

Pentacarbonyl{furyl[tris(trimethylsilyl)siloxy]carben}chrom(0): Ein Carben-Komplex mit bemerkenswerten chemischen und strukturellen Eigenschaften

Ulrich Schubert*, Monika Wiener und Frank H. Köhler

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

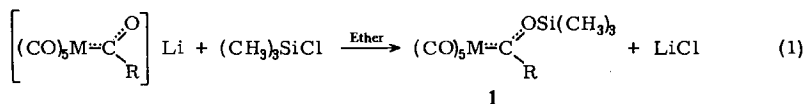
Eingegangen am 28. April 1978

Die Titelverbindung **4** reagiert mit etherischer Lithiumbromid-Lösung unter Spaltung der Si–O-Bindung. ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-spektroskopische Untersuchungen sowie eine Röntgenstrukturanalyse zeigen, daß sowohl in Lösung als auch im festen Zustand das zentrale Silicium-Atom von **4** durch Wechselwirkung mit dem Sauerstoff-Atom des Furyl-Restes eine verzerrt trigonal-bipyramidale Konfiguration aufweist. Die Si–O-Bindung im Carben-Liganden ist stark aufgeweitet.

Pentacarbonyl{furyl[tris(trimethylsilyl)siloxy]carbene}chromium(0): A Carbene Complex with Remarkable Chemical and Structural Properties

The title compound **4** reacts with an ethereal solution of lithium bromide by cleavage of the Si–O bond. ^{13}C and ^{29}Si NMR spectroscopic investigations as well as an X-ray structure determination show the central Si atom of **4** to have a distorted trigonal-bipyramidal configuration by interaction with the oxygen atom of the furyl moiety both in solution and in crystalline state. The Si–O bond within the carbene ligand is strongly lengthened.

(Trimethylsiloxy)organylcarben-Komplexe $(\text{CO})_5\text{MC(R)OSi}(\text{CH}_3)_3$ (**1**) [Darstellung s. Gl. (1)] und (Alkoxy)organylcarben-Komplexe $(\text{CO})_5\text{MC(R)O Alkyl}$ unterscheiden sich in grundlegender Weise in ihrem Reaktionsverhalten gegenüber Nucleophilen^{1,2)}. Verglichen wurden bisher die Umsetzungen mit Alkoholen, Alkoholaten, Aminen und Lithiumorganen. Dabei erfolgt bei Alkoxycarben-Komplexen Addition des Nucleophils an den Carben-Kohlenstoff (woran sich Folgereaktionen anschließen können), bei Siloxycarben-Komplexen fast ausschließlich Spaltung der Si–O-Bindung.



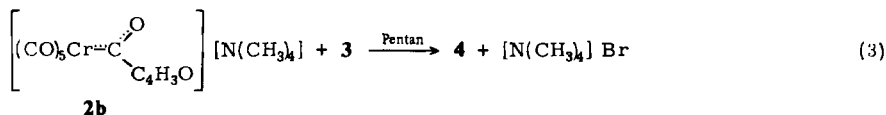
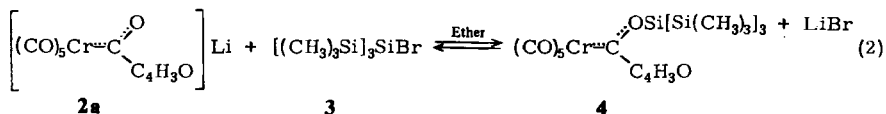
M = Cr, W; R = Alkyl, Aryl

Da Siloxycarben-Komplexe interessante Ausgangsverbindungen sowohl zur Darstellung neuer metallorganischer als auch siliciumorganischer Verbindungen sind, haben wir versucht, weitere Erkenntnisse über die Natur und das Verhalten der Si–O-Bindung in Siloxycarben-Komplexen zu gewinnen.

Präparative Ergebnisse

Setzt man analog Gl. (1) Lithium-pentacarbonyl(2-furoyl)chromat (**2a**) mit Tris(trimethylsilyl)chlor- oder -bromsilan (**3**) in Ether im Verhältnis 1:1 um [Gl. (2)], beobachtet man zwar eine sofortige Rotfärbung des Reaktionsgemisches, im IR-Spektrum ist jedoch zu erkennen, daß der gewünschte Carben-Komplex **4** nur zu einem kleinen Prozentsatz gebildet wird. Das Verhältnis von Lithium-acylat **2a** zu Carben-Komplex **4** ändert sich nach wenigen Minuten nicht mehr und läßt sich nur durch Zugabe eines Überschusses an **3** zugunsten von **4** verschieben.

Suspendiert man dagegen das Tetramethylammonium-acylat **2b** in Pentan und setzt dann mit einer äquimolaren Menge an Bromsilan **3** um [Gl. (3)], erhält man quantitative Ausbeuten an rohem Carben-Komplex **4**.



Offensichtlich liegt bei der Umsetzung der Acylate **2a** und **2b** eine Gleichgewichtsreaktion vor, bei der man bei Verwendung des Lithium-acylats **2a** wegen der relativ guten Löslichkeit von LiBr in Ether nur durch Erhöhung der Konzentration an **3** einen befriedigenden Umsatz von **2a** erreicht. Im Falle der Gl. (3) dagegen wird die Rückreaktion wegen der schlechten Löslichkeit von Tetramethylammoniumbromid in Pentan verhindert.

Die Einstellung des Gleichgewichtes (2) erreicht man auch, wenn man eine Lösung des Carben-Komplexes **4** in Ether mit einer äquimolaren Menge an Lithiumbromid versetzt. Mit einem Überschuß an Lithiumbromid wird **2a** vollständig zurückgebildet. Die Nucleophilie des Bromid-Ions ist also ausreichend, um die Si-O-Bindung im Carben-Komplex **4** zu spalten, eine Reaktion, die bei Trimethylsiloxy-carben-Komplexen **1** mit Halogenid-Ionen nicht beobachtet wurde.

Spektroskopische Ergebnisse

Im Massenspektrum von **4** treten neben den Signalen des Molekül-Ions bei $m/e = 534$ und der durch stufenweise Abspaltung der CO-Liganden verursachten, für Metallcarbonyl-Komplexe typischen Ionen $[\text{M} - n \text{CO}]^+ \text{ } ^{31}$ ($n = 1, 2, 4, 5$; $[\text{M} - 3 \text{CO}]^+$ wird nicht beobachtet) auch das Ion des freien Carben-Liganden ($m/e = 342$) sowie $[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]^+$ ($m/e = 247$) und $[\text{SiMe}_3]^+$ ($m/e = 73$, 100%) auf. Auf welcher Stufe des Fragmentierungsprozesses die siliciumhaltigen Ionen abgespalten werden, läßt sich nicht eindeutig feststellen.

Die im ν_{CO} -Bereich des IR-Spektrums auftretenden Banden, besonders die A_1^1 -Bande, sind gegenüber $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{furyl})\text{OC}_2\text{H}_5$ (**5**)⁴⁾ bzw. $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{furyl})\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ (**1a**)¹⁾ (s. Tab. 1) nach niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Das σ -Donor-/ π -Acceptor-Ver-

hältnis des Carben-Liganden wächst also vom Ethoxy- über den Trimethylsiloxy- zum Tris(trimethylsilyl)siloxy-carben-Komplex an. Geht man von der Annahme aus, daß der Beitrag des Furyl-Restes zur elektronischen Stabilisierung des Carben-Kohlenstoffs bei allen drei Komplexen ungefähr gleich ist, dann sollte die Verschiebung der IR-Banden im Tris(trimethylsilyl)siloxy-carben-Komplex **4** gegenüber dem Trimethylsilyl-carben-Komplex auf eine Schwächung der Si – O-Bindung zurückzuführen sein.

Tab. 1. Spektroskopische Daten von $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})\text{OSi}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_3$ (**4**), verglichen mit $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ (**1a**)¹⁾ und $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$ (**5**)⁴⁾

<i>IR-Daten</i> ^{a)}	A ₁ ²⁾		A ₁ ¹⁾	E	
5	2065 (s)	1995 (w)	1965 (s)	1050 (vs)	
1a	2058 (m)		1961 (s)	1947 (vs)	
4	2055 (m)		1956 (s)	1946 (vs)	
¹ H-NMR-Daten ^{b, c)}	δ(H 14) (d, 1)	δ(H 12) (d, 1)	δ(H 13) (dd, 1)	δ(Si – CH ₃) (s)	
5	8.19	7.19	6.78	–	
1a	8.32	7.94	7.04	0.46	
4	8.29	7.44	6.91	0.22	
¹³ C-NMR-Daten ^{c)}	δ(C 1)	δ(C 4)	δ(C 2, 3, 5, 6)	δ(C 11 – 14)	δ(CH ₃)
1a ^{d)}	320.0	226.4	218.7	164.0; 147.3 ^{e)}	1.8
4 ^{f)}	314.9	226.2	219.2	162.8 (C 11) 147.7 (C 14) 136.2 (C 12) ^{g)} 117.2 (C 13) ^{g)}	0.5 (C 31 – 33, C 41 – 43) 0.3 (C 21 – 23)
²⁹ Si-NMR-Daten ^{b, c)}	δ(Si 1)	δ(Si 2)	δ(Si 3, 4)		
4	31.4	– 16.6	– 13.3		

^{a)} ν(CO)-Bereich in cm^{–1}; gelöst in Pentan bzw. Hexan.

^{b)} Gelöst in [D₆]Aceton; ¹H-NMR: bei 0°C gemessen rel. Solvens, umgerechnet rel. TMS. ²⁹Si: bei 0°C gemessen rel. int. (CH₃)₃SiOSi(CH₃)₃ mit δ(²⁹Si) = – 6.9, umgerechnet rel. TMS.

^{c)} Zuordnung der Atome siehe Abb. Die Nummern der H-Atome entsprechen denen der jeweiligen C-Atome.

^{d)} Gelöst in [D₈]Toluol.

^{e)} Nicht alle Signale beobachtet.

^{f)} Gelöst in [D₈]THF; bei – 39.6°C gemessen rel. Solvens, umgerechnet rel. TMS.

^{g)} Zuordnung versuchsweise in Analogie zu 2-Furancarbaldehyd⁸⁾.

Das ¹H-NMR-Spektrum reiht **4** zwanglos in die Gruppe der Furylcarben-Komplexe ein; das geht aus dem Vergleich mit **1a** und **5** (s. Tab. 1) hervor. Ungewöhnliche Ergebnisse liefern jedoch die ¹³C- und ²⁹Si-NMR-Spektroskopie. Wie Tab. 1 zeigt, wird neben den erwarteten ¹³C-Signalen bei – 40°C eine zweite Resonanz im Si – CH₃-Bereich erhalten. Die Intensitäten beider Signale verhalten sich wie 2:1; bei Raumtemperatur findet man

nur ein Signal. Die $\delta(\text{Si}-\text{CH}_3)$ sind stark vom Lösungsmittel abhängig: verglichen mit den in Tab. 1 angegebenen Werten ist in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ bei -28°C die Reihenfolge der Signale vertauscht: $\delta = -0.8$ für C21–23 und $\delta = -1.0$ für C31–33 und C41–43. Ein unabhängiger Beweis für die Nicht-Äquivalenz der Si–CH₃-Gruppen ergibt sich durch Zahl und Intensität der Signale im ^{29}Si -NMR-Spektrum (s. Tab. 1). Vergleicht man $\delta(\text{Si } 1)$ mit den Verschiebungen in $\text{Me}_3\text{SiOCOCHCl}_2$, $\delta(\text{Si}) = 30.2^{5)}$, Me_3SiOEt , $\delta(\text{Si}) = 13.5^{6)}$, und $\text{Ph}_2\text{MeSiOEt}$, $\delta(\text{Si}) = -3.8^{7)}$, dann liegt $\delta(\text{Si } 1)$ bei erstaunlich niedrigem Feld. Der Carben-Rest übt auf $\delta(\text{OSi})$ offenbar einen ähnlichen Effekt wie ein stark elektronegativer organischer Rest aus.

Die Nicht-Äquivalenz der Silylgruppen läßt sich mit einer gehinderten Rotation sowohl um die Bindung $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{O}$ als auch $\text{O}-\text{Si}$ verstehen. Als Hinderungsgrund bietet sich der Furyl-Rest an, dessen Rotation um die Bindung zum Carben-Kohlenstoff folglich ebenfalls blockiert sein sollte.

Geht man davon aus, daß durch die Starrheit des Systems das Sauerstoff-Atom des Furyl-Restes in räumliche Nähe zum zentralen Silicium-Atom gelangt, dann sollte eine annähernde Fünffach-Koordination dieses Silicium-Atoms vorliegen. Zur Klärung der im Zusammenhang mit Reaktivität und spektroskopischen Befunden aufgeworfenen strukturellen Fragen haben wir eine Röntgenstrukturanalyse von **4** durchgeführt.

Diskussion der Molekülstruktur

Die Atomparameter von **4** sind in Tab. 2, Abstände und Winkel in Tab. 3 wiedergegeben.

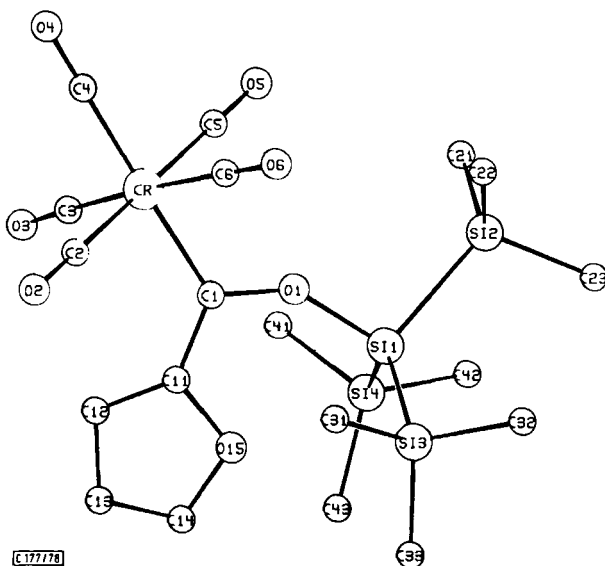


Abb.: Molekülstruktur von **4**. Die Wasserstoff-Atome wurden der besseren Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet (Zeichenprogramm PLOTQ²⁷⁾)

Tab. 2. Atomparameter von 4. Der Temperaturfaktor T ist gegeben durch:
 $T = \exp[-\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)]$;
 B_{ij} in 10^4 pm^2

Atom	x/a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c	B
Cr	0.6320(1)	0.9666(1)	0.3927(1)	H12	0.28563	0.64584	0.43184	3.5
C2	0.6143(8)	0.9638(8)	0.4877(5)	H13	0.09373	0.36898	0.42777	3.5
O2	0.6052(7)	0.8033(6)	0.5510(3)	H14	0.17320	0.29755	0.32504	3.5
C3	0.4051(11)	0.9292(8)	0.3638(5)	H211	0.72400	1.05561	0.10072	5.0
O3	0.2668(8)	0.9023(7)	0.3535(4)	H212	0.61509	0.95161	0.02735	5.0
C4	0.725(1)	1.141(1)	0.434(1)	H213	0.80570	1.07260	0.02799	5.0
O4	0.7848(7)	1.2471(6)	0.4662(4)	H221	1.04287	0.92056	0.22521	5.0
C5	0.658(1)	1.071(1)	0.278(1)	H222	1.00146	1.03784	0.22882	5.0
O5	0.6768(12)	1.1356(8)	0.2167(4)	H223	1.09768	1.05699	0.16348	5.0
C6	0.8544(10)	0.9937(8)	0.3961(5)	H231	0.81607	0.70338	0.06432	5.0
O6	0.9851(7)	1.0097(7)	0.4005(4)	H232	0.93168	0.86017	0.02659	5.0
C1	0.5354(8)	0.7805(7)	0.3258(4)	H233	0.73450	0.77488	-0.00696	5.0
C11	0.3959(8)	0.6352(7)	0.3464(4)	H311	0.78403	0.50055	0.41006	5.0
C12	0.2868(9)	0.5848(6)	0.3993(5)	H312	0.66970	0.56468	0.40176	5.0
C13	0.1788(9)	0.4312(8)	0.3957(5)	H313	0.85624	0.66652	0.38839	5.0
C14	0.226(1)	0.395(1)	0.341(1)	H321	0.82205	0.52317	0.17700	5.0
O15	0.3965(6)	0.5157(5)	0.3088(3)	H322	0.92006	0.50659	0.26511	5.0
O1	0.6044(5)	0.7873(5)	0.2660(3)	H323	0.95680	0.65915	0.22934	5.0
S11	0.5887(2)	0.6848(2)	0.1938(1)	H331	0.47680	0.31037	0.19601	5.0
S12	0.7963(2)	0.8753(2)	0.1204(1)	H332	0.39796	0.30745	0.26584	5.0
C21	0.7272(10)	1.0043(8)	0.0632(5)	H333	0.53284	0.26398	0.28681	5.0
C22	1.009(1)	0.984(1)	0.193(1)	H411	0.28810	0.74970	0.17664	5.0
C23	0.823(1)	0.794(1)	0.042(1)	H412	0.11555	0.66227	0.11243	5.0
S13	0.6772(2)	0.5234(2)	0.2681(1)	H413	0.27298	0.79829	0.08277	5.0
C31	0.7550(10)	0.5691(9)	0.3790(5)	H421	0.40070	0.72577	-0.02153	5.0
C32	0.866(1)	0.596(1)	0.232(1)	H422	0.22446	0.57682	-0.04088	5.0
C33	0.5019(9)	0.3282(8)	0.2532(5)	H423	0.39399	0.57903	-0.01045	5.0
S14	0.3124(2)	0.5974(2)	0.1053(1)	H431	0.15537	0.37959	0.18030	5.0
C41	0.239(1)	0.716(1)	0.121(1)	H432	0.14818	0.33404	0.09714	5.0
C42	0.3342(10)	0.6220(9)	-0.0050(5)	H433	0.02469	0.39091	0.10075	5.0
C43	0.140(1)	0.400(1)	0.122(1)					

Atom	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Cr	2.64(5)	1.76(5)	2.33(6)	1.08(4)	0.86(4)	-0.14(4)
O2	1.4(3)	2.6(4)	3.2(4)	0.8(3)	0.5(3)	-0.5(3)
O2	4.4(3)	4.5(3)	2.6(3)	2.1(2)	0.5(2)	0.6(2)
C3	4.0(4)	2.1(4)	2.4(4)	1.2(3)	1.0(3)	-0.1(3)
O3	3.4(3)	6.5(4)	6.2(4)	3.3(3)	0.2(2)	-0.5(3)
C4	3.2(4)	3.1(4)	4.3(4)	1.5(3)	1.9(3)	-0.1(3)
O4	4.9(3)	2.6(3)	5.2(3)	1.2(2)	2.1(2)	-1.2(2)
C5	8.0(5)	3.2(4)	4.3(5)	3.9(4)	2.7(4)	0.4(4)
O5	17.6(7)	7.3(5)	4.9(4)	9.2(5)	6.5(4)	3.7(4)
C6	3.2(4)	2.2(4)	3.3(4)	0.1(3)	1.3(3)	-0.9(3)
O6	1.9(2)	8.1(4)	7.6(4)	1.6(3)	0.8(3)	-2.9(3)
C1	1.6(3)	2.3(3)	2.4(3)	1.1(2)	1.2(2)	0.4(3)
C11	2.5(3)	1.9(3)	2.2(3)	1.1(3)	0.0(3)	-0.3(3)
C12	3.3(3)	2.8(4)	3.1(4)	1.2(3)	1.6(3)	-0.2(3)
C13	3.6(4)	2.9(4)	2.7(4)	0.5(3)	1.7(3)	0.0(3)
C14	3.6(4)	1.5(3)	4.1(4)	0.2(3)	1.9(3)	0.3(3)
O15	3.9(2)	1.9(2)	3.4(3)	1.2(2)	1.7(2)	-0.1(2)
O1	2.5(2)	1.7(2)	2.4(2)	1.0(2)	0.7(2)	-0.1(2)
S11	2.1(1)	1.5(1)	1.9(1)	0.9(1)	0.8(1)	0.2(1)
S12	2.3(1)	2.1(1)	2.5(1)	0.9(1)	1.0(1)	0.4(1)
C21	4.8(4)	2.6(4)	3.4(4)	2.1(3)	2.1(3)	1.2(3)
C22	3.7(4)	3.6(4)	4.4(5)	0.8(3)	0.5(3)	0.8(4)
C23	5.5(4)	4.0(4)	4.6(5)	2.8(4)	3.0(4)	0.9(4)
S13	2.7(1)	2.1(1)	2.4(1)	1.5(1)	0.5(1)	0.2(1)
C31	4.7(4)	3.7(4)	2.8(4)	2.7(4)	0.5(3)	0.7(3)
C32	3.3(4)	4.8(5)	4.4(4)	2.7(3)	1.1(3)	0.3(4)
C33	3.9(4)	2.1(4)	4.7(4)	2.0(3)	1.1(3)	0.2(3)
S14	2.3(1)	2.5(1)	2.6(1)	1.2(1)	0.2(1)	-0.1(1)
C41	3.2(4)	5.1(5)	4.0(4)	2.7(4)	0.6(3)	0.4(4)
C42	4.3(4)	4.2(4)	3.2(4)	2.2(4)	0.3(3)	-0.5(3)
C43	3.5(4)	2.9(4)	5.4(5)	0.5(3)	-0.2(4)	0.1(4)

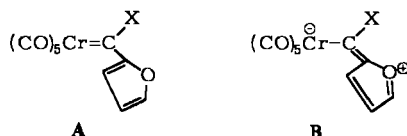
Tab. 3. Intramolekulare Abstände und Winkel in 4. In Klammern die Standardabweichungen

Abstände (in pm)		Winkel (in °)	
Cr - C2	190,0 (8)	Cr - C1 - O1	119,2 (5)
Cr - C3	189,4 (11)	Cr - C1 - C11	125,5 (5)
Cr - C4	188,3 (8)	C11- C1 - O1	115,3 (6)
Cr - C5	189,8 (9)	O1 - O1 - Si1	143,8 (5)
Cr - O6	191,0 (11)	O1 - Si1- Si2	99,4 (2)
C2 - O2	114,0 (10)	O1 - Si1- Si3	107,1 (2)
C3 - O3	114,1 (14)	O1 - Si1- Si4	106,6 (2)
C4 - O4	115,0 (10)	Si2- Si1- Si3	112,0 (1)
C5 - O5	114,0 (12)	Si2- Si1- Si4	107,7 (1)
O6 - O6	113,3 (14)	Si3- Si1- Si4	121,7 (1)
Cr - C1	203,3 (7)	O15- Si1- Si2	164,4 (2)
C1 - C11	145,4 (10)	O15- Si1- Si3	75,3 (1)
C11- C12	136,7 (12)	O15- Si1- Si4	77,8 (1)
C12- C13	140,9 (11)	O15- Si1- O1	65,0 (2)
C13- C14	133,3 (13)		
C14- O15	136,5 (10)		
O15- C11	138,5 (11)		
C1 - O1	132,1 (9)		
O1 - Si1	174,2 (5)		
Si1- Si2	236,1 (3)		
Si1- Si3	236,6 (3)		
Si1- Si4	236,3 (3)		
Si-C (Mittel)	187		

Das Chrom-Atom ist in 4 nahezu ideal oktaedrisch koordiniert. Mit Ausnahme von C6, das etwas zum Carben-Liganden hin verbogen ist, weichen die Winkel zwischen benachbarten Kohlenstoff-Atomen um maximal 1,5° von 90° ab. Zwischen den Cr—C_{CO}- und C—O-Bindungslängen der axialen CO-Gruppe und denen der äquatorialen CO-Gruppen besteht kein signifikanter Unterschied.

Die in Komplexen des Typs (CO)₅CrC(OAlkyl)R⁹⁻¹³ gefundenen Cr—C_{Carben}- und C_{Carben}—O-Abstände werden auch in 4 beobachtet (203,3 bzw. 132,1 pm). Die sich daraus sowie aus der Feststellung, daß die den Carben-Kohlenstoff umgebenden Atome (Cr, O 1, C 11) mit diesem in einer Ebene liegen (im folgenden „Ebene 1“ genannt), ergebenden bindungstheoretischen Vorstellungen über die Natur der Metall-Carbenkohlenstoff-Bindung wurden bereits an anderer Stelle ausführlich diskutiert¹⁴). In 4 sind die Winkel zwischen der Ebene 1 und der aus den Atomen des Furylringes (Ebene 2) bzw. der aus den Atomen O 1, Si 1, Si 2 und C 23 (Ebene 3) definierten besten Ebene mit 5° bzw. 4° sehr klein. Auch die Lagen der übrigen Nichtwasserstoff-Atome des Carben-Liganden sind derart, daß dieser annähernde Spiegelsymmetrie besitzt. Ebene 1 schließt mit den beiden Oktaeder-Ebenen aus Cr, C 1, C 3, C 4 und C 6 bzw. Cr, C 1, C 2, C 4 und C 5 Winkel von 51° bzw. 39° ein; Carben-Rest und CO-Gruppen stehen also etwa auf Lücke.

Der kleine Winkel zwischen den Ebenen 1 und 2 sowie die cis-Anordnung der Atome O und X (X = O, N, S) bezüglich der Bindung C_{Carben}—C_{Furyl} wurde bereits früher für Furyl-carben-Komplexe des Chroms(0) anhand spektroskopischer Untersuchungen



postuliert⁴⁾ und der Resonanzform **B** ein wesentlicher Beitrag zugesprochen. Obwohl der Carben-Kohlenstoff in Carben-Komplexen im allgemeinen als sp^2 -hybridisiert betrachtet wird, sind die Winkel zwischen den an den Carben-Kohlenstoff gebundenen Atomen oft stark von 120° verschieden (wenngleich ihre Summe stets ungefähr 360° beträgt)⁹⁻¹³⁾. Die beste Annäherung an eine ideale sp^2 -Hybridisierung wird dann erreicht, wenn *beide* organischen Substituenten in p_π - p_π -Wechselwirkung mit dem Carben-Kohlenstoff treten können, wie etwa in $(CO)_5CrC(OC_2H_5)-C\equiv C-C_6H_5$ ¹¹⁾. Die in **4** gefundenen, nicht stark von 120° abweichenden Bindungswinkel am Carben-Kohlenstoff könnten neben dem kleinen Winkel zwischen den Ebenen 1 und 2 ein weiterer Hinweis darauf sein, daß der Furyl-Rest in p_π - p_π -Wechselwirkung mit dem Carben-Kohlenstoff tritt. Gegen eine starke Beteiligung der mesomeren Grenzform **B** sprechen allerdings die Bindungslängen innerhalb des Furyl-Ringes, wenngleich wegen der hohen Standardabweichungen keine exakten Aussagen möglich sind.

Bei der Diskussion struktureller Details von **4** darf nicht außer acht gelassen werden, daß eine klare Unterscheidung zwischen elektronischen und sterischen Effekten wegen des sterisch anspruchsvollen Tris(trimethylsilyl)siloxy-Restes nicht möglich ist. So könnte durch die kleinen Winkel zwischen den Ebenen 1, 2 und 3 auch lediglich ein Minimum sterischer Hinderung zwischen den beiden Substituenten am Carben-Kohlenstoff erreicht werden.

Der Abstand zwischen dem Sauerstoff-Atom O 15 des Furyl-Restes und Si 1 in **4** (292 pm) ist um 42 pm kürzer als die Summe der van der Waals-Radien von Sauerstoff und Silicium¹⁵⁾. Diese Beobachtung deutet auf eine Wechselwirkung zwischen den beiden Atomen hin. Als Folge davon ist das Koordinations-Tetraeder um Si 1 (s. Winkel in Tab. 3) in Richtung einer trigonal-bipyramidalen Konfiguration verzerrt, mit O 15 und Si 2 als axialen und O 1, Si 3 sowie Si 4 als äquatorialen Substituenten. Aufgrund der NMR-spektroskopisch beobachteten Nichtäquivalenz der $SiMe_3$ -Gruppen ist anzunehmen, daß diese Konfiguration auch in Lösung beibehalten wird. Sie erinnert an die ausführlich untersuchte Eigenschaft von sauerstoff-haltigen Zinn(IV)-Verbindungen, durch Ausbildung von Sauerstoff-Brücken eine trigonal-bipyramidale Konfiguration am Zinn zu erreichen^{16, 17)}. Bei Silicium-Verbindungen wird dies seltener beobachtet^{15, 18)}.

Der Winkel von 143.8° am Sauerstoff-Atom O 1 ist für Carben-Komplexe ungewöhnlich groß. Er beträgt bei Alkoxy(organyl)carben-Komplexen gewöhnlich etwa 120° . Ein solcher Winkel an O 1 hätte jedoch bei **4** einen O 15—Si 1-Abstand von ca. 220 pm zur Folge, wenn man voraussetzt, daß alle übrigen Winkel und alle Bindungslängen zwischen Si 1, O 1, C 1, C 11 und O 15 gleich blieben. Nach Überlegungen von Glidewell¹⁹⁾ beträgt der minimale (nichtbindende) $Si \cdots O$ -Kontaktabstand ca. 270 pm, der bei einem Winkel von 120° an O 1 weit unterschritten wäre. Bei einem Abstand von 270 pm zwischen Si 1 und O 15, also dem minimalen Kontaktabstand, würde unter den gleichen Voraussetzungen wie zuvor der Winkel an O 1 ca. 136° betragen, also nicht wesentlich weniger als der gefundene Winkel.

Die alternative Möglichkeit, zur Erklärung des großen Winkels an O 1 einen hohen p-Charakter der freien Elektronenpaare am Sauerstoff anzunehmen, erscheint uns weniger wahrscheinlich. In solchen Fällen wird gewöhnlich (aber nicht notwendigerweise) eine erhöhte p_π-p_π-Wechselwirkung zwischen Silicium und Sauerstoff beobachtet, erkennbar an einer Si—O-Abstandsverkürzung¹⁸⁾ (s. aber Lit.²⁰⁾). Dies ist bei **4** nicht der Fall. Es wird im Gegenteil ein sehr langer Si—O-Abstand von 174.2 pm gefunden, der annähernd gleich der Summe der nach Schomaker und Stevenson²¹⁾ korrigierten Radien (176 pm) ist. Dieser theoretische Einfachbindungs-Abstand wird in Verbindungen mit tetravalentem Silicium durch d_π-p_π-Wechselwirkungen gewöhnlich auf 160–165 pm verkürzt, in einem Trimethylsilylester wurde ein Si—O-Abstand von 169.4 pm beobachtet²²⁾. Auch in Verbindungen mit pentavalentem Silicium wurden für äquatoriale Si—O-Bindungen Längen von 164–167 pm, maximal 170 pm²³⁾ gefunden.

Die ungewöhnliche Reaktivität des Carben-Komplexes **4** legt den Schluß nahe, daß eine Si—O-Einfachbindung vorliegt, die nicht durch Mehrfachbindungsanteile verstärkt ist, wobei die Frage offen bleibt, ob die Verlängerung der Si—O-Bindung gegenüber üblichen Werten auf elektronische Einflüsse zurückzuführen oder ebenfalls sterisch bedingt ist.

Mit durchschnittlich 236.3 pm sind die Si—Si-Bindungslängen in **4** ebenso lang wie in Si(SiMe₃)₄ (236.1 pm)²⁴⁾. Die bei metallgebundenen Tris(trimethylsilyl)silyl-Resten^{25, 26)} gefundene Verlängerung des Si—Si-Abstandes infolge von Wechselwirkungen mit den Metall-CO-Liganden wird demnach in **4** nicht beobachtet.

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, sowie der BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Geräte: NMR-Spektrometer Jeol JNM-C-60 HL; IR-Spektrophotometer Perkin-Elmer, Modell 21 (LiF-Optik); NMR-Spektrometer Bruker HX 90/15 mit Zusatz für Tieftemperaturmessungen; Diffraktometer Synthex P2₁ (Mo-K_α-Strahlung, Graphit-Monochromator, λ = 71.069 pm) mit Kühleinrichtung LT-1 (Meßtemp. –30°C); Rechner Syntex-XTL mit Programmpaket, Zeichenprogramm PLOTQ²⁷⁾.

Pentacarbonyl{furyl[tris(trimethylsilyl)siloxy]carben}chrom(0) (4): Alle Arbeiten wurden unter N₂ durchgeführt. Die Lösungsmittel waren über Na getrocknet und mit N₂ gesättigt.

1.6 g (3.33 mmol) [N(CH₃)₄][[(CO)₅CrC(O)C₄H₃O]] (**2b**)⁴⁾ werden in 200 ml Pentan unter Rühren suspendiert. Zu der auf –20°C gekühlten Suspension wird eine Lösung von 1.06 g (3.25 mmol) [(CH₃)₃Si]₃SiBr²⁸⁾ (**3**) in 50 ml Pentan getropft. Das sich allmählich dunkelrot färbende Gemisch wird 22 h bei –20°C gerührt. Nach Filtration über eine gekühlte G3-Fritte wird die Pentan-Lösung auf 50 ml eingeeengt und der Carben-Komplex **4** durch längeres Stehenlassen bei –78°C ausgefällt. Nach Dekantieren der überstehenden Lösung wird **4** nach zweimaligem Umkristallisieren aus Pentan bei –10°C und Trocknen bei 0°C i. Hochvak. in Form dunkelroter Schuppen erhalten; Ausb. 1.02 g (57% analysenreines **4**, bezogen auf **2b**).

CrC₁₉H₃₀O₇Si₄ (534.8) Ber. Cr 9.72 C 42.67 H 5.65 Si 21.01

Gef. Cr 9.85 C 42.93 H 5.77 Si 21.50 Molmasse 534 (MS)

Umsetzung von 4 mit Lithiumbromid: Zu einer Lösung von 80 mg (0.15 mmol) **4** in 30 ml Ether werden 13 mg (0.15 mmol) gut getrocknetes Lithiumbromid gegeben. Das Gemisch wird 1 h bei Raumtemp. gerührt. Ein anschließend aufgenommenes IR-Spektrum im ν_{CO}-Bereich zeigt die

Banden sowohl von **4** als auch von **2a**⁴¹. (Das Intensitätsverhältnis der Banden ist dann das gleiche wie bei der Umsetzung äquimolarer Mengen von **2a** mit **3**.)

Nach Zugabe weiterer 50 mg LiBr und Rühren des Gemisches über Nacht lassen sich im IR-Spektrum keine Banden von **4** mehr feststellen. Das Lithium-acylat **2a** läßt sich in der üblichen Weise²⁹ in das Tetramethylammonium-acylat **2b** überführen und als solches anhand von authent. Vergleichsspektren identifizieren. Ausb. 48 mg **2b** (67%).

Röntgenstrukturanalyse

Kristalldaten (-30°C): Raumgruppe $P\bar{1}$ ($Z = 2$), $a = 949$ (1), $b = 1098$ (2), $c = 1690$ (2) pm, $\alpha = 78.54$ (8), $\beta = 106.47$ (11), $\gamma = 123.74$ (10) $^{\circ}$.

Es wurden 4040 unabhängige Reflexe vermessen (ω -scan, $2 \leq 2\theta \leq 48^{\circ}$). Die Lösung der Struktur erfolgte konventionell anhand von 3012 Struktur Faktoren ($F_o \geq 4\sigma$). Die Orts- und Temperaturparameter der Nicht-Wasserstoffatome (s. Tab. 2) wurden anisotrop bis zu $R_w = 0.070$ nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix verfeinert.

Literatur

- ¹¹ E. O. Fischer, T. Selmayr, F. R. Kreißl und U. Schubert, Chem. Ber. **110**, 2574 (1977).
- ² E. O. Fischer, U. Schubert und H. Fischer, Pure Appl. Chem., im Druck.
- ³ J. Müller, Angew. Chem. **84**, 725 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 653 (1972).
- ⁴ J. A. Connor und E. M. Jones, J. Chem. Soc. A **1971**, 1974.
- ⁵ W. McFarlane und J. M. Seaby, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, **1972**, 1561.
- ⁶ G. Engelhardt, R. Radeaglia, H. Jancke, E. Lippmaa und M. Maegi, Org. Magn. Reson. **5**, 561 (1973).
- ⁷ P. C. Lauterbur, in Determination of Organic Structures by Physical Methods, Vol. 2, S. 511, Academic Press, New York und London 1962.
- ⁸ F. Fringuelli, S. Gronowitz, A.-B. Hörnfeldt, I. Johnson und A. Taticchi, Acta Chem. Scand., Ser. B **28**, 175 (1974).
- ⁹ O. S. Mills und A. D. Redhouse, J. Chem. Soc. A **1968**, 642.
- ¹⁰ G. Huttner und B. Krieg, Chem. Ber. **105**, 67 (1972), und die dort zit. Lit.
- ¹¹ G. Huttner und H. Lorenz, Chem. Ber. **108**, 1864 (1975).
- ¹² E. O. Fischer, W. Held, F. R. Kreißl, A. Frank und G. Huttner, Chem. Ber. **110**, 656 (1977).
- ¹³ E. O. Fischer, H. Hollfelder, P. Friedrich, F. R. Kreißl und G. Huttner, Chem. Ber. **110**, 3467 (1977).
- ¹⁴ E. O. Fischer, Angew. Chem. **86**, 651 (1974); Adv. Organomet. Chem. **14**, 1 (1976).
- ¹⁵ F. P. Boer und F. P. van Remoortere, J. Am. Chem. Soc. **92**, 801 (1970).
- ¹⁶ U. Schubert, J. Organomet. Chem. **155**, 285 (1978), und die dort zit. Lit.
- ¹⁷ Y. K. Ho und J. J. Zuckerman, J. Organomet. Chem. **49**, 1 (1973), und die dort zit. Lit.
- ¹⁸ H. Bürger, Angew. Chem. **85**, 519 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 474 (1973).
- ¹⁹ C. Glidewell, Inorg. Chim. Acta **12**, 219 (1975).
- ²⁰ C. Glidewell und D. C. Liles, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1977**, 632; Acta Crystallogr., Sect. B **34**, 129 (1978).
- ²¹ V. Schomaker und D. P. Stevenson, J. Am. Chem. Soc. **63**, 37 (1941).
- ²² U. Thewalt und D. Rinne, Z. Anorg. Allg. Chem. **420**, 51 (1976).
- ²³ F. P. Boer, J. J. Flynn und J. W. Turley, J. Am. Chem. Soc. **90**, 6973 (1968).
- ²⁴ L. S. Bartell, F. B. Clippard und T. L. Boates, Inorg. Chem. **9**, 2436 (1970).
- ²⁵ B. K. Nicholson, J. Simpson und W. T. Robinson, J. Organomet. Chem. **47**, 403 (1973).
- ²⁶ M. C. Couldwell, J. Simpson und W. T. Robinson, J. Organomet. Chem. **107**, 323 (1976).
- ²⁷ Zeichenprogramm PLOTQ, R. Davies und G. Huttner, Techn. Univ. München 1977, unveröffentlicht.
- ²⁸ H. Bürger und W. Kilian, J. Organomet. Chem. **18**, 299 (1969).
- ²⁹ E. O. Fischer, U. Schubert, W. Kalbfus und C. G. Kreiter, Z. Anorg. Allg. Chem. **416**, 135 (1975).