

Übergangsmetall-Carbin-Komplexe, XLVI¹⁾

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 Ga_2Cl_6 oder Al_2Br_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(π -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(η^5 -indenyl)(triphenylsilylcarbin)wolfram (**8**). Eigenschaften und Spektren werden beschrieben.

Transition Metal Carbyne Complexes, XLVI¹⁾

Silylcarbene and Silylcarbyne Complexes of Chromium and Tungsten

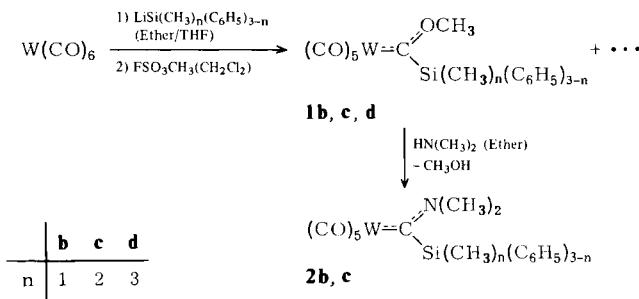
Hexacarbonyltungsten reacts with $\text{LiSi}(\text{CH}_3)_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n}$ and subsequently methyl fluorosulfonate to yield the pentacarbonyl[methoxy(silyl)carbene]tungsten complexes $(\text{CO})_5\text{WC}(\text{OCH}_3)\text{Si}(\text{CH}_3)_n(\text{C}_6\text{H}_5)_{3-n}$ (**1b**: n = 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 Ga_2Cl_6 or Al_2Br_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(π -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(η^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 $(CO)_5MC(X)Si(C_6H_5)_3$ ($M = Cr, Mo, W; X = OCH_3, OC_2H_5, N(CH_3)_2$)²⁾ und Silylcarbin-Komplexe $trans-Br(CO)_4WCSi(C_6H_5)_3$ und $\pi-C_5H_5(CO)_2WCSi(C_6H_5)_3$ ³⁾ 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) π -Überlappung wesentlich beeinflussen. Andererseits sollte das reaktive Verhalten von $trans$ -Bromotetracarbonyl(silylcarbin)wolfram-Komplexen gegenüber den nucleophilen Agentien Lithiumiodid, Natriumpentacarbonylrhenat, Natriumcyclopentadienid und Lithiumindenid geklärt werden.

Präparative Ergebnisse

Bei der Umsetzung von Hexacarbonylwolfram mit $LiSi(CH_3)_n(C_6H_5)_{3-n}$ ($n = 1, 2, 3$) in Ether/THF und nachfolgend Fluorsulfonsäure-methylester in Methylenchlorid lassen sich die Silylcarben-Komplexe **1** als diamagnetische, nur wenig lufstempfindliche, dunkelrote Kristalle ($n = 1$) bzw. dunkelrote Öle ($n = 2, 3$) isolieren.

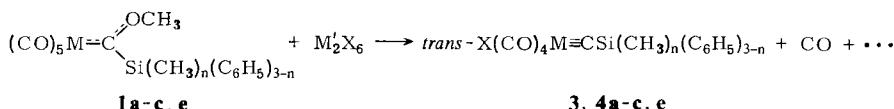
Mit steigender Zahl von Methylgruppen am Silicium nimmt die Stabilität sowohl in Lösung als auch in Substanz langsam ab. Während **1b** bei Raumtemperatur stabil ist, können **1c** und **d** nur gekühlt unter Stickstoff längere Zeit unzersetzt gehandhabt werden. In derselben Reihenfolge nimmt ihre Löslichkeit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



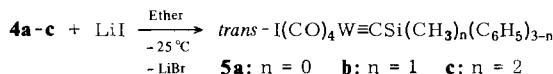
1b und **c** reagieren in Ether mit Dimethylamin zu den entsprechenden Pentacarbonyl-[dimethylamino(silyl)carben]wolfram-Verbindungen **2b** und **c**. Beide Komplexe fallen als diamagnetische, nur wenig lufstempfindliche, bei Raumtemperatur stabile, gelbe Kristalle an, die sich in Pentan mäßig, in Ether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

Durch Umsetzung von **1a** mit Ga_2Cl_6 sowie von **1a–c** und **e** mit Al_2Br_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 $-25^\circ C$ nahezu quantitativ unter Halogen-austausch zu den entsprechenden gelben, kristallinen, lichtempfindlichen, diamagnetischen $trans$ -Tetracarbonyliodo(silylcarbin)wolfram-Verbindungen **5a–c**.



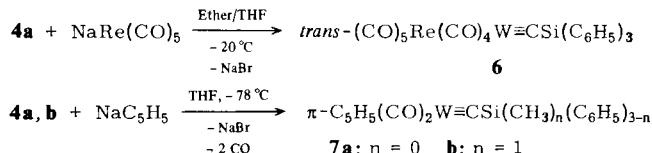
Carbenkomplex	$\text{M}'_2\text{X}_6$	Carbinkomplex	M	n	X
1a	Ga_2Cl_6	3	W	0	Cl
1a	Al_2Br_6	4a	W	0	Br
1b	Al_2Br_6	4b	W	1	Br
1c	Al_2Br_6	4c	W	2	Br
1e	Al_2Br_6	4e	Cr	0	Br



Alle *trans*-Halogenotetracarbonyl(silylcarbin)-Komplexe sind sowohl in Lösung als auch in Substanz thermolabil und luftempfindlich; unter Stickstoff können sie nur unterhalb -30°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 Iodliganden bedingen eine bessere Löslichkeit in organischen Solventien. In n-Pentan lösen sich **5c** ausgezeichnet, **5b** und **4c** gut, **4b** nur noch mäßig.

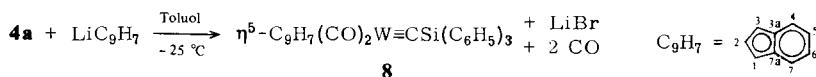
4a reagiert mit Natriumpentacarbonylrhenat bei -20°C in Ether/THF rasch unter Halogen/Carbonylmetall-Austausch zu dem zweikernigen Silylcarbin-Komplex **6** mit einer Wolfram-Rhenium-Bindung. Die gelben Kristalle von **6** lösen sich in polaren sowie unpolaren organischen Solventien gut und sind thermisch 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(π -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°C gehandhabt werden. Sie lösen sich ausgezeichnet in Methylenechlorid, 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°C unter Substitution eines Bromo- und zusätzlich zweier Carbonylliganden zu Dicarbonyl(η^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**)²⁾ im νCO -Bereich sind in Tab. I angegeben. Man erhält in n-Hexan die für oktaedrische Komplexe $(\text{CO})_5\text{WL}$ zu erwartenden Absorptionen.

CO-Valenzschwingungen in Übergangsmetallcarbonyl-Komplexen reagieren empfindlich auf unterschiedliche Ladungsdichten am Zentralmetall, weshalb sich νCO -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 νCO -Frequenzen ausübt.

Für **3**, **4a-c, e** und **5a-c** findet man im νCO -Bereich in Methylenchlorid jeweils zwei Banden (Tab. I), eine sehr intensive der Rasse E zwischen 2042 und 2055 cm^{-1} und eine zweite mit geringer Intensität der Rasse A₁ im Bereich von 2110 bis 2134 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-Komplexen⁴⁾ beobachtet man bei **3** auch in Methylenchlorid zusätzliche Banden bei tieferen Wellenzahlen (1978 m, br und 1913 sh cm^{-1}).

Die νCO -Absorptionen der *trans*-Halogenotetracarbonyl(silylcarbin)chrom- und -wolfram-Komplexe treten gegenüber vergleichbaren Phenyl- und Methylcarbin-Komplexen⁴⁾ bei höheren Wellenzahlen auf. Die hier betrachteten Silylcarbin-Liganden weisen demnach ein kleineres σ -Donor-/ π -Akzeptor-Verhältnis auf als die nicht durch

Tab. 1. IR-Absorptionen der Silylcarben-Komplexe **1a–d**, **2a–c** in n-Hexan und der Silylcarbin-Komplexe **3**, **4a–c, e**, **5a–c** in Methylchlorid im vCO-Bereich (in cm^{-1})

Verb.	A_1^2	B_1	A_1^1	E	zusätzl. Banden
1a ²⁾	2068 m	1986 w	1959 s	1946 vs, 1940 sh	
1b	2072 w	1984 vw	1958 s	1947 vs	
1c	2070 m	1982 vw	1958 sh	1947 vs	
1d	2070 m		1958 s	1946 vs	
2a ^{a), 2)}	2058 m	1964 w	1927 s	1919 vs	
2b	2063 m	1968 vw	1930 vs	1930 vs	
2c	2063 w		1928 vs	1928 vs	
3	2134 vw			2053 vs	1978 m, br 1913 sh
4a ³⁾	2132 w			2052 vs	
4b	2134 w			2046 vs	
4c	2132 vw			2045 vs	
4e	2110 w			2055 vs	
5a	2129 w			2046 vs	
5b	2130 vw			2046 vs	
5c	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, antibindenden π^* -Orbitale der CO-Liganden abgeführt werden; man findet ein Ansteigen der vCO-Frequenzen. Denselben Effekt ruft bei gleichbleibendem Zentralmetall und Carbinliganden eine Variation des Halogens hervor. Erwartungsgemäß verschieben sich die vCO-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 vCO-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 ringsubstituierte *trans*-Bromotetracarbonyl(phenylcarbin)-Komplexe von Chrom und Wolfram gegeben⁵⁾.

6 zeigt in n-Hexan die bei axialer Stellung von Pentacarbonylhenio- und Triphenylsilylcarbin-Liganden zu erwartenden fünf CO-Streckschwingungen (zwei E und drei A_1)⁶⁾: 2110w, 2053m, 2020vs, 1982m, 1972s 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 vCO-Absorptionen auf (CH_2Cl_2 ; **7a**: 2003s, 1926vs; **7b**: 2008s, 1934vs; **8**: 2004s, 1928vs cm^{-1}), jeweils eine intensive, totalsymmetrische A_1 - und eine

sehr intensive, asymmetrische B_1 -Schwingung⁷⁾. Der Cyclopentadienyl- und der Indenyl-ligand wirken dabei als Elektronendonator. Folglich tritt erhöhte Ladungsdichte am Wolfram und eine verstärkte ($d-p$)- π -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 $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{WCR}$ gegenüber, so ist zwar nur ein geringer Unterschied der νCO -Frequenzen für die Silylsubstituenten $R = \text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und $\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_3$ am Carbinkohlenstoff zu erkennen, jedoch bewirkt die elektronenziehende Wirkung von Silylgruppen ein deutliches Ansteigen der IR-Absorptionen zu höheren Wellenzahlen gegenüber beispielsweise $\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{WCC}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}p$ (CH_2Cl_2 ; 1982 s, 1902 s)⁸⁾.

b) $^1\text{H-NMR-Spektren}$

Die Silylcarben-Komplexe **1b–d**, **2b** und **c** zeigen die erwarteten $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 2). Bei **2b** und **2c** beobachtet man für die *N*-Methylprotonen zwei Singulets gleicher Intensität als Folge der hohen Rotationsbarriere um die $\text{C}_{\text{Carben}}\text{-N}$ -Bindung.

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Silylcarben- und Silylcarbin-Komplexe in $[\text{D}_6]$ Aceton. Intensität und Multiplizität in Klammern. Chemische Verschiebungen δ , bez. auf $\text{CD}_3\text{COCHD}_2 = 2.1$

Verb.	C_6H_5	C_5H_5	OCH_3	$\text{NCH}_3\text{E},\text{Z}$	SiCH_3	Meßtemp. (°C)
1b	7.43 (10, m)		5.04 (3, s)		1.11 (3, s)	–25
1c	7.51 (5, m)		5.04 (3, s)		0.59 (6, s)	–20
1d			4.95 (3, s)		0.24 (9, s)	–20
2b	7.42 (10, m)			4.19 (3, s) 3.53 (3, s)	1.18 (3, s)	–25
2c	7.49 (5, m)			4.14 (3, s) 3.64 (3, s)	0.74 (6, s)	–20
3	7.50 (m)					–30
4a ³⁾	7.55 (m)					–30
4b	7.37 (10, m)				0.62 (3, s)	–30
4c	7.57 (5, m)				0.40 (6, s)	–30
4e	7.62 (m)					–30
5a	7.55 (m)					–30
5b	7.73 (10, m)				0.79 (3, s)	–20
5c	7.45 (5, m)				0.37 (6, s)	–20
6	7.56 (m)					–10
7a ³⁾	7.53 (15, m)	5.89 (5, s)				–30
7b	7.47 (10, m)	5.86 (5, s)			0.55 (3, s)	–30

In den $^1\text{H-NMR}$ -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 π -gebundenen Cyclopentadienylgruppe zuzuordnen ist. Die Verschiebung des Signals der Cyclopentadienylprotonen nach tiefen Feldstärken weist auf einen starken Elektronenabzug am C_5H_5 -Ring hin⁹⁾. Das Signal der *Si*-Methylprotonen in **4b, c**, **5b, c** und **7b** erscheint als Singulett.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **8** (CD_2Cl_2 ; -10°C ; int. TMS) beweist den Indenyl-liganden: ein Dublett für 1-H und 3-H bei $\delta = 6.64$ ($J = 2.9 \text{ Hz}$) und ein Triplet für 2-H bei $\delta = 6.08$ ($J = 2.9 \text{ Hz}$) 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 Indenyl-liganden in $\text{C}_9\text{H}_7\text{M}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) gefunden¹⁰⁾.

c) ^{13}C -NMR-Spektren

Die von den Silylcarben-Komplexen **1b**, **2b** und **c** aufgenommenen ^{13}C -{ ^1H }-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 C_{Carben} darstellen^{11, 12)}. Vergleicht man die ^{13}C -NMR-Werte der Methoxy(silyl)carben- bzw. Dimethylamino(silyl)carben-Komplexe **1a**, **b** bzw. **2a–c** (C_{Carben} in **1a**: $\delta = 402.09$, **2a**: $\delta = 285.90$)²⁾, so findet man diese bei praktisch gleichen Feldstärken. Der Austausch von Phenyl- durch Methylgruppen am Silicium, ausgehend von **1a** bzw. **2a**, ändert demnach die σ -Elektronendichte am C_{Carben} höchstens minimal.

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

Verb.	C_{Carben}	CO_{trans}	CO_{cis}	C_6H_5	OCH_3	$\text{NCH}_3\text{E},\text{Z}$	SiCH_3
1b	404.33	207.71	198.81	136.65 135.43 131.25 129.50	76.64		– 1.45
2b	286.87	205.21	200.67	137.67 135.84 131.09 129.90		61.40 56.43	7.24
2c	287.41	203.31	200.78	140.26 134.33 130.66 129.79		61.29 54.92	3.46

Die protonenrauschentkoppelten ^{13}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 C_{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 Alkylicarbin-Komplexen des Chroms und Wolframs¹³⁾ 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 W – C-Bindungen bisher beobachteten Bereich¹⁴⁾. 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}C -NMR-Spektren der *trans*-Halogenotetracarbonyl(silylcarbin)chrom- und -wolfram-Komplexe in CD_2Cl_2 . Chemische Verschiebungen δ , relat. $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 54.16$

Verb.	C_{Carbin}	CO	C_6H_5	Meßtemp. (°C)	
3	339.94	194.08	135.83 132.16	130.86 128.71	-30
4a ^{a)}	337.14 (146.5) ^{a)}	192.57 (131.8) ^{a)}	135.72 131.73	130.75 128.60	-40
4b ^{b)}	341.45	192.57	134.53 133.34	130.43 128.49	-30
4c ^{c)}	347.07	192.79	134.85 133.78	130.11 128.27	-40
4e	412.47	206.47	135.74 131.16	129.81 128.73	-30
5a	332.93	189.88	135.83 131.62	130.86 128.71	-20

^{a)} $^1J(\text{W}^{183} - \text{C}^{13})$ 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 δ -Werte des C_{Carbin} in der Reihenfolge I < Br < Cl. Chlor vermag über das als elektronische Brücke wirkende Wolfram mehr Elektronendichte vom Carbinkohlenstoffatom abzuziehen als Iod; es resultiert ein stärker entschirmtes C_{Carbin} .

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

Das ^{13}C -{ ^1H }-NMR-Spektrum von 6 in CD_2Cl_2 (-50°C ; chemische Verschiebungen δ 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 röhren von der Triphenylsilylgruppe her. Im Gegensatz zu $\text{trans-Br}(\text{CO})_4\text{WCC}_6\text{H}_5$ ¹⁵⁾ bewirkt der Austausch des Bromoliganden gegen eine Pentacarbonylrhenio-Gruppe in 4a keine nennenswerte Änderung der chemischen Verschiebung des C_{Carbin} .

Für 7a werden die zu erwartenen ^{13}C -NMR-Signale beobachtet³⁾ [CD_2Cl_2 ; -20°C ; δ relat. $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 54.16$; $^1J(\text{W}^{183} - \text{C}^{13})$ in Hz in Klammern]: C_{Carbin} 354.29 (178.2); CO 222.24 (202.6); C_6H_5 135.93, 134.32, 130.00, 128.27; C_5H_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(π -cyclopentadienyl)(arylcarkin)wolfram-Komplexen⁸⁾ paramagnetisch verschoben. Der Austausch des Bromo- sowie zweier Carbonylliganden in 4a gegen einen π -gebundenen Cyclopentadienylring verursacht eine zusätzliche Entschirmung sowohl des C_{Carbin} als auch der Carbonylkohlenstoffatome.

Für 8 beobachtet man bei Raumtemperatur im ^{13}C -{ ^1H }-NMR-Spektrum insgesamt elf Signale, die sich aufgrund ihrer chem. Verschiebungen und des nur teilweise protonenrauschentkoppelten Spektrums weitgehend zuordnen lassen (CD_2Cl_2 ; δ relat. $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 54.16$; Multiplizität bei Teilentkopplung in Klammern, für^a kann sie jedoch wegen Über-

lagerung der Signale nicht angegeben werden): C_{Carbin} 352.19 (s); CO 221.65 (s); SiC₆H₅ 136.15 (d), 134.80^a, 130.35^a, 128.60 (d); C₉H₇ 126.17^a, 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 protonenteilkoppelten 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**²⁾. 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 (Na/K, P₄O₁₀) und N₂-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 N₂-Atmosphäre, unkorrigiert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 21 (LiF-Optik). – ¹H-NMR-Spektren: 10–20proz. Lösungen, Jeol C 60 HL-Gerät. – ¹³C-NMR-PFT-Spektren: Bruker-Multikern-Spektrometer HX 90 bei 22.63 MHz, gesättigte Lösungen; Auflösung 0.11 ppm. – Massenspektren: Atlas CH 4 Massenspektrometer, Ionenquelle TO4, 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 beschrieben³⁾.

1. *Pentacarbonyl[methoxy(methyldiphenylsilyl)carben]wolfram* (**1b**): Methyldiphenylsilyllithium wurde wie Dimethylphenylsilyllithium dargestellt¹⁶⁾: 2.8 g (12 mmol) Methyldiphenylchlorosilan 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) Methyldiphenylsilyllithium in 30 ml THF wird bei -78°C langsam unter kräftigem Rühren zu 3.52 g (10 mmol) W(CO)₆ in 400 ml Ether getropft. Hierbei nimmt die Reaktionslösung eine dunkelrote Farbe an. Man führt noch 1/2 h bei 0°C und ent-

fernt dann das Lösungsmittel bei dieser Temp. i. Hochvak. Der Rückstand wird zur Alkylierung bei -50°C in 50 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und unter Rühren mit 1.1 g (10 mmol) FSO_3CH_3 versetzt. Man röhrt noch 1/2 h bei 0°C weiter und engt bei -10°C i. Hochvak. zur Trockene ein. Der rotbraune Rückstand wird in möglichst wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und mit CH_2Cl_2 über eine mit Kieselgel gefüllte, kühlbare D3-Fritte ($l = 10 \text{ cm}$, $\varnothing = 3 \text{ cm}$, -78°C) filtriert. Man zieht CH_2Cl_2 bei -10°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°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°C vom Lösungsmittel befreit. Man kristallisiert dreimal langsam aus Pentan um und trocknet die dunkelroten Nadeln 1d bei -10°C i. Hochvak. Ausb. 2.7 g (48 %, bez. auf $\text{W}(\text{CO})_6$), Schmp. 86°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}W)

2. *Pentacarbonyl[(dimethylphenylsilyl)methoxycarbene]wolfram (1c)*: 1.4 g (10 mmol) Dimethylphenylsilyllithium¹⁶⁾ 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) FSO_3CH_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 2d bei -10°C i. Hochvak. getrocknet wird und beim Kühlen auf -78°C nicht kristallisiert.

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

3. *Pentacarbonyl[methoxy(trimethylsilyl)carbene]wolfram (1d)*: Wie in 1. setzt man Trimethylsilyllithium, dargestellt aus 3.7 g (25 mmol) Hexamethyldisilan und 20 mmol Methylolithium in 20 ml HMPA/100 ml THF¹⁷⁾, mit 7.0 g (20 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ in 500 ml THF um. Der dunkelgrüne Rückstand wird bei -10°C fünfmal mit je 50 ml Pentan gewaschen, bei -50°C in 50 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und unter Rühren mit 2.8 g (25 mmol) FSO_3CH_3 versetzt. Man röhrt noch 1/2 h bei -20°C weiter und engt i. Hochvak. zur Trockene ein. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie in 1.; dreimalige Säulenchromatographie bei -25°C in Pentan liefert ein rotes Öl, das 2d bei -10°C i. Hochvak. getrocknet wird und bis $<-78^{\circ}\text{C}$ nicht kristallisierte Ausb. 50 mg (0.6 %, bez. auf $\text{W}(\text{CO})_6$),

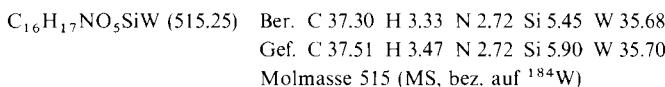
$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{SiW}$ (440.1) Ber. C 27.29 H 2.75
 Gef. C 28.39 H 3.03
 Molmasse 440 (MS, bez. auf ^{184}W)

4. *Pentacarbonyl[(dimethylamino)(methyldiphenylsilyl)carbene]wolfram (2b)*: 1.0 g (1.8 mmol) 1b in 50 ml Ether wird bei -78°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°C i. Hochvak. zur Trockene ein, kristallisiert den Rückstand dreimal bei -78°C aus Ether/Pentan (1:15) um, wäscht ihn mit 20 ml Pentan von -100°C und trocknet 1d bei -10°C i. Hochvak. Gelbes Kristallpulver, Schmp. $98-100^{\circ}\text{C}$, Ausb. 950 mg (93 %, bez. auf 1b).

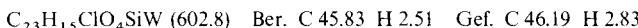
$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO}_5\text{SiW}$ (577.3) Ber. C 43.69 H 3.32 N 2.43 Si 4.86 W 31.85
 Gef. C 43.72 H 3.40 N 2.43 Si 4.70 W 31.50
 Molmasse 577 (MS, bez. auf ^{184}W)

5. *Pentacarbonyl[(dimethylamino)(dimethylphenylsilyl)carbene]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.

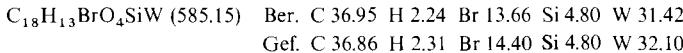
Die gelbe Reaktionslösung wird wie unter 4. weiterverarbeitet. Gelbes Kristallpulver, Schmp. 119–120°C, Ausb. 550 mg (76%, bez. auf **1c**).



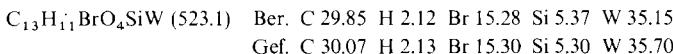
6. *trans-Tetracarbonylchloro(triphenylsilylcarbin)wolfram* (**3**): 1.5 g (2.4 mmol) **1a** in 30 ml Toluol werden unter Rühren bei –78°C mit Ga_2Cl_6 im Überschuß versetzt. Man röhrt bei –50°C weiter, bis unter CO-Entwicklung die Farbe des Reaktionsgemisches von dunkelrot nach gelb umgeschlagen ist. 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 D 3-Fritte ($l = 10 \text{ cm}$, $\varnothing = 3 \text{ cm}$, –78°C). Das anfangs rötliche, dann gelbe Filtrat wird bei –50°C i. Hochvak. auf ca. 2 ml eingeengt 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. Elsenbeinfarbene Kristalle, die sich bei Raumtemp. rasch zersetzen. Ausb. 1.3 g (90%, bez. auf **1a**).



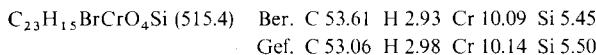
7. *trans-Bromotetracarbonyl(methyldiphenylsilylcarbin)wolfram* (**4b**): Analog 6. bringt man 2.0 g (3.6 mmol) **1b** in 50 ml Toluol bei –30°C mit überschüssigem Al_2Br_6 zur Reaktion, versetzt bei –100°C mit 10 ml Methanol, röhrt 15 min bei –30°C weiter und arbeitet entsprechend auf. Die gelben Kristalle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



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 röhrt 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.).



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.



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 D 3-Fritte ($l = 10 \text{ cm}$, $\varnothing = 3 \text{ cm}$, –78°C). Das gelbe Filtrat wird bei –30°C i. Hochvak. bis auf ca. 2 ml

eingeengt und bei -78°C mit 50 ml Pentan daraus ein hellgelber, kristalliner Niederschlag gefällt. Dieser wird noch dreimal bei -78°C aus CH_2Cl_2 /Pentan (1 : 50) umkristallisiert und 1 d bei -20°C unter Lichtausschluß i. Hochvak. getrocknet. Hellgelbe, lichtempfindliche Kristalle, die sich beim Erwärmen über ca. 70°C unter Schwarzfärbung zersetzen und dann bei $87-90^{\circ}\text{C}$ schmelzen. Ausb. 1.2 g (94 %, bez. auf **4a**).

$\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{IO}_4\text{SiW}$ (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°C mit 0.50 g (3.7 mmol) wasserfreiem Lithiumiodid umgesetzt und aufgearbeitet. Die Umkristallisation erfolgt jedoch bei -78°C aus Pentan. Die gelben Nadeln werden unter Lichtausschluß 1 d bei -30°C getrocknet. Ausb. 1.0 g (78 %, bez. auf **4b**), Schmp. 27°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°C nach Umsetzung und Aufarbeitung wie in 10., jedoch Umkristallisation bei -78°C aus Pentan, gelbe, lichtempfindliche Nadeln. Ausb. 0.80 g (74 %, bez. auf **4c**), Schmp. 39–40°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°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°C in Pentan aufgenommen. Man bringt auf eine mit Kieselgel gefüllte, kühlbare Säule ($l = 25$ cm, $\varnothing = 2.5$ cm, -20°C), chromatographiert mit Ether/Pentan (1 : 40), fängt die orangefarbene Zone auf und bringt bei -20°C i. Hochvak. zur Trockene. Umkristallisation aus Pentan liefert gelbe Kristalle, die 1 d bei -20°C i. Hochvak. getrocknet werden. Ausb. 0.90 g (64 %, bez. auf **4a**), Schmp. 103°C (Zers.).

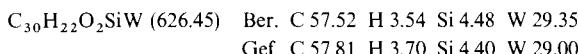
$\text{C}_{28}\text{H}_{15}\text{O}_9\text{ReSiW}$ (893.6) Ber. C 37.64 H 1.69 Re 20.84 Si 3.14 W 20.58
Gef. C 37.55 H 1.72 Re 20.40 Si 3.20 W 20.10
Molmasse 892 (osmometr. in Aceton)

14. *Dicarbonyl(π -cyclopentadienyl)(methyldiphenylsilylcarbin)wolfram* (**7b**): Zu 3.0 g (5.1 mmol) **4b** in 30 ml THF gibt man bei -78°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°C mit Ether über eine mit Kieselgel gefüllte, kühlbare D3-Fritte ($l = 10$ cm, $\varnothing = 3$ cm) filtriert und das orangefarbene Filtrat bei -30°C i. Hochvak. zur Trockene gebracht. Man nimmt bei -78°C in 20 ml Pentan auf, gibt 1 ml CH_2Cl_2 zu und führt unter Erwärmen auf -20°C solange, bis das orangefarbene Öl kristallisiert ist. Zur vollständigen Ausfällung kühlt man auf -78°C und kristallisiert den Niederschlag noch dreimal bei -78°C aus CH_2Cl_2 /Pentan (1 : 50) um. Die gelben Kristalle werden 1 d bei -30°C i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 1.1 g (43 %, bez. auf **4b**), Schmp. 46°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(η^5 -indenyl)(triphenylsilylcarbin)wolfram (8)*: Indenyllithium wird in Analogie zu dem für Fluorenyllithium angegebenen Verfahren²⁰⁾ dargestellt: Die Lösung von 1.2 g (10 mmol) Inden in 30 ml THF wird bei Raumtemp. mit einer etherischen Lösung von 8 mmol Methylolithium 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°C so dargestelltes Indenyllithium und röhrt 4 h, wobei sich das Gemisch unter CO-Entwicklung tiefgelb färbt. Man engt i. Hochvak. bei -30°C zur Trockene ein, nimmt in 40 ml Ether auf und filtriert bei -78°C mit Ether über eine mit Kieselgel gefüllte, kühlbare D 3-Fritte ($l = 10$ cm, $\varnothing = 3$ cm). Das gelbe Filtrat zieht man bei -30°C i. Hochvak. bis auf ca. 2 ml ab und fällt bei -78°C mit 50 ml Pentan einem feinkristallinen Niederschlag. Dieser wird noch dreimal bei -78°C aus CH₂Cl₂/Pantan (1 : 20) umkristallisiert und 1 d bei -30°C i. Hochvak. getrocknet. Gelbe Nadeln, Schmp. 161°C (Zers.), Ausb. 0.90 g (64%, bez. auf **4a**).



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

Literatur

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

[360/78]