

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL—CARBEN-KOMPLEXE

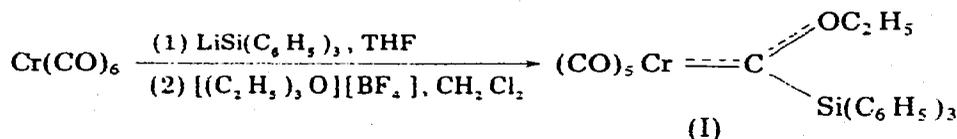
XCI\*. TRIPHENYLSILYLÄTHOXYCARBEN-PENTACARBONYL-CHROM  
 UND TRIPHENYLSILYLDIMETHYLAMINOCARBEN-PENTACARBONYL-  
 CHROM, ZWEI NEUARTIGE CARBEN-KOMPLEXE

ERNST OTTO FISCHER\*, HELMUT HOLLFELDER, FRIEDRICH ROLAND KREISSL  
 und WOLFGANG UEDELHOVEN

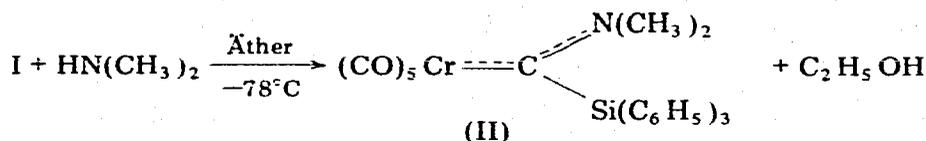
*Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München (Deutschland)*

(Eingegangen den 15. April 1976)

In Übergangsmetallcarbonylcarben-Komplexen der 6. Nebengruppe des Periodensystems liessen sich bisher Sauerstoff [2—4], Schwefel [5], Selen [6], Stickstoff [3,7—9], Phosphor [4], Chlor [8] und Fluor [9] als Heteroatome in  $\alpha$ -Stellung zum Carbenkohlenstoffatom einführen. In der vierten Hauptgruppe fehlten noch alle Elemente unterhalb des Kohlenstoffs. Für die Darstellung von Silylcarben-Komplexen als ersten derartigen Vertretern bot sich die Umsetzung von Silyllithiumverbindungen mit Hexacarbonylen der 6. Nebengruppe, gefolgt von einer Alkylierung, an. Wir setzten deshalb in einer Zweistufenreaktion Chromhexacarbonyl mit Triphenylsilyllithium in Tetrahydrofuran und Triäthylxonium-tetrafluoroborat in Methylenechlorid um und konnten Triphenylsilyläthoxycarben-pentacarbonyl-chrom (I) isolieren.



I reagiert mit Dimethylamin in Äther bei  $-78^\circ\text{C}$  zu Triphenylsilyldimethylaminocarben-pentacarbonyl-chrom (II).



Die beiden Triphenylsilylcarben-Komplexe stellen nur wenig luft- und feuchtigkeitsempfindliche, dunkelrote (I) bzw. gelbe (II), diamagnetische Kristalle dar, die sich bei Raumtemperatur in Aceton-Lösung langsam zer-

\* XCI. Mitteilung siehe Ref. 1.

setzen. In unpolaren Lösungsmitteln wie Pentan ist I gut, II nur wenig löslich. Dagegen lösen sie sich in Benzol, Aceton oder Tetrahydrofuran sehr gut. Die spektroskopischen Daten der beiden Verbindungen sind in den Tabellen 1 bis 3 angegeben.

TABELLE 1

IR-ABSORPTIONEN DER CARBEN-KOMPLEXE I UND II IM  $\nu(\text{CO})$ -BEREICH IN *n*-HEXAN (in  $\text{cm}^{-1}$ ).

	$A_1^1$	$B_1$	$A_1^1$	E
I	2060 m		1963 s	1946 vs
II	2043 w	1965 vw	1929 s	1921 vs

Bei der Zuordnung der IR-Absorptionen im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich (Tabelle 1) wurde für die Komplexe eine quasioktaedrische Struktur und damit  $C_{4v}$ -Symmetrie für die  $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Gruppe angenommen.

Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von I in Aceton- $d_6$  (Tabelle 2) zeigt ein Quartett und ein Triplett, entsprechend der Äthoxygruppe, sowie ein Multipllett, welches von den Phenylprotonen herrührt. Kühlt man diese Lösung ab, so beginnen sich die Signale der Äthoxygruppe ab  $\approx -70^\circ\text{C}$  sukzessive zu verbreitern, wie dies bereits für andere Äthoxycarben-Komplexe beschrieben wurde [3,4]. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von II in Aceton- $d_6$  (Tabelle 2) treten ein Multipllett für die Phenylprotonen und zwei Singulettts entsprechend den beiden  $\text{N-CH}_3$ -Gruppen auf.

TABELLE 2

$^1\text{H-NMR}$ -SPEKTREN DER CARBEN-KOMPLEXE I UND II IN ACETON- $d_6$ .

Multiplizität und Intensität in Klammern. Chemische Verschiebungen in ppm, bez. auf int. TMS.

	$\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$	$\delta(\text{OCH}_2)$	$\delta(\text{OCH}_2\text{CH}_3)$	$\delta(\text{N-CH}_3)_{\text{cis}}$ <i>trans</i>	Messtemperatur ( $^\circ\text{C}$ )
I	7.65 (M. 15)	5.85 (Q. 2)	1.85 (T. 3)		-30
II	7.70 (M. 15)			4.55 (S. 3) 3.60 (S. 3)	-40

Die protonen-rauschenkoppelten  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der beiden Komplexe (Tabelle 3) zeigen jeweils ein stark entschirmtes Signal für den Carbenkohlenstoff; die grosse chemische Verschiebung von 431.11 ppm nach niederen Feldern bei I deutet auf einen hohen Elektronenmangel am Carbenkohlenstoffatom hin. Die fünf CO-Liganden treten entsprechend ihren *cis*- und *trans*-Positionen in zwei Signalen auf. Für die Phenylgruppen werden die erwarteten vier Signale gefunden. Weiterhin beobachtet man für I zwei Signale bei  $\delta$  84.27 und 15.76 ppm, die im protonen-teilentkoppelten Spektrum in ein Triplett und in ein Quartett aufspalten, und der Äthoxygruppe zugeordnet werden. Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von II (Tabelle 3) liefert die Dimethylaminogruppe zwei eng beieinanderliegende Signale bei  $\delta$  57.94 und 58.38 ppm entsprechend den beiden Rotationsisomeren bezüglich der  $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{N}$ -Bindung.

In den Massenspektren der beiden Komplexe I und II erscheinen neben den

TABELLE 3

$^{13}\text{C}$ -NMR-SPEKTREN DER CARBEN-KOMPLEXE I UND II BEI  $0^\circ\text{C}$  IN ACETON- $d_6$ .  
Chemische Verschiebungen in ppm, bez. auf  $\text{CD}_3\text{COCD}_3 = 206.5$  ppm.

	$\text{C}_{\text{Carben}}$	$\text{CO}_{\text{trans}}$	$\text{CO}_{\text{cis}}$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{OCH}_2$	$\text{OCH}_2\text{CH}_3$	$\text{N}-\text{CH}_3$
I	431.11	227.65	216.75	137.67 133.68 131.09 129.15	84.27	15.76	
II	305.00	225.27	217.83	137.02 135.73 130.77 129.04			58.38 57.94

Molekülonen  $(\text{CO})_5\text{CrL}^+$  (L = Carben-Ligand) erwartungsgemäss auch die durch sukzessive CO-Abspaltung erzeugten Fragmente  $(\text{CO})_{5-x}\text{CrL}^+$  mit  $x = 2-5$  (I) bzw.  $x = 1-5$  (II).

### Preparative Vorschrift

Alle Umsetzungen wurden unter Schutzgas ( $\text{N}_2$ ) ausgeführt.

#### *Triphenylsilylathoxycarben-pentacarbonyl-chrom*

Eine Lösung von ca. 3.2g (12.2 mMol) Triphenylsilyllithium [10] in 40 ml THF wird bei  $-78^\circ\text{C}$  langsam unter kräftigem Rühren in einen 1 l Rundkolben zu 2.2g (10 mMol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in 600 ml THF getropft. Hierbei nimmt die Reaktionslösung einen intensiv roten Farbton an. Man rührt noch 1 Std. bei Raumtemperatur und zieht dann das THF am Hochvakuum ab. Der teils ölige, teils kristalline Rückstand wird zur Alkylierung bei  $-50^\circ\text{C}$  in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und unter Rühren mit einer Lösung von 1.9g (10 mMol) Triäthylxonium-tetrafluoroborat [11] in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  versetzt. Dabei geht die grelle, rote Farbe rasch in eine dunkelrote über. Man rührt noch 1/2 Std. bei Raumtemperatur and zieht das Lösungsmittel am Hochvakuum ab. Der rot-braune Rückstand wird solange bei Raumtemperatur mit Pentan extrahiert, bis die Extrakte nur noch schwach dunkelrot gefärbt sind. Sie werden sofort über eine D3-Fritte filtriert und zur Reinigung auf eine mit Kieselgel (Fa. Merck, Darmstadt) gefüllte, kühlbare Säule (L 50 cm,  $\varnothing$  2.5 cm,  $-40^\circ\text{C}$ ) gebracht. Nun wird solange bei  $-40^\circ\text{C}$  in Pentan chromatographiert, bis eine schwach violett gefärbte Zone abgetrennt ist; die den Carben-Komplex enthaltende, dunkelrote Zone wandert dabei nur sehr langsam. Dann verwendet man Pentan/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10:1) als Laufmittel. Die dunkelrote Zone wird aufgefangen und am Hochvakuum zur Trockene eingeengt. Man kristallisiert dreimal aus Pentan um und trocknet die Substanz 2 Tage bei  $-30^\circ\text{C}$  am Hochvakuum. Rotes Kristallpulver. Ausbeute: 350 mg (6.9% bez. auf  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ). Schmp.:  $76-77^\circ\text{C}$  (Gef.: C, 61.64; H, 4.26; Cr, 9.79; Si, 5.00; Mol.-Gew. massenspektrometr., 508; Mol.-Gew. osmometr. in Benzol bei  $+25^\circ\text{C}$ , 511.  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{CrO}_6\text{Si}$  ber.: C, 61.41; H, 3.96; Cr, 10.23; Si, 5.52%; Mol.-Gew., 508.52).

*Triphenylsilyldimethylaminocarben-pentacarbonyl-chrom*

600 mg (1.2 mMol) Triphenylsilylathoxycarben-pentacarbonyl-chrom in 30 ml Äther werden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  unter Rühren mit 0.3 ml (4.6 mMol) Dimethylamin versetzt. Dabei erfolgt rascher Farbumschlag nach orange-gelb. Man rührt noch 1/2 Std. bei  $-30^{\circ}\text{C}$  und engt bei dieser Temperatur am Hochvakuum zur Trockene ein. Der Rückstand wird zweimal bei  $-78^{\circ}\text{C}$  aus Äther/Pentan umkristallisiert, mit Pentan von  $-10^{\circ}\text{C}$  gewaschen und 2 Tage bei  $-30^{\circ}\text{C}$  am Hochvakuum getrocknet. Gelbes Kristallpulver. Ausbeute: 540 mg (89% bez. auf Triphenylsilylathoxycarben-pentacarbonyl-chrom). (Gef.: C, 61.36; H, 4.09; Cr, 9.97; N, 2.78; Si, 5.30; Mol.-Gew. massenspektrometr., 507; Mol.-Gew. osmometr. in Benzol bei  $+25^{\circ}\text{C}$ , 511.  $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{CrNO}_5\text{Si}$  ber.: C, 61.53; H, 4.17; Cr, 10.24; N, 2.76; Si, 5.53%; Mol.-Gew., 507.55).

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg sowie der BASF A.G., Ludwigshafen, für wertvolle Unterstützung dieser Untersuchungen.

## Literatur

- 1 E.O. Fischer, R.L. Clough, G. Beal und F.R. Kreissl, *Angew. Chem.*, im Erscheinen
- 2 E.O. Fischer und A. Maasbol, *Angew. Chem.*, 76 (1964) 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 3 (1964) 580
- 3 E.O. Fischer, E. Winkler, C.G. Kreiter, G. Huttner und B. Krieg, *Angew. Chem.*, 83 (1971) 1021; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 10 (1971) 922
- 4 E.O. Fischer, F.R. Kreissl, C.G. Kreiter und E.W. Meineke, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 2558
- 5 E.O. Fischer, M. Leupold, C.G. Kreiter und J. Müller, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 150
- 6 E.O. Fischer, G. Kreis, F.R. Kreissl, C.G. Kreiter und J. Müller, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 3910
- 7 E.O. Fischer und M. Leupold, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 599
- 8 E.O. Fischer, W. Kleine und F.R. Kreissl, *J. Organometal. Chem.*, 107 (1976) C23
- 9 E.O. Fischer und W. Kleine, unveröffentlichte Ergebnisse
- 10 M.V. George, D.J. Peterson und H. Gilman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 403
- 11 H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kronig und E. Pfeil, *J. Prakt. Chem.*, 147 (1937) 257