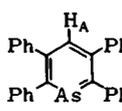
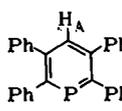


Tabelle 2.

	Ausb. [%]	Fp [°C]	MS m/e (rel. Int.)	UV $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ ) (in Äthanol)	$^1\text{H-NMR}$ [ $\tau$ ] (in $\text{CDCl}_3$ )
(10b), R = Naphthyl R' = $\text{C}_6\text{H}_5$	40	170–172	468 (100%)	218 (69 600) 272 (42 400) 297 (30 200) Sch 326 (16 400) Sch	AB-Teil von $\text{H}_A\text{H}_B$ : 1.73, 1.89, 1H; aromat. Protonen: 1.90–2.96, 20H (m)
 (10c) [a]	80	223–225	444 (100%)	225 (27 800) Sch 283 (37 100) 358 ( 1 200)	$\text{H}_A$ : 2.39, 1H (s); aromat. Protonen: 2.43–3.15, 20H (m)
Zum Vergleich:					
	—	239–240	—	225 (29 600) 272 (36 900) 344 ( 1 200)	$\text{H}_A$ : 2.38, 1H (d), $^4J_{P-H}$ 3 Hz; aromat. Protonen: 2.60–3.02, 20H (m)

[a] Das zugleich gebildete – nach der Diskussion des Reaktionsmechanismus erwartete – isomere 2,3,4,6-Tetra-phenylarsbenzol (10d) [NMR:  $\text{H}_B$ : 2.05  $\tau$ , 1H (s); aromat. Protonen: 2.43–3.34  $\tau$ , 20H (m)] konnte noch nicht rein erhalten werden.

denen der entsprechenden Pyridine und Phosphabenzole weitgehend identisch.

Die aus den Na-Salzen (6b) und (6c) erhaltenen Arsabenzole werden in Tabelle 2 charakterisiert.

Eingegangen am 16. November 1971 [Z 586c]

- [1] H. Wieland u. W. Rheinheimer, Liebigs Ann. Chem. 423, 1 (1921).
- [2] L. Kalb, Liebigs Ann. Chem. 423, 39 (1921).
- [3] H. Vermeer u. F. Bickelhaupt, Tetrahedron Lett. 1970, 1007; C. Jongmsa u. H. van der Meer, ibid. 1970, 1323.
- [4] H. Vermeer, R. Lourens u. F. Bickelhaupt, Tetrahedron Lett. 1970, 3255, dort Lit. [10].
- [5] G. Märkl u. F. Lieb, Tetrahedron Lett. 1967, 3489.
- [6] P. Jutzi u. K. Deuchert, Angew. Chem. 81, 1051 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 991 (1969).
- [7] H. Vermeer u. F. Bickelhaupt, Angew. Chem. 81, 1052 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 992 (1969).
- [8] H. Vermeer u. F. Bickelhaupt, Tetrahedron Lett. 1970, 3255.
- [9] A. J. Ashe, J. Amer. Chem. Soc. 93, 3294 (1971).
- [10] G. Märkl u. H. Hauptmann, Angew. Chem. 84, 438 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, Nr. 5 (1972).
- [11] G. Märkl, F. Lieb u. A. Merz, Angew. Chem. 79, 59 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 87 (1967); G. Märkl u. A. Merz, Tetrahedron Lett. 1968, 3611.
- [12] J. Advena, Diplomarbeit, Universität Würzburg 1970.
- [13] C. F. H. Allen u. W. E. Barter, J. Amer. Chem. Soc. 54, 742 (1932).
- [14] F. Lieb, Dissertation, Universität Würzburg 1969.

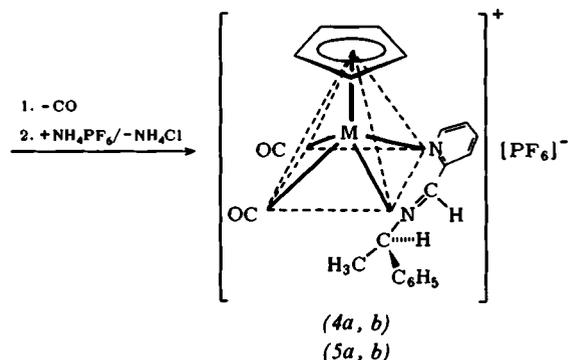
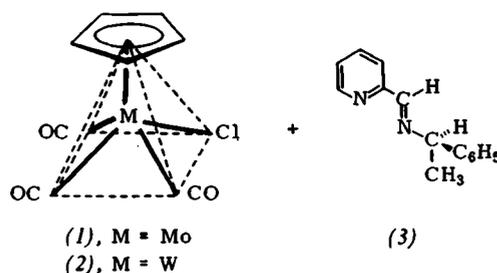
## Optisch aktive Molybdän- und Wolfram-Komplexe mit tetragonal-pyramidaler Konfiguration<sup>[1]</sup>

Von Henri Brunner und Wolfgang A. Herrmann<sup>[\*]</sup>

Verbindungen des Typs  $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{LX}$  (M=Mo, W) haben quadratisch-pyramidale Strukturen, wobei der  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Ligand die Spitze der Pyramide bildet<sup>[2–4]</sup>. Die Umwandlung der *cis-trans*-Isomeren ineinander läßt sich NMR-spektroskopisch verfolgen<sup>[5–7]</sup>. Zweizählige Chelatliganden LL anstelle der beiden Substituenten L und X besetzen zwangsläufig *cis*-Positionen und schließen *cis-*

*trans*-Isomerisierungen aus. Mit asymmetrischen Chelatliganden LL sollten Verbindungen der Art  $\text{C}_5\text{H}_5\text{M}(\text{CO})_2\text{LL}$  in enantiomeren Formen auftreten. Da allgemein Derivate mit der Koordinationszahl 5 jedoch leicht isomerisieren, sind z. B. bisher nur wenige Verbindungen des fünfbindigen Phosphors in optisch aktiver Form erhalten worden<sup>[8, 9]</sup>. Während diese in der Regel raschen Pseudorotationen unterliegen, beschreiben wir hier optisch aktive Molybdän- und Wolfram-Komplexe mit erstaunlich stabiler tetragonal-pyramidaler Konfiguration.

Bei der Umsetzung der  $\pi$ -Cyclopentadienyl-tricarbonylchloro-Komplexe von Molybdän (1) und Wolfram (2)



mit der Schiffschen Base von 2-Pyridincarbaldehyd und (–)- $\alpha$ -Phenyläthylamin (3) wird eine CO-Gruppe substituiert und der Cl-Ligand in die äußere Koordinationssphäre verdrängt. Dabei entstehen die kationischen Komplexe (4a, b) bzw. (5a, b) als Chloride, welche asymmetrische Mo- bzw. W-Atome enthalten.

[\*] Prof. Dr. H. Brunner und Dipl.-Chem. W. A. Herrmann  
Fachbereich Chemie der Universität  
84 Regensburg, Universitätsstraße 31

Die zweizählige Schiffische Base (3) wirkt hierbei einerseits als symmetrierniedrigender Ligand und andererseits als optisch aktiver Hilfsstoff für die Racematspaltung. Nach Umwandlung der Chloride in Hexafluorophosphate gelingt die Trennung der Diastereomeren aufgrund ihrer unterschiedlichen Löslichkeiten durch mehrmalige fraktionierende Kristallisation aus einem Aceton/Methylenchlorid/Äthanol-Gemisch (20:3:1). Dabei fällt auf, daß vom Diastereomerenpaar (4a,b) das bei 436 nm linksdrehende Isomere (4b), von (5a,b) hingegen das rechtsdrehende Isomere (5a) bevorzugt in der schwerlöslichen Fraktion angereichert wird. Die absoluten Konfigurationen sind nicht bekannt.

Im festen Zustand und in Lösung sind die diamagnetischen salzartigen Komplexe (4a), (4b), (5a) und (5b) bei Raumtemperatur konfigurationsstabil. Bei Einwirkung von Luftsauerstoff und Licht zersetzen sie sich jedoch langsam unter schwacher Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit.

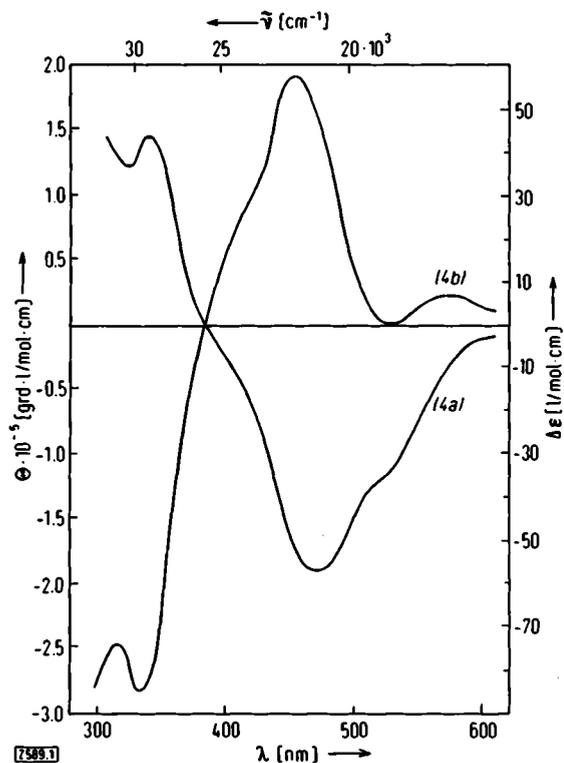


Abb. 1. CD-Spektren der diastereomeren Molybdän-Komplexe (4a) und (4b) in Aceton.

keit. Im Carbonyl-Bereich der IR-Spektren dieser Verbindungen treten jeweils zwei starke CO-Banden auf. In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren erscheint neben den Signalen des Chelat-Liganden ein scharfes Singulett für die Protonen des Cyclopentadienyl-Liganden. Die tiefroten, metallisch glänzenden Komplexe lösen sich gut in Aceton und Dimethyl-

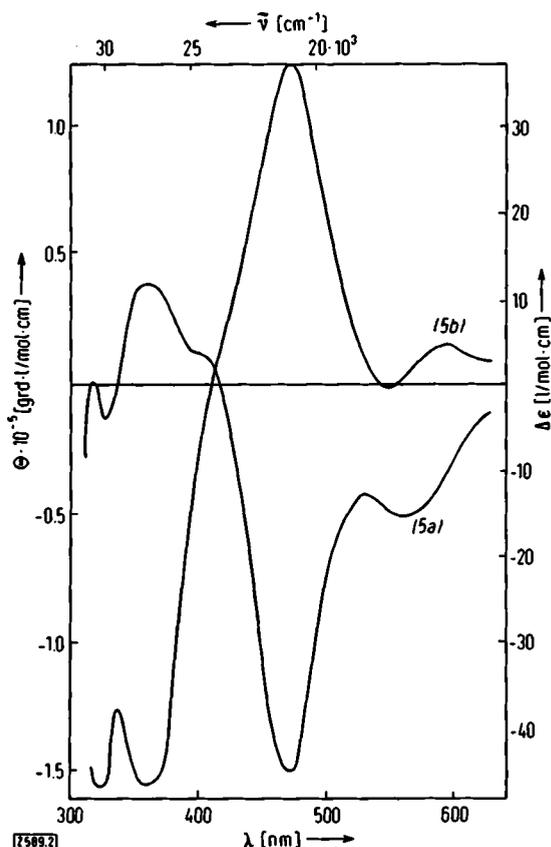


Abb. 2. CD-Spektren der diastereomeren Wolfram-Komplexe (5a) und (5b) in Aceton.

sulfoxid, sehr schwer hingegen in Wasser und unpolaren Lösungsmitteln.

Die Abbildungen 1 und 2 geben die CD-Spektren der Komplexe (4a), (4b) bzw. (5a), (5b) wieder. Die CD-Kurven der zusammengehörigen Diastereomeren verlaufen über Teilbereiche annähernd spiegelbildlich.

Eingegangen am 22. Dezember 1971 [Z 589]

- [1] 11. Mitteilung über optisch aktive Übergangsmetall-Komplexe. – 10. Mitteilung: H. Brunner u. W. A. Herrmann, Chem. Ber. 105, 770 (1972).
- [2] S. Chaiwasie u. R. H. Fenn, Acta Crystallogr. 24 B, 525 (1968).
- [3] J. H. Cross u. R. H. Fenn, J. Chem. Soc. A 1970, 3019.
- [4] M. A. Bush, A. D. U. Hardy, Lj. Manojlovic-Muir u. G. A. Sim, J. Chem. Soc. A 1971, 1003.
- [5] J. W. Faller u. A. S. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. 92, 5852 (1970).
- [6] G. Wright u. R. J. Mawby, J. Organometal. Chem. 29, C 29 (1971).
- [7] J. W. Faller, A. S. Anderson u. A. Jakubowski, J. Organometal. Chem. 27, C 47 (1971).
- [8] D. Hellwinkel, Chem. Ber. 99, 3642 (1966).
- [9] J. Ferekh, J. F. Brazier, A. Munoz u. R. Wolf, C. R. Acad. Sci. Paris 270 C, 865 (1970).