COMMUNICATION

TRIMETHYLSILOXYMETHYLCARBEN-PENTACARBONYL-CHROM(0)

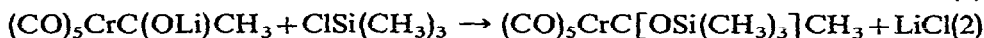
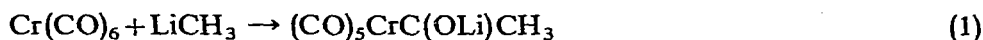
E. MOSER UND E. O. FISCHER

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, München (Deutschland)

(Eingegangen den 22. Dezember 1967)

Die chemischen Eigenschaften und die Struktur an nullwertige Übergangsmetalle stabil gebundener Carbene lassen sich bisher am besten mit der Annahme einer Beteiligung freier Elektronenpaare eines Heteroatoms an der Auffüllung des Elektronensextetts am Carbenkohlenstoff beschreiben¹. Diese Hypothese konnte sowohl durch röntgenographische² als auch NMR-spektroskopische³ Untersuchungen gestützt werden.

Es erschien daher interessant, Substituenten am Heteroatom einzuführen, die mit dem Carbenkohlenstoff um die freien Elektronen konkurrieren können. Es gelang



uns, gemäß Reaktionen (1) und (2) Silicium mit seinen zur Ausbildung von $d_\pi-p_\pi$ -Bindungen bereiten d -Orbitalen⁴ an Sauerstoff zu binden. Reaktion (2) entspricht formal der Darstellung von Essigsäuretrimethylsilylester aus Natriumacetat und Trimethylsilylchlorid⁵. Das orangefarbene Trimethylsilyloxymethylcarben-pentacarbonyl-chrom ist in Lösung nur wenig beständig und zersetzt sich auch in kristallisiertem Zustand unter Stickstoff schon oberhalb 40°. Lösungen in Benzol und Pentan sind bei Raumtemperatur einige Zeit haltbar, während in Chloroform nach wenigen Minuten Entfärbung eintritt. Das ¹H-NMR-Spektrum einer 10%igen Benzollösung (Gewicht/Volumen) zeigt zwei Signale bei τ 7.48 und τ 0 gegen int. TMS; auf Grund der relativen Intensitäten ist das erste der CH_3C -, das zweite der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppe zuzuordnen. Im IR-Spektrum werden in Nujol/Hostaflon (KBr) Banden bei 2967 w (2950), 2915 sh (2900), 2058 m (2058), 1984 s, 1948 vs (1940), 1912 sh, 1460 w (1450), 1418 w (1417), 1277 vs (1290), 1259 s (1257), 1100 s (1099), 975 m (975), 939 w (938), 847 s (847) und 765 m (769) cm^{-1} beobachtet. In KBr tritt ferner bei 1057 cm^{-1} eine Bande wechselnder Intensität auf, die möglicherweise von einem Zersetzungsprodukt stammen könnte. Das Dipolmoment wurde in Cyclohexan bei 20° zu 5.25 ± 0.1 D bestimmt. Der im Massenspektrum gefundene Molekülpeak $m/e=308$ entspricht der berechneten Summenformel. Das Zerfallsmuster ist dem anderer Übergangsmetall-Carben-Komplexe vergleichbar. Bei der Einwirkung von Ammoniak entsteht unter Abspaltung der Trimethylsilyoxygruppe Aminomethylcarben-pentacarbonyl-chrom, analog der Umsetzung von Methoxymethylcarben-pentacarbonyl-chrom mit Ammoniak⁶. Die durch Einführung der Trimethylsilyoxygruppe gegenüber

der Methoxyverbindung enorm gesteigerte Reaktivität in Substitutionsreaktionen mit Ammoniak und Aminen ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

DARSTELLUNG

Alle Arbeiten werden in trockener N_2 -Atmosphäre durchgeführt. 1 g (ca. 4 mMol) $(CO)_5CrC(OLi)CH_3$ ⁷ wird in etwa 40 ml trockenem Äther gelöst. Unter Rühren werden 0.8 ml $(CH_3)_3SiCl$ zugetropft. Dabei schlägt die Farbe der Lösung sofort von hellgelb nach rotorange um. Nach 15 Min wird im Wasserstrahlvakuum zur Trockne eingengt. Der braungelbe Rückstand wird mit möglichst wenig Pentan portionsweise behandelt, bis sich dieses nicht mehr färbt. Die Pentanlösung wird filtriert und langsam auf -40° gekühlt. Die abgeschiedenen Kristalle werden auf einer G 3-Fritte gesammelt und im Hochvakuum getrocknet. Für weitere Synthesen ist das so erhaltene Produkt rein genug. (Ausbeute 50%, bezogen auf das eingesetzte Lithiumsalz). Analysenreine Proben erhält man durch langsame Hochvakuumsublimation an einen Kühlfinger bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß. (Gef.: C, 38.78; H, 3.96; Cr, 16.61; Si, 10.10; Mol.-Gew. massenspektroskopisch, 308. $C_{10}H_{12}CrO_6Si$ ber.: C, 38.96; H, 3.92; Cr, 16.87; Si, 9.11%; Mol.-Gew., 308.3.)

DANK

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Dr. J. MÜLLER für die Aufnahme des Massenspektrums.

LITERATUR

- 1 E. O. FISCHER UND A. MAASBÖL, *Chem. Ber.*, 100 (1967) 2445.
- 2 P. E. BAIKIE, E. O. FISCHER UND O. S. MILLS, *Chem. Commun.*, (1967) 1199.
- 3 E. MOSER UND E. O. FISCHER, *Naturwissenschaften*, 54 (1967) 615.
- 4 H. BÜRGER, *Die Bindungsverhältnisse am Silicium-Atom in Fortschritte der Chemischen Forschung*, Band 9, Springer Verlag, Berlin, 1967, S.1.
- 5 H. A. SCHUYTEN, J. W. WEAVER UND J. D. REID, *J. Am. Chem. Soc.*, 69 (1947) 2110.
- 6 U. KLABUNDE UND E. O. FISCHER, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 7141.
- 7 R. AUMANN UND E. O. FISCHER, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 900.

J. Organometal. Chem., 12 (1968) P1-P2