

*Journal of Organometallic Chemistry*, 385 (1990) 221–245  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands  
 JOM 20457

## Siliciumhaltige Carben-Komplexe

### XIII\*. Darstellung und Eigenschaften der 16-Elektronen Carben-Komplexe $(\text{CO})_4\text{MC}(\text{NR}_2)\text{SiR}'_3$ ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ )

Wolfgang Hepp und Ulrich Schubert \*

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

(Eingegangen den 18. September 1989)

#### Abstract

Dialkylaminocarbene complexes  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{NR}_2)\text{SiR}'_3$  (**1–3**) ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{SiR}'_3 = \text{SiPh}_3, \text{SiPh}_2\text{Me}, \text{SiPhMe}_2$ ;  $\text{NR}_2 = \text{NMe}_2, \text{NMeEt}, \text{NC}_4\text{H}_8, \text{NC}_5\text{H}_{10}$ ) are obtained by reaction of  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OEt})\text{SiR}'_3$  with  $\text{HNR}_2$ . If the sterically more demanding amines  $\text{HNEt}_2, \text{HNBu}^n\text{Me}$  or  $\text{HN}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{Me}$  are used, monoalkylamino-substituted carbene complexes  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{NHR})\text{SiR}'_3$  are formed instead, owing to cleavage of one of the organic substituents at nitrogen. However, diethylamino-substituted carbene complexes can be synthesized by reaction of the anionic complexes  $\text{Li}[(\text{CO})_5\text{MC}(\text{NEt})\text{SiR}'_3]$  with  $\text{Et}_3\text{O}^+$  and show no unusual chemical behaviour. The anionic complexes are prepared by deprotonation of  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{NHEt})\text{SiR}'_3$ . On heating the pentacarbonyl complexes **1–3** to 100–150 °C, in the case of some of the chromium and molybdenum complexes already during their synthesis, a *cis*-CO ligand is lost to give the stable 16-electron carbene complexes  $(\text{CO})_4\text{MC}(\text{NR}_2)\text{SiR}'_3$  (**8–10**). An X-ray structure analysis of  $(\text{CO})_4\text{WC}(\text{NC}_5\text{H}_{10})\text{SiPh}_3$  (**8d**) reveals that the empty coordination site that results is screened by a phenyl substituent and that relaxation of the steric strain induced by the bulky carbene ligand, seems to be the driving force for the formation of the 16-electron species. In solution the 16-electron complexes **8–10** are fluxional. In a CO atmosphere the complexes **8–10** are retransformed quantitatively into the pentacarbonyl complexes **1–3**. Reaction of  $(\text{CO})_4\text{WC}(\text{NMe}_2)\text{SiPh}_3$  (**8a**) with methyl isonitrile or phosphines exclusively yields *cis*-substituted  $(\text{CO})_4\text{LWC}(\text{NMe}_2)\text{SiPh}_3$  ( $\text{L} = \text{MeNC}, \text{PR}_3$ ).

#### Zusammenfassung

Durch Umsetzung von  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OEt})\text{SiR}'_3$  mit  $\text{HNR}_2$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ;  $\text{SiR}'_3 = \text{SiPh}_3, \text{SiPh}_2\text{Me}, \text{SiPhMe}_2$ ;  $\text{NR}_2 = \text{NMe}_2, \text{NMeEt}, \text{NC}_4\text{H}_8, \text{NC}_5\text{H}_{10}$ ) werden die Dialkylaminocarben-Komplexe  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{NR}_2)\text{SiR}'_3$  (**1–3**) erhalten. Bei Verwen-

\* XII. Mitteilung s. Ref. 1.

dung der sterisch anspruchsvolleren Amine  $\text{HNEt}_2$ ,  $\text{HNBu}^n\text{Me}$  oder  $\text{HN}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{Me}$  entstehen statt dessen durch Abspaltung eines der beiden organischen Reste vom Stickstoffatom während der Aminolyse-Reaktion Monoalkylamino-substituierte Carben-Komplexe  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{NHR})\text{SiR}'_3$ . Diethylamino-substituierte Carben-Komplexe lassen sich aber durch Umsetzung der anionischen Komplexe  $\text{Li}[(\text{CO})_5\text{MC}(\text{NEt})\text{SiR}'_3]$ , die durch Deprotonierung von  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{NHEt})\text{SiR}'_3$  erhältlich sind, mit  $\text{Et}_3\text{O}^+$  darstellen und verhalten sich nicht ungewöhnlich. Beim Erhitzen der Pentacarbonyl-Komplexe **1–3** auf  $100\text{--}150^\circ\text{C}$ , in Fall einiger Chrom- und Molybdän-Komplexe bereits bei ihrer Darstellung, wird ein *cis*-CO-Ligand abgespalten und es entstehen die stabilen 16-Elektronen Carben-Komplexe  $(\text{CO})_4\text{MC}(\text{NR}_2)\text{SiR}'_3$  (**8–10**). Die Röntgenstrukturanalyse von  $(\text{CO})_4\text{WC}(\text{NC}_5\text{H}_{10})\text{SiPh}_3$  (**8d**) zeigt, dass die auf diese Weise erzeugte freie Koordinationsstelle von einem Phenyl-Substituenten abgeschirmt wird und dass Relaxation der durch den sehr sperrigen Carben-Liganden verursachten sterischen Situation die treibende Kraft für die Bildung der 16-Elektronen-Komplexe zu sein scheint. In Lösung sind die 16-Elektronen-Komplexe **8–10** fluktuierend. In CO-Atmosphäre bilden sich aus den Komplexen **8–10** quantitativ die Pentacarbonyl-Komplexe **1–3** zurück. Bei der Reaktion von  $(\text{CO})_4\text{WC}(\text{NMe}_2)\text{SiPh}_3$  (**8a**) mit Methylisonitril oder Phosphinen entstehen ausschliesslich die *cis*-substituierten Komplexe  $(\text{CO})_4\text{LWC}(\text{NMe}_2)\text{SiPh}_3$  ( $\text{L} = \text{MeNC}, \text{PR}_3$ ).

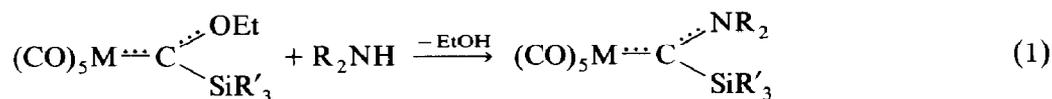
Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei Substitutions-Reaktionen oktaedrischer Carbonyl-Komplexe des Chrom(0), Molybdän(0) und Wolfram(0) ist die Abspaltung eines Carbonyl-Liganden. In Komplexen des Typs  $(\text{CO})_5\text{ML}$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) sind die zu *L* *cis*-ständigen CO-Liganden labilisiert, wenn der Ligand *L* ein besseres  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Acceptor-Verhältnis aufweist als CO [2]. Bei Substitutionsreaktionen mit *L'* werden demnach bevorzugt oder ausschliesslich Komplexe *cis*- $(\text{CO})_4\text{MLL}'$  gebildet. Dies gilt auch für Fischer-Carben-Komplexe  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{XR})\text{R}'$  ( $\text{XR} = \text{OR}, \text{NR}_2, \text{SR}$  usw.) [3]. Rührt man beispielsweise  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OMe})\text{Ph}$  in einer  $^{13}\text{C}$ -Atmosphäre, wird fast nur der *cis*-CO-Ligand ausgetauscht [4]. Kinetische Untersuchungen zur Substitution von CO durch  $\text{PR}'_3$  in  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OMe})\text{R}$  ( $\text{R} = \text{Alkyl}, \text{Aryl}$ ) zeigten, dass im Primärschritt der Reaktion durch CO-Abspaltung Intermediate  $(\text{CO})_4\text{CrC}(\text{OMe})\text{R}$  entstehen, die dann  $\text{PR}'_3$  anlagern und die Produkte *cis*- $(\text{CO})_4(\text{R}'_3\text{P})\text{CrC}(\text{OMe})\text{R}$  ergeben [5]. Bei den für organische Synthesen sehr interessanten Umsetzungen von Fischer-Carben-Komplexen mit Olefinen oder Acetylenen erfolgt die primäre Addition der ungesättigten Verbindung auf die gleiche Weise [3]. Für die 16-Elektronen-Komplexe  $(\text{CO})_4\text{MC}(\text{XR})\text{R}'$  gibt es bisher nur indirekte Hinweise; lediglich der spektroskopische Nachweis von  $(\text{CO})_4\text{WC}(\text{OMe})\text{Ph}$  gelang durch zeitaufgelöste Raman-Spektroskopie [6]. Dabei zeigte sich, dass intramolekulare Wechselwirkung zwischen der freien Koordinationsstelle am Metall und einer C–H-Gruppe des Methoxy-Substituenten erfolgt.

Stabile 16-Elektronen-Komplexe des  $\text{Cr}^0$ ,  $\text{Mo}^0$  und  $\text{W}^0$  sind mit Ausnahme des Komplexes  $[(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)]^{2-}$  [7] unbekannt. Durch bestimmte Silyl-Substituenten gelang es uns kürzlich, 16-Elektronen-Carben-Komplexe des  $\text{Cr}^0$ ,  $\text{Mo}^0$  und  $\text{W}^0$  soweit zu stabilisieren, dass ihre Isolierung und Charakterisierung möglich wurde [8,9]. Wir berichten in dieser Arbeit über systematische Untersuchungen zu Darstellung, Strukturen und Reaktionen stabiler Carben-Komplexe des Typs  $(\text{CO})_4\text{MC}(\text{NR}_2)\text{SiR}'_3$ .

## Darstellung und Charakterisierung der 18-Elektronen Komplexe $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{NR}_2)\text{-SiR}'_3$

Aminolyse von Alkoxy-carben-Komplexen ist eine der ältesten und etabliertesten Methoden zur Modifizierung von Carben-Liganden [3], die sich auch im Falle silylsubstituierter Komplexe  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OR})\text{SiR}'_3$  bewährt, zumindest solange das Amin nicht zu sperrig ist (s.unten). Unter Vereinfachung der Synthese-Vorschrift von Fischer et al. [10,11] erhält man die gelben, auch in unpolaren Lösungsmitteln gut löslichen Wolfram-Komplexe **1** (Gl. 1), wenn man die festen Alkoxy-carben-Komplexe  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OR})\text{SiR}'_3$  bei Raumtemperatur mit einem Überschuss an Ethylmethylamin, Pyrrolidin oder Piperidin versetzt, wobei das Amin gleichzeitig als Lösungsmittel und Reaktionspartner dient. Bei der Darstellung der Dimethylaminocarben-Komplexe wird  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OEt})\text{SiR}'_3$  in Diethylether gelöst und durch diese Lösung gasförmiges Dimethylamin geleitet.

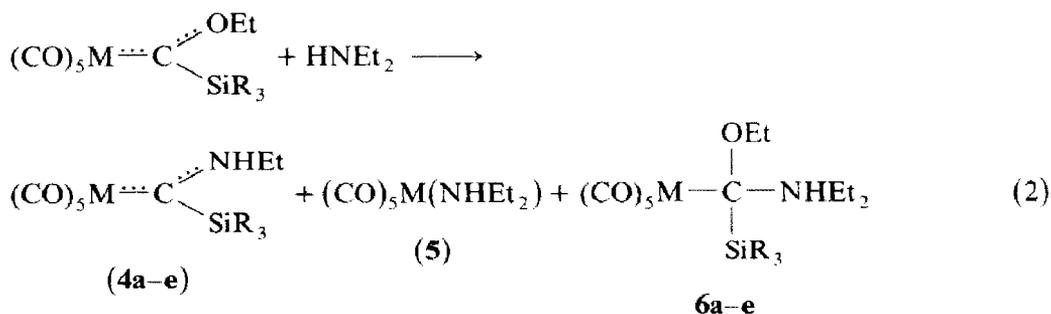
Die Molybdän- und Chrom-Komplexe **2** und **3** lassen sich prinzipiell auf gleiche Weise herstellen, doch treten dabei Nebenreaktionen auf. Einerseits bilden sich bereits bei der Darstellung der Chrom-Komplexe **2b** und **2c** sowie bei allen Molybdän-Komplexen **3** in geringen Mengen die 16-Elektronen-Komplexe **9b** und **9c** bzw. **10a-c**, deren Entstehung unten ausführlich diskutiert werden wird (Gl. 5). Andererseits entstehen  $\text{M}(\text{CO})_6$  und die Amin-Komplexe  $(\text{CO})_5\text{M}(\text{NHR}_2)$  als Zersetzungs- bzw. Nebenprodukte, und zwar besonders dann, wenn das eingesetzte Amin nicht frisch destilliert ist. Die Komplexe **1-3a**, **1e** und **1i** wurden bereits von Fischer et al. beschrieben [10,11]. Die Isolierung der Komplexe **2** und **3** muss bei tiefen Temperaturen erfolgen, um die Bildung der 16-Elektronen-Komplexe **9** und **10** zu unterdrücken (s.unten).



(1-3)

	M	NR <sub>2</sub>	SiR' <sub>3</sub>
<b>1a</b>	W	NMe <sub>2</sub>	SiPh <sub>3</sub>
<b>1b</b>	W	NMeEt	SiPh <sub>3</sub>
<b>1c</b>	W	NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	SiPh <sub>3</sub>
<b>1d</b>	W	NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	SiPh <sub>3</sub>
<b>1e</b>	W	NMe <sub>2</sub>	SiPh <sub>2</sub> Me
<b>1f</b>	W	NMeEt	SiPh <sub>2</sub> Me
<b>1g</b>	W	NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	SiPh <sub>2</sub> Me
<b>1h</b>	W	NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	SiPh <sub>2</sub> Me
<b>1i</b>	W	NMe <sub>2</sub>	SiPhMe <sub>2</sub>
<b>1j</b>	W	NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	SiPhMe <sub>2</sub>
<b>2a</b>	Cr	NMe <sub>2</sub>	SiPh <sub>3</sub>
<b>2b</b>	Cr	NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	SiPh <sub>3</sub>
<b>2c</b>	Cr	NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	SiPh <sub>3</sub>
<b>2d</b>	Cr	NMe <sub>2</sub>	SiPh <sub>2</sub> Me
<b>2e</b>	Cr	NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	SiPh <sub>2</sub> Me
<b>3a</b>	Mo	NMe <sub>2</sub>	SiPh <sub>3</sub>
<b>3b</b>	Mo	NC <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	SiPh <sub>3</sub>
<b>3c</b>	Mo	NC <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	SiPh <sub>3</sub>

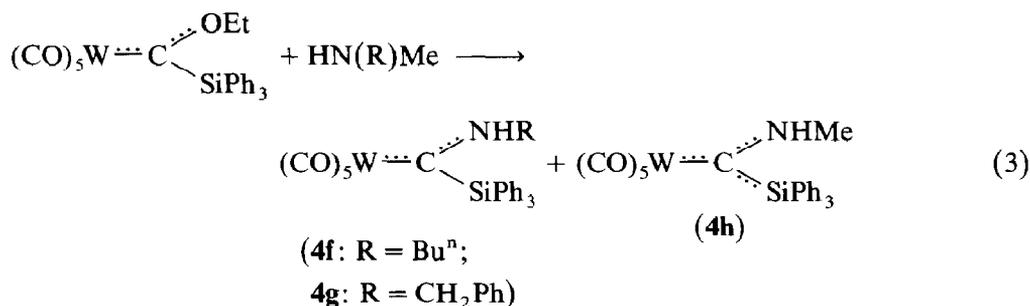
Während die Aminolyse von  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OEt})\text{SiR}_3$  ( $\text{SiR}_3 = \text{SiPh}_3, \text{SiPh}_2\text{Me}$ ) mit Dimethylamin, Ethylmethylamin, Pyrrolidin oder Piperidin ohne Probleme die entsprechenden Dialkylaminocarben-Komplexe **1** nach Gl. 1 ergibt, werden mit Diethylamin nicht die Diethylaminocarben-Komplexe **1k** und **1l**, sondern unter formaler Abspaltung einer Ethylen-Einheit die bereits bekannten Monoethylaminocarben-Komplexe **4a, b** gebildet (Gl. 2) [12], die schon früher durch Umsetzung von  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OEt})\text{SiR}_3$  mit  $\text{EtNH}_2$  dargestellt wurden [13]. Als Nebenprodukte entstehen bei der Umsetzung mit Diethylamin der Amin-Komplex  $(\text{CO})_5\text{W}(\text{NHEt}_2)$  (**5**) und die Stickstoffylid-Komplexe **6a, b** (Gl. 2). Die Carben-Komplexe **4a, b**, von denen jeweils das *E*- und *Z*-Isomere gebildet wird (s.Ref. 13), wurden isoliert und vollständig charakterisiert, der Amin-Komplex **5** ( $\text{M} = \text{W}$ ) durch photochemische Umsetzung von  $\text{W}(\text{CO})_6$  mit Diethylamin [14] unabhängig dargestellt und spektroskopisch identifiziert. Da die Komplexe **6a, b**, bei denen das eingesetzte Amin an das elektrophile Carbenkohlenstoffatom addiert ist, in Lösung langsam zu den Carben-Komplexen **4** abreagieren, konnten sie nur angereichert, aber nicht isoliert werden. Ihre Charakterisierung stützt sich auf spektroskopischen Vergleich mit den Daten der ähnlichen Komplexe  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OMe})(\text{Ph})\text{L}$ ,  $\text{L} = \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$  bzw.  $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{CH}$  [15]. Abgesehen von unterschiedlichen Mengenverhältnissen der Produkte **4–6** ändern auch modifizierte Reaktionsbedingungen, etwa stöchiometrischer Einsatz des Amins, verschiedene Lösungsmittel oder unterschiedliche Reaktionstemperaturen, nichts am Ergebnis von Gl. 2. Umsetzung des entsprechenden Chrom- oder Molybdän-Ethoxycarben-Komplexes mit Diethylamin führt zu analogen Produkten: es entstehen nur die Monoethylaminocarben-Komplexe (**4c–e**) als *E/Z*-Isomeren-Paare, daneben die Amin-Komplexe **6** ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ ) und die Ylid-Komplexe **6c–e** (Gl. 2); letztere wurden nur IR-spektroskopisch in den Reaktionsgemischen beobachtet, da sie beim Einengen der Lösungen unter Bildung der Carben-Komplexe **4c–e** zerfallen.



	M	SiR <sub>3</sub>
<b>4,6a</b>	W	SiPh <sub>3</sub>
<b>4,6b</b>	W	SiPh <sub>2</sub> Me
<b>4,6c</b>	Cr	SiPh <sub>3</sub>
<b>4,6d</b>	Cr	SiPh <sub>2</sub> Me
<b>4,6e</b>	Mo	SiPh <sub>3</sub>

Bei Verwendung von sekundären Aminen mit zwei unterschiedlichen Substituenten kann jeder der beiden Reste abgespalten werden. Setzt man also  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OEt})\text{SiPh}_3$  mit *n*-Butyl- oder Benzylmethylamin um, erhält man Gemische der

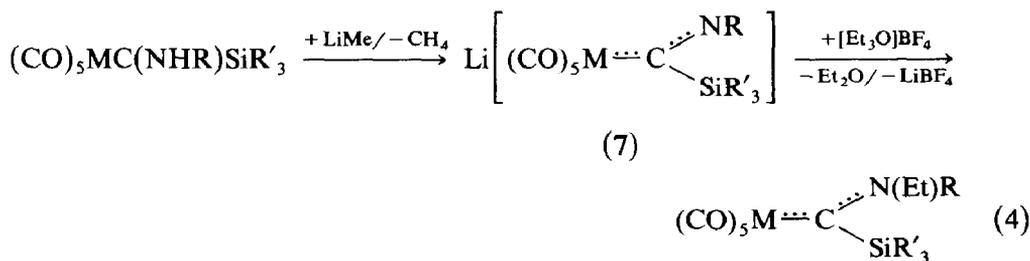
Aminocarben-Komplexe **4f**/**4h** bzw. **4g**/**4h** (Gl. 3). Diese Monoalkylaminocarben-Komplexe sind ebenfalls bereits bekannt und wurden an anderer Stelle ausführlich beschrieben [13].



Als Facit der Umsetzungen nach Gl. 1–3 lässt sich also feststellen, dass die Komplexe  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OEt})\text{SiR}_3$  mit sterisch wenig anspruchsvollen sekundären Aminen “normal”, also unter Bildung entsprechender  $\text{NR}_2$ -substituierter Carben-Komplexe reagieren, während bei Verwendung von Diethylamin, *n*-Butylmethylamin oder Benzylmethylamin einer der organischen Reste vom Stickstoffatom abgespalten wird und  $\text{NHR}$ -substituierte Carben-Komplexe entstehen. Mit sterisch noch anspruchsvolleren sekundären Aminen, wie Diisopropylamin oder Dicyclohexylamin, bzw. dem wenig basischen *N*-Methylanilin erfolgt keinerlei Umsetzung mehr.

Abspaltung von Stickstoff-gebundenen Alkylresten wurden bei Aminolysen von Alkoxy-carben-Komplexen mit sekundären Aminen bereits vereinzelt beobachtet [16], eine mechanistische Klärung dieses Phänomens steht aber noch aus. Um die Möglichkeit zu prüfen, dass die entsprechenden Dialkylaminocarben-Komplexe vielleicht intermediär gebildet werden und erst nachträglich unter Abspaltung eines Stickstoff-gebundenen Alkyl-Restes zerfallen, wurden einige der Diethylaminocarben-Komplexe auf einem anderen Weg hergestellt.

Wie wir schon früher gezeigt haben, ist das am Stickstoff gebundene Wasserstoffatom in  $\text{NHR}$ -substituierten Silylcarben-Komplexen  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{NHR})\text{SiR}'_3$  relativ acid, so dass durch Umsetzung mit Methylithium die resonanzstabilisierten anionischen Komplexe **7** gut zugänglich sind [13]. Diese reagieren mit Triethyl-oxonium-Salzen glatt zu den gewünschten Ethylamino-Derivaten (Gl. 4).



	M	R	SiR' <sub>3</sub>
<b>1b</b>	W	Me	SiPh <sub>3</sub>
<b>1k</b>	W	Et	SiPh <sub>3</sub>
<b>1l</b>	W	Et	SiPh <sub>2</sub> Me
<b>3d</b>	Mo	Et	SiPh <sub>3</sub>

Die nach Gl. 4 dargestellten Diethylaminocarben-Komplexe zeigen in ihrem chemischen Verhalten keinerlei Unterschiede zu den durch Aminolyse nach Gl. 1 erhaltenen Dialkylaminocarben-Komplexen. Weder bei ihrer Darstellung nach Gl. 4, noch beim Erwärmen, noch in Gegenwart überschüssigenamins wird Abspaltung eines Ethyl-Substituenten und Bildung NHEt-substituierter Komplexe beobachtet. In Übereinstimmung mit den anderen Molybdän-Komplexen **3a–c** entsteht bei der

Tabelle 1

IR-Spektren (Pentan) im  $\nu(\text{CO})$ -Bereich ( $\text{cm}^{-1}$ ) der Komplexe **1–3** und **8–10**

<b>1a</b> <sup>a</sup>	2057m, 1970w, 1935vs, 1928s
<b>1b</b>	2056m, 1969w, 1932s,sh, 1927s,sh
<b>1c</b>	2055m, 1968w, 1931s,sh, 1928vs, 1921s,sh
<b>1d</b>	2055m, 1970w, 1930vs, 1925s,sh
<b>1e</b> <sup>a</sup>	2055m, 1965w, 1932s,sh, 1928vs,
<b>1f</b>	2056m, 1966w, 1932vs, 1926s,sh
<b>1g</b>	2055m, 1967w, 1931s,sh, 1926vs
<b>1h</b>	2056m, 1964w, 1932s,sh, 1927vs
<b>1i</b> <sup>a</sup>	2056m, 1963w, 1933s,sh, 1929vs
<b>1j</b>	2054m, 1963w, 1931s,sh, 1927vs
<b>1k</b>	2055m, 1971w, 1932vs, 1924s,sh
<b>1l</b>	2055m, 1965w, 1931vs, 1927s,sh
<b>2a</b> <sup>a</sup>	2046m, 1970w, 1936s,sh, 1928vs
<b>2b</b>	2047m, 1971w, 1937vs, 1928s
<b>2c</b>	2046m, 1968w, 1932vs, 1924s,sh
<b>2d</b>	2047m, 1968w, 1932vs
<b>2e</b>	2046m, 1965w, 1931vs
<b>3a</b> <sup>a</sup>	2058m, 1977w, 1941vs, 1927s,sh
<b>3b</b>	2056m, 1976w, 1940vs, 1931s,sh 1925sh
<b>3c</b>	2056m, 1975w, 1941vs, 1927s,sh
<b>3d</b> <sup>i</sup>	2055m, 1976w, 1940vs, 1936s,sh
<b>8a</b>	2013w, 1931s, 1914vs, 1860m
<b>8b</b>	2011w, 1930s, 1911s, 1858s
<b>8c</b>	2010w, 1925vs, 1911s, 1859m
<b>8d</b>	2011w, 1929s, 1911vs, 1857m
<b>8e</b>	2010w, 1928vs, 1913s, 1860m
<b>8f</b>	2011w, 1929s, 1912vs, 1859s
<b>8g</b>	2010w, 1928s, 1909s, 1858m
<b>8h</b>	2010w, 1928s, 1911s, 1859m
<b>8i</b>	2010w, 1928s, 1911s, 1852m
<b>8j</b>	2008m, <sup>b</sup> 1909s, 1860m
<b>8k</b>	2010m, 1929s, 1912vs, 1859s
<b>8l</b>	2009m, 1926s, 1909vs, 1857s
<b>9a</b>	2007m, 1928m, 1912vs, 1864s
<b>9b</b>	2005m, 1920vs, 1908vs, 1863s
<b>9c</b>	2006m, 1928vs, 1908vs, 1962s
<b>9d</b>	2007m, <sup>b</sup> 1910vs, 1865vs
<b>9e</b>	2007m, <sup>b</sup> 1910s, 1864m
<b>9f</b>	2006m, 1937s, 1910vs, 1863s
<b>10a</b>	2016m, 1940s, 1922vs, 1860m
<b>10b</b>	2009w, 1935vs, 1918s, 1859m
<b>10c</b>	2015m, 1937s, 1919vs, 1859m
<b>10d</b>	2014m, 1939s, 1921vs, 1862s

<sup>a</sup> Vgl. Ref. 10, 11. <sup>b</sup> Verdeckt durch die Banden des Eduktes.

Darstellung von **3d** lediglich auch schon teilweise der 16-Elektronen-Komplex **10d** (s. Gl. 5); bei der Umsetzung von  $\text{Li}[(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{NEt})\text{SiPh}_3]$  mit  $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$  kann ausschliesslich der 16-Elektronen-Komplex **9f** isoliert werden, da  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{NEt}_2)\text{-SiPh}_3$  rasch unter CO-Abspaltung zerfällt. Bildung der NHR-substituierten Komplexe **4** bei den Aminolyse-Reaktionen (Gl. 2 und 3) ist demnach *nicht* auf einen Zerfall der entsprechenden Dialkylaminocarben-Komplexe zurückzuführen. Da sich nach Gl. 4 dargestellte Diethylamino-substituierte Komplexe nicht ungewöhnlich verhalten, muss Abspaltung eines organischen Restes vom Stickstoffatom *während der Aminolyse* erfolgen, allerdings erst nach der Addition desamins an das Carben-Kohlenstoffatom, da die Ylid-Komplexe **6** noch das intakte Amin enthalten. Weitergehende Aussagen zum Mechanismus der Amin-Fragmentierung können gegenwärtig nicht gemacht werden; es sei in diesem Zusammenhang daran erinnert, dass die Aminolyse von Alkoxy-carben-Komplexen eine mechanistisch äusserst komplexe Reaktion ist [17].

Die IR-,  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopischen Daten der Dialkylamino-(silyl)carben-Komplexe **1–3** sind in den Tab. 1–3 wiedergegeben. Die IR-Spektren (Tab. 1) sind für quasi-oktaedrische Carben-Komplexe typisch, bei denen infolge gestörter  $C_{4v}$ -Symmetrie durch den sehr grossen Carben-Liganden meist vier, teilweise fünf CO-Schwingungsbanden IR-aktiv sind. Durch die gehinderte Rotation um die C(Carben)–N-Bindung treten in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren für jede der beiden  $\alpha$ -ständigen *N*-Alkylgruppen eigene Signale auf (Tab. 2,3); bei den Komplexen **1b** und **1f** mit zwei unterschiedlichen Amin-Substituenten werden aus dem gleichen Grund *E/Z*-Isomere beobachtet. Wir haben nicht versucht, die Signale der stereochemisch unterschiedlichen Alkylreste eindeutig zuzuordnen, doch dürfte in Analogie zu Untersuchungen an  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{NHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)\text{Me}$  [18] das  $^1\text{H-NMR}$ -Signal bei grösserer chemischer Verschiebung das des *Z*-ständigen Alkylrestes (der also *cis*-ständig zum  $(\text{CO})_5\text{M}$ -Fragment ist) sein. In den  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (Tab. 3) fällt auf, dass die Signale der Carben-Kohlenstoffatome bei wesentlich tieferem Feld auftreten, als bei vergleichbaren Alkyl- oder Aryl-substituierten Komplexen (z.B.  $\delta(\text{C}(\text{Carben}))$  251.58 in  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{NMe}_2)\text{Me}$  [19], 253.7 in  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{NMe}_2)(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})$  [20]).

### Darstellung und Charakterisierung der 16-Elektronen-Komplexe $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{NR}_2)\text{-SiR}'_3$ (**8–10**)

Das Thermolyse-Verhalten von Silylcarben-Komplexen des Typs  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{XR})\text{-SiR}'_3$  unterscheidet sich grundlegend von dem entsprechender Aryl- oder Alkylcarben-Komplexe  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{XR})\text{R}'$  ( $\text{R}' = \text{Alkyl, Aryl}$ ) und hängt ganz wesentlich von der Art des Substituenten XR ab [9]. Monoalkylamino-substituierte Komplexe ( $\text{XR} = \text{NHR}$ ) zerfallen beim Erhitzen in Isonitril-Komplexe  $(\text{CO})_5\text{MCNR}$  und  $\text{HSiR}_3$ , wobei das Si–H Wasserstoffatom zwar aus der NH-Funktion des ehemaligen Carben-Liganden stammt, die Wasserstoff-Übertragung aber intermolekular erfolgt [13]. Ist das Carben-Kohlenstoffatom nicht durch einen Monoalkylamino- sondern durch einen Dialkylamino-Rest substituiert ( $\text{XR} = \text{NR}_2$ ), verläuft die Thermolyse-Reaktion völlig anders. Erhitzt man die Komplexe **1–3** in leichtem Vakuum (0.1–2 Torr) über ihren Schmelz- oder Zersetzungspunkt, bleibt im Unterschied zu NHR-substituierten Komplexen der Carben-Ligand intakt und es wird lediglich ein CO-Ligand abgespalten. Dabei bilden sich die Carben-Komplexe **8–10** (Gl. 5), die

Tabelle 2  
<sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Komplexe **1-3** und **8-10** ( $\delta$  (ppm),  $J$  (Hz))

	$\delta$ (NCH <sub>3</sub> )	$\delta$ (NCH <sub>2</sub> )	$J$ (HCCH)	$\delta$ (CCH <sub>3</sub> )	$\delta$ (andere (CH <sub>2</sub> ))	$\delta$ (SiMe)
<b>1a<sup>a</sup></b>	3.50/4.33 (s)	-	-	-	-	-
<b>1b<sup>a</sup></b> (Isomer A)	4.27 (s)	4.00 (q)	7.5	0.72 (t)	-	-
(Isomer B)	3.47 (s)	4.86 (q)	7.0	1.60 (t)	-	-
<b>1c<sup>b</sup></b>	-	3.26/4.35 (t)	7.0/7.3	-	1.82/2.15 (m)	-
<b>1d<sup>b</sup></b>	-	3.74/4.71 (t)	5.6/5.5	-	0.89, 1.62 (m)/1.97 (m)	-
<b>1e</b>	3.52/4.25 (s)	-	-	-	-	1.13 (s)
<b>1f<sup>a</sup></b> (Isomer A)	4.21 (s)	4.02 (q)	7.0	0.65 (t)	-	1.16 (s)
(Isomer B)	3.48 (s)	4.73 (q)	7.5	1.51 (t)	-	1.21 (s)
<b>1g<sup>b</sup></b>	-	3.27/4.26 (t)	6.9/7.3	-	1.94/2.11 (m)	1.19 (s)
<b>1h<sup>b</sup></b>	-	3.77/4.59 (t)	5.5/5.5	-	0.85, 1.59/1.88 (m)	1.18 (s)
<b>1i<sup>a</sup></b>	3.67/4.23 (s)	-	-	-	-	0.78 (s)
<b>1j<sup>b</sup></b>	-	3.38/4.16 (t)	6.7/7.0	-	2.02/2.10 (m)	0.72 (s)
<b>1k<sup>a</sup></b>	-	4.00/4.83 (q)	7.0/7.0	1.00/1.61 (t)	-	-
<b>1l<sup>a</sup></b>	-	4.03/4.73 (q)	7.5/7.5	0.79/1.57 (t)	-	1.24 (s)
<b>2a<sup>a</sup></b>	3.58/4.50 (s)	-	-	-	-	-
<b>2b<sup>b</sup></b>	-	3.33/4.58 (t)	6.8/6.8	-	1.79/2.16 (m)	-
<b>2c<sup>b</sup></b>	-	3.79/4.87 (t)	5.4/5.5	-	0.84, 1.63/2.02 (m)	-
<b>2d<sup>a</sup></b>	3.63/4.25 (s)	-	-	-	-	1.24 (s)
<b>2e<sup>b</sup></b>	-	3.82/4.75 (t)	4.9/4.9	-	1.61/1.93 (m)	1.25 (s)
<b>3a<sup>a</sup></b>	3.83/4.29 (s)	-	-	-	-	-
<b>3b<sup>b</sup></b>	-	3.31/4.42 (t)	6.9/7.5	-	1.89/2.18 (m)	-

3c <sup>b</sup>	—	3.76/4.77 (t)	5.5/5.6	—	0.91,1.66/1.99 (m)	—
3d <sup>a</sup>	—	4.00/4.86 (q)	7.5/7.5	—	0.94/1.62(t)	—
8a <sup>a</sup>	3.49/3.88 (s)	—	—	—	—	—
8b <sup>a</sup> (Isomer A)	3.77 (s)	3.71 (q)	7.1	0.96 (t)	—	—
(Isomer B)	3.42 (s)	4.17 (q)	7.2	1.61 (t)	—	—
8c <sup>b</sup>	—	3.20/3.95 (t)	6.9/7.3	—	1.99/2.23 (m)	—
8d <sup>b</sup>	—	3.55/4.22 (t)	5.4/5.4	—	1.33,1.62/2.02 (m)	—
8e <sup>b</sup>	3.30/3.70 (s)	—	—	—	—	0.76 (s)
8f <sup>a</sup> (Isomer A)	3.81 (s)	3.84 (q)	7.5	1.00 (t)	—	0.81 (s)
(Isomer B)	3.55 (s)	4.20 (q)	7.5	1.55 (t)	—	0.90 (s)
8g <sup>b</sup>	—	3.28/3.85 (t)	7.0/7.2	—	2.10/2.23 (m)	0.73 (s)
8h <sup>c</sup>	—	3.64/4.24 (t)	5.5/5.5	—	1.24,1.58/1.82 (m)	0.66 (s)
8i <sup>a</sup>	3.79/3.83 (s)	—	—	—	—	0.67 (s)
8k <sup>a</sup>	—	3.78/4.26 (q)	7.5/7.5	0.88/1.66 (t)	—	—
8l <sup>a</sup>	—	3.79/4.21 (q)	5.0/5.0	1.27/1.59 (t)	—	1.00 (s)
9a <sup>a</sup>	3.61/4.18 (s)	—	—	—	—	—
9b <sup>b</sup>	—	3.15/4.03 (t)	6.5/6.7	—	1.81/2.13 (m)	—
9c <sup>b</sup>	—	3.54/4.34 (t)	6.5/7.1	—	1.28,1.74/2.57 (m)	—
9f <sup>a</sup>	—	3.58/4.26 (q)	7.0/7.0	0.87/1.73 (t)	—	—
10a <sup>a</sup>	3.62/4.17 (s)	—	—	—	—	—
10b <sup>b</sup>	—	3.29/4.11 (t)	7.0/7.2	—	2.01/2.27 (m)	—
10c <sup>b</sup>	—	3.60/4.36 (t)	5.8/5.6	—	1.29,1.76/2.01 (m)	—
10d	—	3.81/4.36 (q)	7.5/7.5	0.84/1.84 (t)	—	—

<sup>a</sup> 60 MHz Aceton-d<sub>6</sub>, <sup>b</sup> 200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, <sup>c</sup> 60 MHz, CDCl<sub>3</sub>.

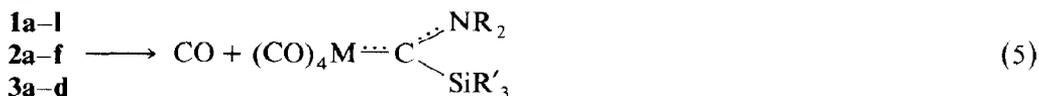
Tabelle 3

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ausgewählter Komplexe  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{NR}_2)\text{SiR}'_3$  (**1–3**) und  $(\text{CO})_4\text{MC}(\text{NR}_2)\text{SiR}'_3$  (**8–10**) ( $\delta$  in ppm)

	C(Carben)	C(CO, <i>trans</i> )	C(CO, <i>cis</i> )	C(Phenyl)	R	C(SiMe)
<b>1a</b> <sup>a</sup>	285.46	204.96	199.31	137.04, 135.73 130.84, 129.17	67.29 60.81	–
<b>1b</b> <sup>b</sup>	284.62	204.17	199.55	136.42, 134.97 130.19, 128.55	63.72, 24.85 68.59, 26.77	–
<b>1d</b> <sup>b</sup>	287.41	204.01	198.64	136.43, 135.29	66.13, 26.21, 23.32	–
<b>1e</b> <sup>b</sup>	291.41	205.80	199.26	129.90, 128.17 135.20, 134.85	69.99, 28.25 54.82	6.67
<b>1g</b> <sup>b</sup>	283.10	203.86	199.63	129.68, 127.53 136.03, 134.45	59.87 62.85, 24.77	5.99
<b>1h</b> <sup>b</sup>	284.50	203.96	199.02	129.68, 128.55 136.09, 134.39	68.38, 26.79 65.59, 26.89, 23.54	7.62
<b>2b</b> <sup>b</sup>	305.20	224.24	217.65	129.64, 128.52 136.27, 134.78	70.01, 28.44 64.61, 24.63	–
<b>2c</b> <sup>b</sup>	307.58	224.45	217.08	129.91, 128.21 136.10, 134.97	65.30, 26.22 58.58, 26.03, 23.27	–
<b>3b</b> <sup>b</sup>	300.09	214.84	206.91	130.07, 128.02 136.19, 134.29	67.20, 28.36 63.73, 24.65	–
<b>8a</b> <sup>a</sup>	290.67	218.88, 217.21		129.85, 128.28 138.38, 135.91	67.64, 26.52 54.09	–
<b>8b</b> <sup>b</sup>	287.51	218.46, 216.56		129.69, 129.14 136.17, 134.78	56.96 60.32, 25.00	–
<b>8d</b> <sup>b</sup>	288.85	217.92, 216.96		129.49, 128.26 136.41, 135.19	62.14, 26.34 64.08, 27.12, 23.64	–
<b>8e</b> <sup>b</sup>	296.69	217.93, 216.80		130.09, 128.35 136.04, 134.35	66.77, 27.45 53.73	– 4.39
<b>9b</b> <sup>b</sup>	306.13	239.73, 227.24		128.58, 127.89 136.77, 134.92	54.44 60.89, 25.31	–
				131.58, 127.82	61.79, 26.12	

<sup>a</sup> Aceton-*d*<sub>6</sub>. <sup>b</sup> CDCl<sub>3</sub>.

nach formalen Elektronenzahl-Regeln nur über 16 Elektronen am Zentralmetall verfügen. Sie sind in polaren Lösungsmitteln gut, in unpolaren schlecht löslich; ihre thermische Stabilität sinkt in der Reihenfolge  $\text{M} = \text{W} > \text{Mo} > \text{Cr}$ . Während sie im festen Zustand selbst bei 20 °C einige Stunden bis Tage stabil sind, zerfallen sie in Lösung mehr ( $\text{M} = \text{Cr}$ ,  $\text{Mo}$ ) oder weniger ( $\text{M} = \text{W}$ ) rasch unter Bildung von  $\text{M}(\text{CO})_6$  und Rückbildung von **1–3**. Mit steigender Zahl von Methylgruppen am Silicium nimmt die Stabilität der Komplexe **8–10** ab, die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln zu.



( **8a–l**:  $\text{M} = \text{W}$ ;  
**9a–f**:  $\text{M} = \text{Cr}$ ;  
**10a–d**:  $\text{M} = \text{Mo}$ )

Tabelle 4

Wichtige Abstände (pm) und Winkel (Grad) in **8d**

W–C(1)	214.7(9)	C(1)–N	131.1(12)
W–C(2)	193.5(10)	C(1)–Si	187.7(9)
W–C(3)	200.4(10)	Si–C(11)	186.8(9)
W–C(4)	199.6(10)	Si–C(21)	188.7(9)
W–C(5)	199.5(11)	Si–C(31)	187.1(9)
W–C(21)	268.8(8)		
W–C(22)	329.0(9)		
W–C(26)	301.4(9)		
C(1)–W–C(2)	103.8(4)	C(3)–W–C(4)	170.8(4)
C(1)–W–C(3)	89.4(4)	C(3)–W–C(5)	90.4(4)
C(1)–W–C(4)	92.7(4)	C(4)–W–C(5)	89.6(4)
C(1)–W–C(5)	166.9(4)	W–C(1)–N	138.0(7)
C(1)–W–C(21)	73.3(3)	W–C(1)–Si	101.2(4)
C(2)–W–C(3)	84.0(4)	N–C(1)–Si	120.8(7)
C(2)–W–C(4)	86.8(4)	C(1)–Si–C(11)	112.3(4)
C(2)–W–C(5)	89.2(4)	C(1)–Si–C(21)	101.7(4)
C(2)–W–C(21)	175.2(3)	C(1)–Si–C(31)	112.9(4)

Die Röntgenstruktur-Analyse von **8d** (Fig. 1) zeigt die Charakteristika der neuartigen Carben-Komplexe und liefert einen Schlüssel zum Verständnis des Befundes, dass diese Komplexe des nullwertigen Chrom, Molybdän und Wolfram trotz des für diese Oxidationsstufe ungewöhnlichen Elektronenmangels am Zentralmetall überraschend stabil sind. Trotz des Fehlens eines zum Carben-Liganden *cis*-ständigen CO-Liganden ist die Struktur von **8d** der typischer Fischer-Carben-Komplexe [21], bes.  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OEt})\text{SiPh}_3$  [10], sehr ähnlich. Wie nachfolgend diskutiert wird, führt die frei gewordene Koordinationsstelle am Metall hauptsächlich zu einer sterischen Relaxation des Carben-Liganden, während das  $(\text{CO})_4\text{W}$ -Fragment nahezu unverändert ist. So sind die C(CO)–W–C(CO)-Winkel mit 84.0 bis 90.4° die typischer oktaedrischer Carbonyl-Carben-Komplexe. Der W–C(2)-Abstand des zur freien Koordinationsstelle *trans*-ständigen CO-Liganden ist mit 193.5(10) pm ca. 6–7 pm kürzer als die übrigen W–C(CO)-Abstände, die Rückbindung zu diesem Liganden ist also deutlich verstärkt. Der Metall–Carbenkohlenstoff-Abstand (W–C(1) 214.7(9) pm) ist kürzer als in typischen Pentacarbonyl-Carben-Komplexen des  $\text{W}^0$  (ca. 220–225 pm) [21–23], aber etwa gleich lang wie in Carben-Komplexen mit *cis*-ständigem Olefin-Liganden, *cis*- $(\text{CO})_4(\text{olefin})\text{WC}(\text{XR})\text{R}'$  (XR = OR, NR<sub>2</sub>) [23,24].

Carben-Liganden vom Fischer-Typ sind sehr sperrige Liganden. Ursache dafür ist der hohe  $\pi$ -Anteil in der C(Carben)–X-Bindung, der den an X gebundenen Substituenten R in die Carben-Ebene (definiert durch den Carben-Kohlenstoff und die drei an ihn gebundenen Atome) zwingt. In Aminocarben-Komplexen  $\text{L}_n\text{MC}(\text{NR}_2)\text{R}'$  kommt es dadurch zu starken sterischen Wechselwirkungen: einerseits zwischen den Liganden am Metall (bes. bei oktaedrischen Komplexen) und dem Substituenten R' bzw. dem Z-ständigen Substituenten R am Stickstoffatom und andererseits zwischen R' und dem E-ständigen Rest R. In Aminocarben-Komplexen  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{NR}_2)\text{R}'$  findet man M–C(Carben)–N-Winkel von ca. 132°, in Alkoxycarben-Komplexen  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OR})\text{R}'$ , in denen der Rest R Z-ständig ist,

Tabelle 5

Atomkoordinaten (ohne Wasserstoffatome) von **8d**

Atom	x	y	z
W	0.12475(3)	0.02932(2)	0.18042(1)
Si	0.2693(2)	0.0884(1)	0.0803(1)
Cl	0.2059(7)	0.1231(5)	0.1494(4)
N	0.2206(5)	0.1893(4)	0.1662(3)
C6	0.1712(8)	0.2176(6)	0.2200(5)
C7	0.2548(10)	0.2351(6)	0.2653(5)
C8	0.3337(10)	0.2881(6)	0.2417(6)
C9	0.3799(10)	0.2614(5)	0.1837(5)
C10	0.2934(9)	0.2426(5)	0.1401(4)
C2	0.0448(7)	0.0632(5)	0.2476(5)
O2	0.0000(6)	0.0822(4)	0.2888(3)
C3	0.2414(8)	0.0143(5)	0.2394(5)
O3	0.3011(6)	0.0082(5)	0.2762(3)
C4	-0.0049(8)	0.0502(5)	0.1325(5)
O4	-0.0825(6)	0.0644(5)	0.1079(4)
C5	0.0697(8)	-0.0690(6)	0.1956(4)
O5	0.0376(6)	-0.1252(4)	0.2057(3)
C11	0.2111(7)	0.1299(5)	0.0128(4)
C12	0.1459(7)	0.1908(5)	0.0153(4)
C13	0.0988(8)	0.2176(5)	-0.0348(5)
C14	0.1174(10)	0.1866(6)	-0.0878(5)
C15	0.1792(10)	0.1273(7)	-0.0919(5)
C16	0.2254(9)	0.1002(5)	-0.0415(5)
C21	0.2286(7)	-0.0087(5)	0.0818(4)
C22	0.1470(7)	-0.0348(5)	0.0462(4)
C23	0.1281(9)	-0.1072(6)	0.0410(4)
C24	0.1887(9)	-0.1545(5)	0.0729(5)
C25	0.2664(9)	-0.1309(5)	0.1092(4)
C26	0.2865(7)	-0.0584(5)	0.1140(4)
C31	0.4184(7)	0.0914(5)	0.0826(4)
C32	0.4724(8)	0.0834(5)	0.1348(4)
C33	0.5817(9)	0.0793(7)	0.1373(5)
C34	0.6401(8)	0.0855(6)	0.0873(6)
C35	0.5892(9)	0.0947(7)	0.0344(5)
C36	0.4792(8)	0.0979(6)	0.0319(4)

M–C(Carben)–O-Winkel gleicher Grösse. Bei diesem Winkel dürfte also der gegenseitige sterische Einfluss zwischen den CO-Liganden und dem Z-ständigen Alkylrest ausreichend klein sein. Bei einer Reihe von Alkoxy(triphenylsilyl)carben-Komplexen des Rheniums [25] wurde bei *E*-Stellung des Alkyl-Restes am Sauerstoffatom ein optimaler Si–C(Carben)–O-Winkel von 115° gefunden. Bei den 18-Elektronen-Komplexen **1–3** ist es nicht möglich, dass der sterisch günstige M–C–N-Winkel von ca. 132° und der sterisch günstige Si–C–N-Winkel von ca. 115° *gleichzeitig* auftreten, da es dann zu sehr starken Wechselwirkungen zwischen dem Silylrest und den Liganden am Metall käme. Man kann also davon ausgehen, dass in diesen Komplexen die sterische Situation sehr angespannt ist. Wird jedoch einer der zum Carben-Liganden *cis*-ständigen CO-Liganden entfernt, wie es in den 16-Elektronen Carben-Komplexen **8–10** der Fall ist, können die Winkel am Carben-Kohlenstoff relaxieren. Tatsächlich findet man in **8a** für W–C(1)–N (138.0(7)°) und Si–C(1)–N

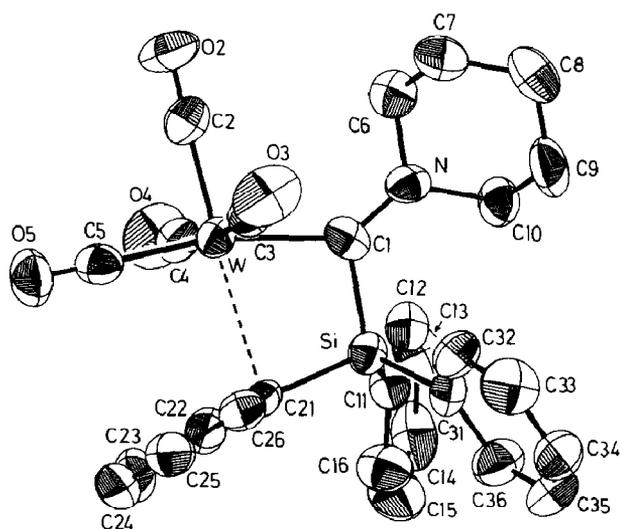


Fig. 1.

( $120.8(7)^\circ$ ) Werte, die den oben diskutierten, sterisch günstigen Winkeln weitgehend entsprechen. Dadurch, dass zusätzlich der ganze Carben-Ligand etwas in die freie Koordinationsstelle hinein verbogen wird ( $C(1)-W-C(2)$   $103.9(3)^\circ$ ), wird die Wechselwirkung zwischen der *cis*-ständigen CO-Gruppe (C(2), O(2)) und dem Carben-Liganden weiter verringert. Die Triebkraft für die teilweise spontan erfolgende Bildung der 16-Elektronen-Komplexe **8–10** dürfte demnach die Entspannung der sterischen Situation im Carben-Liganden und in seiner Umgebung sein. Dass der "sterische Druck" des Carben-Liganden auf das  $M(CO)_5$ -Fragment wegen der kleineren Metallradien in den Chrom- und Molybdän-Komplexen grösser ist als in den Wolfram-Komplexen, dürfte neben den unterschiedlichen  $M-CO$ -Bindungsstärken der Grund dafür sein, dass die Bildung der 16-Elektronen-Komplexe des Chroms und Molybdäns (**9, 10**) bereitwilliger erfolgt als die der entsprechenden Wolfram-Komplexe **8**.

Einer der drei Phenyl-Substituenten am Silicium (C(21)–C(26)) ist so angeordnet (s. Fig. 1), dass er wie ein Deckel über der freien Koordinationsstelle wirkt. Dadurch ist das *ipso*-Kohlenstoffatom dieses Phenyl-Restes (C(21)) fast *trans* zum Carbonyl-Liganden C(2)/O(2). Die Abstände der Kohlenstoffatome des Phenyl-Restes zum Wolframatom sind jedoch zu lang für eine  $\pi$ -Koordination. Bei den bereits zuvor erwähnten Carben-Komplexen *cis*-(CO)<sub>4</sub>(olefin)WC(XR)R' betragen die W–C(Olefin)-Abstände in der Regel 240–245 pm, der längste bisher beobachtete Abstand bei einer sehr unsymmetrisch koordinierten Doppelbindung beträgt 252 pm [23,24]. Die W–C(Phenyl)-Abstände in **8d** sind wesentlich länger: mit 268.8(8) pm fällt W–C(21) zwar noch am ehesten in den fraglichen Bereich, doch ist der Abstand der beiden Nachbaratome C(22) und C(25) zum Wolframatom mit 329.0(9) und 301.4(9) pm eindeutig zu gross für eine  $\pi$ -Koordination. Für eine schwache bindende Wechselwirkung zwischen Phenylring und Wolframatom spricht aus strukturchemischer Sicht allenfalls der relativ kleine Winkel C(1)–Si–C(21) von  $101.7(4)^\circ$ .

In den *IR-Spektren* der Komplexe **8–10** (Tab. 1) treten in Pentan-Lösung vier scharfe  $\nu(CO)$ -Banden auf, deren Bandenmuster denen *cis*-substituierten Carben-Komplexe (CO)<sub>4</sub>LWC(XR)R' sehr ähnlich ist. Lediglich die Bande bei  $1860\text{ cm}^{-1}$

liegt erwartungsgemäss deutlich tiefer (ca.  $20\text{--}30\text{ cm}^{-1}$ ) als bei den Vergleichskomplexen. Die IR-Spektren sind daher mit der Annahme vereinbar, dass die durch Röntgenstruktur-Analyse von **8d** gefundene pseudo-oktaedrische Geometrie auch in Lösung beibehalten wird. In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ausgewählter 16-Elektronen-Komplexe (Tab. 3) findet man allerdings nicht vier Signale für die bei einer statischen Struktur chemisch nicht äquivalenten CO-Liganden (wie etwa in *cis*-(CO)<sub>4</sub>(Olefin)WC(XR)R'), sondern nur zwei. Die Verbindungen **8–10** sind also auf der NMR-Zeitskala dynamisch. Ursache dafür ist vermutlich, dass sich der die freie Koordinationsstelle abschirmende Phenylring in Lösung ohne hohe Energiebarriere vom Metallatom entfernen kann, wodurch die pseudo-oktaedrische Geometrie des Komplexes kollabiert und in einen fünffach koordinierten Zustand übergeht. Möglicherweise besteht darin auch ein Zusammenhang mit der unterschiedlichen Stabilität der Komplexe in Abhängigkeit von den Substituenten am Siliciumatom: Nimmt man an, dass die SiR<sub>3</sub>-Gruppe um die C(Carben)–Si-Achse rotieren kann, sobald sich die Phenylgruppe vom Metall entfernt hat, dann ist mit abnehmender Zahl der Phenylgruppen am Silicium die freie Koordinationsstelle am Metall im zeitlichen Mittel weniger häufig abgeschirmt, was möglicherweise zu einer Destabilisierung der Komplexe führt.

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **8–10** (Tab. 2) unterscheiden sich von denen der entsprechenden 18-Elektronen-Komplexe nur durch die chemische Verschiebung einzelner Signalgruppen. Am interessantesten ist ein Vergleich der Signale der  $\alpha$ -ständigen Protonen der *N*-Alkylgruppen. Das Signal bei grösserer chemischer Verschiebung (das oben dem *Z*-ständigen Rest zugeordnet wurde) wird deutlich, das bei kleinerer chemischer Verschiebung (*E*-ständiger Rest) leicht oder gar nicht zu höherem Feld verschoben. Dies ist anhand der Röntgenstruktur-Analyse von **8d** plausibel (womit auch die getroffene Zuordnung der Signale zu den *E*- und *Z*-ständigen Resten erhärtet wird): die Umgebung des *E*-ständigen Restes ändert sich durch die CO-Abspaltung nur wenig, die Protonen bleiben im Anisotropie-Kegel des SiPh<sub>3</sub>-Restes. Dagegen entfernen sich die *Z*-ständigen Alkyl-Protonen durch die sterische Relaxation aus dem Anisotropie-Bereich der CO-Liganden und werden dadurch deutlicher zu höherem Feld verschoben.

Das Thermolyse-Verhalten der Komplexe (CO)<sub>5</sub>MC(NR<sub>2</sub>)SiR'<sub>3</sub> (**1–3**) ist zunächst insofern überraschend, als einerseits der Stannyl-Komplex (CO)<sub>5</sub>WC(NEt<sub>2</sub>)SnPh<sub>3</sub>, der sich von **1k** nur durch Ersatz von Si gegen Sn unterscheidet, und andererseits entsprechende Alkoxy-carben-Komplexe (CO)<sub>5</sub>MC(OR)SiR'<sub>3</sub> beim Erhitzen völlig andere Produkte ergeben. Der Stannyl-carben-Komplex lagert beim Erwärmen unter CO-Verlust in den Carbin-Komplex *trans*-Ph<sub>3</sub>Sn(CO)<sub>4</sub>WCNEt<sub>2</sub> um [26]. Beim thermischen Zerfall der Alkoxy(silyl)carben-Komplexe entsteht eine Reihe siliciumorganischer Produkte, für deren Entstehung wir Bildung der Carbin-Komplexe, *trans*-Ph<sub>3</sub>Si(CO)<sub>4</sub>MCOR, als erste Zwischenstufe postuliert haben [27]. In beiden Fällen wird wie bei der Reaktion der Dialkylamino(silyl)carben-Komplexe **1–3** (Gl. 5) zwar ein CO-Ligand abgespalten, doch sind entsprechende 16-Elektronen Carben-Komplexe nicht stabil, sondern lagern unter Bruch der C(Carben)–Sn- bzw. C(Carben)–Si-Bindung in die isomeren Carbin-Komplexe um. In den Komplexen **8–10** ist die C(Carben)–Si-Bindung also gerade noch so stabil, dass der Carben-Ligand auch nach CO-Abspaltung intakt bleibt. Wegen der schwächeren Sn–C-Bindung wird dagegen bei (CO)<sub>5</sub>WC(NEt<sub>2</sub>)SnPh<sub>3</sub> bereits bei wesentlich mildereren Bedingungen der Stannylrest

vom Carbenkohlenstoff abgespalten. Der Unterschied zwischen den Komplexen 1–3 und entsprechenden Alkoxy(silyl)carben-Komplexen  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OR})\text{SiR}'_3$  dürfte in der unterschiedlichen elektronischen Stabilisierung des Carbenkohlenstoffs durch die  $\pi$ -Donor-Substituenten  $\text{NR}_2$  bzw.  $\text{OR}$  liegen. In alkoxy-substituierten Carben-Komplexen ist die  $\pi$ -Wechselwirkung zwischen Carbenkohlenstoffatom und Heteroatom geringer und dadurch die positive Partial-Ladung am Carben-Kohlenstoff grösser als in aminosubstituierten Carben-Komplexen. Da Si–C-Bindungen durch positive Ladungen am  $\alpha$ -ständigen Kohlenstoff labilisiert werden, ist es verständlich, dass die C(Carben)–Si-Bindung in  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OR})\text{SiR}'_3$  leichter gebrochen wird als in 1–3.

#### Ausgewählte Reaktionen der 16-Elektronen-Komplexe $(\text{CO})_4\text{WC}(\text{NR}_2)\text{SiR}'_3$ (8–10)

An ausgewählten Reaktionen sollte untersucht werden, ob die Komplexe 8–10 tatsächlich als Modellverbindungen für die bei vielen Reaktionen von Fischer-Carben-Komplexen als instabile Zwischenstufen auftretenden 16-Elektronen-Komplexe betrachtet werden können. Dazu wurden einige der Komplexe 8–10 mit einer Reihe von Donormolekülen umgesetzt. Leitet man durch Ether- oder Pentan-Lösungen der Komplexe 8–10 trockenes  $\text{CO}$ , werden innerhalb von 1–2 h die Pentacarbonyl-Komplexe fast quantitativ zurückgebildet. Die  $\text{CO}$ -Abspaltungsreaktion (Gl. 5) ist also reversibel. Am Beispiel von Komplex 10a fanden wir, dass der Pentacarbonyl-Komplex 3a sogar schon dann wieder entsteht, wenn man den festen, pulverisierten Komplex 10a einer  $\text{CO}$ -Atmosphäre aussetzt. Ebenso glatt reagiert 8a (exemplarisch für die anderen Komplexe 8–10) bereits bei Raumtemperatur mit Methylisonitril oder verschiedenen Phosphinen zu den *cis*-substituierten Komplexen 11 (Gl. 6).



(11a:  $L = \text{MeNC}$ ;

11b:  $L = \text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_3$ ;

11c:  $L = \text{PPh}_2\text{Me}$ ;

11d:  $L = \text{PPhMe}_2$ ;

11e:  $L = \text{PMe}_3$ ;

11f:  $L = \text{PEt}_3$ )

Diese Umsetzungen sind in zweierlei Hinsicht bemerkenswert. Zum einen überrascht die glatte Bildung der Komplexe 11, in denen teilweise sehr sperrige Liganden *cis*-ständig zu dem ebenfalls sehr sperrigen Carben-Liganden sind. Nachgelagerte  $\text{CO}$ -Abspaltung zu substituierten 16-Elektronen-Komplexen  $(\text{CO})_3\text{LWC}(\text{NMe}_2)\text{SiPh}_3$  findet nicht statt! Zum anderen fällt auf, dass anders als bei Pentacarbonyl-Carben-Komplexen die Substitutions-Reaktionen sehr schnell ablaufen und in hohen Ausbeuten stereospezifisch zu *cis*-substituierten Produkten führen. Thermische oder photochemische Umsetzung von Pentacarbonyl-Carben-Komplexen mit Phosphinen führt stets zu Gemischen von *cis/trans*- $(\text{CO})_4(\text{R}_3\text{P})\text{MC}(\text{XR})\text{R}'$  und deren Zersetzungs-Produkten  $(\text{CO})_5\text{MPR}_3$ ; bei tiefen Temperaturen, bei denen die zur Abspaltung eines  $\text{CO}$ -Liganden benötigte Energie nicht aufgebracht wird, werden Phosphorylid-Komplexe gebildet [3]. Spezifische Bildung von *cis*- $(\text{CO})_4(\text{R}_3\text{P})\text{MC}$

Tabelle 6  
Experimentelle Details und Analysenwerte für  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{NR}_2)_3\text{SiR}_3'$  (1-3)

	Ansatzgrösse		Variante (Ether/ Petrol- ether)	Ausbeute (mg (%))	Schmp. (°C)	Summenformel (Mol. Gew.)	Analysen (Gef. (ber.) (%))		
	Carben- Komplex (mg (mmol))	Amin (ml)					C	H	N
<b>1a</b>	900 (1.4)	—	A(1/50)	770 (86)	101 (Zers)	$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{NO}_5\text{SiW}$ (639.2)	48.58 (48.85)	3.18 (3.31)	2.63 (2.19)
<b>1b</b>	200 (0.3)	2	B(1/10)	160 (78)	67 (Zers)	$\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{NO}_5\text{SiW}$ (653.4)	49.77 (49.63)	3.70 (3.55)	1.98 (2.14)
<b>1c</b>	420 (0.7)	10	B(1/40)	390 (89)	90 (Zers)	$\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{NO}_5\text{SiW}$ (665.4)	50.83 (50.54)	3.69 (3.48)	2.24 (2.15)
<b>1d</b>	400 (0.6)	5	B(1/50)	385 (95)	85 (Zers)	$\text{C}_{29}\text{H}_{25}\text{NO}_5\text{SiW}$ (679.5)	51.08 (51.26)	3.72 (3.71)	2.35 (2.06)
<b>1e</b>	300 (0.5)	—	A(1/20)	280 (93)	90 (Zers)	$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_5\text{SiW}$ (577.3)	43.39 (43.69)	3.34 (3.32)	2.39 (2.43)
<b>1f</b>	270 (0.5)	3	B(1/50)	205 (74)	91	$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{NO}_5\text{SiW}$ (591.4)	44.12 (44.68)	3.42 (3.58)	2.30 (2.37)
<b>1g</b>	250 (0.4)	4	B(1/10)	220 (84)	105 (Zers)	$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{NO}_5\text{SiW}$ (603.4)	46.21 (45.79)	3.61 (3.51)	2.55 (2.32)
<b>1h</b>	154 (0.3)	3	B(1/50)	90 (55)	116	$\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{NO}_5\text{SiW}$ (617.4)	46.35 (46.69)	3.69 (3.75)	1.95 (2.27)
<b>1i</b>	79 (0.1)	—	A(1/20)	65 (93)	119	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_5\text{SiW}$ (515.3)	37.55 (37.30)	3.24 (3.32)	2.63 (2.72)

<b>1j</b>	700 (1.4)	5	B(1/20)	710 (97)	117	$C_{18}H_{19}NO_5SiW$ (541.3)	40.06 (39.94)	3.57 (3.54)	2.46 (2.59)
<b>1k</b>	300 (0.5)	-	C(1/20)	130 (41)	114	$C_{28}H_{25}NO_5SiW$ (667.4)	50.63 (50.39)	3.69 (3.77)	2.17 (2.10)
<b>1l<sup>a</sup></b>	200 (0.4)	-	C(1/20)	95 (41)					
<b>1b</b>	420 (0.7)	-	C(1/20)	220 (50)	67 (Zers)	$C_{27}H_{23}NO_5SiW$ (653.2)	49.99 (49.63)	3.64 (3.55)	2.08 (2.14)
<b>2a</b>	400 (0.8)	-	A(1/10)	360 (90)	73 (Zers)	$C_{26}H_{21}CrNO_5Si$ (507.5)	61.89 (61.53)	4.36 (4.17)	3.01 (2.76)
<b>2b</b>	350 (0.7)	3	B(1/10)	310 (84)	88 (Zers)	$C_{28}H_{23}CrNO_5Si$ (533.6)	63.24 (63.03)	4.26 (4.34)	2.31 (2.62)
<b>2c</b>	420 (0.8)	8	B(1/10)	390 (86)	57 (Zers)	$C_{29}H_{25}CrNO_5Si$ (547.6)	63.05 (63.61)	4.54 (4.60)	2.52 (2.56)
<b>2d</b>	900 (2.0)	-	A(1/5)	760 (85)	79	$C_{21}H_{19}CrNO_5Si$ (445.5)	57.08 (56.62)	4.49 (4.30)	3.14 (3.14)
<b>2e</b>	900 (2.0)	10	B(1/10)	825 (84)	100	$C_{24}H_{23}CrNO_5Si$ (485.5)	59.81 (59.37)	4.86 (4.77)	2.79 (2.88)
<b>3a</b>	250 (0.5)	-	A(1/15)	200 (81)	71 (Zers)	$C_{26}H_{21}MoNO_5Si$ (551.5)	56.18 (56.66)	3.95 (3.84)	2.48 (2.54)
<b>3b</b>	450 (0.8)	5	B(1/20)	325 (69)	94 (Zers)	$C_{28}H_{23}MoNO_5Si$ (577.5)	58.54 (58.23)	4.13 (4.01)	2.31 (2.42)
<b>3c</b>	380 (0.7)	6	B(1/20)	340 (84)	59 (Zers)	$C_{29}H_{25}MoNO_5Si$ (591.6)	58.46 (58.88)	4.21 (4.26)	2.28 (2.37)
<b>3d</b>	320 (0.6)	-	C(1/20)	45 (13)	88 (Zers)	$C_{28}H_{25}MoNO_5Si$ (579.5)	58.54 (58.03)	4.60 (4.35)	2.33 (2.42)

<sup>a</sup> Nur spektroskopisch identifiziert.

(XR)R' erhält man nur durch Verdrängung des Olefin-Liganden in *cis*-(CO)<sub>4</sub>(olefin)MC(XR)R' [20,23,23,28]. Isonitril-substituierte Carben-Komplexe waren bisher nur ausgehend von (CO)<sub>5</sub>MCNR erhältlich [29], da Umsetzungen von Pentacarbonyl-Carben-Komplexen mit Isonitrilen unter primärer Insertion des Isonitrils in die Metall-C(Carben)-Bindung verlaufen [30]. Komplex **11a** ist also der bisher einzige Carben-Komplexe, der durch Substitution eines CO-Liganden gegen Isonitril synthetisiert wurde.

Kombination der CO-Abspaltungs-Reaktion (Gl. 5) mit der Additions-Reaktionen (Gl. 6) entspricht dem dissoziativen Mechanismus von Liganden-Substitutionen, allerdings mit dem Unterschied, dass die elektronisch ungesättigten Zwischenstufen (**8–10**) sehr langlebig sind. Trennung der beiden Teilschritte erlaubt die Umsetzung der 16-Elektronen-Komplexe **8–10** mit Donor-Liganden bei sehr milden Temperaturen, wodurch stereospezifische Bildung *cis*-substituierter Komplexe erreicht wird, bzw. durch Energie-Zufuhr bewirkte Folgereaktionen (Isomerisierung, Abspaltung des Carben-Liganden) vermieden werden. Damit können die Komplexe **8–10** tatsächlich als Modellsysteme für bestimmte Reaktionen von Fischer-Carben-Komplexen betrachtet werden.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in einer Atmosphäre von Sauerstoff- und Wasser-freiem Stickstoff durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach gängigen Methoden absolutiert und mit Stickstoff gesättigt. Die Schmelzpunkte wurden durch Differential-Thermoanalyse (Thermal Analyzer DuPont Modell 990) ermittelt.

Chromatographische Reinigung der Metallkomplexe erfolgte über N<sub>2</sub>-gesättigtes Kieselgel (Woelm mesh 0.063–0.200) mit Hilfe einer kühlbaren Säule (30 × 2.4 cm). Verwendete Geräte: IR-Spektrometer Perkin-Elmer Modell 283 und 1310 (CaF<sub>2</sub>-Küvetten, 0.1 mm Schichtdicke); NMR-Spektrometer Varian T60 (<sup>1</sup>H), Bruker FT-WM90 (<sup>31</sup>P) und AC200 (<sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C); Massenspektrometer Varian MAT CH7; Gaschromatograph Shimadzu GC-8 APT und Varian 2800.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Komplexe (CO)<sub>5</sub>MC(NR<sub>2</sub>)SiR'<sub>3</sub> (1–3) durch Aminolyse von (CO)<sub>5</sub>MC(OR)SiR'<sub>3</sub>*

*Variante A.* In eine etherische Lösung von (CO)<sub>5</sub>MC(OEt)SiR'<sub>3</sub> [10,11] wird solange trockenes Amin eingeleitet, bis IR-spektroskopisch keine  $\nu(\text{CO})$ -Banden des eingesetzten Alkoxycarben-Komplexes mehr beobachtet werden können.

*Variante B.* Die Carben-Komplexe (CO)<sub>5</sub>MC(OEt)SiR'<sub>3</sub> [10,11] werden mit überschüssigem Amin, das getrocknet und frisch destilliert ist, versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Der Endpunkt der Reaktion wird IR-spektroskopisch bestimmt.

*Aufarbeitung.* Lösungsmittel bzw. überschüssiges Amin werden am Hochvakuum (bei Cr- und Mo-Komplexen: unter Kühlung auf –20 °C) entfernt. Man erhält dabei gelbe bis orange Öle. Diese werden in Petrolether/Ether aufgenommen und mit dem in Tab. 6 angegebenen Lösungsmittelgemisch bei –15 bis –20 °C chromatographiert. Nach Trennung der Zonen und Abtragen von Zersetzungsprodukten wird die gelbe Zone (Komplexe **1–3**) mit Ether eluiert. Bei der Umsetzung der Chrom- und Molybdän-Komplexe sind die als Nebenprodukte gebildeten Amin-

bzw. 16-Elektronen-Carben-Komplexe in langsamer wandernden Zonen enthalten. Ansatzgrößen, Ausbeuten, Schmp. und Analysenwerte s. Tab. 6. IR-,  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten sind in Tab. 1–3 wiedergegeben. Massenspektren (70 eV) **1a**:  $m/e$  611(0.7,  $[\text{M} - \text{CO}]^+$ ), 555(8,  $[\text{M} - 3\text{CO}]^+$ ), 527(6,  $[\text{M} - 4\text{CO}]^+$ ), 499(5,  $[\text{M} - 5\text{CO}]^+$ ), 365(5,  $[(\text{CO})_5\text{WCNMe}]^+$ ), 337(2,  $[(\text{CO})_4\text{WCNMe}]^+$ ), 309(5,  $[(\text{CO})_3\text{WCNMe}]^+$ ), 281(9,  $[(\text{CO})_2\text{WCNMe}]^+$ ), 259(27,  $[\text{SiPh}_3]^+$ ), 253(4,  $[(\text{CO})\text{WCNMe}]^+$ ), 240(4,  $[\text{WCNMe}_2]^+$ ), 225(7,  $[\text{WCNMe}]^+$ ), 182(100,  $[\text{SiPh}_2]^+$ ), 105(32,  $[\text{SiPh}]^+$ ); **2a**: 479(0.1,  $[\text{M} - \text{CO}]^+$ ), 423(1,  $[\text{M} - 3\text{CO}]^+$ ), 395(0.2,  $[\text{M} - 4\text{CO}]^+$ ), 367(5,  $[\text{M} - 5\text{CO}]^+$ ), 259(22,  $[\text{SiPh}_3]^+$ ), 233(8,  $[(\text{CO})_5\text{CrCNMe}]^+$ ), 205(2,  $[(\text{CO})_4\text{CrCNMe}]^+$ ), 182(100,  $[\text{SiPh}_2]^+$ ), 177(1,  $[(\text{CO})_3\text{CrCNMe}]^+$ ), 149(2,  $[(\text{CO})_2\text{CrCNMe}]^+$ ), 121(10,  $[(\text{CO})\text{CrCNMe}]^+$ ), 108(10,  $[\text{CrCNMe}_2]^+$ ), 105(32,  $[\text{SiPh}]^+$ ), 93(28,  $[\text{CrCNMe}]^+$ ).

*Umsetzungen von  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OEt})\text{SiR}_3$  mit Diethylamin, Butylmethylamin und Benzylmethylamin*

(a) *Umsetzung von  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OEt})\text{SiPh}_3$  mit  $\text{HNEt}_2$ .* 350 mg (0.55 mmol) des Alkokycarben-Komplexes [10] werden mit 4 ml frisch destilliertem  $\text{HNEt}_2$  versetzt und bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Reaktionslösung mit der Zeit von rot nach gelb verfärbt. Sobald sich IR-spektroskopisch kein Edukt-Komplex mehr erkennen lässt, wird das Reaktionsgemisch am Hochvakuum von flüchtigen Bestandteilen befreit und das orangerote Öl IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Dann wird das Öl in wenig Ether/Petrolether (1/2) aufgenommen, filtriert und bei  $-15^\circ\text{C}$  solange mit Ether/Petrolether (1/20) an Kieselgel chromatographiert, bis sich vier Zonen voneinander getrennt haben. Die oberen drei Zonen werden nacheinander mit einer Pipette abgetragen, mit Ether eluiert und spektroskopisch identifiziert. Die oberste, kaum wandernde rote Zone enthält den Ylid-Komplex **6a** ( $\nu(\text{CO})$  [Ether] 2045m, 1927s, 1915sh  $\text{cm}^{-1}$ ), die zweitoberste, gelbe Zone den Amin-Komplex **5** ( $\text{M} = \text{W}$ ) und die dritte, breite orange Zone ein Gemisch von **5** und einem Isomeren von **4a**. Die am schnellsten wandernde Zone wird mit Ether von der Säule eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Ether/Pentan bei  $-78^\circ\text{C}$  erhält man das zweite Isomere von **4a** als gelbes Kristallpulver. Ausb. 75 mg (21%), Schmp.  $135^\circ\text{C}$ . Analysenwerte und spektroskopische Daten stimmen mit den in Ref. 13 angegebenen überein.

(b) *Umsetzung von  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OEt})\text{SiPh}_2\text{Me}$  [11] mit  $\text{HNEt}_2$  erfolgt analog (a).* Ansatzgröße: 340 mg (0.52 mmol) Alkokycarben-Komplex und 5 ml Diethylamin. Das von flüchtigen Bestandteilen befreite Reaktionsgemisch wird viermal mit je 10 ml Ether/Petrolether (1/10) extrahiert. Bei dem verbleibenden roten Öl handelt es sich um den Ylid-Komplex **6b** (Ausb. 90 mg [32%]; IR:  $\nu(\text{CO})$  [Ether] 2044m, 1925s, 1914vs  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  7.95–7.47(m, 10H, Ph), 3.76(m, 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.33(q, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 1.41 (t, 3H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ,  $J(\text{HCCH})$  8 Hz), 1.05(t, 6H,  $\text{NCH}_2\text{-CH}_3$ ), 0.83(s, 3H,  $\text{SiCH}_3$ ). Die vereinigten Extrakte werden wie bei (a) chromatographiert. Ausb. **4b** 75 mg *Z*-Isomer (30%). Schmp.  $101^\circ\text{C}$ . Analysenwerte und spektroskopische Daten stimmen mit den in Ref. 13 angegebenen Werten überein.

(c) *Umsetzung von  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OEt})\text{SiR}_3$  ( $\text{SiR}_3 = \text{SiPh}_3, \text{SiPh}_2\text{Me}$ ) und  $(\text{CO})_5\text{MoC}(\text{OEt})\text{SiPh}_3$  [10,11] mit  $\text{HNEt}_2$  und Isolierung und Charakterisierung der Carben-Komplexe **4c–e** erfolgte analog (a) und (b).*

(d) *Umsetzung von  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OEt})\text{SiPh}_3$  mit  $\text{HNBu}^n\text{Me}$ :* 250 mg (0.39 mmol) Alkokycarben-Komplex [10] werden mit 5 ml Amin versetzt, 1 h bei Raumtempera-

tur gerührt und dann von flüchtigen Bestandteilen befreit. Das verbleibende Öl wird in Ether/Petrolether (1/2) gelöst und solange an Kieselgel mit Ether/Petrolether (1/20) bei  $-15^{\circ}\text{C}$  chromatographiert, bis sich drei Zonen getrennt haben. Die oberste, rotbraune Zone enthält wenig Ylid-Komplex (IR:  $\nu(\text{CO})[\text{Ether}]$  2043m, 1924s,br) und wird verworfen. Aus der mittleren, gelben Zone wird der Carben-Komplex **4h** mit Ether eluiert, aus der am schnellsten wandernden, gelben Zone der Carben-Komplex **4f**. Beide Carben-Komplexe werden aus Ether/Pentan bei  $-78^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert. Ausb. **4h**: 105 mg (43%), **4f**: 80 mg (31%). Analysenwerte, Schmelzpunkte und spektroskopische Daten stimmen mit den in Ref. 13 angegebenen Werten überein.

(e) Umsetzung von  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OEt})\text{SiPh}_3$  mit  $\text{HN}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{Me}$ . 300 mg (0.47 mmol) Alkoxy-carben-Komplex [10] werden mit 5 ml Amin versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit Ether/Petrolether (1/1) versetzt und zur Entfernung desamins zehnmal mit je 3 ml  $\text{N}_2$ -gesättigtem Wasser extrahiert. Die organische Phase wird wie bei (d) chromatographiert. Die oberste gelbe Zone enthält ein Gemisch von Amin-Komplex,  $(\text{CO})_5\text{W}(\text{NHBzMe})$  und Carben-Komplex **4h**, die mittlere und untere Zone die beiden Isomeren von **4g**. Ausb. **4g**: 120 mg (36%).

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von Dialkylaminocarben-Komplexen  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{NR}_2)\text{SiR}'_3$  aus Monoalkylaminocarben-Komplexen  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{NHR})\text{SiR}'_3$  (Variante C)*

Ca. 0.5 mmol  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{NHR})\text{SiR}'_3$  [13] werden in 15–25 ml Ether gelöst und auf  $-50^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Nach Zugabe eines 2–3-fachen Überschusses an Methyllithium (1.5 molare Lösung in Ether) wird 30 min gerührt, wobei sich die Lösung bis auf  $-30^{\circ}\text{C}$  erwärmen darf. Dabei tritt Gasentwicklung auf und die Lösung verfärbt sich von gelb nach orange. Bei  $-30^{\circ}\text{C}$  werden soviel Mol  $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$  zugegeben wie zuvor LiMe. Es wird weitere 30 min bei  $-30$  bis  $0^{\circ}\text{C}$  gerührt, dann werden am Hochvakuum alle flüchtigen Bestandteile abgezogen. Der verbleibende Rückstand wird achtmal mit je 5 ml Petrolether extrahiert. (Bei der Umsetzung von  $(\text{CO})_5\text{MoC}(\text{NHEt})\text{SiPh}_3$  enthält der nach der Extraktion verbleibende Rückstand den 16-Elektronen-Komplex **10d**. Dieser wird zweimal mit je 10 ml Ether extrahiert und nach Einengen der Lösung und Versetzen mit Pentan bei  $-78^{\circ}\text{C}$  auskristallisiert). Die vereinigten Petrolether-Lösungen werden mit Ether/Petrolether (Mischungsverhältnis s.Tab. 6) über  $\text{SiO}_2$  bei  $-15^{\circ}\text{C}$  solange chromatographiert, bis sich zwei gelbe Zonen voneinander getrennt haben. Die obere enthält den Ausgangs-Komplex  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{NHR})\text{SiR}'_3$  und wird verworfen. Die untere Zone wird mit Ether eluiert und der darin enthaltene Carben-Komplexe  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{NR}_2)\text{SiR}'_3$  aus Ether/Pentan bei  $-78^{\circ}\text{C}$  auskristallisiert. Ansatzgrößen, Ausbeuten, Schmp. und Analysenwerte s.Tab. 6. IR-,  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten sind in Tab. 1–3 wiedergegeben. Massenspektrum (70 eV) **1k**:  $m/e$  639(3,  $[\text{M} - \text{CO}]^+$ ), 583(30,  $[\text{M} - 3\text{CO}]^+$ ), 555(18,  $[\text{M} - 4\text{CO}]^+$ ), 527(8,  $[\text{M} - 5\text{CO}]^+$ ), 379(2,  $[(\text{CO})_5\text{WCNEt}]^+$ ), 351(2,  $[(\text{CO})_4\text{WCNEt}]^+$ ), 323(2,  $[(\text{CO})_3\text{WCNEt}]^+$ ), 295(2,  $[(\text{CO})_2\text{WCNEt}]^+$ ), 259(31,  $[\text{SiPh}_3]^+$ ), 268(3,  $[\text{WCNEt}_2]^+$ ), 267(2,  $[(\text{CO})\text{WCNEt}]^+$ ), 239(2,  $[\text{WCNEt}]^+$ ), 182(100,  $[\text{SiPh}_2]^+$ ), 105(35,  $[\text{SiPh}]^+$ ).

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 16-Elektronen-Komplexe  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{NR}_2)\text{SiR}'_3$  (**8–10**)*

Der jeweilige Carben-Komplex **1–3** wird in einem 150–200 ml Schlenkrohr bei

vermindertem Druck (s.Tab. 7) langsam erhitzt. Bei der in Tab. 7 angegebenen Temperatur beginnen die gelben Komplexe 1–3 unter Rotfärbung und Blasenbildung zu schmelzen; an den kühleren Teilen des Schlenkrohres scheidet sich wenig  $M(\text{CO})_6$  ab. Nach dem Erkalten der Schmelze wird mit wenig Ether/Petrolether (1/2) aufgenommen und bei  $-20^\circ\text{C}$  mit Ether/Petrolether solange an Kieselgel chromatographiert, bis sich die schneller wandernde gelbe Zone (nicht umgesetzte Ausgangsverbindung) von der langsamer wandernden orangen Zone getrennt hat. Die orange Zone wird abgetragen und der darin enthaltene 16-Elektronen-Komplex (8–10) mit Ether eluiert und anschliessend aus Ether/Pentan umkristallisiert. Die Chrom- und Molybdän-Komplexe 9 und 10 müssen in Lösung bei  $-10$  bis  $-20^\circ\text{C}$  gehandhabt werden. Ansatzgrössen, Ausbeuten, Schmp. und Analysenwerte s.Tab. 7. IR-,  $^1\text{H-NMR}$ - und  $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten sind in Tab. 1–3 wiedergegeben. Komplex 9f entsteht unmittelbar bei der Umsetzung von  $\text{Li}[(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{NEt})\text{SiPh}_3]$  mit  $[\text{Et}_3\text{O}]\text{BF}_4$ , die analog zur Umsetzung des entsprechenden Wolfram-Komplexes durchgeführt wird. Massenspektren (70 eV) 8d;  $m/e$  651(1.4,  $[M]^+$ ), 595(25,  $[M - 2\text{CO}]^+$ ), 567(18,  $[M - 3\text{CO}]^+$ ), 539(31,  $[M - 4\text{CO}]^+$ ), 259(517,  $[\text{SiPh}_3]^+$ ), 182(100,  $[\text{SiPh}_2]^+$ ), 105(67,  $[\text{SiPh}]^+$ ).

#### Röntgenstrukturanalyse von 8d

Zellkonstanten: orthorhombisch,  $a$  1253.8(3),  $b$  1871.4(7),  $c$  2273.7(11) pm,  $V$  5335 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>; Raumgruppe  $Pcab$  ( $Z = 8$ ),  $d(\text{ber.})$  1.62 g/cm<sup>3</sup>.

Ein Kristall der ungefähren Grösse  $0.2 \times 0.2 \times 0.3$  mm, der durch Kristallisation aus Pentan/Ether bei  $-78^\circ\text{C}$  erhalten wurde, wurde unter  $\text{N}_2$  in ein Mark-Röhrchen eingeschmolzen und auf einem Syntex P2<sub>1</sub> Diffraktometer montiert. Bestimmung der Zellkonstanten erfolgte durch Verfeinerung von 25 Reflexen mit hohen 2 $\theta$  Werten. Es wurden 4391 unabhängige Reflexe im Bereich  $2^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$  ( $\omega$ -scan,  $\Delta\omega = 0.9^\circ$ ; Mo- $K_\alpha$  Strahlung,  $\lambda$  71.069 pm) gemessen. Nach Lorentz-, Polarisations- und empirischer Absorptions-Korrektur erfolgte Lösung der Struktur nach der Patterson-Methode (Syntex XTL). Die Lagen der Wasserstoffatome wurden nach idealer Geometrie berechnet und nicht verfeinert. Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix mit anisotropen Temperaturfaktoren konvergierte gegen  $R_1$  0.047 und  $R_2$  0.036 ( $1/w = \sigma^2 + 0.000025F_o^2$ ) für 3078 Strukturfaktoren mit  $F_o \geq 3\sigma(F_o)$ . Die abschliessenden Atomkoordinaten sind in Tab. 5, wichtige Abstände und Winkel in Tab. 4 wiedergegeben.

#### Darstellung von *cis*-(CO)<sub>4</sub>(MeNC)WC(NMe<sub>2</sub>)SiPh<sub>3</sub> (11a)

Zu einer Lösung von 300 mg (0.49 mmol) 8a in 25 ml Ether gibt man 20.5 mg (0.50 mmol) MeNC und rührt 1 h bei Raumtemperatur. Anschliessend entfernt man alle flüchtigen Bestandteile am Hochvakuum und versetzt dann das orange Öl mit 5 ml Pentan. Der ausfallende Feststoff wird viermal mit je 5 ml Pentan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Ausb. 270 mg (84%); Schmp.  $111^\circ\text{C}$  (Zers.). Gef.: C, 49.69; H, 3.92; N, 3.94.  $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4\text{SiW}$  (652.4) ber.: C, 49.71; H, 3.71; N, 4.29%. IR (Methylcyclohexan)  $\nu(\text{CO})$  2000m, 1921s, 1896vs,  $\nu(\text{CN})$  2150w, br  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $d_6$ )  $\delta$  3.34(s, 3H,  $\text{CNCH}_3$ ), 3.33(s)/4.24(s)(6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ).

#### Darstellung von *cis*-(CO)<sub>4</sub>(R<sub>3</sub>P)WC(NMe<sub>2</sub>)SiPh<sub>3</sub> (11b–f)

Die Umsetzung von 8a mit Phosphinen erfolgt analog zur Darstellung von 11a. 11b: Ansatz 160 mg (0.26 mmol) 8a und 100 mg (0.33 mmol) PTol<sub>3</sub>; Re-

Tabelle 7

Experimentelle Details und Analysenwerte für  $(CO)_4M(NR_2)_3SiR'_3$  (**8**–**10**)

	Carben-Komplex 1–3 (mg (mmol))	Druck (Torr)	Temp. (°C)	Ausbeute (mg (%))	Schmp. (°C)	Summenformel (Mol. Gew.)	Analyses (Gef. (ber.) (%))		
							C	H	N
<b>8a</b>	700 (1.09)	0.20	150	150 (22)	135 (Zers)	$C_{25}H_{21}NO_4SiW$ (611.4)	49.35 (49.11)	3.43 (3.46)	1.87 (2.29)
<b>8b</b>	100 (0.15)	0.50	115	45 (48)	100 (Zers)	$C_{36}H_{23}NO_4SiW$ (625.4)	49.63 (49.93)	3.74 (3.71)	2.20 (2.24)
<b>8c</b>	150 (0.23)	0.10	140	85 (59)	100 (Zers)	$C_{27}H_{23}NO_4SiW$ (637.4)	51.20 (50.88)	3.43 (3.64)	1.91 (2.20)
<b>8d</b>	140 (0.21)	2.00	160	90 (67)	135 (Zers)	$C_{28}H_{23}NO_4SiW$ (651.5)	51.62 (51.62)	3.73 (3.87)	1.92 (2.15)
<b>8e</b>	150 (0.26)	0.30	150	85 (60)	104 (Zers)	$C_{20}H_{19}NO_4SiW$ (549.3)	43.51 (43.73)	3.30 (3.49)	2.46 (2.55)
<b>8f</b>	110 (0.19)	0.40	120	45 (42)	Öl <sup>a</sup>				
<b>8g</b>	100 (0.16)	0.15	130	35 (37)	117 (Zers)	$C_{22}H_{21}NO_4SiW$ (575.4)	46.36 (45.93)	3.55 (3.68)	2.34 (2.43)
<b>8h</b>	50 (0.08)	0.20	130	15 (31)	Öl <sup>a</sup>				
<b>8i</b>	110 (0.21)	0.20	130	25 (24)	124 (Zers)	$C_{15}H_{17}NO_4SiW$ (487.2)	37.23 (36.98)	3.49 (3.52)	2.96 (2.87)

<b>8j</b>	40 (0.07)	0.25	125 <sup>a</sup>	135 (70)	176	C <sub>27</sub> H <sub>25</sub> NO <sub>4</sub> SiW (639.4)	50.91 (50.76)	3.80 (3.94)	2.15 (2.19)
<b>8k</b>	200 (0.3)	0.50	125						
<b>8l</b>	50 (0.08)	2.00	110	35 (74)	Öl <sup>a</sup>	C <sub>25</sub> H <sub>21</sub> CrNO <sub>4</sub> Si (479.5)	62.87 (62.62)	4.62 (4.41)	2.95 (2.92)
<b>9a</b>	170 (0.33)	0.15	100	48 (30)	173 (Zers)		63.91 (64.14)	4.78 (4.58)	2.58 (2.77)
<b>9b</b>	200 (0.37)	0.10	100	105 (55)	141 (Zers)	C <sub>27</sub> H <sub>23</sub> CrNO <sub>4</sub> Si (505.6)			
<b>9c</b>	150 (0.27)	1.00	95	80 (56)	Öl <sup>a</sup>				
<b>9d</b>	300 (0.67)	0.80	110 <sup>a</sup>						
<b>9e</b>	200 (0.41)	0.15	120 <sup>a</sup>						
<b>9f</b> <sup>b</sup>				45 (11)		C <sub>27</sub> H <sub>25</sub> CrNO <sub>4</sub> Si (507.6)	64.28 (63.89)	5.21 (4.96)	2.46 (2.76)
<b>10a</b>	150 0.27	0.50	100	75 (53)	121 (Zers)	C <sub>25</sub> H <sub>21</sub> MoNO <sub>4</sub> Si (523.5)	57.62 (57.36)	4.10 (4.04)	2.65 (2.68)
<b>10b</b>	100 0.17	0.20	100	45 (48)	117 (Zers)	C <sub>27</sub> H <sub>23</sub> MoNO <sub>4</sub> Si (549.4)	59.53 (59.02)	4.59 (4.22)	2.33 (2.55)
<b>10c</b>	150 0.25	0.25	95	65 (45)	121 (Zers)	C <sub>28</sub> H <sub>23</sub> MoNO <sub>4</sub> Si (563.6)	59.83 (59.87)	4.30 (4.47)	2.09 (2.48)
<b>10d</b> <sup>c</sup>				60 (19)	102 (Zers)	C <sub>27</sub> H <sub>23</sub> MoNO <sub>4</sub> Si (551.5)	59.43 (58.80)	4.75 (4.57)	2.44 (2.54)

<sup>a</sup> Nur spektroskopisch beobachtet. <sup>b</sup> Aus der Umsetzung von Li[(CO)<sub>5</sub>CrC(NEt)SiPh<sub>3</sub>] mit [Et<sub>3</sub>O]BF<sub>4</sub>. <sup>c</sup> Als Nebenprodukt bei der Umsetzung von Li-[(CO)<sub>5</sub>MoC(NEt)SiPh<sub>3</sub>] mit [Et<sub>3</sub>O]BF<sub>4</sub>.

aktionszeit 30 min. Zum Entfernen von überschüssigem Phosphin wird nach dem Waschen mit Pentan in wenig Ether/Pentan aufgenommen und das Phosphin bei  $-30^{\circ}\text{C}$  auskristallisiert. Oranges Pulver, Ausb. 175 mg (74%); Schmp.  $78^{\circ}\text{C}$  (Zers.). Gef.: C, 60.50; H, 4.88; N, 1.37.  $\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{NO}_4\text{PSiW}$  (915.8) ber.: C, 60.33; H, 4.62; N, 1.53%. IR (Methylcyclohexan)  $\nu(\text{CO})$  2006m, 1914s, 1886vs  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $d_6$ )  $\delta$  2.46(s, 3H,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ), 3.25(s)/3.64(s) ppm (6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ );  $^{31}\text{P-NMR}$  (Benzol- $d_6$ )  $\delta$  24.51 ppm,  $J(\text{WP})$  223.30 Hz.

**11c:** Ansatz 270 mg (0.44 mmol) **8a** und 92 mg (0.46 mmol)  $\text{PPh}_2\text{Me}$ ; Reaktionszeit 1 h. Oranges Pulver, Ausb. 250 mg (70%); Schmp.  $111^{\circ}\text{C}$  (Zers.). Gef.: C, 56.35; H, 4.33; N, 1.67.  $\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{NO}_4\text{PSiW}$  (811.6) ber.: C, 56.24; H, 4.22; N, 1.73%. IR (Methylcyclohexan)  $\nu(\text{CO})$  2003m, 1910s, 1884vs  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $d_6$ )  $\delta$  2.28(d, 3H,  $\text{PCH}_3$ ;  $J(\text{PCH})$  7.0 Hz), 3.32(s)/3.90(s) ppm (6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  (Benzol- $d_6$ )  $\delta$  1.80 ppm,  $J(\text{WP})$  220.30 Hz.

**11d:** Ansatz 100 mg (0.16 mmol) **8a** und 24 mg (0.17 mmol)  $\text{PPhMe}_2$ ; Reaktionszeit 1 h. Gelboranges Pulver, Ausb. 70 mg (75%); Schmp.  $127^{\circ}\text{C}$  (Zers.). Gef.: C, 52.74; H, 4.19; N, 1.59.  $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{NO}_4\text{PSiW}$  (749.5) ber.: C, 52.88; H, 4.30; N, 1.87%. IR (Methylcyclohexan)  $\nu(\text{CO})$  2000m, 1905s, 1884vs  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $d_6$ )  $\delta$  1.87 (d, 6H,  $\text{PCH}_3$ ;  $J(\text{PCH})$  6.0 Hz), 3.13(s)/3.85(s) ppm (6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  (Benzol- $d_6$ )  $\delta$   $-20.91$  ppm,  $J(\text{WP})$  217.34 Hz.

**11e:** Ansatz 150 mg (0.24 mmol) **8a** und 19 mg (0.25 mmol)  $\text{PMe}_3$ ; Reaktionszeit 10 min. Oranges Pulver, Ausb. 145 mg (86%); Schmp.  $117^{\circ}\text{C}$  (Zers.). Gef.: C, 48.99; H, 4.51; N, 2.00.  $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{NO}_4\text{PSiW}$  (687.5) ber.: C, 48.92; H, 4.40; N, 2.04%. IR (Methylcyclohexan)  $\nu(\text{CO})$  2000m, 1919s, 1884vs  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $d_6$ )  $\delta$  1.66(d, 9H,  $\text{PCH}_3$ ;  $J(\text{PCH})$  7.0 Hz), 3.42(s)/4.33(s) ppm (6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  (Benzol- $d_6$ )  $\delta$   $-37.70$  ppm,  $J(\text{WP})$  215.86 Hz.

**11f:** Ansatz 350 mg (0.57 mmol) **8a** und 71 mg (0.60 mmol)  $\text{PEt}_3$ ; Reaktionszeit 1 h. Gelboranges Pulver, Ausb. 350 mg (84%); Schmp.  $84^{\circ}\text{C}$  (Zers.). Gef.: C, 50.80; H, 4.98; N, 1.81.  $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{NO}_4\text{PSiW}$  (729.5) ber.: C, 51.04; H, 4.97; N, 1.92%. IR (Methylcyclohexan)  $\nu(\text{CO})$  2001m, 1908s, 1883vs  $\text{cm}^{-1}$ .  $^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $d_6$ )  $\delta$  1.37(dt, 9H,  $\text{CCH}_3$ ;  $J(\text{PCH})$  14.8,  $J(\text{HCCH})$  7.5 Hz), 2.03(dq, 6H,  $\text{PCH}_2$ ;  $J(\text{PCH})$  7.4 Hz), 3.49(s)/4.34(s) ppm (6H,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ).  $^{31}\text{P-NMR}$  (Benzol- $d_6$ )  $\delta$  2.12 ppm,  $J(\text{WP})$  218.83 Hz.

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeit, der Wacker-Chemie GmbH für Chemikalien-Spenden.

## Literatur

- 1 J. Kron und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 373 (1989) 203.
- 2 J.D. Atwood und T.L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 3160.
- 3 H. Fischer in H. Fischer, P. Hoffmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
- 4 C.P. Casey und M.C. Cesa, *Organometallics*, 1 (1982) 87.
- 5 H. Werner und H. Rascher, *Helv. Chim. Acta*, 51 (1968) 1765; H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 94 (1975) 285; H. Werner, V. Kiener und H. Rascher, *Angew. Chem.*, 79 (1967) 1021, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 6 (1967) 1001; H. Fischer, E.O. Fischer und H. Werner, *J. Organomet. Chem.*, 73 (1974) 331.
- 6 S.E.J. Bell, K.C. Gordon und J.J. McGarvey, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 3107.

- 7 D. Sellmann, W. Ludwig, G. Huttner und L. Zsolnay, *J. Organomet. Chem.*, 294 (1985) 199.
- 8 U. Schubert, W. Hepp und J. Müller, *Organometallics*, 5 (1986) 173.
- 9 U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 358 (1988) 215.
- 10 E.O. Fischer, H. Hollfelder, P. Friedlich, F.R. Kreissl und G. Huttner, *Chem. Ber.*, 110 (1977) 3467.
- 11 E.O. Fischer, H. Hollfelder und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, 112 (1979) 2177.
- 12 In einer Kurzmitteilung (U. Schubert, H. Hörnig, K.-U. Erdmann und K. Weiss, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 13) wurde der bei dieser Reaktion entstandene Komplex 7a fälschlicherweise für 1k gehalten.
- 13 W. Hepp und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 321 (1987) 317.
- 14 R.J. Angelici und M.D. Malone, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 1731; S.O. Tripathi, S.C. Srivastava, G. Prasad und R.P. Mani, *J. Organomet. Chem.*, 86 (1975) 229.
- 15 F.R. Kreissl und E.O. Fischer, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 183.
- 16 J.A. Connor und E.O. Fischer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1967) 1024; *J. Chem. Soc. A*, (1969) 578; W.K. Dean und W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 1061; H.G. Raubenheimer, S. Lotz, G. Kruger und G. Gafner, *J. Organomet. Chem.*, 173 (1979) C1; S. Lotz, H.G. Raubenheimer und H.W. Viljoen, *S. Afr. J. Chem.*, 36 (1983) 12.
- 17 B. Heckl, H. Werner und E.O. Fischer, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 847; H. Werner, E.O. Fischer, B. Heckl und C.G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.*, 28 (1971) 367.
- 18 A. Parlier, H. Rudler, J.C. Daran und C. Alvarez, *J. Organomet. Chem.*, 333 (1987) 245.
- 19 E.O. Fischer, K.R. Schmid, W. Kalbfus und C.G. Kreiter, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 3893.
- 20 C.P. Casey und A.J. Shusterman, *Organometallics*, 4 (1985) 736.
- 21 U. Schubert in H. Fischer, P. Hoffmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983; U. Schubert, *Coord. Chem. Rev.*, 55 (1984) 261.
- 22 J.-C. Daran und Y. Jeannin, *Acta Cryst. B*, 36 (1980) 1392; J.T. Guy und D.W. Bennett, *Trans. Met. Chem.*, 9 (1984) 43; G. Erker, U. Dorf, R. Mynott, Y.-H. Tsay und C. Krüger, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 572, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 584; K.H. Dötz, R. Noack und G. Müller, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1988) 302; G. Erker, R. Lecht, F. Sosna, S. Uhl, Y.-H. Tsay, C. Krüger, H. Gondey und R. Benn, *Chem. Ber.*, 121 (1988) 1069; H.G. Raubenheimer, G.J. Kruger, C.F. Marais, R. Otte und J.T.Z. Hattingh, *Organometallics*, 7 (1988) 1853; H.G. Raubenheimer, G.J. Kruger, C.F. Marais, J.T.Z. Hattingh, L. Linford und P.H. van Rooyen, *J. Organomet. Chem.*, 355 (1988) 337.
- 23 C.A. Toledano, A. Parlier, H. Rudler, J.-C. Daran und Y. Jeannin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 576; A. Parlier, M. Rudler, H. Rudler und J.-C. Daran, *J. Organomet. Chem.*, 323 (1987) 353; A. Parlier, H. Rudler, J.C. Daran, C. Alvarez und F.D. Reyes, *J. Organomet. Chem.*, 327 (1987) 339; C. Alvarez, A. Pacreau, A. Parlier, H. Rudler und J.C. Daran, *Organometallics*, 6 (1987) 1057.
- 24 C.P. Casey, A.J. Shusterman, N.W. Vollendorf und K.J. Haller, *J. Am. Chem. Soc.*, 104 (1982) 2417; C.A. Toledano, J. Levisalles, M. Rudler, H. Rudler, J.C. Daran und Y. Jeannin, *J. Organomet. Chem.*, 228 (1982) C7; C.A. Toledano, H. Rudler, J.-C. Daran und Y. Jeannin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1984) 574; C.P. Casey, N.W. Vollendorf und K.H. Haller, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 3754; C.A. Toledano, A. Parlier, H. Rudler, M. Rudler, J.-C. Daran, C. Knobler und Y. Jeannin, *J. Organomet. Chem.*, 328 (1987) 357.
- 25 U. Schubert, K. Ackermann und P. Rustemeyer, *J. Organomet. Chem.*, 231 (1982) 323.
- 26 E.O. Fischer, H. Fischer, U. Schubert und R.B.A. Parady, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 871. E.O. Fischer, R.B.A. Parady und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 181 (1979) 37.
- 27 U. Schubert und H. Hörnig, *J. Organomet. Chem.*, 336 (1987) 307.
- 28 C.P. Casey und A.J. Shusterman, *J. Mol. Catal.*, 8 (1980) 1; C.P. Casey, N.L. Hornung und W.P. Kosar, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 4908.
- 29 J.A. Connor und E.M. Jones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1973) 2119; M.P. Guy, J.T. Guy und D.W. Bennett, *Organometallics*, 5 (1986) 1696.
- 30 R. Aumann, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1512; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 1456.