

Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, XLVI<sup>1)</sup>**Silylcarben- und Silylcarbin-Komplexe von Chrom und Wolfram**

Ernst Otto Fischer\*, Helmut Hollfelder und Fritz Roland Kreißl

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

Eingegangen am 28. September 1978

Hexacarbonylwolfram reagiert mit  $\text{LiSi}(\text{CH}_3)_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n}$  und nachfolgend Fluorsulfonsäuremethylester zu den Pentacarbonyl[methoxy(silyl)carben]wolfram-Komplexen  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n}$  (**1b**:  $n = 1$ , **1c**:  $n = 2$ , **1d**:  $n = 3$ ). Die Aminolyse von **1b** und **c** mit Dimethylamin ergibt die Pentacarbonyl[dimethylamino(silyl)carben]wolfram-Komplexe  $(\text{CO})_5\text{WC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{Si}(\text{CH}_3)_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n}$  (**2b**:  $n = 1$ , **2c**:  $n = 2$ ). Aus  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (**1a**), **1b**, **c** und  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (**1e**) lassen sich bei tiefen Temperaturen mit  $\text{Ga}_2\text{Cl}_6$  oder  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  thermolabile *trans*-Halogenotetracarbonyl(silylcarbin)chrom- und -wolfram-Verbindungen  $\text{X}(\text{CO})_4\text{MCSi}(\text{CH}_3)_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n}$  (**3**; **4a–c**, **e**) darstellen. Die Halogen-Austauschreaktion mit Lithiumiodid erweist sich bei **4a–c** als einfacher Zugang zu *trans*-Iodotetracarbonyl(silylcarbin)wolfram-Komplexen  $\text{I}(\text{CO})_4\text{WCSi}(\text{CH}_3)_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n}$  (**5a–c**). Durch Umsetzung von **4a** mit Natriumpentacarbonylrhenat wird *trans*-Tetracarbonyl(pentacarbonylrhenio)(triphenylsilylcarbin)wolfram (**6**) erhalten. Cyclopentadienylnatrium reagiert mit **4a** und **b** zu den Dicarbonyl( $\pi$ -cyclopentadienyl)(silylcarbin)wolfram-Komplexen  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{WCSi}(\text{CH}_3)_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n}$  (**7a**; **b**). Indenyllithium mit **4a** zu Dicarbonyl( $\eta^5$ -indenyl)(triphenylsilylcarbin)wolfram (**8**). Eigenschaften und Spektren werden beschrieben.

**Transition Metal Carbyne Complexes, XLVI<sup>1)</sup>****Silylcarbene and Silylcarbyne Complexes of Chromium and Tungsten**

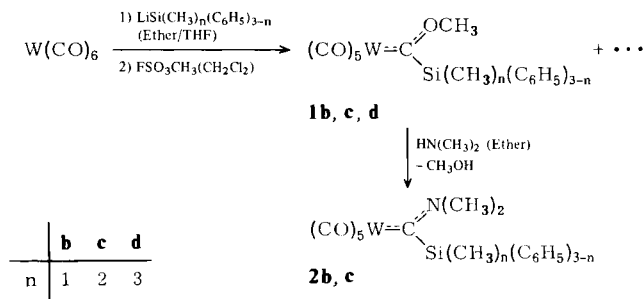
Hexacarbonyltungsten reacts with  $\text{LiSi}(\text{CH}_3)_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n}$  and subsequently methyl fluorosulfonate to yield the pentacarbonyl[methoxy(silyl)carbene]tungsten complexes  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n}$  (**1b**:  $n = 1$ , **1c**:  $n = 2$ , **1d**:  $n = 3$ ). The aminolysis of **1b** and **c** with dimethylamine leads to the pentacarbonyl[dimethylamino(silyl)carbene]tungsten complexes  $(\text{CO})_5\text{WC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{Si}(\text{CH}_3)_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n}$  (**2b**:  $n = 1$ , **2c**:  $n = 2$ ). The reaction of  $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (**1a**), **1b**, **c**, and  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OCH}_3)\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (**1e**) with  $\text{Ga}_2\text{Cl}_6$  or  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  at low temperature produces the thermolabile *trans*-halogenotetracarbonyl(silylcarbyne)chromium and -tungsten compounds  $\text{X}(\text{CO})_4\text{MCSi}(\text{CH}_3)_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n}$  (**3**, **4a–c**, **e**). The halogen exchange reaction of **4a–c** with lithium iodide readily forms *trans*-iodotetracarbonyl(silylcarbyne)tungsten complexes  $\text{I}(\text{CO})_4\text{WCSi}(\text{CH}_3)_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n}$  (**5a–c**). The reaction of **4a** with sodium pentacarbonylrhenate yields *trans*-tetracarbonyl(pentacarbonylrhenio)(triphenylsilylcarbyne)tungsten (**6**). Sodium cyclopentadienide reacts with **4a** and **b** to form dicarbonyl( $\pi$ -cyclopentadienyl)(silylcarbyne)tungsten complexes  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{WCSi}(\text{CH}_3)_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n}$  (**7a**; **b**), while dicarbonyl( $\eta^5$ -indenyl)(triphenylsilylcarbyne)tungsten (**8**) is produced from **4a** and lithium indenide. Properties and spectra of the partly thermolabile compounds are reported.

Nach der Synthese erster Silylcarben-Komplexe  $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{X})\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}; \text{X} = \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5, \text{N}(\text{CH}_3)_2$ )<sup>2)</sup> und Silylcarbin-Komplexe *trans*- $\text{Br}(\text{CO})_4\text{WCSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  und  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{WCSi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ <sup>3)</sup> war einerseits der Einfluß der Substituenten des Siliciums auf die präparativen und spektroskopischen Eigenschaften solcher Verbindungen von Interesse. Ausgangspunkt derartiger Untersuchungen sollte zunächst ein sukzessiver Ersatz der drei *Si*-Phenyl- durch Methylgruppen sein. Verbunden damit war die prinzipielle Frage, ob am Silicium gebundene Aromaten die Elektronendichte am Carben- und Carbin-Kohlenstoffatom durch Aromat-Silicium-(p-d) $\pi$ -Überlappung wesentlich beeinflussen. Andererseits sollte das reaktive Verhalten von *trans*-Bromotetracarbonyl(silylcarbin)wolfram-Komplexen gegenüber den nucleophilen Agenten Lithiumiodid, Natriumpentacarbonylrhenat, Natriumcyclopentadienid und Lithiumindenid geklärt werden.

### Präparative Ergebnisse

Bei der Umsetzung von Hexacarbonylwolfram mit  $\text{LiSi}(\text{CH}_3)_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) in Ether/THF und nachfolgend Fluorsulfonsäure-methylester in Methylenchlorid lassen sich die Silylcarben-Komplexe **1** als diamagnetische, nur wenig luftempfindliche, dunkelrote Kristalle ( $n = 1$ ) bzw. dunkelrote Öle ( $n = 2, 3$ ) isolieren.

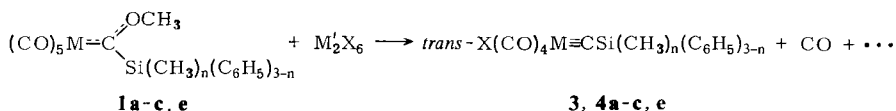
Mit steigender Zahl von Methylgruppen am Silicium nimmt die Stabilität sowohl in Lösung als auch in Substanz langsam ab. Während **1b** bei Raumtemperatur stabil ist, können **1c** und **d** nur gekühlt unter Stickstoff längere Zeit unzersetzt gehandhabt werden. In derselben Reihenfolge nimmt ihre Löslichkeit in unpolaren Solventien wie Pentan zu.



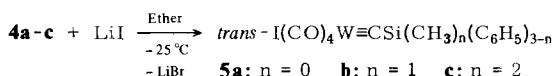
**1b** und **c** reagieren in Ether mit Dimethylamin zu den entsprechenden Pentacarbonyl-[dimethylamino(silyl)carben]wolfram-Verbindungen **2b** und **c**. Beide Komplexe fallen als diamagnetische, nur wenig luftempfindliche, bei Raumtemperatur stabile, gelbe Kristalle an, die sich in Pentan mäßig, in Ether oder Aceton sehr gut lösen.

Durch Umsetzung von **1a** mit  $\text{Ga}_2\text{Cl}_6$  sowie von **1a–c** und **e** mit  $\text{Al}_2\text{Br}_6$  in Toluol unter schonenden Bedingungen gelingt die Isolierung von *trans*-Halogenotetracarbonyl(silylcarbin)-Komplexen des Chroms **4e** und Wolframs **3, 4a–c** in Form elfenbeinfarbener (**3, 4a**) bzw. gelber (**4b, c, e**), diamagnetischer, zum Teil lichtempfindlicher Kristalle.

Lithiumiodid reagiert mit **4a–c** in Ether bei  $-25^\circ\text{C}$  nahezu quantitativ unter Halogen-austausch zu den entsprechenden gelben, kristallinen, lichtempfindlichen, diamagnetischen *trans*-Tetracarbonyliodo(silylcarbin)wolfram-Verbindungen **5a–c**.



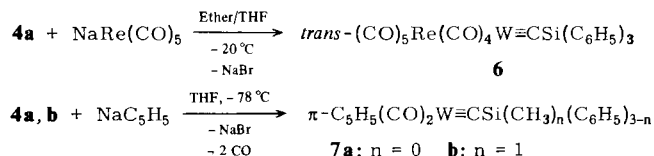
Carbenkomplex	M' <sub>2</sub> X <sub>6</sub>	Carbinkomplex	M	n	X
<b>1a</b>	Ga <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	<b>3</b>	W	0	Cl
<b>1a</b>	Al <sub>2</sub> Br <sub>6</sub>	<b>4a</b>	W	0	Br
<b>1b</b>	Al <sub>2</sub> Br <sub>6</sub>	<b>4b</b>	W	1	Br
<b>1c</b>	Al <sub>2</sub> Br <sub>6</sub>	<b>4c</b>	W	2	Br
<b>1e</b>	Al <sub>2</sub> Br <sub>6</sub>	<b>4e</b>	Cr	0	Br



Alle *trans*-Halogenotetracarbonyl(silylcarbin)-Komplexe sind sowohl in Lösung als auch in Substanz thermolabil und luftempfindlich; unter Stickstoff können sie nur unterhalb  $-30^\circ\text{C}$  längere Zeit unzersetzt gehandhabt werden. Dabei nimmt bei den Wolframvertretern die thermische Stabilität bei gleichbleibendem Silylsubstituenten in der Reihenfolge  $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$  zu, bei gleichem Halogenliganden findet man für die Silylgruppe folgende Abstufung:  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5 < \text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3 < \text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ . Während sich **4c** im Festzustand bei Raumtemperatur rasch zersetzt, kann **5a** unter gleichen Bedingungen kurze Zeit unzersetzt gehandhabt werden. Die vorgenommene Substituentenvariation am Silicium beeinflusst die thermische Stabilität der Silylcarbin-Komplexe deutlich stärker als die der Silylcarben-Verbindungen **1a–d**.

Die Triphenylsilylcarbin-Komplexe **3**, **4a**, **e** und **5a** lösen sich in Methylenchlorid gut, in *n*-Pentan nur mäßig. Eine zunehmende Zahl von Methylgruppen am Silicium in  $\text{X}(\text{CO})_4\text{WCSi}(\text{CH}_3)_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n}$  sowie der Austausch des zum Carbinliganden *trans*-ständigen Bromo- durch einen Iodoliganden bedingen eine bessere Löslichkeit in organischen Solventien. In *n*-Pentan lösen sich **5c** ausgezeichnet, **5b** und **4c** gut, **4b** nur noch mäßig.

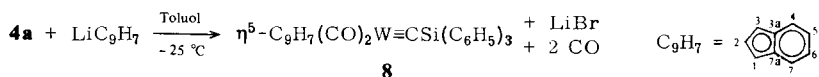
**4a** reagiert mit Natriumpentacarbonylrhenat bei  $-20^\circ\text{C}$  in Ether/THF rasch unter Halogen/Carbonylmetall-Austausch zu dem zweikernigen Silylcarbin-Komplex **6** mit einer Wolfram-Rhenium-Bindung. Die gelben Kristalle von **6** lösen sich in polaren sowie unpolaren organischen Solventien gut und sind thermisch beständiger als **4a**. Bei Raumtemperatur erfolgt im Festzustand langsame, in Lösung etwas raschere Zersetzung.



**4a** und **b** setzen sich mit Natriumcyclopentadienid in THF unter CO-Entwicklung und Farbvertiefung zu den entsprechenden Dicarbonyl( $\pi$ -cyclopentadienyl)(silylcarbin)wolfram-Komplexen **7a** und **b** um.

Die beiden Verbindungen fallen als orange (**7a**) bzw. gelbe (**7b**), diamagnetische Kristalle an, die sich bei Raumtemperatur langsam zersetzen. Die vorgenommene Liganden-substitution äußert sich in einer erhöhten Stabilität der neuen Komplexe. Ihre Lösungen sind dennoch als thermolabil zu betrachten und müssen unterhalb  $-10^{\circ}\text{C}$  gehandhabt werden. Sie lösen sich ausgezeichnet in Methylenchlorid, gut in Aceton oder Ether, dagegen nur mäßig in Pentan. Wie bei den *trans*-Halogenotetracarbonyl(silylcarbin)-wolfram-Komplexen nehmen beim Austausch einer *Si*-Phenyl- durch eine *Si*-Methylgruppe sowohl Löslichkeit in organischen Solventien als auch Thermolabilität zu.

Lithiumindenid reagiert mit **4a** in Toluol bei  $-25^{\circ}\text{C}$  unter Substitution eines Bromo- und zusätzlich zweier Carbonylliganden zu Dicarbonyl( $\eta^5$ -indenyl)(triphenylsilylcarbin)-wolfram (**8**).



Die gelben, diamagnetischen Kristalle von **8** zersetzen sich langsam bei Raumtemperatur, sind nur wenig luftempfindlich und lösen sich gut in polaren organischen Lösungsmitteln, weniger gut in unpolaren Solventien.

## Spektroskopische Untersuchungen

### a) Infrarotspektren

Die IR-Banden der Silylcarben-Komplexe **1b–d**, **2b, c** und im Vergleich dazu von **1a**,  $(\text{CO})_5\text{WC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (**2a**)<sup>2)</sup> im  $\nu\text{CO}$ -Bereich sind in Tab. I angegeben. Man erhält in *n*-Hexan die für oktaedrische Komplexe  $(\text{CO})_5\text{WL}$  zu erwartenden Absorptionen.

$\text{CO}$ -Valenzschwingungen in Übergangsmetallcarbonyl-Komplexen reagieren empfindlich auf unterschiedliche Ladungsdichten am Zentralmetall, weshalb sich  $\nu\text{CO}$ -Frequenzen gut zur Abschätzung der durch Variation im Carbinliganden verursachten Veränderungen im Komplex eignen. Ein Vergleich der für **1a–d** bzw. **2a–c** gemessenen Werte ergibt, daß eine zunehmende Zahl von Methylgruppen am Silicium keinen nennenswerten Einfluß auf die  $\nu\text{CO}$ -Frequenzen ausübt.

Für **3**, **4a–c, e** und **5a–c** findet man im  $\nu\text{CO}$ -Bereich in Methylenchlorid jeweils zwei Banden (Tab. I), eine sehr intensive der Rasse E zwischen  $2042$  und  $2055\text{ cm}^{-1}$  und eine zweite mit geringer Intensität der Rasse  $A_1$  im Bereich von  $2110$  bis  $2134\text{ cm}^{-1}$ . Anzahl und Intensitätsverhältnis der Absorptionen sprechen zusammen mit den Elementaranalysen eindeutig für das Vorliegen von *trans*-disubstituierten Tetracarbonylverbindungen  $\text{L}^1\text{L}^2\text{M}(\text{CO})_4$  mit  $\text{L}^1 \neq \text{L}^2$ .

Im Gegensatz zu anderen *trans*-Tetracarbonylchlorocarbin-Komplexen<sup>4)</sup> beobachtet man bei **3** auch in Methylenchlorid zusätzliche Banden bei tieferen Wellenzahlen ( $1978\text{ m, br}$  und  $1913\text{ sh cm}^{-1}$ ).

Die  $\nu\text{CO}$ -Absorptionen der *trans*-Halogenotetracarbonyl(silylcarbin)chrom- und -wolfram-Komplexe treten gegenüber vergleichbaren Phenyl- und Methylcarbin-Komplexen<sup>4)</sup> bei höheren Wellenzahlen auf. Die hier betrachteten Silylcarbin-Liganden weisen demnach ein kleineres  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Verhältnis auf als die nicht durch

Tab. 1. IR-Absorptionen der Silylcarbin-Komplexe **1a–d**, **2a–c** in n-Hexan und der Silylcarbin-Komplexe **3**, **4a–c**, **e**, **5a–c** in Methylenchlorid im  $\nu\text{CO}$ -Bereich (in  $\text{cm}^{-1}$ )

Verb.	$A_1^2$	$B_1$	$A_1^1$	E	zusätzl. Banden
<b>1a</b> <sup>2)</sup>	2068 m	1986 w	1959 s	1946 vs, 1940 sh	
<b>1b</b>	2072 w	1984 vw	1958 s	1947 vs	
<b>1c</b>	2070 m	1982 vw	1958 sh	1947 vs	
<b>1d</b>	2070 m		1958 s	1946 vs	
<b>2a</b> <sup>a) 2)</sup>	2058 m	1964 w	1927 s	1919 vs	
<b>2b</b>	2063 m	1968 vw	1930 vs	1930 vs	
<b>2c</b>	2063 w		1928 vs	1928 vs	
<b>3</b>	2134 vw			2053 vs	1978 m, br 1913 sh
<b>4a</b> <sup>3)</sup>	2132 w			2052 vs	
<b>4b</b>	2134 w			2046 vs	
<b>4c</b>	2132 vw			2045 vs	
<b>4e</b>	2110 w			2055 vs	
<b>5a</b>	2129 w			2046 vs	
<b>5b</b>	2130 vw			2046 vs	
<b>5c</b>	2128 vw			2042 vs	

a) **2a** =  $(\text{CO})_5\text{WC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ .

Heteroatome substituierten Carbinliganden. Infolge ihrer stark elektronenziehenden Wirkung kann nur vermindert Ladungsdichte vom Metallatom in die unbesetzten, anti-bindenden  $\pi^*$ -Orbitale der CO-Liganden abgeführt werden; man findet ein Ansteigen der  $\nu\text{CO}$ -Frequenzen. Denselben Effekt ruft bei gleichbleibendem Zentralmetall und Carbinliganden eine Variation des Halogens hervor. Erwartungsgemäß verschieben sich die  $\nu\text{CO}$ -Banden in **3**, **4a**, **5a** bzw. **4b**, **5b** bzw. **4c**, **5c** entsprechend der abnehmenden Elektronegativität von Chlor zu Iod geringfügig nach kleineren Wellenzahlen. Die unterschiedlichen Substituenten am Silicium in **4a–c** bzw. **5a–c** hingegen beeinflussen die Lage der  $\nu\text{CO}$ -Frequenzen nur minimal.

Bemerkenswert erscheint, daß die  $A_1$ -Schwingung der Chromcarbin-Verbindung **4e** bei niedrigeren, die E-Schwingung hingegen bei höheren Frequenzen gefunden wird als die des analogen Wolframcarbin-Komplexes **4a**. Eine Erklärung dafür wurde für ring-substituierte *trans*-Bromotetracarbonyl(phenylcarbin)-Komplexe von Chrom und Wolfram gegeben<sup>5)</sup>.

**6** zeigt in n-Hexan die bei axialer Stellung von Pentacarbonylrhenio- und Triphenylsilylcarbin-Liganden zu erwartenden fünf CO-Streckschwingungen (zwei E und drei  $A_1$ )<sup>6)</sup>: 2110 w, 2053 m, 2020 vs, 1982 m, 1972 s  $\text{cm}^{-1}$ . Das IR-Spektrum läßt sich, vernachlässigt man eine Kopplung der Schwingungen über die Metall-Metall-Bindung, durch Überlagerung von jeweils drei bzw. zwei Banden erklären.

In den IR-Spektren von **7a, b** und **8** treten die für Komplexe der Zusammensetzung  $\text{C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2\text{L}$  und  $\text{C}_9\text{H}_7\text{W}(\text{CO})_2\text{L}$  mit zwei zueinander *cis*-ständigen Carbonylliganden zu erwartenden beiden  $\nu\text{CO}$ -Absorptionen auf ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; **7a**: 2003 s, 1926 vs; **7b**: 2008 s, 1934 vs; **8**: 2004 s, 1928 vs  $\text{cm}^{-1}$ ), jeweils eine intensive, totalsymmetrische  $A_1$ - und eine

sehr intensive, asymmetrische  $B_1$ -Schwingung<sup>7)</sup>. Der Cyclopentadienyl- und der Indenyl-ligand wirken dabei als Elektronendonoren. Folglich tritt erhöhte Ladungsdichte am Wolfram und eine verstärkte (d – p) $\pi$ -Rückbindung zwischen Zentralmetall und den Carbonylkohlenstoffatomen auf; man beobachtet bei **7a, b** und **8** im Vergleich zum jeweiligen Ausgangscarbinkomplex **4a** bzw. **b** niedrigere Wellenzahlen. Stellt man die IR-Daten verschiedener Carbinkomplexe  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>WCR gegenüber, so ist zwar nur ein geringer Unterschied der  $\nu$ CO-Frequenzen für die Silylsubstituenten R = Si(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> und Si(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> am Carbinkohlenstoff zu erkennen, jedoch bewirkt die elektronenziehende Wirkung von Silylgruppen ein deutliches Ansteigen der IR-Absorptionen zu höheren Wellenzahlen gegenüber beispielsweise  $\pi$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>(CO)<sub>2</sub>WCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>-*p* (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; 1982s, 1902s)<sup>8)</sup>.

### b) <sup>1</sup>H-NMR-Spektren

Die Silylcarben-Komplexe **1b–d**, **2b** und **c** zeigen die erwarteten <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (Tab. 2). Bei **2b** und **2c** beobachtet man für die *N*-Methylprotonen zwei Singulett gleicher Intensität als Folge der hohen Rotationsbarriere um die C<sub>Carben</sub>-N-Bindung.

Tab. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Silylcarben- und Silylcarbin-Komplexe in [D<sub>6</sub>]Aceton. Intensität und Multiplizität in Klammern. Chemische Verschiebungen  $\delta$ , bez. auf CD<sub>3</sub>COCHD<sub>2</sub> = 2.1

Verb.	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>	NCH <sub>3</sub> E. Z.	SiCH <sub>3</sub>	Meß-temp. (°C)
<b>1b</b>	7.43 (10, m)		5.04 (3, s)		1.11 (3, s)	–25
<b>1c</b>	7.51 (5, m)		5.04 (3, s)		0.59 (6, s)	–20
<b>1d</b>			4.95 (3, s)		0.24 (9, s)	–20
<b>2b</b>	7.42 (10, m)			4.19 (3, s) 3.53 (3, s)	1.18 (3, s)	–25
<b>2c</b>	7.49 (5, m)			4.14 (3, s) 3.64 (3, s)	0.74 (6, s)	–20
<b>3</b>	7.50 (m)					–30
<b>4a</b> <sup>3)</sup>	7.55 (m)					–30
<b>4b</b>	7.37 (10, m)				0.62 (3, s)	–30
<b>4c</b>	7.57 (5, m)				0.40 (6, s)	–30
<b>4e</b>	7.62 (m)					–30
<b>5a</b>	7.55 (m)					–30
<b>5b</b>	7.73 (10, m)				0.79 (3, s)	–20
<b>5c</b>	7.45 (5, m)				0.37 (6, s)	–20
<b>6</b>	7.56 (m)					–10
<b>7a</b> <sup>3)</sup>	7.53 (15, m)	5.89 (5, s)				–30
<b>7b</b>	7.47 (10, m)	5.86 (5, s)			0.55 (3, s)	–30

In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Silylcarbin-Komplexe **3**, **4a–c**, **e**, **5a–c**, **6**, **7a** und **b** (Tab. 2) tritt jeweils ein Multiplett entsprechend den Phenylprotonen auf. Weiter findet man für **7a** und **b** ein Singulett, das der  $\pi$ -gebundenen Cyclopentadienylgruppe zuzuordnen ist. Die Verschiebung des Signals der Cyclopentadienylprotonen nach tiefen Feldstärken weist auf einen starken Elektronenabzug am C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>-Ring hin<sup>9)</sup>. Das Signal der *Si*-Methylprotonen in **4b, c**, **5b, c** und **7b** erscheint als Singulett.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **8** ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ;  $-10^\circ\text{C}$ ; int. TMS) beweist den Indenyl-liganden: ein Dublett für 1-H und 3-H bei  $\delta = 6.64$  ( $J = 2.9$  Hz) und ein Triplett für 2-H bei  $\delta = 6.08$  ( $J = 2.9$  Hz) mit den relativen Intensitäten 2:1; die vier Protonen 4-H, 5-H, 6-H und 7-H am aromatischen Sechsring treten zusammen mit den Protonen der Triphenylsilylgruppe als Multiplett bei  $\delta = 7.63$  (rel. Int. 19) auf. Analoge Spektren wurden auch für den Indenylliganden in  $\text{C}_9\text{H}_7\text{M}(\text{CO})_3\text{CH}_3$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) gefunden<sup>10)</sup>.

### c) $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren

Die von den Silylcarben-Komplexen **1b**, **2b** und **c** aufgenommenen  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bestätigen eindeutig die Konstitution der Verbindungen (Tab. 3). Das Hauptinteresse gilt dabei den chemischen Verschiebungen der Carbenkohlenstoffatome, die ein empfindliches Maß für die Elektronenarmut eines  $\text{C}_{\text{Carben}}$  darstellen<sup>11, 12)</sup>. Vergleicht man die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Werte der Methoxy(silyl)carben- bzw. Dimethylamino(silyl)carben-Komplexe **1a**, **b** bzw. **2a–c** ( $\text{C}_{\text{Carben}}$  in **1a**:  $\delta = 402.09$ , **2a**:  $\delta = 285.90$ )<sup>2)</sup>, so findet man diese bei praktisch gleichen Feldstärken. Der Austausch von Phenyl- durch Methylgruppen am Silicium, ausgehend von **1a** bzw. **2a**, ändert demnach die  $\sigma$ -Elektronendichte am  $\text{C}_{\text{Carben}}$  höchstens minimal.

Tab. 3.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Silylcarben-Komplexe **1b**, **2b** und **c** in  $[\text{D}_6]\text{Aceton}$  bei Raumtemperatur. Chemische Verschiebungen  $\delta$ , relat.  $\text{CD}_3\text{COCD}_3 = 206.5$

Verb.	$\text{C}_{\text{Carben}}$	$\text{CO}_{\text{trans}}$	$\text{CO}_{\text{cis}}$	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{OCH}_3$	$\text{NCH}_3_{\text{E,Z}}$	$\text{SiCH}_3$
<b>1b</b>	404.33	207.71	198.81	136.65 135.43 131.25 129.50	76.64		–1.45
<b>2b</b>	286.87	205.21	200.67	137.67 135.84 131.09 129.90		61.40 56.43	7.24
<b>2c</b>	287.41	203.31	200.78	140.26 134.33 130.66 129.79		61.29 54.92	3.46

Die protonenrauschenkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **3**, **4a–c**, **e** und **5a** (Tab. 4) stehen in Übereinstimmung mit den angenommenen Konstitutionen. Die Umwandlung des Carben- in einen Carbin-Komplex kommt jeweils in einer diamagnetischen Verschiebung des  $\text{C}_{\text{Carbin}}$ -Signals und des Carbonylsignals der vier zum Carbinliganden *cis*-ständigen CO-Gruppen zum Ausdruck (vgl. auch Tab. 3). Dabei fällt wiederum die relativ starke Entschirmung des Carbinkohlenstoffs auf, dessen Resonanz im Vergleich zu Aryl- oder Alkylcarbin-Komplexen des Chrms und Wolframs<sup>13)</sup> beträchtlich paramagnetisch verschoben ist. Die Kopplungskonstante  $^1J(^{183}\text{W} - ^{13}\text{C})$  wurde für **4a** zu 146.5 Hz bestimmt und liegt in dem für  $\text{W} - \text{C}$ -Bindungen bisher beobachteten Bereich<sup>14)</sup>. Das Auftreten nur eines CO-Signals beweist die Äquivalenz aller vier Carbonylliganden und unterstreicht die bereits aus den IR-Spektren abgeleitete *trans*-Stellung des Halogeno- und des Carbinliganden im Komplex. Für die Phenylkohlenstoffatome werden die erwarteten vier Resonanzen gefunden.

Tab. 4.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der *trans*-Halogenotetracarbonyl(silylcarbin)chrom- und -wolfram-Komplexe in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . Chemische Verschiebungen  $\delta$ , relat.  $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 54.16$ 

Verb.	$\text{C}_{\text{Carbin}}$	CO	$\text{C}_6\text{H}_5$		Meßtemp. (°C)
<b>3</b>	339.94	194.08	135.83 132.16	130.86 128.71	− 30
<b>4a</b> <sup>3)</sup>	337.14 (146.5) <sup>a)</sup>	192.57 (131.8) <sup>a)</sup>	135.72 131.73	130.75 128.60	− 40
<b>4b</b> <sup>b)</sup>	341.45	192.57	134.53 133.34	130.43 128.49	− 30
<b>4c</b> <sup>c)</sup>	347.07	192.79	134.85 133.78	130.11 128.27	− 40
<b>4e</b>	412.47	206.47	135.74 131.16	129.81 128.73	− 30
<b>5a</b>	332.93	189.88	135.83 131.62	130.86 128.71	− 20

a)  $^1J(^{183}\text{W} - ^{13}\text{C})$  in Hz. b)  $\text{SiCH}_3$   $\delta = -3.99$ . c)  $\text{SiCH}_3$   $\delta = -3.02$ .

Die Variation des Halogenoliganden in **3**, **4a** und **5a** verursacht eine geringe Zunahme der  $\delta$ -Werte des  $\text{C}_{\text{Carbin}}$  in der Reihenfolge  $\text{I} < \text{Br} < \text{Cl}$ . Chlor vermag über das als elektronische Brücke wirkende Wolfram mehr Elektronendichte vom Carbinkohlenstoffatom abziehen als Iod; es resultiert ein stärker entschirmtes  $\text{C}_{\text{Carbin}}$ .

Der sukzessive Austausch von Phenyl- durch Methylgruppen am Silicium in **4a** (vgl. **4a** – **c**) bewirkt eine geringfügige Zunahme der Entschirmung der  $\text{C}_{\text{Carbin}}$ -Signale in der Reihenfolge **4a** < **4b** < **4c**.

Das  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **6** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (− 50°C; chemische Verschiebungen  $\delta$  relat.  $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 54.16$ ) enthält insgesamt sechs Signale: jeweils eines im Carbin- und Carbonyl-, vier im Aromatenbereich. Das Signal bei  $\delta = 338.97$  wird dem Carbinkohlenstoffatom und das bei  $\delta = 206.68$  den Carbonylliganden zugeordnet, die übrigen Resonanzen bei  $\delta = 135.47$ , 134.80, 131.97 und 130.35 rühren von der Triphenylsilylgruppe her. Im Gegensatz zu *trans*- $\text{Br}(\text{CO})_4\text{WCC}_6\text{H}_5$ <sup>15)</sup> bewirkt der Austausch des Bromoliganden gegen eine Pentacarbonylrhenio-Gruppe in **4a** keine nennenswerte Änderung der chemischen Verschiebung des  $\text{C}_{\text{Carbin}}$ .

Für **7a** werden die zu erwartenden  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale beobachtet<sup>3)</sup> [ $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ; − 20°C;  $\delta$  relat.  $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 54.16$ ;  $^1J(^{183}\text{W} - ^{13}\text{C})$  in Hz in Klammern]:  $\text{C}_{\text{Carbin}}$  354.29 (178.2); CO 222.24 (202.6);  $\text{C}_6\text{H}_5$  135.93, 134.32, 130.00, 128.27;  $\text{C}_5\text{H}_5$  92.56. Auffallend ist die relativ starke Entschirmung des Carbinkohlenstoffs, wie sie auch bei *trans*-Halogenotetracarbonyl(silylcarbin)wolfram-Komplexen beobachtet wurde. Sein Signal ist im Vergleich zu Dicarbonyl( $\pi$ -cyclopentadienyl)(arylcarbin)wolfram-Komplexen<sup>8)</sup> paramagnetisch verschoben. Der Austausch des Bromo- sowie zweier Carbonylliganden in **4a** gegen einen  $\pi$ -gebundenen Cyclopentadienylring verursacht eine zusätzliche Entschirmung sowohl des  $\text{C}_{\text{Carbin}}$  als auch der Carbonylkohlenstoffatome.

Für **8** beobachtet man bei Raumtemperatur im  $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum insgesamt elf Signale, die sich aufgrund ihrer chem. Verschiebungen und des nur teilweise protonenrauschentkoppelten Spektrums weitgehend zuordnen lassen ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ;  $\delta$  relat.  $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 54.16$ ; Multiplizität bei Teilkopplung in Klammern, für <sup>a</sup> kann sie jedoch wegen Über-



lagerung der Signale nicht angegeben werden):  $C_{\text{Carbin}}$  352.19 (s); CO 221.65 (s);  $\text{SiC}_6\text{H}_5$  136.15 (d), 134.80<sup>a</sup>, 130.35<sup>a</sup>, 128.60 (d);  $\text{C}_9\text{H}_7$  126.17<sup>a</sup>, 123.07 (d), 118.48 (s), 93.94 (d), 76.68 (d). Das Signal des Carbinkohlenstoffatoms wird bei tiefen Feldstärken beobachtet und unterscheidet sich kaum von dem in **7a** gemessenen Wert. Die beiden äquivalenten Carbonylliganden liefern ein CO-Signal bei  $\delta = 221.65$ . Die vier Resonanzen im Bereich von  $\delta = 136.15$  bis 128.60 zeigen dasselbe Signalmuster und erscheinen bei nahezu gleichen Feldstärken wie die Phenylkohlenstoffatome in **7a**; sie werden der Triphenylsilylgruppe zugeschrieben. Weiter findet man die Kohlenstoffatome des Indenylliganden zwischen  $\delta = 126.17$  und 76.68, wobei im protonenteilentkoppelten Spektrum die Resonanz bei  $\delta = 118.48$  als Singulett erhalten bleibt, entsprechend den Kohlenstoffatomen C-7a und C-3a. Für die Resonanzen bei  $\delta = 134.80$ , 130.35 und 126.17 kann bei Teilentkopplung wegen Überlagerung der Signale keine Multiplizität angegeben werden.

#### d) Massenspektren

Die Silylcarben-Komplexe **1b–d**, **2b** und **c** zeigen beim elektronenstoßinduzierten Zerfall analoges Verhalten wie die bereits früher diskutierten Triphenylsilylcarben-Komplexe **1a** und **2a**<sup>21</sup>. In allen Fällen findet man als Peak mit der höchsten Massenzahl das Molekül-Ion.

Im Massenspektrum von **8** entspricht der Peak mit der höchsten Massenzahl ebenfalls dem Molekül-Ion. Es wurde durch „Peakmatching“ erhalten.

Wir danken Herrn Dipl.-Chem. W. Uedelhoven für die massenspektroskopische Molekulargewichtsbestimmung von **8**, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, sowie der BASF AG, Ludwigshafen, für wertvolle Unterstützung dieser Untersuchungen.

### Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel waren getrocknet ( $\text{Na/K}$ ,  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ) und  $\text{N}_2$ -gesättigt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Fa. Merck, Darmstadt) wurde bei Raumtemp. i. Hochvak. von Sauerstoff befreit und unter Stickstoff aufbewahrt. — Die Ausbeuten sind nicht optimiert.

Schmelzpunkte: abgeschmolzene Kapillaren in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre, unkorrigiert. — IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 21 (LiF-Optik). —  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: 10–20proz. Lösungen, Jeol C 60 HL-Gerät. —  $^{13}\text{C}$ -NMR-PFT-Spektren: Bruker-Multikern-Spektrometer HX 90 bei 22.63 MHz, gesättigte Lösungen; Auflösung 0.11 ppm. — Massenspektren: Atlas CH 4 Massenspektrometer, Ionenquelle TO 4, 50 eV, Ofenschiffchen. Molmassenbestimmung von **8**: Varian MAT 311 A-Gerät, Elektronenstoßionenquelle, 100 °C.

#### Darstellung der Silylcarben- und Silylcarbin-Komplexe

Die Komplexe **4a** und **7a** wurden bereits früher beschrieben<sup>31</sup>.

1. *Pentacarbonyl[ methoxy( methylphenylsilyl) carben] wolfram (1b)*: Methylphenylsilyllithium wurde wie Dimethylphenylsilyllithium dargestellt<sup>16)</sup>: 2.8 g (12 mmol) Methylphenylchlorosilan in 30 ml THF und 0.35 g (50 mmol) fein geschnittener Lithiumdraht werden 4 h bei Raumtemp. gerührt. Man filtriert dann über Glaswolle von überschüssigem Lithium ab und setzt die tiefbraune Lösung zur Reaktion ein.

Eine Lösung von ca. 2.0 g (10 mmol) Methylphenylsilyllithium in 30 ml THF wird bei  $-78^\circ\text{C}$  langsam unter kräftigem Rühren zu 3.52 g (10 mmol)  $\text{W}(\text{CO})_6$  in 400 ml Ether getropft. Hierbei nimmt die Reaktionslösung eine dunkelrote Farbe an. Man rührt noch 1/2 h bei  $0^\circ\text{C}$  und ent-

fernt dann das Lösungsmittel bei dieser Temp. i. Hochvak. Der Rückstand wird zur Alkylierung bei  $-50^{\circ}\text{C}$  in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und unter Rühren mit 1.1 g (10 mmol)  $\text{FSO}_3\text{CH}_3$  versetzt. Man rührt noch 1/2 h bei  $0^{\circ}\text{C}$  weiter und engt bei  $-10^{\circ}\text{C}$  i. Hochvak. zur Trockene ein. Der rotbraune Rückstand wird in möglichst wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  über eine mit Kieselgel gefüllte, kühlbare D3-Fritte ( $l = 10\text{ cm}$ ,  $\varnothing = 3\text{ cm}$ ,  $-78^{\circ}\text{C}$ ) filtriert. Man zieht  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei  $-10^{\circ}\text{C}$  i. Hochvak. ab, extrahiert den Rückstand mit Pentan und bringt die vereinigten Extrakte auf eine mit Kieselgel gefüllte, kühlbare Säule ( $l = 50\text{ cm}$ ,  $\varnothing = 2.5\text{ cm}$ ,  $-10^{\circ}\text{C}$ ). Nun wird solange in Pentan chromatographiert, bis die dunkelrote Zone im letzten Drittel der Säule angekommen ist. Die in der darüber befindlichen Kieselgelschicht festgehaltenen gelben und braunen Produkte werden mit dieser entfernt, man chromatographiert in Ether/Pentan (1:1) weiter. Die dunkelrote Zone wird aufgefangen und i. Hochvak. bei  $-10^{\circ}\text{C}$  vom Lösungsmittel befreit. Man kristallisiert dreimal langsam aus Pentan um und trocknet die dunkelroten Nadeln 1 d bei  $-10^{\circ}\text{C}$  i. Hochvak. Ausb. 2.7 g (48%, bez. auf  $\text{W}(\text{CO})_6$ ), Schmp.  $86^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{SiW}$  (564.3) Ber. C 42.57 H 2.86 Si 4.98 W 32.58  
Gef. C 42.78 H 2.89 Si 4.70 W 32.80  
Molmasse 564 (MS, bez. auf  $^{184}\text{W}$ )

2. *Pentacarbonyl[(dimethylphenylsilyl)methoxycarben]wolfram (1c)*: 1.4 g (10 mmol) Dimethylphenylsilyllithium<sup>16)</sup> in 20 ml THF setzt man entsprechend 1. mit 3.52 g (10 mmol)  $\text{W}(\text{CO})_6$  in 400 ml Ether um. Der dunkelrote Rückstand wird wie in 1. mit 1.1 g (10 mmol)  $\text{FSO}_3\text{CH}_3$  methyliert und der Carbenkomplex analog aufgearbeitet. Selbst durch mehrmalige Säulenchromatographie in Pentan und durch wiederholtes Umfällen aus Pentan erhält man **1c** nicht analysenrein als rotes Öl, das 2 d bei  $-10^{\circ}\text{C}$  i. Hochvak. getrocknet wird und beim Kühlen auf  $-78^{\circ}\text{C}$  nicht kristallisiert.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{SiW}$  (502.2) Molmasse 502 (MS, bez. auf  $^{184}\text{W}$ )

3. *Pentacarbonyl[methoxy(trimethylsilyl)carben]wolfram (1d)*: Wie in 1. setzt man Trimethylsilyllithium, dargestellt aus 3.7 g (25 mmol) Hexamethyldisilan und 20 mmol Methyllithium in 20 ml HMPA/100 ml THF<sup>17)</sup>, mit 7.0 g (20 mmol)  $\text{W}(\text{CO})_6$  in 500 ml THF um. Der dunkelgrüne Rückstand wird bei  $-10^{\circ}\text{C}$  fünfmal mit je 50 ml Pentan gewaschen, bei  $-50^{\circ}\text{C}$  in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  aufgenommen und unter Rühren mit 2.8 g (25 mmol)  $\text{FSO}_3\text{CH}_3$  versetzt. Man rührt noch 1/2 h bei  $-20^{\circ}\text{C}$  weiter und engt i. Hochvak. zur Trockene ein. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie in 1.; dreimalige Säulenchromatographie bei  $-25^{\circ}\text{C}$  in Pentan liefert ein rotes Öl, das 2 d bei  $-10^{\circ}\text{C}$  i. Hochvak. getrocknet wird und bis  $< -78^{\circ}\text{C}$  nicht kristallisierte Ausb. 50 mg (0.6%, bez. auf  $\text{W}(\text{CO})_6$ ),

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{SiW}$  (440.1) Ber. C 27.29 H 2.75  
Gef. C 28.39 H 3.03  
Molmasse 440 (MS, bez. auf  $^{184}\text{W}$ )

4. *Pentacarbonyl[(dimethylamino)(methylphenylsilyl)carben]wolfram (2b)*: 1.0 g (1.8 mmol) **1b** in 50 ml Ether wird bei  $-78^{\circ}\text{C}$  unter Rühren mit 0.4 ml (6.1 mmol) Dimethylamin versetzt. Dabei erfolgt rascher Farbumschlag nach gelb. Nach beendeter Reaktion engt man bei  $-10^{\circ}\text{C}$  i. Hochvak. zur Trockene ein, kristallisiert den Rückstand dreimal bei  $-78^{\circ}\text{C}$  aus Ether/Pentan (1:15) um, wäscht ihn mit 20 ml Pentan von  $-100^{\circ}\text{C}$  und trocknet 1 d bei  $-10^{\circ}\text{C}$  i. Hochvak. Gelbes Kristallpulver, Schmp.  $98-100^{\circ}\text{C}$ , Ausb. 950 mg (93%, bez. auf **1b**).

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_5\text{SiW}$  (577.3) Ber. C 43.69 H 3.32 N 2.43 Si 4.86 W 31.85  
Gef. C 43.72 H 3.40 N 2.43 Si 4.70 W 31.50  
Molmasse 577 (MS, bez. auf  $^{184}\text{W}$ )

5. *Pentacarbonyl[(dimethylamino)(dimethylphenylsilyl)carben]wolfram (2c)*: Die Darstellung erfolgt analog 4. aus 700 mg (1.4 mmol) **1c** und 0.4 ml (6.1 mmol) Dimethylamin in 30 ml Ether.

Die gelbe Reaktionslösung wird wie unter 4. weiterverarbeitet. Gelbes Kristallpulver, Schmp. 119–120°C, Ausb. 550 mg (76%, bez. auf **1c**).

$C_{16}H_{17}NO_5SiW$  (515.25) Ber. C 37.30 H 3.33 N 2.72 Si 5.45 W 35.68  
Gef. C 37.51 H 3.47 N 2.72 Si 5.90 W 35.70  
Molmasse 515 (MS, bez. auf  $^{184}W$ )

6. *trans-Tetracarbonylchloro(triphenylsilylcarbin)wolfram (3)*: 1.5 g (2.4 mmol) **1a** in 30 ml Toluol werden unter Rühren bei –78°C mit  $Ga_2Cl_6$  im Überschuß versetzt. Man rührt bei –50°C weiter, bis unter CO-Entwicklung die Farbe des Reaktionsgemisches von dunkelrot nach gelb umgeschlagen ist. Nach Zugabe von 5 ml Methanol bei –100°C wird 15 min bei –50°C gerührt und bei dieser Temp. i. Hochvak. zur Trockene gebracht. Die Reinigung erfolgt durch Extraktion des rotbraunen Rückstands mit möglichst wenig  $CH_2Cl_2$  bei –78°C und Filtrieren der vereinigten Extrakte mit  $CH_2Cl_2$  über eine mit Kieselgel gefüllte, kühlbare D3-Fritte ( $l = 10$  cm,  $\varnothing = 3$  cm, –78°C). Das anfangs rötliche, dann gelbe Filtrat wird bei –50°C i. Hochvak. auf ca. 2 ml eingengt und mit 50 ml Pentan bei –78°C ein feinkristalliner Niederschlag gefällt. Dieser wird bei –78°C noch dreimal aus  $CH_2Cl_2$ /Pentan (1:50) umkristallisiert, zweimal mit je 50 ml Pentan gewaschen und 1 d bei –40°C i. Hochvak. getrocknet. Ellenbeinfarbene Kristalle, die sich bei Raumtemp. rasch zersetzen. Ausb. 1.3 g (90%, bez. auf **1a**).

$C_{23}H_{15}ClO_4SiW$  (602.8) Ber. C 45.83 H 2.51 Gef. C 46.19 H 2.83

7. *trans-Bromotetracarbonyl(methyldiphenylsilylcarbin)wolfram (4b)*: Analog 6. bringt man 2.0 g (3.6 mmol) **1b** in 50 ml Toluol bei –30°C mit überschüssigem  $Al_2Br_6$  zur Reaktion, versetzt bei –100°C mit 10 ml Methanol, rührt 15 min bei –30°C weiter und arbeitet entsprechend auf. Die gelben Kristalle werden 1 d unter Lichtausschluß bei –30°C i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 1.9 g (88%, bez. auf **1b**), Schmp. 37–38°C (Zers.).

$C_{18}H_{13}BrO_4SiW$  (585.15) Ber. C 36.95 H 2.24 Br 13.66 Si 4.80 W 31.42  
Gef. C 36.86 H 2.31 Br 14.40 Si 4.80 W 32.10

8. *trans-Bromotetracarbonyl(dimethylphenylsilylcarbin)wolfram (4c)*: Entsprechend 6. aus 1.5 g (3.0 mmol) **1c** in 30 ml Toluol mit überschüssigem  $Al_2Br_6$  bei –30°C. Nach Zugabe von 5 ml Methanol bei –100°C rührt man 15 min bei –30°C und arbeitet wie in 6. auf, wobei jedoch fünfmal aus Pentan umkristallisiert wird. Die gelben Kristalle werden unter Lichtausschluß 1 d bei –30°C i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 1.4 g (91%, bez. auf **1c**), Schmp. 41–42°C (Zers.).

$C_{13}H_{11}BrO_4SiW$  (523.1) Ber. C 29.85 H 2.12 Br 15.28 Si 5.37 W 35.15  
Gef. C 30.07 H 2.13 Br 15.30 Si 5.30 W 35.70

9. *trans-Bromotetracarbonyl(triphenylsilylcarbin)chrom (4e)*: Wie in 6. werden 1.1 g (2.2 mmol) **1e** in 30 ml Toluol bei –25°C mit überschüssigem  $Al_2Br_6$  umgesetzt. Das gelbe Reaktionsgemisch wird dann bei –100°C mit 5 ml Methanol versetzt und 15 min bei –30°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Hochvak. (–30°C) wird der orangefarbene Rückstand entsprechend 6. aufgearbeitet. Die gelben Kristalle werden 1 d unter Lichtausschluß bei –40°C i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 1.0 g (88%, bez. auf **1e**), rasche Zers. ab ca. 40°C.

$C_{23}H_{15}BrCrO_4Si$  (515.4) Ber. C 53.61 H 2.93 Cr 10.09 Si 5.45  
Gef. C 53.06 H 2.98 Cr 10.14 Si 5.50

10. *trans-Tetracarbonyliodo(triphenylsilylcarbin)wolfram (5a)*: 1.2 g (1.9 mmol) **4a** in 100 ml Ether werden bei –25°C mit 0.50 g (3.7 mmol) wasserfreiem, aus Ether umkristallisiertem Lithiumiodid versetzt und 2 h gerührt. Das Reaktionsgemisch trübt sich langsam durch ausfallendes Lithiumbromid. Man zieht das Lösungsmittel i. Hochvak. ab, nimmt den Rückstand bei –78°C in 30 ml  $CH_2Cl_2$  auf und filtriert mit  $CH_2Cl_2$  über eine mit Kieselgel belegte, kühlbare D3-Fritte ( $l = 10$  cm,  $\varnothing = 3$  cm, –78°C). Das gelbe Filtrat wird bei –30°C i. Hochvak. bis auf ca. 2 ml

eingeeignet und bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit 50 ml Pentan daraus ein hellgelber, kristalliner Niederschlag gefällt. Dieser wird noch dreimal bei  $-78^{\circ}\text{C}$  aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$  (1 : 50) umkristallisiert und 1 d bei  $-20^{\circ}\text{C}$  unter Lichtausschluß i. Hochvak. getrocknet. Hellgelbe, lichtempfindliche Kristalle, die sich beim Erwärmen über ca.  $70^{\circ}\text{C}$  unter Schwarzfärbung zersetzen und dann bei  $87-90^{\circ}\text{C}$  schmelzen. Ausb. 1.2 g (94 %, bez. auf **4a**).

$\text{C}_{23}\text{H}_{13}\text{IO}_4\text{SiW}$  (694.2) Ber. C 39.79 H 2.18 I 18.28 Si 4.05 W 26.48  
Gef. C 39.64 H 2.23 I 17.50 Si 3.85 W 27.10  
Molmasse 707 (kryoskop. in Benzol)

11. *trans-Tetracarbonyliodo(methyldiphenylsilylcarbin)wolfram* (**5b**): Wie in 10. werden 1.2 g (2.1 mmol) **4b** in 100 ml Ether bei  $-25^{\circ}\text{C}$  mit 0.50 g (3.7 mmol) wasserfreiem Lithiumiodid umgesetzt und aufgearbeitet. Die Umkristallisation erfolgt jedoch bei  $-78^{\circ}\text{C}$  aus Pentan. Die gelben Nadeln werden unter Lichtausschluß 1 d bei  $-30^{\circ}\text{C}$  getrocknet. Ausb. 1.0 g (78 %, bez. auf **4b**), Schmp.  $27^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{IO}_4\text{SiW}$  (632.1) Ber. C 34.20 H 2.07 I 20.08 Si 4.44 W 29.08  
Gef. C 34.56 H 2.16 I 20.00 Si 4.50 W 29.30

12. *trans-Tetracarbonyl(dimethylphenylsilylcarbin)iodowolfram* (**5c**): 1.0 g (1.9 mmol) **4c** in 100 ml Ether ergibt mit 0.50 g (3.7 mmol) Lithiumiodid bei  $-25^{\circ}\text{C}$  nach Umsetzung und Aufarbeitung wie in 10., jedoch Umkristallisation bei  $-78^{\circ}\text{C}$  aus Pentan, gelbe, lichtempfindliche Nadeln. Ausb. 0.80 g (74 %, bez. auf **4c**), Schmp.  $39-40^{\circ}\text{C}$  (Zers.).

$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{IO}_4\text{SiW}$  (570.1) Ber. C 27.39 H 1.95 I 22.26 Si 4.93 W 32.25  
Gef. C 27.53 H 1.96 I 21.70 Si 5.20 W 32.00

13. *trans-Tetracarbonyl(pentacarbonylrhenio)(triphenylsilylcarbin)wolfram* (**6**): Die Lösung von 1.0 g (1.6 mmol) **4a** in 50 ml Ether wird bei  $-20^{\circ}\text{C}$  mit einer Lösung von 0.70 g (2.0 mmol)  $\text{NaRe}(\text{CO})_5^{18}$  in 20 ml THF versetzt und 2 h bei dieser Temp. gerührt. Das Lösungsmittel wird anschließend i. Hochvak. entfernt und der rotbraune Rückstand bei  $-20^{\circ}\text{C}$  in Pentan aufgenommen. Man bringt auf eine mit Kieselgel gefüllte, kühlbare Säule ( $l = 25\text{ cm}$ ,  $\varnothing = 2.5\text{ cm}$ ,  $-20^{\circ}\text{C}$ ), chromatographiert mit Ether/Pentan (1 : 40), fängt die orangefarbene Zone auf und bringt bei  $-20^{\circ}\text{C}$  i. Hochvak. zur Trockene. Umkristallisation aus Pentan liefert gelbe Kristalle, die 1 d bei  $-20^{\circ}\text{C}$  i. Hochvak. getrocknet werden. Ausb. 0.90 g (64 %, bez. auf **4a**), Schmp.  $103^{\circ}\text{C}$  (Zers.).

$\text{C}_{28}\text{H}_{15}\text{O}_9\text{ReSiW}$  (893.6) Ber. C 37.64 H 1.69 Re 20.84 Si 3.14 W 20.58  
Gef. C 37.55 H 1.72 Re 20.40 Si 3.20 W 20.10  
Molmasse 892 (osmometr. in Aceton)

14. *Dicarbonyl( $\pi$ -cyclopentadienyl)(methyldiphenylsilylcarbin)wolfram* (**7b**): Zu 3.0 g (5.1 mmol) **4b** in 30 ml THF gibt man bei  $-78^{\circ}\text{C}$  unter Rühren 0.65 g (7.5 mmol)  $\text{NaC}_5\text{H}_5^{19}$ , wobei sich das Gemisch unter CO-Entwicklung rotbraun färbt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit Ether über eine mit Kieselgel gefüllte, kühlbare D3-Fritte ( $l = 10\text{ cm}$ ,  $\varnothing = 3\text{ cm}$ ) filtriert und das orangefarbene Filtrat bei  $-30^{\circ}\text{C}$  i. Hochvak. zur Trockene gebracht. Man nimmt bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in 20 ml Pentan auf, gibt 1 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zu und rührt unter Erwärmen auf  $-20^{\circ}\text{C}$  solange, bis das orangebraune Öl kristallisiert ist. Zur vollständigen Ausfällung kühlt man auf  $-78^{\circ}\text{C}$  und kristallisiert den Niederschlag noch dreimal bei  $-78^{\circ}\text{C}$  aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$  (1 : 50) um. Die gelben Kristalle werden 1 d bei  $-30^{\circ}\text{C}$  i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 1.1 g (43 %, bez. auf **4b**), Schmp.  $46^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{SiW}$  (514.3) Ber. C 49.04 H 3.53 Si 5.46 W 35.75  
Gef. C 49.18 H 3.55 Si 5.67 W 35.20  
Molmasse 514 (kryoskop. in Benzol)

15. *Dicarbonyl*( $\eta^5$ -indenyl)(triphenylsilylcarbin)wolfram (**8**): Indenyllithium wird in Analogie zu dem für Fluorenyllithium angegebenen Verfahren<sup>20)</sup> dargestellt: Die Lösung von 1.2 g (10 mmol) Inden in 30 ml THF wird bei Raumtemp. mit einer etherischen Lösung von 8 mmol Methyl-lithium versetzt und 1/2 h gerührt. Die orangegelbe Lösung bringt man i. Hochvak. zur Trockene und wäscht den Rückstand fünfmal mit je 50 ml Pentan. Das farblose Pulver von Indenyllithium wird 1/2 h i. Hochvak. getrocknet.

Zu 1.4 g (2.2 mmol) **4a** in 60 ml Toluol gibt man bei  $-25^\circ\text{C}$  so dargestelltes Indenyllithium und rührt 4 h, wobei sich das Gemisch unter CO-Entwicklung tiefgelb färbt. Man engt i. Hochvak. bei  $-30^\circ\text{C}$  zur Trockene ein, nimmt in 40 ml Ether auf und filtriert bei  $-78^\circ\text{C}$  mit Ether über eine mit Kieselgel gefüllte, kühlbare D3-Fritte ( $l = 10\text{ cm}$ ,  $\varnothing = 3\text{ cm}$ ). Das gelbe Filtrat zieht man bei  $-30^\circ\text{C}$  i. Hochvak. bis auf ca. 2 ml ab und fällt bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 50 ml Pentan einen feinkristallinen Niederschlag. Dieser wird noch dreimal bei  $-78^\circ\text{C}$  aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan (1 : 20) umkristallisiert und 1 d bei  $-30^\circ\text{C}$  i. Hochvak. getrocknet. Gelbe Nadeln, Schmp.  $161^\circ\text{C}$  (Zers.), Ausb. 0.90 g (64%, bez. auf **4a**).

$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{SiW}$  (626.45) Ber. C 57.52 H 3.54 Si 4.48 W 29.35

Gef. C 57.81 H 3.70 Si 4.40 W 29.00

Molmasse 648 (kryoskop. in Benzol), 626.08209 (MS, bez. auf  $^1\text{H}$ ,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{184}\text{W}$ ; ber. 626.0899).

## Literatur

- <sup>1)</sup> XLV. Mitteil.: E. O. Fischer, W. R. Wagner, F. R. Kreißl und D. Neugebauer, Chem. Ber. **112**, 1320 (1979).
- <sup>2)</sup> E. O. Fischer, H. Hollfelder, P. Friedrich, F. R. Kreißl und G. Huttner, Chem. Ber. **110**, 3467 (1977).
- <sup>3)</sup> E. O. Fischer, H. Hollfelder, P. Friedrich, F. R. Kreißl und G. Huttner, Angew. Chem. **89**, 416 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 401 (1977).
- <sup>4)</sup> E. O. Fischer und G. Kreis, Chem. Ber. **109**, 1673 (1976).
- <sup>5)</sup> E. O. Fischer, A. Schwanzer, H. Fischer, D. Neugebauer und G. Huttner, Chem. Ber. **110**, 53 (1977).
- <sup>6)</sup> M. L. Ziegler, H. Haas und R. K. Sheline, Chem. Ber. **98**, 2454 (1965).
- <sup>7)</sup> D. H. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, Edward Arnold Ltd., London 1967.
- <sup>8)</sup> E. O. Fischer, T. L. Lindner, G. Huttner, P. Friedrich, F. R. Kreißl und J. O. Besenhard, Chem. Ber. **110**, 3397 (1977).
- <sup>9)</sup> E. O. Fischer, E. W. Meineke und F. R. Kreißl, Chem. Ber. **110**, 1140 (1977).
- <sup>10)</sup> H. G. Alt, Z. Naturforsch. Teil B **32**, 1139 (1977).
- <sup>11)</sup> C. G. Kreiter und V. Formáček, Angew. Chem. **84**, 155 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **11**, 141 (1972).
- <sup>12)</sup> B. E. Mann, Adv. Organomet. Chem. **12**, 135 (1974).
- <sup>13)</sup> E. O. Fischer und U. Schubert, J. Organomet. Chem. **100**, 59 (1975).
- <sup>14)</sup> F. H. Köhler, H. J. Kalder und E. O. Fischer, J. Organomet. Chem. **113**, 11 (1976).
- <sup>15)</sup> E. O. Fischer, T. L. Lindner, F. R. Kreißl und P. Braunstein, Chem. Ber. **110**, 3139 (1977).
- <sup>16)</sup> M. V. George, D. J. Peterson und H. Gilman, J. Am. Chem. Soc. **82**, 403 (1960).
- <sup>17)</sup> W. C. Still, J. Org. Chem. **41**, 3063 (1976).
- <sup>18)</sup> W. Hieber, G. Braun und W. Beck, Chem. Ber. **93**, 901 (1960).
- <sup>19)</sup> R. B. King, Organometallic Syntheses, Bd. 1, S. 64, Academic Press, New York 1965.
- <sup>20)</sup> E. Samuel, H. G. Alt, D. C. Hrnčíř und M. D. Rausch, J. Organomet. Chem. **113**, 331 (1976).

[360/78]