

## Siliciumhaltige Carben-Komplexe

### IX \*. Thermische Fragmentierung von Alkoxy(triphenylsilyl)carben-Komplexen, $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OR})\text{SiPh}_3$ ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ )

Ulrich Schubert\* und Hannelore Hörnig

*Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, D-8700 Würzburg (B.R.D.)*

(Eingegangen den 27. Mai 1987)

#### Abstract

On thermolysis of  $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OEt})\text{SiPh}_3$  ( $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}, \text{Cr}$ ) in the solid state or in solution three different decomposition pathways are observed, which are unusual for Fischer-type carbene complexes: fragmentation of the complex to give triphenylsilane, ethylene and  $\text{M}(\text{CO})_6$ , formation of ethyl(triphenylsilyl)ketone and decomposition to give ethyltriphenylsilane and  $\text{M}(\text{CO})_6$ . The proportions of reactants which follow each reaction path depend on the metal and on the reaction conditions; in any case the formation of ethyltriphenylsilane is the less-favoured. In contrast, when  $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OMe})\text{SiPh}_3$  is heated either in the solid state or in solution,  $\text{MeSiPh}_3$  and  $\text{W}(\text{CO})_6$  are formed almost exclusively.

#### Zusammenfassung

Bei der Thermolyse von  $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OEt})\text{SiPh}_3$  ( $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}, \text{Cr}$ ) in Substanz oder in Lösung werden drei unterschiedliche, für Fischer-Carben-Komplexe ungewöhnliche Zerfallswege beobachtet: Fragmentierung des Komplexes in Triphenylsilan, Ethylen und  $\text{M}(\text{CO})_6$ , Bildung von Ethyl(triphenylsilyl)keton und Zerfall in Ethyltriphenylsilan und  $\text{M}(\text{CO})_6$ . Der prozentuelle Anteil der drei Reaktionen hängt vom Metall und von den Reaktionsbedingungen ab; in jedem Fall ist aber die Bildung von Ethyltriphenylsilan weniger begünstigt als die beiden anderen Reaktionen. Im Gegensatz dazu zerfällt  $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OMe})\text{SiPh}_3$  sowohl im festen Zustand als auch in Lösung beim Erhitzen fast ausschliesslich in  $\text{MeSiPh}_3$  und  $\text{W}(\text{CO})_6$ .

---

\* VIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

Silylsubstituierte Carben-Komplexe des Typs  $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{XR})\text{SiPh}_3$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{XR} = \text{OR}, \text{SR}, \text{NHR}, \text{NR}_2$ ) nehmen bezüglich ihrer Reaktivität eine Sonderstellung zwischen entsprechenden Alkyl- bzw. Aryl-substituierten Komplexen  $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{XR})\text{R}'$  und Komplexen mit Substituenten der höheren Hauptgruppen-Elemente ein. Während sich Komplexe  $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{NR}_2)\text{YR}'$  mit  $\text{YR}' = \text{SnPh}_3, \text{PbPh}_3, \text{SePh}$  oder  $\text{TePh}$  thermisch unter CO-Abspaltung in die entsprechenden Carbin-Komplexe *trans*- $(\text{R}'\text{Y})(\text{CO})_4\text{Cr}=\text{CNR}_2$  umlagern [2], verlieren die Silyl-substituierten Carben-Komplexe  $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NR}_2)\text{SiPh}_3$  lediglich einen CO-Liganden; Wanderung des  $\text{SiPh}_3$ -Restes zum Metall wird nicht beobachtet. Die entstehenden 16-Elektronen-Komplexe  $(\text{CO})_4\text{M}=\text{C}(\text{NR}_2)\text{SiPh}_3$  sind stabil [3]. Dagegen zerfallen Monoalkylamino-substituierte Komplexe  $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NHR})\text{SiPh}_3$  beim Erhitzen unter Fragmentierung des Carben-Liganden in  $\text{HSiPh}_3$  und Isonitril-Komplexe [1]. Ähnlichkeiten zwischen Silyl- und Alkyl-/Aryl-substituierten Carben-Komplexen fanden sich bisher lediglich bei der Bildung von Ketenen durch Kopplung des Carben-Liganden mit CO, die bei  $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{SEt})\text{SiPh}_3$  bereits beim Erwärmen des Komplexes [4], bei  $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})\text{SiPh}_3$  unter CO-Druck [5] abläuft.

Bei der Thermolyse von  $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{XR})\text{SiPh}_3$  mit  $\text{XR} = \text{NR}_2, \text{NHR}$  und  $\text{SR}$  werden also in Abhängigkeit vom Substituenten XR unterschiedliche Bindungen gebrochen, was zu unterschiedlichen Produkten führt. Den drei Klassen von Silyl-carben-Komplexen ist aber gemeinsam, dass jeweils nur ein Reaktionsweg eingeschlagen wird. Wir zeigen in dieser Arbeit, dass im Gegensatz dazu bei der Thermolyse von Alkoxy-substituierten Komplexen  $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OR})\text{SiPh}_3$  mehrere Zerfallswege miteinander konkurrieren, deren jeweiliger Anteil von den Reaktionsbedingungen, dem Zentralmetall und dem Alkoxy-Substituenten abhängt. Ein Teil der Ergebnisse wurde bereits vorläufig [5,6] mitgeteilt.

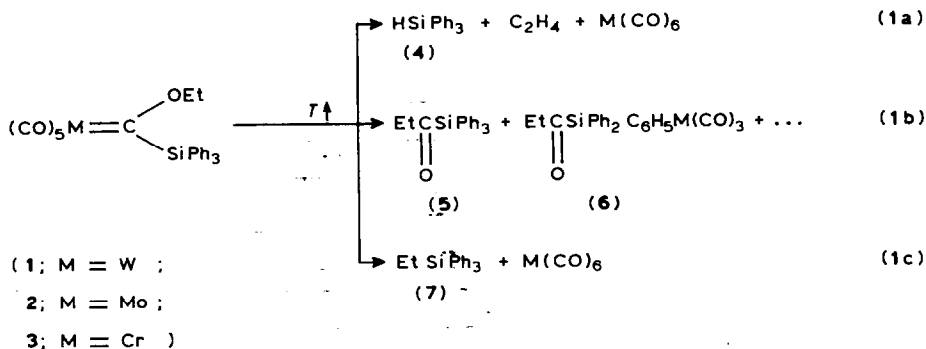
## Ergebnisse

Die Komplexe  $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OEt})\text{SiPh}_3$  (**1**:  $\text{M} = \text{W}$ , **2**:  $\text{M} = \text{Mo}$ , **3**:  $\text{M} = \text{Cr}$ ) [7] zersetzen sich unter Gasentwicklung, wenn sie 2–3°C über ihren jeweiligen Schmelzpunkt (**1**: 101°C; **2**: 77°C; **3**: 78°C) erhitzt werden. Zur quantitativen Untersuchung der Reaktionsprodukte wurden die Thermolyse-Reaktionen in teilweise evakuierten, geschlossenen Schlenkrohren durchgeführt.

Durch Gaschromatographie war nachzuweisen, dass Ethylen als einziges gasförmiges Reaktionsprodukt entsteht. Am Beispiel der Thermolyse von **1** konnten wir durch Kombination von Differential-Scanning-Kalorimetrie und Quadrupol-Massenspektroskopie zeigen, dass thermische Zersetzung von **1** und Ethylen-Entwicklung simultan stattfinden. Die meist öligen Produktgemische wurden IR- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch, sowie durch GC bzw. GC/MS untersucht, wobei nach Möglichkeit authentisch hergestellte Verbindungen zum Vergleich herangezogen wurden. In einigen Fällen wurden sie durch Sublimation und Säulenchromatographie an  $\text{SiO}_2$  in ihre Bestandteile aufgetrennt und diese einzeln charakterisiert.

Bei der Thermolyse von **1** besteht das feste Reaktionsgemisch aus Triphenylsilan (**4**) und  $\text{W}(\text{CO})_6$  (Gl. 1a). Durch GC/MS lassen sich ausserdem Spuren von  $\text{Ph}_3\text{SiEt}$ ,  $\text{Ph}_3\text{SiOEt}$ ,  $\text{Ph}_3\text{SiC}(\text{O})\text{Et}$ ,  $\text{Ph}_3\text{SiCH}_2\text{OEt}$  und  $\text{Ph}_3\text{SiOH}$  nachweisen. Die beim Wolfram-Komplex beobachtete Fragmentierung des Carben-Komplexes in Metallhexacarbonyl, Triphenylsilan und Ethylen findet sich auch beim Erhitzen des Chrom-Komplexes **3**. Während dies jedoch bei **1** der einzige Zerfallsweg ist, entsteht

bei 3 auch Ethyl(triphenylsilyl)keton (5) und ein Komplex 6 (M = Cr), in dem eine der drei Phenylgruppen von 5 an ein Cr(CO)<sub>3</sub>-Fragment koordiniert ist (Gl. 1b). Durch Integration der <sup>1</sup>H-NMR-Signale des Produktgemisches lässt sich zeigen, dass 4 und 5 + 6 im Verhältnis 1/0.25 gebildet werden (Tab. 1). Der Keton-Komplex 6 ist relativ labil. Er zersetzt sich besonders am Licht rasch unter Abspaltung des Ketons 5. Über die Struktur von 6 (M = Cr) haben wir an anderer Stelle bereits berichtet [6]. Bei der Thermolyse des Molybdän-Komplexes 2 entstehen 4 und 5 + 6 (M = Mo) im Verhältnis 1/1; der Anteil an Keton und Keton-Komplex im Reaktionsgemisch ist also deutlich erhöht. Daneben tritt als drittes siliciumorganisches Hauptprodukt Ethyltriphenylsilan (7) auf (Tab. 1), das bei der Thermolyse von 1 und 3 nur in Spuren nachweisbar ist. Die übrigen bei 1 gefundenen Spurenbestandteile sind beim Erhitzen von 2 und 3 ebenfalls nur in geringen Spuren nachzuweisen.



Da sich die Produktverteilung (Tab. 1) auch bei längerem Erhitzen nicht ändert, kann man davon ausgehen, dass sich die gefundenen siliciumorganischen Produkte unter den angewandten Bedingungen nicht ineinander umwandeln. In einem Kontrollversuch wurde ein 1 : 1-Gemisch von 7 und 1 gemeinsam erhitzt. Während sich 1 nach Gl. 1a zersetzte, konnte 7 unverändert zurückgewonnen werden.

Bei der Thermolyse der Carben-Komplexe 1–3 im festen Zustand, machen 4–7 über 95% der gebildeten siliciumhaltigen Produkte aus. Daran ändert sich auch bei der Thermolyse in Lösung nichts. Die Produktverteilung, d. h. das Verhältnis der

Tabelle 1

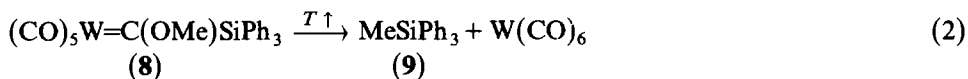
Produktverteilung bei der Thermolyse von  $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OEt})\text{SiPh}_3$  (1–3). Relative Anteile bezogen auf  $\text{HSiPh}_3$  (4) = 1, bestimmt durch Integration der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Thermolyse-Gemische

M	4	5+6	7
<i>Thermolyse in Substanz</i>			
W	1	0	0
Mo	1	1	0.3
Cr	1	0.25	0
<i>Thermolyse in 1,4-Dioxan-Lösung</i>			
W	1	0.25 <sup>a</sup>	0.25
Mo	1	1.4	0.4
Cr	1	1.5	0

<sup>a</sup> Nur 5.

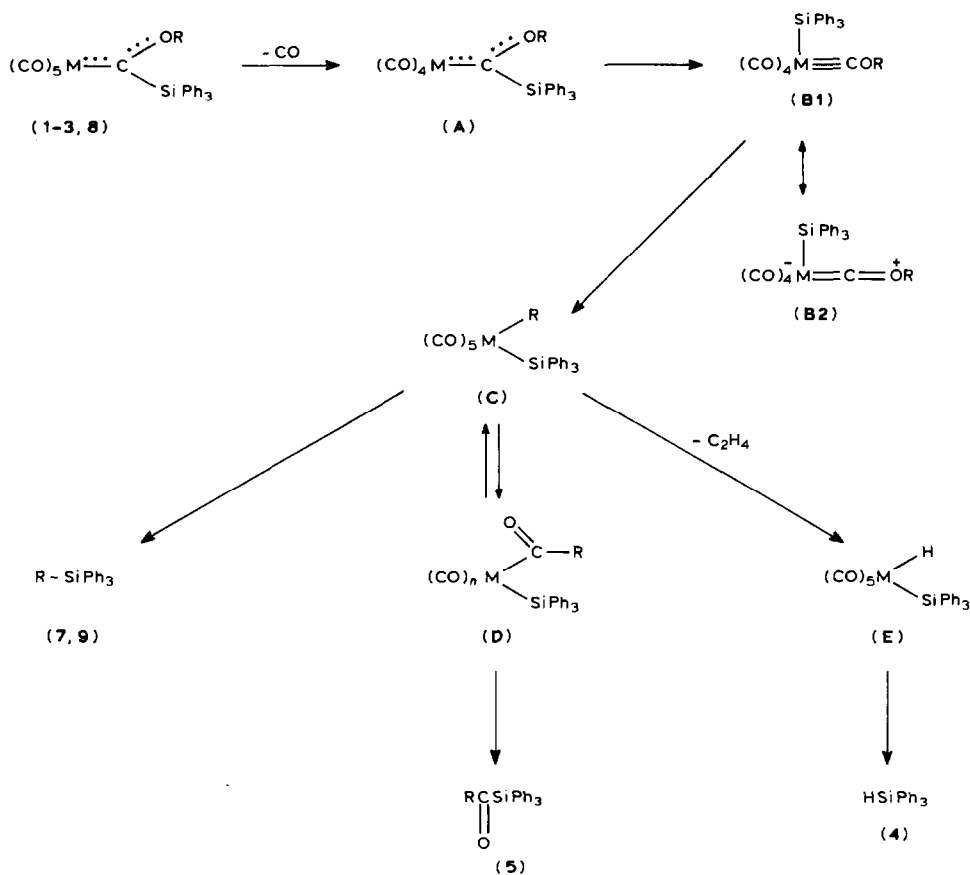
Reaktionen (1a), (1b) und (1c), wird jedoch von der Art des Lösungsmittels stark beeinflusst, nicht aber von der Ausgangs-Konzentration der Komplexe 1–3. Erhitzt man eine Octan-Lösung des Wolfram-Komplexes 1 auf ca. 125 °C, entstehen nur Ethylen, Triphenylsilan und  $W(CO)_6$ , d. h. der Zerfall von 1 verläuft wie bei der Thermolyse von festem 1 fast quantitativ nach Gl. 1a. Die beiden anderen Zerfallswege (Gl. 1b und 1c) können jedoch durch Verwendung von 1,4-Dioxan als Lösungsmittel aktiviert werden: 4 bleibt zwar Hauptprodukt, es werden aber auch 5 (allerdings kein 6,  $M = W$ ) und 7 zu je etwa 15% gebildet. Ähnlich wirkt sich das basischere Lösungsmittel auch beim Molybdän-Komplex 2 aus: die Anteile von 5 + 6 und 7, die allerdings schon bei der Thermolyse von festem 2 relativ gross sind, werden etwa gleichmässig leicht erhöht. Die deutlichste Begünstigung des Zerfallsweges nach Gl. 1b durch 1,4-Dioxan findet sich beim Chrom-Komplex 3, bei dem der Anteil von 5 + 6 von 20% auf 60% ansteigt. Ethyl(triphenylsilyl)keton (5) wird also durch Verwendung von 1,4-Dioxan sowohl bei 2 als auch bei 3 zum siliciumorganischen Hauptprodukt. Auffällig ist, dass bei der thermischen Fragmentierung von 3 auch in Dioxan kein Ethyltriphenylsilan (7) entsteht.

Ein der Fragmentierung der Ethoxy(silyl)carben-Komplexe 1–3 in Ethylen, Triphenylsilan und Metallhexacarbonyl (Gl. 1a) entsprechender Zerfallsweg ist bei Methoxy-substituierten Komplexen nicht möglich, so dass bei deren Thermolyse nur noch mit der konkurrierenden Bildung von Methyl(silyl)keton (analog Gl. 1b) und Methylsilan (analog Gl. 1c) zu rechnen ist.  $(CO)_5W=C(OMe)SiPh_3$  (8) zersetzt sich jedoch beim Erhitzen sowohl in Substanz (Fp. 99 °C) als auch in Dioxan-Lösung zu ca. 90% unter Bildung von Methyltriphenylsilan (9) (Gl. 2). Die restlichen 10% verteilen sich auf mindestens neun verschiedene andere Produkte. Davon konnten wir lediglich  $HSiPh_3$ ,  $Ph_3SiC(O)Me$  und  $Ph_3SiOMe$  zuordnen, die jeweils zu weniger als 1% entstehen. Auch bei der thermischen Zersetzung von  $(CO)_5Cr=C(OMe)SiPh_3$  bildet sich kein höherer Anteil von Methyl(triphenylsilyl)keton.



## Diskussion

Bei der Thermolyse von Alkyl- und Aryl-substituierten Alkoxy-carben-Komplexen  $(CO)_5M=C(OR)R'$  ( $R' = \text{Alkyl, Aryl}$ ) entstehen in allen bisher untersuchten Fällen organische Produkte, deren Bildung man formal mit Spaltung der Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung und Stabilisierung des abgespaltenen Carben-Liganden erklären kann. Wichtigstes Produkt bei der Thermolyse von  $(CO)_5M=C(OMe)R$  ( $M = Cr, Mo, W$ ;  $R = Me, Ph$ ) in Substanz oder in aliphatischen Kohlenwasserstoffen ist *cis/trans*- $R(MeO)C=C(OMe)R$  [8,9]; in Pyridin wird statt dessen aus  $(CO)_5Cr=C(OMe)Me$  durch 1,2-Wasserstoffverschiebung  $MeOCH=CH_2$  gebildet [9]. Obwohl diese Produkte vermuten lassen, dass die Komplexe Carben-Quellen sind, ist das Metall am produktbildenden Schritt beteiligt, es treten also keine unkoordinierten Carbene auf. So werden die für Oxycarbene typischen Reaktionswege, Isomerisierung zu Ketonen einerseits und CO-Abspaltung andererseits [10], bei Alkoxy-carben-Komplexen in der Regel nicht beobachtet [11]. Lediglich beim Zerfall von  $(CO)_4Fe=C(OEt)C_6F_5$  entsteht  $EtCOC_6F_5$  als organisches Produkt [12].



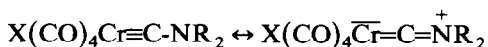
Schema 1

Bei der Thermolyse der Alkoxy(silyl)carben-Komplexe 1–3 und 8 gibt es keinerlei Hinweise auf ein Silylcarben-ähnliches Verhalten, welches von Umlagerungen zu Silaolefinen ( $\text{R}_3\text{SiCR}' \rightarrow \text{R}_2\text{Si}=\text{CRR}'$ ) geprägt ist [13]. Wohl aber könnte man in der Bildung der (silicium)organischen Produkte, besonders der von 5 und 7, Alkoxycarben-artige Zerfallsreaktionen der vom Metall abgespaltenen Carben-Liganden  $\text{Ph}_3\text{Si}\bar{\text{C}}\text{OR}$  sehen. Wir halten trotzdem das Auftreten unkoordinierter Alkoxy(silyl)carbene bei der Thermolyse von 1–3 und 8 für unwahrscheinlich, da das Verhältnis der Parallelreaktionen (1a) bis (1c) (Tab. 1) unter gleichen Reaktionsbedingungen stark von der Art des Metalls abhängt. Da Alkoxy(silyl)carbene nicht untersucht wurden, die dabei entstehenden Produkte also nicht bekannt sind, können wir aber auch nicht ausschliessen, dass ein einzelner der drei Reaktionswege auf unkoordinierte Carbene zurückzuführen ist.

Ein Zerfallsschema, das mit den experimentellen Beobachtungen im Einklang steht, ist in Schema 1 wiedergegeben. Erster Schritt könnte wie bei der Thermolyse von Dialkylaminocarben-Komplexen,  $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NR}_2)\text{SiPh}_3$ , [3] die Abspaltung eines CO-Liganden und Bildung der 16-Elektronen-Komplexe A sein. Da die positive Partialladung am Carbenkohlenstoff in Alkoxycarben-Komplexen grösser

als in Aminocarben-Komplexen ist und Silylgruppen positivierete Kohlenstoffatome in  $\alpha$ -Position destabilisieren, sollte die C(Carben)-Si-Bindung in **A** labiler sein als in  $(\text{CO})_4\text{M}=\text{C}(\text{NR}_2)\text{SiR}_3$ . Während letztere Komplexe thermisch stabil sind [3], könnte **A** wegen der labileren C-Si-Bindung unter Wanderung der Silylgruppe zum silyl-substituierten Carbin-Komplex **B** umlagern. CO-Abspaltung und Wanderung des Silylrestes könnten auch in umgekehrter Reihenfolge ablaufen, wie dies bei der Bildung von  $(\text{Ph}_3\text{Sn})(\text{CO})_4\text{Cr}=\text{CNEt}_2$  aus  $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{NEt}_2)\text{SnPh}_3$  durch kinetische Untersuchungen belegt wurde [14]. Für die primäre Abspaltung des CO-Liganden spricht in unserem Fall, dass bei der Thermolyse von **1-3** in Pyridin  $\text{Ph}_3\text{SiOEt}$  als Hauptprodukt gebildet wird [6]. Möglicherweise wird durch das gute Donor-Lösungsmittel die freie Koordinationsstelle von **A** blockiert und damit die Umlagerung zu **B** und dessen Weiterreaktion zu **4, 5** und **7** unterbunden.

Die Bildung von **B** als Zwischenverbindung ist auch aus Analogiegründen plausibel: sowohl  $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{NEt}_2)\text{EPh}_3$  ( $\text{E} = \text{Sn}, \text{Pb}$ ), als auch  $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{NEt}_2)\text{EPh}$  ( $\text{E} = \text{Se}, \text{Te}$ ) lagern beim Erwärmen unter CO-Abspaltung in die entsprechenden Carbin-Komplexe *trans*- $(\text{Ph}_3\text{E})(\text{CO})_4\text{Cr}=\text{CNEt}_2$  bzw. *trans*- $(\text{PhE})(\text{CO})_4\text{Cr}=\text{CNEt}_2$  um [2], die isolierbar sind, deren Zerfallsreaktionen allerdings bisher nicht untersucht wurden. Dialkylaminocarbin-Komplexe sind wegen einer Heteroallen-artigen Bindungssituation



stabilisiert [15]. Eine analoge Elektronen-Delokalisation (**B1**  $\leftrightarrow$  **B2**) führt bei Alkoxy-carbin-Komplexen möglicherweise zur Labilisierung der O-R-Bindung und zur Wanderung des Alkylrestes an das Metal unter Ausbildung von **C**. Da unseres Wissens bisher kein Alkoxy-substituierter Carbin-Komplex bekannt ist, muss **B**  $\rightarrow$  **C** als einziger Reaktionsschritt in Schema 1 als hypothetisch betrachtet werden. Ausgehend von **C** kann die Bildung der beobachteten Produkte **4, 5** und **7 (9)** durch Standard-Reaktionen der metallorganischen Chemie erklärt werden: reduktive Eliminierung liefert  $\text{Ph}_3\text{SiEt}$  (**7**) bzw.  $\text{Ph}_3\text{SiMe}$  (**9**), Alkyl/Acyl-Umlagerung ergibt den Acyl-Komplex **D**, der  $\text{EtCOSiPh}_3$  abspalten kann, und  $\beta$ -Eliminierung führt zum Hydrido-Silyl-Komplex **E**, der unter Eliminierung von  $\text{HSiPh}_3$  (**4**) zerfällt. Zu **D** analoge Acyl-Silyl-Komplexe sind von Eisen [16] und Cobalt [17] bekannt.  $(\text{CO})_3(\text{Ph}_3\text{Si})\text{CoC}(\text{O})\text{Ph}$  zerfällt unter Bildung von  $\text{Ph}_3\text{SiC}(\text{O})\text{Ph}$  [17], während  $(\text{CO})_4(\text{Me}_3\text{Si})\text{FeC}(\text{O})\text{Me}$  zum Siloxycarben-Komplex  $(\text{CO})_4\text{Fe}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{Me}$  umlagert [16]. Wir wissen aus anderen Untersuchungen [18], dass Siloxycarben-Komplexe von Cr, Mo und W,  $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{OSiR}_3)\text{R}'$ , sehr instabil sind und daher unter den Thermolysebedingungen von **1-3** und **8** nicht zu erwarten sind. Reduktive Eliminierung von Ketonen ist auch von Alkyl- oder Aryl-substituierten Acyl-Komplexen,  $\text{L}_n(\text{R})\text{MC}(\text{O})\text{R}'$  ( $\text{R}, \text{R}' = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$ ), bekannt [19].

Die Lösungsmittel-Abhängigkeit der Produktverteilung lässt sich damit erklären, dass für die Bildung von **E** aus **C** eine freie Koordinationsstelle an **M** notwendig ist, nicht aber für die Bildung von **D** oder **7** bzw. **9**. Da diese freie Koordinationsstelle in Dioxan durch das Lösungsmittel besetzt sein kann, wird weniger **4** gebildet als bei Thermolyse in Substanz, während sich bei gleichem Zentralmetall **M** das Verhältnis von **(5 + 6)/7** nicht ändert.

Wegen der höheren Metall-Kohlenstoff-Bindungsenergie bei *5d*-Elementen dürfte bei **C** ( $\text{M} = \text{W}$ ) sowohl reduktive Eliminierung von  $\text{RSiPh}_3$  als auch Umlagerung zu **D** ungünstiger sein als bei  $\text{M} = \text{Cr}$  und  $\text{Mo}$ . Dies erklärt den hohen Anteil von **1**.

Bei Methoxy-substituierten Komplexen ist Zerfall von C (R = Me) zu E nicht möglich. Da bei der Thermolyse von **8** zwar  $\text{MeSiPh}_3$  (**9**), aber kein  $\text{MeC(O)SiPh}_3$  gefunden wird, muss in diesem Fall reduktive Eliminierung günstiger sein als Alkyl/Acyl-Umlagerung. Untersuchungen an verschiedenen Komplexen belegen, dass CO-Insertion bei Ethyl-Komplexen schneller verläuft als bei Methyl-Komplexen [20]. Geht man davon aus, dass die unterschiedlichen Zerfallswege von C energetisch ähnlich sind und die Umwandlung von C in D reversibel ist, dann könnten bereits kleinere Änderungen der Geschwindigkeitskonstanten (in Abhängigkeit von R) eine deutliche Bevorzugung einer der Reaktionen zur Folge haben.

Auch wenn unsere experimentellen Befunde, besonders die gefundene Metall- und Lösungsmittelabhängigkeit der Produktverteilung mit dem vorgeschlagenen Reaktionsverlauf (Schema 1) im Einklang ist, können wir alternative Reaktionswege nicht ausschließen. So müssen nicht alle siliciumorganischen Produkte aus einer gemeinsamen Zwischenstufe entstehen; besonders für die Bildung von  $\text{C}_2\text{H}_4$  und  $\text{HSiPh}_3$  sind noch andere Möglichkeiten denkbar, etwa  $\delta$ -Wasserstoff-Übertragung auf das Silicium- oder Metallatom (für den thermolytischen Abbau eines 1-Oxacyclopent-2-yliden-Liganden in einen CO-Liganden und Propen wurde ein ähnlicher Mechanismus vorgeschlagen [21]). Auch für einzelne Teilschritte in Schema 1 sind Varianten möglich. Ausgehend von B könnte der Alkylrest R auch an das ehemalige Carben-Kohlenstoffatom wandern, wodurch D und daraus erst C gebildet würde. Statt in B umzulagern, könnte A auch unter Verschiebung des Restes R isomerisieren; aus dem dann gebildeten Komplex  $(\text{CO})_4(\text{R})\text{MC(O)SiPh}_3$  lassen sich die gefundenen Produkte ebenfalls ableiten. Diese Varianten erscheinen uns aber weniger wahrscheinlich als der vorgeschlagene Mechanismus, da sie sich nicht auf bekannte Analog-Reaktionen stützen können.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in einer Atmosphäre von trockenem und Sauerstoff-freiem Stickstoff durchgeführt, alle verwendeten Lösungsmittel wurden nach üblichen Methoden getrocknet und mit Stickstoff gesättigt.

#### *Thermolyse von 1–3 und 8*

Ca. 0.5 mmol **1–3** bzw. **8** [7] werden in einem mit Serumkappe verschlossenen Schlenkrohr, in dem ein leichter Unterdruck herrscht, auf  $125^\circ\text{C}$  (**1**),  $85^\circ\text{C}$  (**2,3**) bzw.  $110^\circ\text{C}$  (**4**) erhitzt. Unmittelbar nach dem Schmelzen der Verbindung beobachtet man Sublimation von  $\text{M}(\text{CO})_6$  an die kälteren Teile des Schlenkrohres und bei **1–3** heftige Gasentwicklung (Bläschenbildung in der Schmelze). Hat sich der Carben-Komplex völlig zersetzt, was durch eine braun-gelbe Farbe der Schmelze angezeigt wird, lässt man abkühlen. Mit einer Spritze wird eine Probe des entstandenen Gases entnommen und gaschromatographisch untersucht (GC 2800 der Fa. Varian; Säule Poropack Q, 8 ft, 2.3 mm; Trägergas: Helium 2 ml/min;  $T_D$  (WLD)  $200^\circ\text{C}$ ,  $T_I$ :  $150^\circ\text{C}$ ,  $T_S$ :  $55^\circ\text{C}$ ). Aus dem festen bis öligen Rückstand kann  $\text{M}(\text{CO})_6$  durch Sublimation bei  $10^{-2}$  Torr/ $60\text{--}70^\circ\text{C}$  abgetrennt werden. Der verbleibende Rückstand wird zu spektroskopischen Untersuchungen in  $\text{CCl}_4$  und für gaschromatographische Messungen in n-Octan aufgenommen.

Zur Thermolyse in Lösung wurden 0.5–1.0 mmol des jeweiligen Carben-Komplexes in 5–20 ml des jeweiligen Lösungsmittels bei Normaldruck erhitzt. Auf eine Identifizierung der gasförmigen Produkte wurde dabei verzichtet.

Tabelle 2

Gaschromatographische Untersuchung der Thermolysegemische von 1–3 (Kapillarsäule SE 54, 30 m; Trägergas H<sub>2</sub> 33 ml/min; T<sub>I</sub>/T<sub>D</sub> (F/D) 250 °C; T<sub>S</sub> 230 °C)

Retentions- zeit (min)	Zuordnung	Relative Peakhöhen					
		1		2		3	
		in Substanz	in Dioxan	in Substanz	in Dioxan	in Substanz	in Dioxan
3.5	Ph <sub>3</sub> SiH	100	100	100	100	100	100
4.3	Ph <sub>3</sub> SiOEt	0.5	0.5	1.3	1.3	0.3	0.8
4.7	Ph <sub>3</sub> SiEt	5.5	17.1	5.8	6.4	1.5	1.8
5.2	Ph <sub>3</sub> SiCH <sub>2</sub> OEt	0.3	0.2	0.5	0.5	0.1	–
5.6	Ph <sub>3</sub> SiOH	1.0	0.1	1.0	0.5	0.5	–
7.2	Ph <sub>3</sub> SiC(O)Et	1.0	6.1	23.4	26.7	10.3	31.6

Die gaschromatographische Untersuchung der festen und flüssigen Reaktionsprodukte erfolgte mit einem Kapillargaschromatographen GC-8 APT der Fa. Shimadzu. Die Ergebnisse für 1–3 sind in Tab. 2 wiedergegeben.

Identifizierung der Komponenten erfolgte durch GC/MS-Kopplung (Massenspektrometer MAT-SM-CH 7 der Fa. Varian) bzw. durch Zugabe authentischer Verbindungen zu den Produktgemischen (5 wurde analog zu der in [22] gegebenen Vorschrift hergestellt).

#### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit, Frau Dr. K. Weiss (Univ. Bayreuth) für GC/MS-Messungen, Frau R. Schedl für die Durchführung von Differential-Thermoanalysen und Hilfe bei den GC-Untersuchungen sowie Frau E. Walther für ihre tatkräftige Mithilfe.

#### Literatur

- 1 W. Hepp und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 321 (1987) 317.
- 2 E.O. Fischer, H. Fischer, U. Schubert und R.B.A. Parry, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 871; E.O. Fischer, D. Himmelreich, R. Cai, H. Fischer, U. Schubert und B. Zimmergasser, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3209; H. Fischer, E.O. Fischer und R. Cai, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 2707; H. Fischer, E.O. Fischer, R. Cai und D. Himmelreich, *Chem. Ber.*, 116 (1983) 1009.
- 3 U. Schubert, W. Hepp und J. Müller, *Organometallics*, 5 (1986) 173.
- 4 H. Hörnig, E. Walther und U. Schubert, *Organometallics*, 4 (1985) 1905.
- 5 U. Schubert, H. Hörnig, K.-U. Erdmann und K. Weiss, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 13.
- 6 U. Schubert und H. Hörnig, *J. Organomet. Chem.*, 273 (1984) C11.
- 7 E.O. Fischer, H. Hollfelder, P. Friedrich, F.R. Kreissl und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3467.
- 8 E.O. Fischer, B. Heckl, K.H. Dötz, J. Müller und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 16 (1969) P2.
- 9 E.O. Fischer und D. Plabst, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 3326.
- 10 R.J. Crawford und R. Raap, *Proc. Chem. Soc. (London)*, (1963) 370; R.M. Mc Donald und R.A. Krueger, *J. Org. Chem.*, 31 (1966) 488; A.M. Foster und W.C. Agosta, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 5777; M.A. Kesselmayer und R.S. Sheridan, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 99; U. Schubert, Ch. Steib und K. Weiss, *J. Organomet. Chem.*, 311 (1986) C1.
- 11 C.P. Casey und R.L. Anderson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1975) 895.
- 12 E.O. Fischer und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 170 (1979) C13.
- 13 T.J. Barton und S.K. Hoekman, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 1584 und zit. Lit.



- 14 H. Fischer, *J. Organomet. Chem.*, 195 (1980) 55.
- 15 U. Schubert, D. Neugebauer, P. Hofmann, B.E.R. Schilling, H. Fischer und A. Motsch, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 3349.
- 16 K.C. Brinkman, A.J. Blakeney, W. Krone-Schmidt und J.A. Gladysz, *Organometallics*, 3 (1984) 1325.
- 17 G. Cerveau, E. Colomer, R.J.P. Corriu und J.C. Young, *J. Organomet. Chem.*, 205 (1981) 31.
- 18 U. Schubert und B. Ebert, unveröffentlicht.
- 19 C.P. Casey und D.M. Scheck, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 2728; K.I. Goldberg und R.G. Bergman, *Organometallics*, 6 (1987) 430.
- 20 J.N. Cawse, R.A. Fiato und R.L. Pruett, *J. Organomet. Chem.*, 172 (1979) 405.
- 21 J.S. Drage und K.P.C. Vollhardt, *Organometallics*, 5 (1986) 280.
- 22 A.G. Brook, J.M. Duff, P.F. Jones und N.R. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 431.