

Preliminary communication

ABSPALTUNG DES CARBEN-LIGANDEN VON $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OEt})\text{SiPh}_3$. ABHÄNGIGKEIT DER PRODUKTVERTEILUNG VON DEN REAKTIONSBEDINGUNGEN

ULRICH SCHUBERT* und HANNELORE HÖRNIG

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)
 (Eingegangen den 27. Juni 1984)

Summary

When solid $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OEt})\text{SiPh}_3$ is thermolysed, two different reaction pathways are observed: (i) fragmentation to give $\text{Cr}(\text{CO})_6$, triphenylsilane and ethylene; and (ii) cleavage of the bond between the chromium atom and the carbene carbon to yield both ethyl(triphenylsilyl)ketone (**3**) and a metal complex, in which one of the phenyl groups of **3** is π -bonded to a $\text{Cr}(\text{CO})_3$ moiety. If thermolysis is carried out in dioxane solution, the ketone portion increases considerably. However, in pyridine solution ethoxytriphenylsilane and hexaphenyldisiloxane are formed.

Wir haben kürzlich berichtet [1], dass bei der Thermolyse des Silylcarben-Komplexes $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OEt})\text{SiPh}_3$ im festen Zustand oder in Dekalin-Lösung ausschliesslich $\text{W}(\text{CO})_6$, Triphenylsilan und Ethylen gebildet werden. Abspaltung des intakten Carben-Liganden wurde unter diesen Bedingungen nicht beobachtet. Dieser Silyl(alkoxy)carben-Komplex verhält sich damit deutlich anders als analoge Aryl- oder Alkyl(alkoxy)carben-Komplexe [2]. Wir haben diesen Unterschied auf eine Schwächung der C(Carben)—Si-Bindung aufgrund des Carbenium-Charakters des Carbenkohlenstoffs zurückgeführt [1].

Anders als beim Wolfram-Komplex konkurrieren bei der bei 78°C beginnenden thermischen Zersetzung des entsprechenden Chrom-Komplexes, $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OEt})\text{SiPh}_3$ (**1**) [3], zwei Reaktionswege miteinander. Die beim Wolfram-Komplex als alleinige Reaktion beobachtete Fragmentierung in Metallhexacarbonyl, Triphenylsilan und Ethylen fanden wir auch bei **1** (Gl. 1a). Gleichzeitig entstehen aber auch Ethyl(triphenylsilyl)keton (**3**) und ein Komplex **4**, in dem eine der Phenylgruppen des Ketons **3** an ein $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment π -gebunden ist (Gl. 1b).

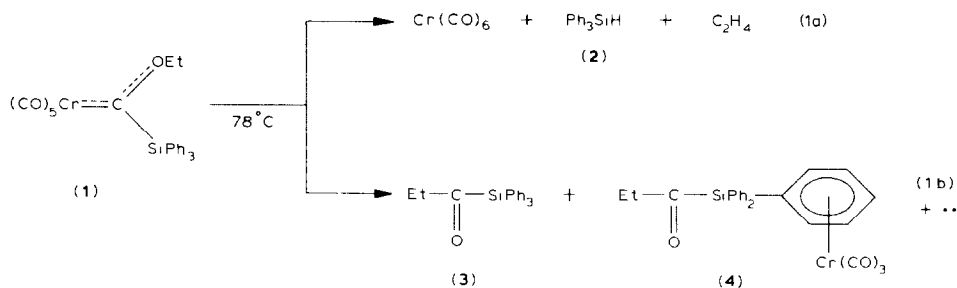
Trennung der Produkte erfolgte durch Sublimation und Säulenchromatographie an SiO_2 (Petrolether/Ether), ihre Charakterisierung durch spektro-

TABELLE 1

ATOMKOORDINATEN VON $\underline{4}$

Atom	Molekül 1			Molekül 2			Molekül 3		
	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
Cr	0.6850(2)	0.2902(2)	0.95175(7)	0.2961(2)	0.2647(2)	0.20716(8)	0.7006(2)	0.1607(2)	0.42931(8)
O(7)	0.6123(16)	0.2026(14)	0.9990(6)	0.1630(18)	0.2971(15)	0.1787(7)	0.8420(18)	0.1357(15)	0.4215(6)
O(7)	0.5596(11)	0.1487(10)	1.0302(5)	0.0840(14)	0.3240(11)	0.1607(5)	0.9306(13)	0.1159(11)	0.4179(5)
O(8)	0.6712(15)	0.1523(14)	0.9168(6)	0.2262(15)	0.2612(13)	0.2651(6)	0.6164(14)	-0.0035(13)	0.4222(5)
O(8)	0.6620(11)	0.0607(11)	0.8893(4)	0.1853(12)	0.2617(10)	0.3011(5)	0.5615(10)	-0.1138(10)	0.4151(4)
O(9)	0.8379(19)	0.3067(16)	0.9838(7)	0.1939(17)	0.1068(16)	0.1939(6)	0.6684(16)	0.1473(14)	0.3612(7)
O(9)	0.9357(13)	0.3129(11)	1.0048(5)	0.1251(12)	-0.0012(12)	0.1828(4)	0.6415(12)	0.1355(10)	0.3178(5)
Si	0.3412(4)	0.2326(3)	0.9216(1)	0.5105(4)	0.5755(3)	0.2827(1)	0.8997(4)	0.2584(3)	0.5588(1)
C(10)	0.2937(12)	0.0879(11)	0.8764(5)	0.4058(12)	0.6558(10)	0.2631(4)	0.8250(12)	0.1222(10)	0.5903(5)
C(11)	0.2294(13)	0.0789(12)	0.8283(5)	0.4634(12)	0.7722(11)	0.2491(5)	0.8361(13)	0.0119(13)	0.5799(5)
C(12)	0.1997(16)	-0.0322(15)	0.7945(6)	0.3824(14)	0.8331(12)	0.2317(5)	0.7794(15)	-0.0897(13)	0.6070(6)
C(13)	0.2384(16)	-0.1248(14)	0.8070(6)	0.2522(14)	0.7701(13)	0.2313(5)	0.7073(15)	-0.0775(14)	0.6431(6)
C(14)	0.3065(15)	-0.1101(14)	0.8548(6)	0.1960(14)	0.6559(13)	0.2462(5)	0.6869(15)	0.0302(14)	0.6536(6)
C(15)	0.3305(13)	-0.0057(12)	0.8901(5)	0.2731(13)	0.5957(12)	0.2617(5)	0.7525(13)	0.1305(12)	0.6272(5)

C(20) 0.5176(11) 0.3319(10) 0.9268(5) 0.4749(11) 0.4348(10) 0.2363(5) 0.7802(12) 0.2638(11) 0.5074(5)
 C(21) 0.5937(12) 0.4163(11) 0.9710(5) 0.4960(12) 0.3290(12) 0.2488(5) 0.8195(12) 0.3489(11) 0.4721(5)
 C(22) 0.7295(13) 0.4895(11) 0.9726(5) 0.4749(14) 0.2281(12) 0.2100(6) 0.7274(13) 0.3568(11) 0.4348(5)
 C(23) 0.7917(12) 0.4776(11) 0.9302(5) 0.4330(14) 0.2338(12) 0.1601(5) 0.5935(13) 0.2808(12) 0.4342(5)
 C(24) 0.7189(13) 0.3936(11) 0.8864(5) 0.4119(12) 0.3332(11) 0.1466(5) 0.5504(13) 0.1913(11) 0.4677(5)
 C(25) 0.5811(12) 0.3217(10) 0.8851(5) 0.4294(12) 0.4351(11) 0.1843(5) 0.6473(12) 0.1820(11) 0.5045(5)
 C(30) 0.2509(12) 0.3240(11) 0.9018(4) 0.6849(12) 0.6823(11) 0.2848(5) 0.9570(12) 0.4024(11) 0.6058(5)
 C(31) 0.1137(14) 0.2675(12) 0.8951(5) 0.7585(13) 0.6575(11) 0.2506(5) 0.9163(12) 0.4951(12) 0.5976(5)
 C(32) 0.0439(15) 0.3407(14) 0.8822(5) 0.8867(13) 0.7427(12) 0.2518(5) 0.9638(15) 0.6052(13) 0.6339(6)
 C(33) 0.1090(15) 0.4618(13) 0.8770(5) 0.9416(14) 0.8509(12) 0.2846(5) 1.0479(15) 0.6173(13) 0.6758(5)
 C(34) 0.2444(14) 0.5190(12) 0.8836(5) 0.8713(14) 0.8756(12) 0.3195(5) 1.0926(14) 0.5278(14) 0.6833(5)
 C(35) 0.3162(12) 0.4478(11) 0.8967(5) 0.7418(14) 0.7928(12) 0.3207(5) 1.0472(14) 0.4182(12) 0.6477(5)
 C(40) 0.2973(15) 0.1919(14) 0.9868(5) 0.4866(14) 0.5214(12) 0.3465(5) 1.0560(15) 0.2707(14) 0.5330(5)
 C(41) 0.2071(14) 0.0647(12) 0.9949(6) 0.4110(14) 0.5590(12) 0.3810(5) 1.1288(18) 0.2011(17) 0.5441(6)
 C(42) 0.1572(13) 0.0647(15) 1.0451(6) 0.4031(14) 0.4934(13) 0.4313(5) 1.2698(15) 0.2604(18) 0.5258(7)
 O(40) 0.3536(10) 0.2784(9) 1.0210(4) 0.5411(11) 0.4568(10) 0.3584(3) 1.0891(11) 0.3546(11) 0.5052(4)



skopische Methoden und Elementaranalysen. Ethylen wurde gaschromatographisch nachgewiesen. Das Keton 3 wurde zum Vergleich auch auf einem unabhängigen Weg dargestellt [4]. IR (n-Pentan): 3: $\nu(\text{CO})$ 1650 cm^{-1} ; 4: $\nu(\text{CO})$ 1983(vs), 1917(vs), 1647(w) cm^{-1} . Fp.: 3: 113°C; 4: 119°C. $^1\text{H-NMR}$ (δ rel. int. TMS): 3 (CDCl_3) 0.97 (3H,t), 2.76 (2H,q), 7.53 (15H,m); 4 (C_6D_6) 0.83 (3H,t), 2.46 (2H,q), 7.36 ppm (15H,m).

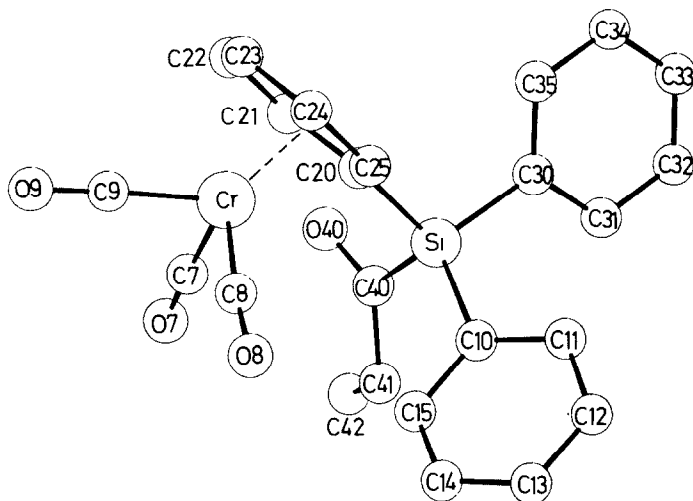


Fig. 1. Die Molekülstruktur von 4. Nur ein Molekül der asymmetrischen Einheit ist gezeichnet [5]. Wichtige Abstände und Winkel (Mittelwerte aus drei Molekülen): Si—C(Ph) 187(1), Si—C(40) 193(1), C(40)—O(40) 124(2), Cr—C(Ph) 223(1) pm; Si—C(40)—O(40) 113(1), Si—C(40)—C(41) 124(1), O(40)—C(40)—C(41) 123(1)°.

4 wurde ausserdem durch eine Röntgenstruktur-Analyse [5] charakterisiert (s. Fig. 1 und Tab. 1). Wichtigstes Strukturmerkmal ist der relativ kleine Si—C—O-Winkel von durchschnittlich 113(1)°. Die Keto-Gruppierung steht in keiner Wechselwirkung mit dem Metall.

Der zu 3 und 4 führende Reaktionsweg (Gl. 1b) beinhaltet Spaltung der Chrom—Carbenkohlenstoff-Bindung und Isomerisierung des Carben-Liganden zum Keton, während bei der damit konkurrierenden Fragmentierung nach Gl. 1a die Bindung zwischen dem Metall und dem ehemaligen Carbenkohlenstoff unter Rückbildung eines CO-Liganden erhalten bleibt. Dass bei der Thermolyse von $(\text{CO})_5\text{WC(OEt)SiPh}_3$ ausschliesslich Fragmentierung analog

Gl. 1a erfolgt, dürfte auf die stärkere Metall—Carbenkohlenstoff-Bindung zurückzuführen sein.

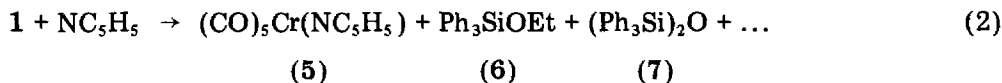
Bemerkenswert ist die Art der Stabilisierung des abgespaltenen Carben-Liganden. Bei Aryl- oder Alkyl(alkoxy)carben-Komplexen wurde unseres Wissens nur in einem Fall [6] Isomerisierung des Carben-Liganden zum Keton gefunden, obwohl dies ein typisches Verhalten von Alkoxy-carbenen ist [7].

Interessanterweise reagiert der aus 1 abgespaltene Ethoxy(silyl)carben-Ligand auf eine für Alkoxy-carbene typische Weise ab, während Silylcarben-typische Produkte (etwa Folgeprodukte von Silaolefinen) nicht auftreten.

Durch Integration der $^1\text{H-NMR}$ -Signale von 2 und 3 + 4 lässt sich bei den nach Thermolyse von 1 anfallenden Produktgemischen feststellen, in welchem Verhältnis die beiden Reaktionen (Gl. 1a und 1b) ablaufen: Bei der Thermolyse von 1 in festem Zustand dominiert der Zerfall nach Gl. 1a; nur 20% von 1 zerfallen unter Spaltung der Cr—C(Carben)-Bindung nach Gl. 1b. Wird dagegen die Thermolyse von 1 in Dioxan-Lösung durchgeführt, erhöht sich der Anteil der Produkte 3 + 4 auf 60%.

Es ist bekannt, dass der Carbenkohlenstoff in Alkoxy-carben-Carbonyl-Metallkomplexen der 6. Nebengruppe elektrophil ist; Addukte von bestimmten Phosphinen und Aminen konnten isoliert werden [8]. Wir vermuten, dass Anlagerung von Dioxan an das Carbenkohlenstoffatom von 1 zu einem Abbau der positiven Partialladung des Carbenkohlenstoffs führt, wodurch der Grund für die Labilisierung der C(Carben)—Si-Bindung beseitigt und möglicherweise zusätzlich die Cr—C(Carben)-Bindung geschwächt wird. Beide Faktoren begünstigen die Spaltung der Metall—Carbenkohlenstoff-Bindung (Gl. 1b) gegenüber dem alternativen Reaktionsweg (Gl. 1a).

Weitere Erhöhung der Nucleophilie des Lösungsmittels eröffnet einen dritten Reaktionsweg (Gl. 2). Bereits bei 20°C entstehen aus dem Carben-Komplex in Pyridin-Lösung neben $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{NC}_5\text{H}_5)$ (5) und einem relativ grossen Anteil an Zersetzungs-Produkten als einzige lösliche siliziumorganische Produkte Ethoxy-triphenylsilan (6) in 33% Ausbeute und Hexaphenyldisiloxan (7) in wechselnden Mengen. 5, 6 und 7 konnten durch Chromatographie an SiO_2 bei -25°C (Petrol-ether/Ether), fraktionierte Kristallisation und Sublimation voneinander getrennt und durch Vergleich der physikalischen und spektroskopischen Daten mit Literaturwerten identifiziert werden.



Wir haben bisher keinen Hinweis auf den Mechanismus der zu 6 und 7 führenden Reaktion(en). α -Eliminierung von Alkoxy-silanen ist aber keine ungewöhnliche Reaktion, sie wird z.B. bei der Zersetzung von Silylessigsäureestern, $\text{Ph}_3\text{SiCO}_2\text{R}$, [9] oder bei der Erzeugung von Carbenen aus Alkoxy-methylsilanen [10] beobachtet, allerdings unter Thermolyse-Bedingungen.

Für keine der in dieser Arbeit beschriebenen Zerfallsreaktionen sind unseres Wissens Analogien bei entsprechenden Aryl- oder Alkyl(alkoxy)carben-Komplexen bekannt. Dies unterstreicht den wesentlichen Einfluss der C(Carben)—Si-Bindung auf die Eigenschaften des Carben-Liganden in Silylcarben-Komplexen.

Dank. Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 U. Schubert, H. Hörnig, K.-U. Erdmann und K. Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, (1984) 13.
- 2 K.H. Dötz in *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983, S. 196.
- 3 Darstellung: E.O. Fischer, H. Hollfelder, P. Friedrich, F.R. Kreissl und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3467.
- 4 A.G. Brook, J.M. Duff, P.F. Jones und N.R. Davis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89 (1967) 431.
- 5 Triklin, a 1146.2(5), b 1193.0(7), c 2705.3(12) pm, α 95.23(6), β 95.88(3), γ 113.94(5)°, V 3327 $\times 10^6$ pm³, Raumgruppe $P\bar{1}$ ($Z = 6$). Die drei symmetrie-unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit unterscheiden sich hauptsächlich durch unterschiedliche Diederwinkel zwischen den Phenylringen. $R = 0.097$, $R_w = 0.093$ für 4467 $F_o > 3.9\sigma$ (ohne Berücksichtigung von H-Atomen). Eine Liste der Temperaturparameter und der Strukturparameter kann bei den Autoren angefordert werden.
- 6 E.O. Fischer und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 170 (1979) C13.
- 7 z.B.: A.M. Foster und W.C. Agosta, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 5777.
- 8 F.R. Kreissl in *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983, S. 156.
- 9 A.G. Brook und R.J. Mauris, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 971.
- 10 A.G. Brook und P.J. Dillon, *Can. J. Chem.*, 47 (1969) 4347.