

Siliciumhaltige Carben-Komplexe

X *. Ethoxy- und Ethylthio(triphenylsilyl)keten aus Carben-Komplexen $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{XEt})\text{SiPh}_3$ (X = O, S) **

Ulrich Schubert *, Johanna Kron und Hannelore Hörnig

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

(Eingegangen den 26. Februar 1988)

Abstract

The carbene complex $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{SEt})\text{SiPh}_3$ (**1**) decomposes at 0°C to give the isolable ketene $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{EtS})\text{C}=\text{C}=\text{O}$ (**3**) and a metal complex (**4**), in which **3** is coordinated to a $(\text{CO})_5\text{W}$ fragment via its sulfur atom. The ketene ligand in **4** can be cleaved from the metal by tetraethylammonium bromide or by CO. The much more reactive ketene $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{EtO})\text{C}=\text{C}=\text{O}$ (**7**) is formed on treatment of $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OEt})\text{SiPh}_3$ (**2**) with 50 atm CO at room temperature. The ketenes **3** and **7** are readily hydrolyzed to give the corresponding acids $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{EtX})\text{CHCOOH}$ (**5**: X = S; **9**: X = O). The anhydride $[\text{Ph}_3\text{Si}(\text{EtO})\text{CHCO}]_2\text{O}$ (**8**), which is obtained from **7** after addition of an appropriate amount of water, and the ketene **3** have been characterized by X-ray crystallography. Upon in situ reaction of **7** with 2,3-dihydrofuran the [2 + 2]-cycloaddition product **10** is formed in high yields. Two isomers, with the Ph_3Si group in *endo* or *exo* position, are found in a 16/1 ratio.

Zusammenfassung

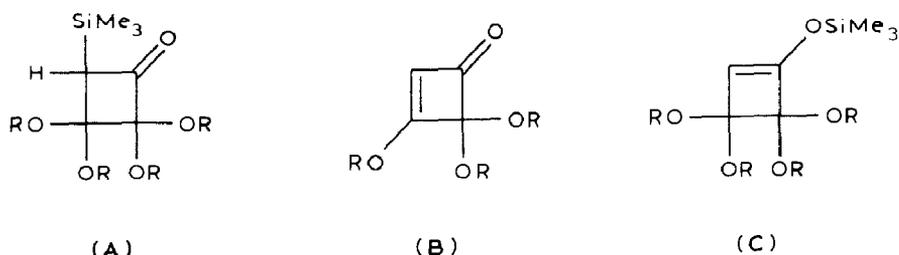
Der Carben-Komplex $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{SEt})\text{SiPh}_3$ (**1**) zersetzt sich ab 0°C unter Bildung des isolierbaren Ketens $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{EtS})\text{C}=\text{C}=\text{O}$ (**3**) und eines Komplexes (**4**), in dem **3** über das Schwefelatom an ein $(\text{CO})_5\text{W}$ -Fragment koordiniert ist. Der Ketene-Ligand in **4** läßt sich durch Tetraethylammoniumbromid oder durch CO vom Metall abspalten. Das wesentlich reaktivere Ketene $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{EtO})\text{C}=\text{C}=\text{O}$ (**7**) entsteht bei der Behandlung von $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OEt})\text{SiPh}_3$ (**2**) mit 50 atm CO bei Raumtemperatur. Die Ketene **3** und **7** werden leicht zu den entsprechenden Carbonsäuren $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{EtX})\text{CHCOOH}$ (**5**: X = S; **9**: X = O) hydrolysiert. Das mit einem Unterschub

* IX. Mitteilung siehe Ref. 1.

** Herrn Professor Ernst Otto Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet.

an Wasser auf 7 erhaltene Anhydrid $[\text{Ph}_3\text{Si}(\text{EtO})\text{CHCO}]_2\text{O}$ (**8**) und das Keten **3** wurden durch Röntgenstrukturanalysen charakterisiert. Bei der in situ-Umsetzung von **7** mit 2,3-Dihydrofuran bildet sich das [2 + 2]-Cycloadditions-Produkt **10** in sehr hohen Ausbeuten. Es treten zwei Isomere im Verhältnis 16/1 auf, mit *endo*- bzw. *exo*-Stellung des Ph_3Si -Restes.

Silylketene sind interessante Reaktionspartner bei [2 + 2]-Cycloadditionen, da der Silylsubstituent eine nachträgliche Modifizierung des Produktes erlaubt. So lassen sich bei der Umsetzung von Trimethylsilylketen, $\text{Me}_3\text{Si}(\text{H})\text{C}=\text{C}=\text{O}$, mit Olefinen $(\text{RO})_2\text{C}=\text{C}(\text{OR})_2$ neben dem durch Cycloaddition entstandenen Cyclobutanon (**A**) auch noch das Cyclobutenon (**B**) und das Cyclobuten (**C**) isolieren, welche durch Me_3SiOR -Abspaltung bzw. Silylgruppenwanderung aus (**A**) entstehen [2].



Der Nutzen dieser interessanten Folgereaktionen wird durch die Tatsache geschmälert, daß die bisher untersuchten Silylketene besonders gegenüber Olefinen und Acetylenen deutlich unreaktiver sind als alkyl- oder aryl-substituierte Ketene. So wurde in keinem Fall Dimerisierung silylsubstituierter Ketene beobachtet. Die häufig verwendete Verbindung $\text{Me}_3\text{Si}(\text{H})\text{C}=\text{C}=\text{O}$ reagiert bei Raumtemperatur nicht mit Cyclopentadien, Butadien, Cyclohexen, Cyclohexadien oder Ethoxyacetylen [3] und geht nur mit $\text{R}_2\text{C}=\text{C}(\text{OR}')_2$ [4] und $(\text{RO})_2\text{C}=\text{C}(\text{OR})_2$ [2] [2 + 2]-Cycloadditionen ein. Bei der Umsetzung mit $\text{Me}_2\text{C}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)_2$ wurde keine Cycloaddition, sondern ein nucleophiler Angriff an das Keten und anschließende Silylgruppenwanderung unter Bildung von $\text{Me}_3\text{Si}(\text{H})\text{C}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{CMe}_2\text{CO}_2\text{SiMe}_3$ beobachtet [5]. $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Ph})\text{C}=\text{C}=\text{O}$ setzt sich mit "reaktiven ungesättigten Verbindungen" nicht um [6], und $\text{Me}_3\text{Si}(\text{Br})\text{C}=\text{C}=\text{O}$ reagiert nicht mit Vinylethern und Cyclopentadien [7]. Eine erfolgreich verlaufende Cycloaddition eines silylsubstituierten Ketens mit einem Alkin ist uns nur von $\text{Ph}(\text{MeO})\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)\text{C}(\text{SiMe}_3)=\text{C}=\text{O}$ bekannt [8]. Bei der Reaktion mit $\text{MeC}\equiv\text{CNMe}_2$ wird sowohl [2 + 2]-Cycloaddition der Keten- $\text{C}=\text{C}$ - als auch $\text{-C}=\text{O}$ -Bindung beobachtet.

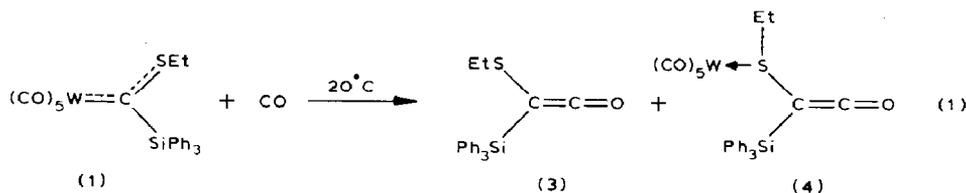
Die wichtigste Gruppe von Methoden zur Darstellung von silylsubstituierten Ketenen $\text{R}'(\text{R}_3\text{Si})\text{C}=\text{C}=\text{O}$ umfaßt 1,2-Eliminierungen aus α -silylsubstituierten Carbonsäure-Derivaten $\text{R}'(\text{R}_3\text{Si})\text{CYC}(\text{O})\text{X}$ ($\text{R}' = \text{H}, \text{Br}, \text{Me}_3\text{Si}$; $\text{Y} = \text{H}, \text{Br}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{OR}$) [6,7,9]. Alkoxy-substituierte Acetylene, in denen die Keten-Gruppierung in anderer Weise vorgebildet ist, lassen sich ebenfalls als Edukte zur Synthese von Silylketenen verwenden [10]. Schließlich können Alkinolate mit Halogensilanen zu Silylketenen umgesetzt werden [11].

Wir berichten in dieser Arbeit über die Darstellung der Ketene $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{EtX})\text{C}=\text{C}=\text{O}$ ($\text{X} = \text{O}, \text{S}$), die die präparativ sehr interessante Kombination eines Silyl- und eines Ethoxy- bzw. Ethylthio-Substituenten enthalten, aus den Carben-Komplexen

$(\text{CO})_5\text{WC}(\text{XEt})\text{SiPh}_3$ [12] und über die [2 + 2]-Cycloaddition von $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{EtO})\text{C}=\text{C}=\text{O}$ mit 2,3-Dihydrofuran.

Ethylthio(triphenylsilyl)keten (3)

Der Ethylthio(triphenylsilyl)carben-Komplex $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{SEt})\text{SiPh}_3$ (1) kann durch Dialkyldisulfid-katalysierte Umsetzung des entsprechenden Ethoxy-substituierten Carben-Komplexes $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OEt})\text{SiPh}_3$ (2) [15] mit Thioethanol in fast quantitativer Ausbeute dargestellt werden [16]. Er ist sehr thermolabil und zersetzt sich in Festsubstanz bei leichtem Erwärmen oder in Pentan-Lösung bereits bei Raumtemperatur. Neben unlöslichen Zersetzungsprodukten entstehen dabei vier carbonylhaltige Produkte: $(\text{CO})_6\text{W}$, $(\text{CO})_5\text{WSHt}$ [16], das Ketten 3 und dessen Metallkomplex 4. Die Bildung des Thioethanol-Komplexes kann unterdrückt und die Ausbeute an 3 und 4 gesteigert werden, wenn man durch die Pentan-Lösung einen kräftigen CO-Strom leitet (Gl. 1). Unter diesen Bedingungen entsteht 4 als Hauptprodukt.

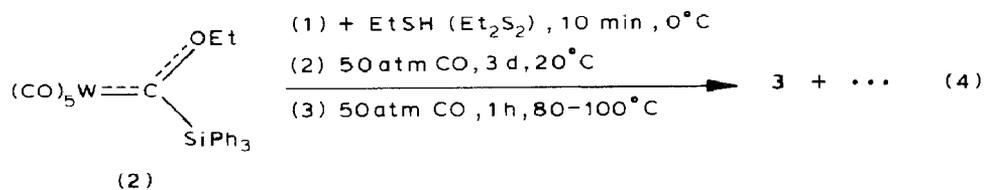


Der Ketten-Komplex 4 ist nicht sehr beständig und spaltet, besonders beim Erwärmen und in Lösung, das thermisch sehr stabile Ketten 3 ab. Aus diesem Grund konnte 4 auch nicht frei von 3 isoliert werden. Die Koordination des Ketens über das Schwefelatom läßt sich jedoch spektroskopisch eindeutig belegen (siehe unten). Um das Ketten 3 präparativ nutzen zu können, wurde nach Möglichkeiten gesucht, 3 aus dem Komplex 4 quantitativ abzuspalten. Dies ist auf zweierlei Weise möglich: durch Umsetzung von 4 (bzw. von Lösungen, die 3 und 4 enthalten) mit Tetraethylammoniumchlorid in CH_2Cl_2 (Gl. 2) oder mit Kohlenmonoxid bei 50 atm und 80–100 °C in Ether (Gl. 3) erhält man 3 in 12% Gesamt-Ausbeute.



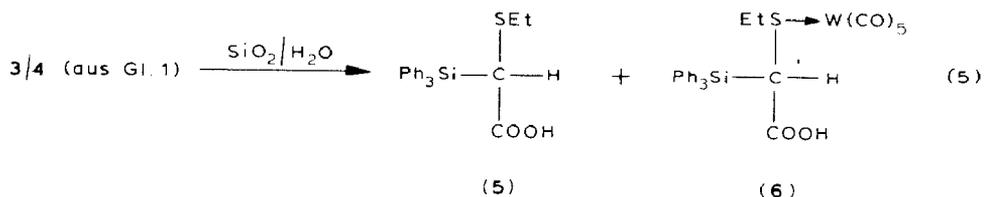
Die einzelnen Teilschritte der Darstellung des Ketens 3 lassen sich zu einer "Eintopf"-Reaktion zusammenfassen (Gl. 4): das bei der Umsetzung des Ethoxy-carben-Komplexes 2 mit Thioethanol und Diethyldisulfid erhaltene Reaktionsgemisch wird ohne Isolierung von 1 in einem Autoklaven drei Tage lang bei Raumtemperatur unter 50 atm Kohlenmonoxid umgesetzt. Das sich dabei bildende Gemisch von 3 und 4 (Gl. 1) wird anschließend im Autoklaven unter Druck für ca. 1 h auf 80–100 °C erhitzt, um 3 aus dem Ketten-Komplex 4 abzuspalten (Gl. 3). Durch ein Kontroll-Experiment wurde sichergestellt, daß das bei der Darstellung von 1 als Nebenprodukt auftretende $(\text{CO})_5\text{WSHt}$ nicht mit dem im nächsten Reaktionsschritt gebildeten Ketten 3 reagiert. Mit der "Eintopf"-Reaktion (Gl. 4) läßt sich zwar die Ausbeute an Ketten nicht steigern, doch vereinfacht sich seine

Darstellung ganz erheblich, da die aufwendige Isolierung des empfindlichen Carben-Komplexes **1** entfällt.



3 entsteht auch beim Zerfall der instabileren Komplexe $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{SEt})\text{SiPh}_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$), doch bringt deren Verwendung weder eine Ausbeutesteigerung noch präparative Vorteile.

Das bisher unbekannte Keten **3** und sein $(\text{CO})_5\text{W}$ -Komplex **4** sind äußerst hydrolyse-empfindlich. Chromatographiert man **3** und **4** an Kieselgel, das vor Gebrauch nicht durch Ausheizen von Wasser befreit wurde, so erfolgt eine glatte Reaktion zu der Carbonsäure **5** und deren Metallkomplex **6** (Gl. 5):



Wie der Keten-Komplex **4** ist auch **6** in Lösung nicht sehr stabil und zersetzt sich unter Abspaltung von **5**. Da polare Lösungsmittel diese Reaktion begünstigen, läßt sich die Säure **5** durch Erhitzen einer Aceton-Lösung von **5** + **6** als einziges Produkt erhalten.

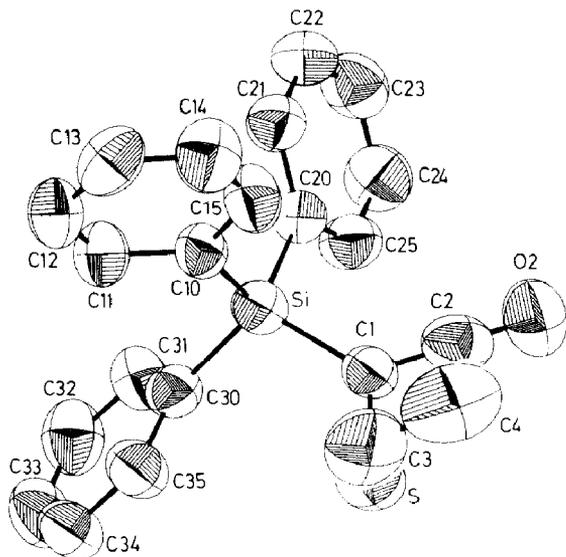


Fig. 1. Die Struktur des Ketens **3**. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht halber nicht eingezeichnet.

Tabelle 1

Atomparameter von **3**

| Atom | <i>x/a</i> | <i>y/b</i> | <i>z/c</i> | Atom | <i>x/a</i> | <i>y/b</i> | <i>z/c</i> |
|-------|------------|------------|------------|-------|------------|------------|------------|
| S | 0.4012(2) | 0.8460(2) | 0.6914(2) | C(20) | 0.2914(6) | 0.4258(6) | 0.8412(5) |
| C(1) | 0.3839(6) | 0.6744(6) | 0.7149(6) | C(21) | 0.2097(6) | 0.3411(7) | 0.8152(6) |
| C(2) | 0.4939(9) | 0.5915(8) | 0.6529(7) | C(22) | 0.2537(8) | 0.2006(7) | 0.8365(7) |
| O | 0.5919(5) | 0.5174(5) | 0.5989(5) | C(23) | 0.3761(9) | 0.1447(7) | 0.8842(7) |
| C(3) | 0.3082(10) | 0.9156(8) | 0.5625(10) | C(24) | 0.4581(7) | 0.2261(7) | 0.9115(7) |
| C(4) | 0.3723(13) | 0.8682(11) | 0.4393(11) | C(25) | 0.4158(7) | 0.3648(6) | 0.8900(6) |
| Si | 0.2336(2) | 0.6149(2) | 0.8201(2) | C(30) | 0.1970(6) | 0.6905(6) | 0.9791(6) |
| C(10) | 0.0722(6) | 0.6654(5) | 0.7424(5) | C(31) | 0.2006(6) | 0.6097(6) | 1.0957(6) |
| C(11) | -0.0616(7) | 0.7199(6) | 0.8113(6) | C(32) | 0.1680(7) | 0.6654(9) | 1.2131(7) |
| C(12) | -0.1845(7) | 0.7572(6) | 0.7575(7) | C(33) | 0.1358(8) | 0.8018(11) | 1.2204(7) |
| C(13) | -0.1760(7) | 0.7344(7) | 0.6282(8) | C(34) | 0.1303(7) | 0.8867(7) | 1.1092(9) |
| C(14) | -0.0455(9) | 0.6785(8) | 0.5582(6) | C(35) | 0.1621(7) | 0.8300(6) | 0.9905(6) |
| C(15) | 0.0739(7) | 0.6453(7) | 0.6143(6) | | | | |

Die Bildung von **6** beweist, daß in **4** das Keten nicht über das π -System am Metall koordiniert sein kann. S-Koordination des Ketens bzw. der Carbonsäure folgt auch aus den IR-Spektren der Verbindungen **3–6**. Die $\nu(\text{CO})$ -Bande der Keten-Gruppierung in **4** (2103 cm^{-1}) ist gegenüber **3** (2093 cm^{-1}) kaum verschoben, das gleiche gilt für **6** (1695 cm^{-1}) im Vergleich mit **5** (1691 cm^{-1}).

Die Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse von **3** sind in Fig. 1 und den Tabellen 1 und 2 wiedergegeben. Die Abstände C(1)–C(2) und C(2)–O sind in dem für Ketene typischen Bereich [17]. C(1)–Si ist innerhalb der Fehlergrenzen gleich groß wie der mittlere Si–C(phenyl)-Abstand (185.7 pm) und damit als ungestörte C(sp^2)–Si-Einfachbindung zu betrachten. Erstaunlicherweise ist C(1)–S mit 177.7(6) pm nicht signifikant länger als der Abstand vom Schwefelatom zum sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom C(3) (176.2(10) pm). Dieser Effekt ist möglicherweise dem Einfluß der Silylgruppe an C(1) zuzuschreiben, da auch in *trans*-Me₃Si(EtS)C=C(SEt)SiMe₃ [18] nur wenig unterschiedliche C(sp^2)–S- (179.6(2) pm) und C(sp^3)–S-Abstände (180.9(4) pm) gefunden werden, während die Bindungslängendifferenz in Thioenolethern ohne SiR₃-Gruppe ca. 3 pm beträgt

Tabelle 2

Wichtige Abstände (pm) und Winkel (°) in **3**

| | | | |
|--------------|-----------|----------------|-----------|
| C(1)–Si | 184.9(6) | S–C(3) | 176.2(10) |
| C(1)–C(2) | 130.8(10) | C(3)–C(4) | 141.1(15) |
| C(1)–S | 177.7(6) | Si–C(10) | 184.7(6) |
| C(2)–O | 116.1(10) | Si–C(20) | 186.7(6) |
| | | Si–C(30) | 185.5(6) |
| Si–C(1)–S | 125.0(4) | C(1)–Si–C(10) | 109.8(3) |
| Si–C(1)–C(2) | 122.7(5) | C(1)–Si–C(20) | 106.5(3) |
| S–C(1)–C(2) | 112.2(5) | C(1)–Si–C(30) | 109.5(3) |
| C(1)–C(2)–O | 179.4(8) | C(10)–Si–C(20) | 110.8(3) |
| C(1)–S–C(3) | 104.5(4) | C(10)–Si–C(30) | 109.7(3) |
| S–C(3)–C(4) | 116.1(8) | C(20)–Si–C(30) | 110.4(3) |

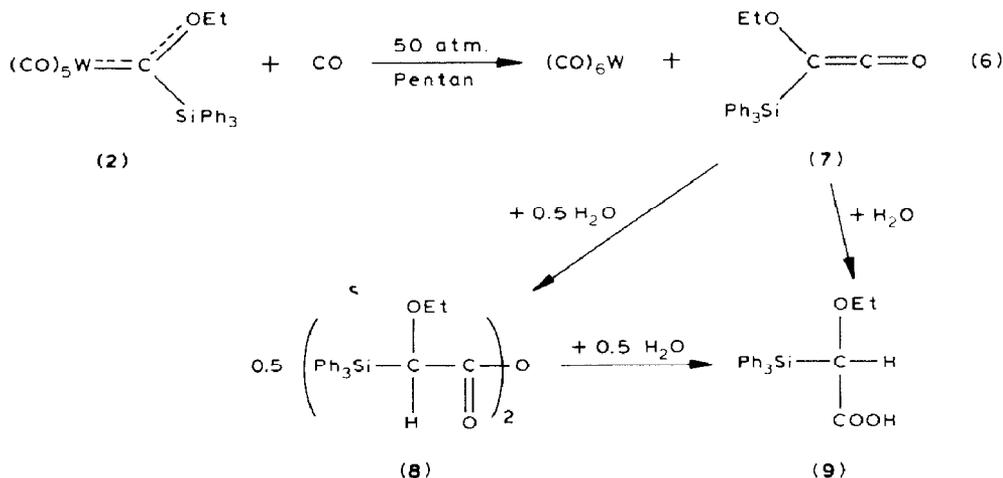
[19]. Aufgrund des Diederwinkels von 86° zwischen den aus O,C(1),C(2),S,Si und C(1),S,C(3) gebildeten Ebenen kann bei **3** eine n/π -Wechselwirkung zwischen dem Schwefelatom und dem π -System der Keten-Gruppierung ausgeschlossen werden.

Ethoxy(triphenylsilyl)keten (**7**)

Während der ethylthio-substituierte Carben-Komplex **1** bereits bei Raumtemperatur zerfällt und dabei das Keten **3** entsteht (Gl. 1), ist der entsprechende ethoxy-substituierte Komplex **2** in Substanz bis zu seinem Schmelzpunkt von 101°C stabil. Die dann eintretenden Thermolysereaktionen, die an anderer Stelle ausführlich diskutiert wurden [1], liefern eine Reihe siliciumorganischer Produkte, aber kein Keten **7**. Die quantitative Bildung von **7** kann jedoch erreicht werden, wenn **2** bei Raumtemperatur unter 50 atm Kohlenmonoxid umgesetzt wird (Gl. 6). Unter diesen Bedingungen findet noch kein thermischer Zerfall des Carben-Komplexes **2** statt. Wegen seiner extremen Reaktivität gegenüber Wasser gelang es nicht, das Keten **7** zu isolieren. Wird zur Umsetzung mit **2** sehr gut getrocknetes Kohlenmonoxid verwendet, dann läßt sich im IR-Spektrum des Reaktionsgemisches eine Bande bei 2072 cm^{-1} beobachten, die wir der $\nu(\text{CCO})$ -Schwingung des Ketens **7** zuordnen. In Gegenwart geringer Mengen an Wasser, z.B. bei Verwendung von nicht getrocknetem Kohlenmonoxid, entsteht das Carbonsäure-Anhydrid **8**. Setzt man bei der Reaktion von **2** mit CO von vornherein eine ausreichende Menge Wasser zu, so wird die Carbonsäure **9** quantitativ gebildet.

Figur 2 zeigt das Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse von **8**. Tabelle 3 enthält die Atomkoordinaten und Tabelle 4 wichtige Abstände und Winkel. In den zur Strukturanalyse verwendeten Kristallen liegt **8** in der RS-Konfiguration vor (die Kohlenstoffatome C(1) und C(4) sich Chiralitätszentren). Die Ebenen der beiden Carboxylat-Einheiten (um C(2) und C(3)) schließen einen Winkel von 110° ein.

Die quantitative Ausbeute an **9** zeigt, daß für präparative Zwecke eine Isolierung des Ketens **7** nicht notwendig ist. Dies wurde auch durch Umsetzung mit 2,3-Dihydrofuran bestätigt: Setzt man den Carben-Komplex **2** in Gegenwart eines Überschusses an 2,3-Dihydrofuran mit Kohlenmonoxid um, so erhält man hohe Ausbeuten des Bicyclus **10**, der durch [2 + 2]-Cycloaddition des intermediär gebildeten Ketens **7** mit dem Vinylether gebildet wird (Gl. 7).



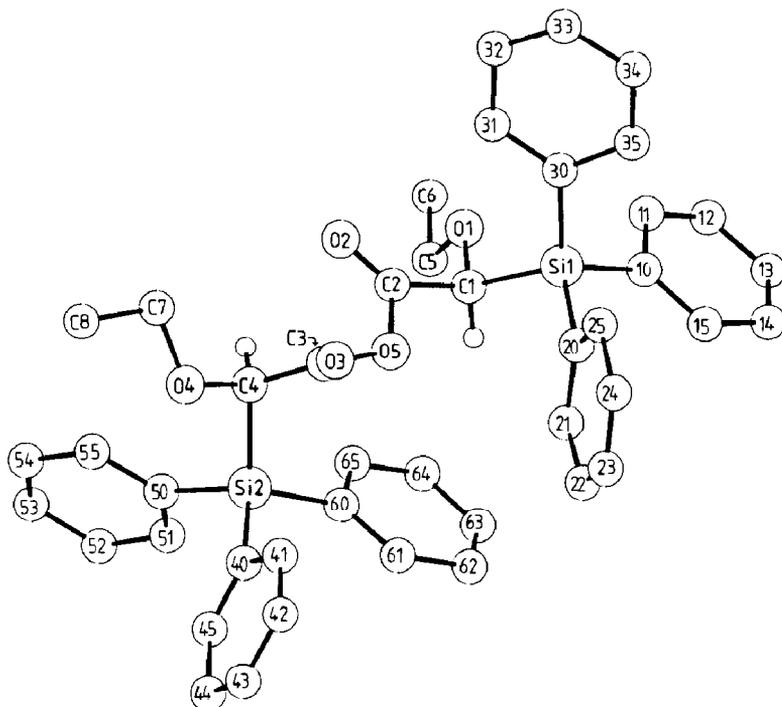


Fig. 2. Die Struktur des Anhydrids **8**. Die meisten Wasserstoffatome sind der besseren Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet.

10 fällt in Form zweier Isomere an, die chromatographisch getrennt werden konnten. Bei Cycloadditions-Reaktionen zwischen Ketenen und Vinylethern erfolgt Verknüpfung des dem Sauerstoffatom benachbarten, elektrophileren Kohlenstoffatoms des Olefins mit dem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom des Ketens. Ketene mit zwei unterschiedlichen Substituenten können zwei unterschiedliche Übergangszustände ausbilden, welche zu stereoisomeren Produkten führen [20]. Bei **10** ist aufgrund stereochemischer Überlegungen plausibel, daß das Hauptprodukt der Reaktion (**10a**) die in Gl. 7 wiedergegebene Konfiguration hat, in der die Silylgruppe als der größere der beiden Keten-Substituenten in der *endo*-Position ist. Diese Zuordnung läßt sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch stützen: Die im Fünfring dem Sauerstoffatom benachbarte CH_2 -Gruppe liegt bei **10a** im Anisotropie-Bereich der

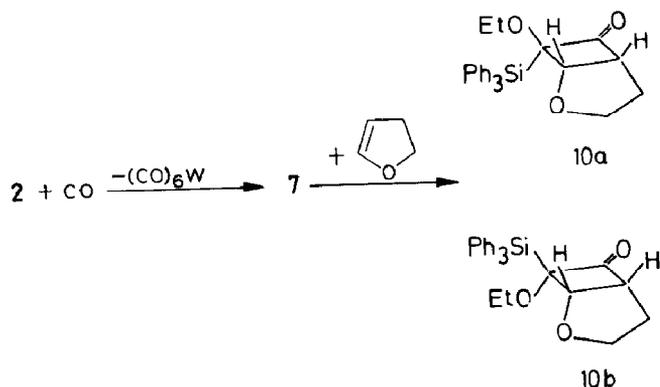


Tabelle 3

Atomparameter von **8**

| Atom | <i>x/a</i> | <i>y/b</i> | <i>z/c</i> | Atom | <i>x/a</i> | <i>y/b</i> | <i>z/c</i> |
|-------|------------|-------------|------------|-------|------------|-------------|------------|
| C(1) | 0.5315(3) | -0.0982(9) | 0.2487(3) | C(30) | 0.6401(3) | 0.1141(8) | 0.3212(3) |
| O(1) | 0.5788(3) | -0.2201(6) | 0.2469(2) | C(31) | 0.6716(4) | 0.1233(9) | 0.2715(3) |
| C(2) | 0.5215(4) | -0.0065(9) | 0.1907(3) | C(32) | 0.7320(4) | 0.2023(10) | 0.2740(4) |
| O(2) | 0.5549(3) | -0.0077(7) | 0.1524(2) | C(33) | 0.7590(4) | 0.2716(10) | 0.3263(4) |
| C(3) | 0.4496(4) | 0.1893(10) | 0.1383(3) | C(34) | 0.7308(4) | 0.2641(10) | 0.3752(4) |
| O(3) | 0.4530(3) | 0.3297(7) | 0.1463(2) | C(35) | 0.6710(4) | 0.1846(9) | 0.3741(3) |
| C(4) | 0.4210(3) | 0.1050(8) | 0.0815(3) | Si(2) | 0.3370(1) | 0.0086(2) | 0.0786(1) |
| O(4) | 0.4132(2) | 0.2081(6) | 0.0316(2) | C(40) | 0.2740(4) | 0.1670(8) | 0.0739(3) |
| C(5) | 0.5506(4) | -0.3645(10) | 0.2212(3) | C(41) | 0.2829(4) | 0.3167(9) | 0.0995(3) |
| C(6) | 0.6011(5) | -0.4863(10) | 0.2208(4) | C(42) | 0.2718(4) | 0.4260(9) | 0.0985(3) |
| C(7) | 0.4710(5) | 0.2484(10) | 0.0105(4) | C(43) | 0.1716(4) | 0.3914(10) | 0.0698(3) |
| C(8) | 0.4580(5) | 0.3357(12) | -0.0448(4) | C(44) | 0.1601(4) | 0.2459(12) | 0.0449(4) |
| Si(1) | 0.5586(1) | 0.0197(2) | 0.3208(1) | C(45) | 0.2107(4) | 0.1325(10) | 0.0473(3) |
| C(10) | 0.5644(3) | -0.1278(8) | 0.3831(3) | C(50) | 0.3247(3) | -0.1234(8) | 0.0123(3) |
| C(11) | 0.6100(4) | -0.2514(9) | 0.3871(3) | C(51) | 0.2884(4) | -0.2600(11) | 0.0129(4) |
| C(12) | 0.6154(4) | -0.3640(10) | 0.4337(4) | C(52) | 0.2764(5) | -0.3657(12) | -0.0360(4) |
| C(13) | 0.5779(4) | -0.3441(10) | 0.4775(3) | C(53) | 0.2995(4) | -0.3317(10) | -0.0872(4) |
| C(14) | 0.5337(4) | -0.2272(10) | 0.4756(3) | C(54) | 0.3330(4) | -0.1971(10) | -0.0901(3) |
| C(15) | 0.5271(4) | -0.1199(9) | 0.4284(3) | C(55) | 0.3454(3) | -0.0925(9) | -0.0411(3) |
| C(20) | 0.4946(4) | 0.1684(8) | 0.3303(3) | C(60) | 0.3343(3) | -0.1106(8) | 0.1478(3) |
| C(21) | 0.4288(4) | 0.1232(9) | 0.3222(3) | C(61) | 0.2991(3) | -0.0595(8) | 0.1913(3) |
| C(22) | 0.3799(4) | 0.2300(11) | 0.3322(3) | C(62) | 0.2979(4) | -0.1475(10) | 0.2446(3) |
| C(23) | 0.3961(4) | 0.3799(10) | 0.3510(3) | C(63) | 0.3306(4) | -0.2871(9) | 0.2515(3) |
| C(24) | 0.4589(4) | 0.4297(9) | 0.3584(3) | C(64) | 0.3644(4) | -0.3449(9) | 0.2102(3) |
| C(25) | 0.5089(4) | 0.3250(9) | 0.3483(3) | C(65) | 0.3668(3) | -0.2573(9) | 0.1581(3) |
| O(5) | 0.4670(3) | 0.0879(6) | 0.1879(2) | | | | |

Tabelle 4

Wichtige Abstände (pm) und Winkel (°) in **8**

| | | | |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| C(2)–O(5) | 136.4(10) | C(3)–O(5) | 140.6(9) |
| C(2)–O(2) | 119.2(10) | C(3)–O(3) | 119.1(10) |
| C(1)–C(2) | 150.4(10) | C(3)–C(4) | 149.9(10) |
| C(1)–O(1) | 141.7(9) | C(4)–O(4) | 140.9(8) |
| C(1)–Si(1) | 191.0(7) | C(4)–Si(2) | 190.4(7) |
| Si(1)–C(10) | 186.1(7) | Si(2)–C(40) | 184.9(7) |
| Si(1)–C(20) | 185.2(7) | Si(2)–C(50) | 184.7(7) |
| Si(1)–C(30) | 185.8(7) | Si(2)–C(60) | 186.1(7) |
| O(5)–C(2)–O(2) | 122.6(7) | O(5)–C(3)–O(3) | 118.3(7) |
| O(5)–C(2)–C(1) | 109.8(6) | O(5)–C(3)–C(4) | 114.3(6) |
| O(2)–C(2)–C(1) | 127.6(7) | O(3)–C(3)–C(4) | 127.0(7) |
| C(2)–C(1)–O(1) | 110.3(6) | C(3)–C(4)–O(4) | 111.9(6) |
| C(2)–C(1)–Si(1) | 117.3(5) | C(3)–C(4)–Si(2) | 117.5(5) |
| O(1)–C(1)–Si(1) | 106.8(4) | O(4)–C(4)–Si(2) | 104.2(4) |
| C(1)–O(1)–C(5) | 112.7(5) | C(4)–O(4)–C(7) | 115.3(6) |
| O(1)–C(5)–C(6) | 110.6(7) | C(4)–C(7)–C(8) | 111.8(7) |
| C(1)–Si(1)–C(10) | 105.9(3) | C(4)–Si(2)–C(40) | 108.9(3) |
| C(1)–Si(1)–C(20) | 109.2(3) | C(4)–Si(2)–C(50) | 106.8(3) |
| C(1)–Si(1)–C(30) | 111.5(3) | C(4)–Si(2)–C(60) | 110.3(3) |
| C(10)–Si(1)–C(20) | 108.8(3) | C(40)–Si(2)–C(50) | 112.2(3) |
| C(10)–Si(1)–C(30) | 109.3(3) | C(40)–Si(2)–C(60) | 108.7(3) |
| C(20)–Si(1)–C(30) | 111.9(3) | C(50)–Si(2)–C(60) | 109.9(3) |
| C(2)–O(5)–C(3) | 119.5(6) | | |

SiPh₃-Gruppe und ist daher zu höherem Feld verschoben (δ 3.30 ppm) als in **10b** (3.75 ppm). Die zu **10a** analoge Struktur wurde für das Haupt-Isomere des bei der Umsetzung von **7** mit Ethylvinylether entstehenden Cyclobutanons durch eine Röntgenstrukturanalyse bewiesen [21].

Diskussion

Carbonylierung von metallgebundenen Carbenliganden zu Ketenen oder Keten-Komplexen wurde in stöchiometrischen Reaktionen mehrfach nachgewiesen [22] und ist möglicherweise ein Zwischenschritt bei der Fischer-Tropsch-Synthese. Der Einfluß der Carben-Substituenten auf die Bildung von Ketenen aus Carben-Komplexen wurde bisher noch nicht systematisch untersucht. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß in der Reihe der Komplexe $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{XR})\text{SiPh}_3$ Ketene in Gegenwart von Alkylthio-Substituenten ($\text{XR}=\text{SR}$) am leichtesten entstehen. Das ethylthio-substituierte Keten **3** bildet sich bereits beim thermischen Zerfall von $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{SEt})\text{SiPh}_3$ (**1**) bei Raumtemperatur (Gl. 1). Das Thermolyseverhalten analoger alkoxy- oder amino-substituierter Carben-Komplexe ($\text{XR} = \text{OR}$, NHR oder NR_2) ist völlig anders und führt nicht zu Ketenen [1,23]. Keten-Bildung kann im Falle von $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OEt})\text{SiPh}_3$ (**2**) aber durch Umsetzung mit Kohlenmonoxid unter Druck erreicht werden (Gl. 6). Im Unterschied dazu entsteht aus $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{NHR})\text{SiPh}_3$ ($\text{M} = \text{Mo}$, W) selbst bei CO-Drucken bis 100 atm kein Keten.

Aryl- oder alkyl-substituierte Carben-Komplexe vom Fischer-Typ können bei einer Vielzahl von Reaktionen als Carben-Quellen eingesetzt werden, auch wenn dabei keine unkoordinierten Carbene auftreten [24]. Unsere bisherigen Untersuchungen an analogen silylsubstituierten Komplexen $(\text{CO})_5\text{M}=\text{C}(\text{XR})\text{SiR}_3'$ ($\text{M} = \text{Cr}$, Mo , W) haben keine Hinweis auf ein ähnliches Verhalten ergeben [1,23]. Wie wir in dieser Arbeit gezeigt haben, ist es aber auf dem "Umweg" über die Ketene **3** und **7** möglich, die Carben-Einheit mit der sehr interessanten Kombination eines SiR₃- und eines OR- bzw. SR-Substituenten am gleichen Kohlenstoffatom in organische Verbindungen einzubauen und damit für organisch-präparative Anwendungen nutzbar zu machen.

Die Anwesenheit eines Ethoxy-Substituenten bewirkt bei **7** eine deutliche Reaktivitätssteigerung gegenüber bisher untersuchten Silylketenen (siehe Einleitung). Unseres Wissens ist die Reaktion von **7** mit 2,3-Dihydrofuran (Gl. 7) die bisher einzige erfolgreich verlaufene Cycloaddition eines silylsubstituierten Ketens an einen Vinylether. Über weitere Cycloadditionsreaktionen mit den Ketenen **3** und **7** werden wir an anderer Stelle ausführlicher berichten [21]. Nach unseren bisherigen Erfahrungen ist das reaktivere Ethoxy-substituierte Keten **7** für organische Synthesen besser geeignet als das Thio-Derivat **3**. Obwohl es am besten nur in situ erzeugt wird, verlaufen Reaktionen mit **7** eindeutiger und mit höheren Produkt-Ausbeuten. Sieht man von der Notwendigkeit eines Laborautoklaven ab, ist der präparative Aufwand bei Reaktionen von **7** geringer.

Experimenteller Teil

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

Darstellung von Ethylthio(triphenylsilyl)keten (3)

(a) Durch eine Lösung von 0.3 g (0.46 mmol) **1** [16] in 60 ml Pentan wird bei Raumtemperatur 6 h lang ein kräftiger CO-Strom geleitet, wobei sich die zunächst tiefrote Lösung nach orangegelb verfärbt. Der dabei auftretende Lösungsmittelverlust muß gelegentlich ausgeglichen werden. Nach Beendigung der Reaktion enthält die Lösung **3** und **4**, die spektroskopisch identifiziert werden (s.u.). Zur Abspaltung von **3** aus **4** und Isolierung von **3** wird die Reaktionslösung von flüchtigen Bestandteilen befreit und der Rückstand in 10 ml CH_2Cl_2 gelöst. Nach Zugabe von 0.1 g sorgfältig getrocknetem Et_4NCl läßt man 1 h bei Raumtemp. rühren, wobei sich die Farbe der Lösung aufhellt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvak. entfernt und der Rückstand dreimal mit je 15 ml Pentan/Ether (2/1) extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden bis zur Trockene eingeengt, in Pentan gelöst und bei -20°C an Kieselgel chromatographiert. Das verwendete Kieselgel (0.063–0.2 mm, Fa. Woelm) muß durch Ausheizen im Vakuum von Wasser befreit sein. Man chromatographiert so lange mit Pentan, bis die gelbe Zone das untere Drittel der Chromatographiesäule (25×1 cm) erreicht hat. Dann werden alle nicht wandernden, braunen Zersetzungsprodukte vom Kopf der Säule mit einer Pipette abgetragen und verworfen. Die gelbe Zone, die das Keten enthält, wird mit Pentan/Ether (1/1) eluiert und das Lösungsmittel abgezogen. Der gelbe, ölige Rückstand wird in 5 ml Pentan gelöst und bei -30°C auskristallisiert.

Ausb. 20 mg **3** (12%). Fp. 75°C . Gef.: C, 73.09; H, 5.67. $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{OSSi}$ (360.6) ber.: C, 73.29; H, 5.59%.

Spektroskopische Daten. **3**: IR (Pentan) $\nu(\text{CO})$ 2093s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 7.53 (m, 15H, C_6H_5), 2.20 (q, 2H, CH_2), 1.10 (t, 3H, CH_3). **4**: IR (Pentan) $\nu(\text{CO})$ 2103s, 2072m, 1984w, 1944vs, 1936s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 7.57 (m, 15H, C_6H_5), 2.57 (q, 2H, CH_2), 1.20 (t, 3H, CH_3).

Massenspektrum (70 eV) m/e 684 (0.1, M), 572 (0.2, $M - 4\text{CO}$), 544 (0.2, $M - 5\text{CO}$), 516 (0.2, $M - 6\text{CO}$), 360 (100, $\text{EtS}(\text{Ph}_3\text{Si})\text{C}=\text{C}=\text{O}$), 332, (12, $\text{EtS}(\text{Ph}_3\text{Si})\text{C}$), 324 (3, $\text{W}(\text{CO})_5$), 303 (12, Ph_3SiCS), 296 (10, $\text{W}(\text{CO})_4$), 268 (19, $\text{W}(\text{CO})_3$), 259 (100, SiPh_3), 240 (12, $\text{W}(\text{CO})_2$), 212 (12, $\text{W}(\text{CO})$).

(b) In einem Glaseinsatz für einen 250 ml Laborautoklaven werden 1.0 g (1.56 mmol) **2** [15] bei 0°C in 10 ml Thioethanol gelöst und mit 2–3 Tropfen Diethyldisulfid versetzt, wobei ein Farbumschlag von rotbraun nach dunkelbraun zu beobachten ist. Nach 5–10 min Rühren bei 0°C (IR-spektroskopische Kontrolle) werden am Hochvak. alle flüchtigen Bestandteile abgezogen. Der verbleibende Rückstand wird in 200 ml Ether gelöst und der Glaseinsatz in den Autoklaven gegeben. Die Lösung wird 3 Tage lang unter 50 atm CO-Druck bei Raumtemperatur gerührt, anschließend langsam auf $80\text{--}100^\circ\text{C}$ erhitzt und 1 h bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen und Entnahme des Einsatzes aus dem Autoklaven wird die Lösung über eine P4-Fritte filtriert. Das Ungelöste wird mit wenig Ether gewaschen. Die vereinigten Filtrate werden am Hochvak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in Pentan gelöst und die Lösung wie bei (a) chromatographiert. Bei dieser Reaktionsführung tritt zusätzlich zur gelben, das Keten **3** enthaltenden Zone eine braune und eine grüne Zone ($(\text{CO})_5\text{WSHET}$) auf, die vor der gelben Zone eluiert und verworfen werden. Die weitere Isolierung von **3** erfolgt wie bei (a). Ausb. 65 mg (12%).

Hydrolyse von 3 und 4

Eine nach (a) dargestellte Lösung von 3 und 4 (gleiche Ansatzgröße; keine Behandlung mit Et_4NCl) wird an nicht getrocknetem Kieselgel, wie unter (a) beschrieben, bei -20°C chromatographiert. Die gelbe Zone wird eluiert und enthält ein Gemisch von 5 und 6, die spektroskopisch identifiziert werden. Zur Abspaltung von 5 aus 6 wird die Reaktionslösung von flüchtigen Bestandteilen befreit. Der ölige Rückstand wird in 100 ml Aceton gelöst und 4 h unter Rückfluß erhitzt. Die anfangs gelbe Lösung verfärbt sich dabei über grün nach blau. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vak. abgezogen und durch Ether ersetzt. Diese Lösung filtriert man über eine 10 cm hohe SiO_2 -Schicht und wäscht viermal mit je 30 ml Ether nach. Nach Abziehen des Lösungsmittels aus den vereinigten Filtraten wird der Rückstand in 2 ml CH_2Cl_2 gelöst und diese Lösung vorsichtig mit 20 ml Pentan überschichtet. Bei -20°C fällt 5 in Form farbloser Kristalle aus. Ausb. 56 mg (32%).

Fp. 180°C . Gef.: C, 70.00; H, 5.96. $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{SSi}$ (378.6) ber.: C, 69.80; H, 5.86%.

Spektroskopische Daten. 5: IR(CH_2Cl_2) $\nu(\text{CO})$ 1691s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 10.73 (s, 1H, OH), 7.53 (m, 15 H, C_6H_5), 3.80 (s, 1H, CH), 2.70 (q, 2H, CH_2), 1.20 (t, 3H, CH_3). 6: IR(Pentan) $\nu(\text{CO})$ 2072m, 1982w, 1943vs, 1930sh, 1695s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (Aceton- d_6) δ 10.80 (s, 1H, OH), 7.64 (m, 15H, C_6H_5) 4.50 (s, 1H, CH), 3.10 (q, 2H, CH_2), 1.00 (t, 3H, CH_3).

Erzeugung und Hydrolyse von Ethoxy(triphenylsilyl)keten (7)

Eine Lösung von 0.2 g (0.31 mmol) 2 [15] in 25 ml Pentan wird unter Stickstoff in einen 50 ml Laborautoklaven mit Glaseinsatz gegeben. Es werden 50 bar nicht getrocknetes CO aufgepreßt. Das Reaktionsgemisch wird 70 h bei diesem Druck und bei Raumtemperatur gehalten, dann aus dem Autoklaven entnommen und über eine P4-Fritte filtriert. Der auf der Fritte verbleibende farblose Feststoff wird dreimal mit je 5 ml Pentan gewaschen und anschließend aus möglichst wenig CH_2Cl_2 umkristallisiert. Ausb. 33 mg: Anhydrid 8 (30%). Fp. 180°C . Gef.: C, 75.05; H, 6.07. $\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{O}_5\text{Si}_2$ (707.0) ber.: C, 74.75; H, 5.99%. IR (CCl_4) $\nu(\text{CO})$ 1803s, 1743m cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 7.32 (m, 30H, C_6H_5), 4.14 (s, 2H, CH), 3.50, 3.18 (m, 4H, CH_2), 1.06 (t, 6H, CH_3). Massenspektrum (70 eV) m/e 620 (13, $M - \text{EtO}(\text{H})\text{CCO}$), 345 (10, $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{EtO})\text{CHCO}$), 317 (11, $\text{Ph}_3\text{Si}(\text{EtO})\text{CH}$), 272 (20, Ph_3SiCH), 259 (100, Ph_3Si).

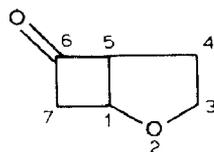
Wird für die Umsetzung von 2 CO verwendet, das durch Oxisorb (Fa. Messer-Griessheim) von Feuchtigkeit befreit wurde, so zeigt das IR-Spektrum der Reaktionslösung im $\nu(\text{CO})$ -Bereich neben den Banden von $\text{W}(\text{CO})_6$ und des Anhydrids 8 noch eine Bande bei 2072 cm^{-1} , die dem Ketten 7 zugeordnet wird. Das Ketten konnte wegen seiner extremen Empfindlichkeit gegenüber Wasser nicht isoliert werden.

Zur vollständigen Hydrolyse des Ketens 7 werden 233 mg (0.36 mmol) 2 in 150 ml Aceton gelöst und nach Zugabe von 2 ml Wasser in einem 250 ml Laborautoklaven 70 h bei Raumtemperatur unter 50 atm CO-Druck gehalten. Danach wird das Reaktionsgemisch am Hochvak, zur Trockene eingeengt und an Kieselgel mit Petrolether/Ether (3/1) chromatographiert (Säule $50 \times 1.4\text{ cm}$). Die erste Zone enthält $(\text{CO})_6\text{W}$, die zweite Zone die Carbonsäure 9, die nach Umkristallisation aus Petrolether/Ether (2/1) in Form farbloser Kristalle erhalten wird. Ausb. 125 mg

(95%) Fp. 139°C. Gef.: C, 72.82; H, 6.11. $C_{22}H_{22}O_3Si$ (362.5) ber.: C, 72.89; H, 6.11%. IR (Et₂O) $\nu(CO)$ 1740 cm⁻¹. ¹H-NMR (C₆D₆) δ 9.69 (s, 1H, OH), 7.75–7.95 und 7.10–7.25 (m, 15H, C₆H₅), 4.58 (s, 1H, CH), 3.66, 3.11 (2H, CH₂), 1.02 (3H, CH₃)(ABX₃-Signal). ¹³C-NMR (C₆D₆) δ 179.38 (s, CO₂H), 128–138 (C₆H₅), 74.60 (d, CH), 69.54 (t, CH₂), 15.15 (q, CH₃).

Umsetzung von 7 mit 2,3-Dihydrofuran

Eine Lösung von 510 mg (0.80 mmol) **2** und 5 ml frisch destilliertem 2,3-Dihydrofuran in 100 ml Diethylether wird in einem 250 ml Laborautoklaven erst 70 h bei Raumtemperatur und dann 1–2 h bei 80–100°C unter 50 atm CO-Druck (getrocknetes CO) gehalten. Anschließend wird das Reaktionsgemisch am Hochvak. von flüchtigen Bestandteilen befreit. Ein ¹H-NMR-Spektrum des farblosen, pulvrigen Rückstandes zeigt das Vorliegen der Isomeren **10a** und **10b** im Verhältnis 16/1. Zur Trennung der Produkte wird der Rückstand dreimal mit je 20 ml Petrolether/Ether (10/1) extrahiert. Der dann noch verbleibende Rückstand besteht nur noch aus **10a**. Die vereinigten Extraktionslösungen, die restliches **10a**, **10b** und (CO)₆W enthalten, werden eingeeengt und an Kieselgel mit Petrolether/Ether (10/1) chromatographiert (Säule 50 × 1.4 cm). (CO)₆W wird zuerst eluiert, gefolgt von **10b** und **10a**. Die **10a** enthaltende Fraktion wird mit dem Rückstand der Extraktion vereinigt. Sowohl **10a**, als auch **10b** werden umkristallisiert (**10a** aus Ether, **10b** aus Petrolether/Ether 1/1). Farblose Pulver, **10a**: Ausb. 281 mg (85%), Fp. 150°C. Gef.: C, 75.65; H, 6.38. $C_{26}H_{26}O_3Si$ (414.6) ber.: C, 75.33; H, 6.32%. **10b**: Ausb. 13 mg (4%), Fp. 139°C. Gef.: C, 75.74; H, 6.51. $C_{26}H_{26}O_3Si$ (414.6) ber.: C, 75.33; H, 6.32%.



Spektroskopische Daten: 10a: IR (Et₂O) $\nu(CO)$ 1767 cm⁻¹. ¹H-NMR (C₆D₆) δ 8.20–8.05 und 7.34–7.13 (m, 15H, C₆H₅), 4.86 (d, *J* 8 Hz, 1H, C¹H), 3.34–3.22 (m, 2H, C³H₂), 3.17–3.08 (m, 1H, C⁵H), 1.15–0.85 (m, 2H, C⁴H₂), 3.65, 3.45 (2H, CH₂CH₃), 1.05 (3H, CH₃)(ABX₃-Signal). ¹³C-NMR (C₆D₆) δ 207.62 (s, C⁶), 138–128 (C₆H₅), 99.52 (s, C⁷), 78.58 (d, C¹), 73.13 (t, CH₂CH₃), 64.03 (t, C³), 61.63 (d, C⁵), 27.12 (t, C⁴), 15.89 (q, CH₃). Massenspektrum (70 eV) *m/e* 414 (4, *M*), 386 (1, *M* – CO), 385 (1, *M* – Et), 369 (*M* – OEt), 357 (4, *M* – COEt), 344 (35, Ph₃Si(EtO)CCO), 337 (3, *M* – Ph), 316 (1, Ph₃Si(EtO)C), 304 (3, Ph₃SiOEt), 287 (18, Ph₃SiCO), 259 (100, Ph₃Si).

10b: IR(Et₂O) $\nu(CO)$ 1767 cm⁻¹. ¹H-NMR (C₆D₆) δ 8.08–7.85 und 7.40–7.13 (m, 15H, C₆H₅), 5.22 (d, *J* 5 Hz, 1H, C¹H), 3.90–3.60 (m, 2H, C³H₂), 2.50–2.35 (m, 1H, C⁵H), 2.00–1.80 und 1.44–1.15 (m, 2H, C⁴H₂), 4.43, 4.29 (2H, CH₂CH₃), 1.21 (3H, CH₃)(ABX₃-Signal). ¹³C-NMR (C₆D₆) δ 208.74 (s, C⁶), 138–128 (C₆H₅), 94.00 (s, C⁷), 80.38 (d, C¹), 70.09 (t, CH₂CH₃), 65.9 (t, C³), 58.69 (d, C⁵), 29.02 (t, C⁴), 16.32 (q, CH₃). Massenspektrum (70 eV) *m/e* 414 (7, *M*), 386 (1, *M* – CO), 385 (1, *M* – Et), 369 (2, *M* – OEt), 357 (1, *M* – COEt), 344 (40, Ph₃Si(EtO)CCO), 337 (2, *M* – Ph), 316 (2, Ph₃Si(EtO)C), 304 (17, Ph₃SiOEt), 287 (25, Ph₃SiCO), 259 (100, Ph₃Si).

Röntgenstrukturanalysen

Zellkonstanten: **3**: Triklin, a 975.7(6), b 1015.2(6), c 1052.3(5) pm, α 83.77(4), β 79.28(4), γ 76.11(4)°, V 992 · 10⁶ pm³, Raumgruppe $P\bar{1}$ ($Z = 2$), d (ber.) 1.21 g cm⁻³. **8**: monoklin, a 2062.6(8), b 838.5(6), c 2256.5(7) pm, β 99.15(3)°, V 3853 · 10⁶ pm³, Raumgruppe $P2_1/n$ ($Z = 4$), d (ber.) 1.22 g cm⁻¹. Datensammlung: Mo- K_α -Strahlung (λ 71.069 pm, Graphit-Monochromator), ω -scan; 2874 (**3**) bzw. 4156 (**8**) unabhängige Reflexe ($2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$). Lorentz- und Polarisations-Korrektur. Strukturlösung durch direkte Methoden (MULTAN, Syntex XTL). Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix mit anisotropen Temperaturparametern für alle (**3**) bzw. einen Teil (**8**) der Nicht-Wasserstoffatome. Die Wasserstoffatome wurden teilweise aus Differenz-Fourier-Synthesen erhalten, teilweise nach idealer Geometrie berechnet. **3**: $R = 0.087$ und $R_w = 0.090$ für 2291 Strukturaktoren; **8**: $R = 0.085$ und $R_w = 0.080$ für 2996 Strukturaktoren ($1/w = \sigma^2$; $F_o \geq 4\sigma(F_o)$).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Stiftung Volkswagenwerk für die Unterstützung dieser Arbeit, der Wacker-Chemie GmbH für Chemikalien-Spenden und Frau Elke Walther für ihre Mithilfe bei den präparativen Arbeiten.

Literatur

- 1 U. Schubert und H. Hörnig, *J. Organomet. Chem.*, 336 (1987) 307.
- 2 W.T. Brady und K. Saidi, *J. Org. Chem.*, 45 (1980) 727.
- 3 R.A. Ruden, *J. Org. Chem.*, 39 (1974) 3607.
- 4 G.S. Zaitseva, Yu.I. Baukov, V.V. Mal'tsev und I.F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.*, 44 (1974) 1415.
- 5 W.T. Brady und K. Saidi, *J. Org. Chem.*, 44 (1979) 733.
- 6 W.T. Brady und T.C. Cheng, *J. Organomet. Chem.*, 137 (1977) 287.
- 7 W.T. Brady und R.A. Owens, *Tetrahedron Lett.*, (1976) 1553.
- 8 K.H. Dötz, J. Mühlemeier und B. Trenkle, *J. Organomet. Chem.*, 289 (1985) 257.
- 9 I.F. Lutsenko, Yu.I. Baukov, A.S. Kostyuk, N.I. Savelyera und V.K. Krygina, *J. Organomet. Chem.*, 17 (1969) 241; Yu.I. Baukov, G.S. Burlachenko, A.S. Kostyuk und I.F. Lutsenko, *Dok. Vses. Konf. Khim. Atsetitena*, 2 (1972) 130, *Chem. Abstr.*, 79 (1973) 78904y; D.F. Sullivan, R.R. Woodbury und M.W. Rathke, *J. Org. Chem.*, 42 (1977) 2038
- 10 L.L. Shchukovskaya, R.I. Pal'chik und A.N. Lazarev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 164 (1965) 357; S.V. Ponomarev, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 673, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 675; H. Sakurai, A. Shirahata, K. Sasaki und A. Hosomi, *Synthesis*, (1979) 740.
- 11 R.P. Woodbury, N.R. Long und M.W. Rathke, *J. Org. Chem.*, 43 (1978) 376; I. Hoppe und U. Schöllkopf, *Liebigs Ann. Chem.*, (1979) 219; C.J. Kowalski, G.S. Lal und M.S. Haque, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986) 7127; B.L. Groh, G.R. Magrum und T.J. Barton, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 7568.
- 12 Vorläufige Veröffentlichungen siehe Ref. 13 und 14.
- 13 H. Hörnig, E. Walther und U. Schubert, *Organometallics*, 4 (1985) 1905.
- 14 U. Schubert, H. Hörnig, K.-U. Erdmann und K. Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1984) 13.
- 15 E.O. Fischer, H. Hollfelder, P. Friedrich, F.R. Kreißl und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3467.
- 16 J. Kron, H. Hörnig und U. Schubert, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 2900.
- 17 W. Runge in S. Patai (Hrsg.), *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds*, Part 1, J. Wiley & Sons, Chichester, 1980, S. 45.
- 18 R.C. Collins und R.E. Davis, *Acta Cryst. B*, 34 (1978) 288.
- 19 S. Samdal und H.M. Seip, *Acta Chem. Scand.*, 25 (1971) 1903. G. Adiwidjaja, L. Kistenbrunner und J. Voss, *J. Chem. Res., Synop.* (1981) 88; *J. Chem. Res., Miniprint* (1981) 1227.

- 20 L. Ghosez und M.J. O'Donnell in *Organic Chemistry*, Vol. 35-II, Academic Press, New York 1977, S. 79.
- 21 U. Schubert, J. Kron und J. Willnecker, unveröffentlicht; s. a. U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 22 B. Dorrer und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 2683. H. Fischer, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 913. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 874. W.A. Herrmann und J. Plank, *Angew. Chem.*, 90 (1978) 555, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17 (1978) 525. T. Mitsudo, T. Sasaki, Y. Watanabe, Y. Takegami, S. Nishigaki und K. Nakatsu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1978) 252. J. Klimes und E. Weiss, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 207; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 205. A. Miyashita und R.H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.*, 22 (1981) 1255. T.W. Bodnar und A.R. Cutler, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5926. P.T. Barger, B.D. Santarsiero, J. Armentrout und J.E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 5178.
- 23 U. Schubert, W. Hepp und J. Müller, *Organometallics*, 5 (1986) 173. W. Hepp und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 321 (1987) 317.
- 24 K.H. Dötz in *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983, S. 191.