

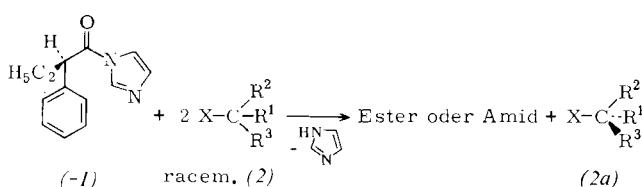
• R¹, R², R³: Substituenten mit steigender Raumbeanspruchung

Tabelle 1. Versuche zur Bestimmung der absoluten Konfiguration von Alkoholen und Aminen. Die Versuche Nr. 1-3, 6 und 7 wurden auch mit den Enantiomeren durchgeführt.

Nr.	Untersuchte Verbindung (2)	Vorzeichen d. opt. Drehung von (3)	Abs. Konfiguration ber.	Abs. Konfiguration laut Lit.
1.	(+)-1-Phenyläthanol	+	R	R
2.	(+)-1-(<i>o</i> -Naphthyl)äthanol	+	R	R
3.	(-)-Pinakolylalkohol	+	R	R
4.	(-)-Menthol	+	R	R
5.	(+)-Testosteron	-	S	S
6.	(+)-1-Phenyläthylamin	+	R	R
7.	(+)-1-(<i>o</i> -Naphthyl)äthylamin	+	R	R
8.	L-Alaninäthylester	-	S [a]	S
9.	L-Leucinmethylester	-	S [a]	S
10.	L-Tryptophanmethylester	+	S [a]	S

[a] Bei der Berechnung wurde davon ausgegangen, daß die Äthoxy- oder Methoxycarbonylgruppen sterisch anspruchsvoller als CH₃- und (CH₃)₂CH-CH₂- sind, aber weniger raumerfüllend als der Indolrest des Tryptophans sind.

len kinetischen Racematspaltungen von Alkoholen und Aminen verwenden. Setzt man dabei (-1) ein, so kann man für die Konfiguration der zurückbleibenden überschüssigen Verbindung (2) die Chiralität (2a) voraussagen.



Schließlich gestattet das Imidazolid-Verfahren auch die Konfigurationsbestimmung chiraler Carbonsäuren: läßt man nämlich einen Überschuß von racem. (5) auf ein optisch aktives Carbonsäureimidazolid (4) einwirken, so kann man aus dem Vorzeichen der optischen Drehung des zurückbleibenden Amins auf die Konfiguration der untersuchten Carbonsäure gemäß den angegebenen Formeln schließen (Tabelle 2).

Obwohl das von uns verwendete Reagens (1) sowie die Imidazolide (4) der in Tabelle 2 aufgeführten Carbonsäuren der Chiralitätsklasse A^[2] angehören, erscheint uns eine Beschreibung des Reaktionsablaufes mit dem Strukturmodell nach Ruch und Ugi^[21] ebenso problematisch wie die von konventionellen Horeau-Analysen, da die beiden diastereomeren Reakti-

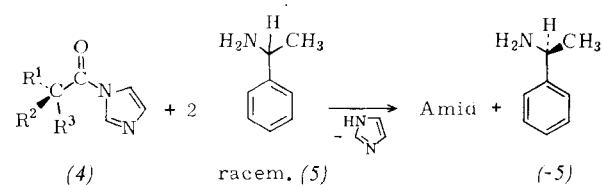


Tabelle 2. Versuche zur Bestimmung der absoluten Konfiguration von Carbonsäuren über ihre Imidazolide (4).

Nr.	Untersuchte Säure	Vorzeichen d. opt. Drehung von (5)	Abs. Konfiguration ber.	Abs. Konfiguration laut Lit.
1.	(-)-2-Phenylbuttersäure	-	R	R
2.	(-)-Hydratropäsäure	-	R	R
3.	(+)-O-Acetylmandelsäure	+	R	R
4.	(-)-2-(<i>N</i> -Carbazolyl)- propionsäure	-	S	?

onsprodukte über mehr als zwei korrespondierende Übergangskomplexe gebildet werden können.

Arbeitsvorschrift:

328 mg (2 mmol) (3) werden zu einer Suspension von 324 mg (2 mmol) *N,N'*-Carbonyldiimidazol in 4 ml wasserfreiem Benzol gegeben und 10 min bei 22 °C gerührt, bis die CO₂-Entwicklung beendet ist. Dann fügt man tropfenweise 121 mg (1 mmol) (+5) in 1 ml wasserfreiem Benzol hinzu und beläßt das Reaktionsgemisch 15 h bei 22 °C. Anschließend wird zwischen 20 ml Benzol und 20 ml 10proz. wäßriger NaOH-Lösung unter mehrfachem Schütteln verteilt, die abgetrennte wäßrige Phase nochmals mit Benzol gewaschen, mit 5 N HCl angesäuert und das ausgefallene (3) mit Benzol extrahiert. Nach zweimaligem Waschen mit Wasser, Trocknen über Na₂SO₄ und Verdampfen des Lösungsmittels verbleiben 140 mg (3), $[\alpha]_{D}^{25} = +13.4^{\circ}$ in Benzol. Aus der Benzolphase läßt sich durch Chromatographie an Kieselgel das Gemisch der diastereomeren Amide erhalten, dessen Isomerieverhältnis ¹H-NMR-spektrometrisch zu 57:43 bestimmt werden kann.

Eingegangen am 15. Juli 1974 [Z 73]

CAS-Registry-Nummern:

(±)-(1): 52699-46-4 / (-)-2-(*N*-Carbazolyl)propionsäure:

52730-59-3

[1] V. Prelog, Bull. Soc. Chim. Fr. 1956, 987.

[2] E. Ruch u. I. Ugi, Top. Stereochem. 4, 99 (1969).

[3] A. Horeau, Tetrahedron Lett. 1961, 506; 1962, 965.

[4] A. Horeau u. H. Kagan, Tetrahedron 20, 2431 (1964).

[5] H. Brockmann jr. u. J. Bode, Liebigs Ann. Chem. 748, 20 (1971).

[6] Erniedrigung der Reaktionstemperatur setzt zwar die Reaktionsgeschwindigkeit herab, steigert aber die Stereospezifität. Die optische Ausbeute von 36% wurde bei -22 °C erzielt.

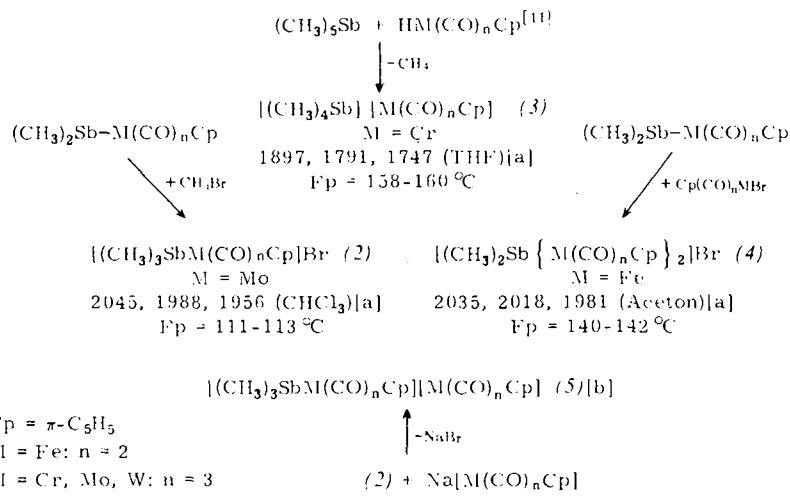
Antimon(V)-Übergangsmetall-Verbindungen mit kovalentem und ionischem Bauprinzip^[1]

Von Wolfgang Malisch und Peter Panster^[*]

Beim Studium der Reaktivität von als Einkern-Komplexe existenzfähigen Dialkylarsenido- sowie Dialkylantimonido-Übergangsmetall-Verbindungen^[1, 2] haben wir gefunden, daß die Einwirkung von Halogen, z. B. Brom, nicht wie bei vergleichbaren Systemen zur Spaltung der Element-Metall- oder Element-Kohlenstoff-Bindung führt^[3], sondern zur oxidativen Anlagerung des Agens unter Bildung metallsubstituierter Element(V)-dihalogениde. Komplexe dieses Typs wurden bisher lediglich als kurzlebige Intermediärverbindungen postuliert^[4]. Besonders leicht zugänglich sind die Antimon(V)-Derivate (1) von Metallen der VI. Nebengruppe, die unter milden Reaktionsbedingungen (20°C, Cyclohexan, hohe Verdünnung) direkt als in unpolaren Lösungsmitteln wenig lösliche, gelbe Kristalle erhalten werden^[5].

Die Komplexe (1) sind in Lösung monomer und nach Leitfähigkeitsmessungen nur unwesentlich dissoziiert [z. B. (1c)]:

[*] Dr. W. Malisch und Dipl.-Chem. P. Panster
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Am Hubland



Reaktionsschema 1. Antimon(V)-Metall-Komplexe mit ionischem Bauprinzip.
 [a] v_{CO} [cm⁻¹], NaCl-Küvette (Lösungsmittel).
 [b] Komplexe Antimon-Metallate dieses Typs sind nur kurzzeitig in Lösung (THF) existenzfähig.

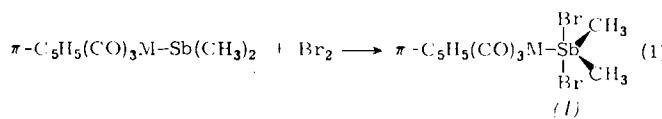


Tabelle 1. Eigenschaften der Übergangsmetall-Antimon(V)-dibromide (1).

M [a]	Fp [b] [°C]	¹ H-NMR [c] δ _{CH} , [Hz] (s, 5H)	IR [d] v _{CO} [cm ⁻¹]
(1a) Cr	ab 88	321 — 347	— 163,5 2034 1971
(1b) Mo	91–93	— 347	— 162 2047 1977
(1c) W	114–116	— 356	165,5 2043 1961

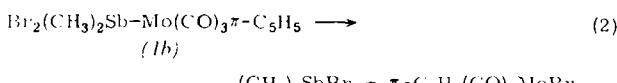
[a] Zusammensetzung durch Elementaranalyse belegt.

[b] Geschlossene Kapillare (Cu-Block). Alle Komplexe schmelzen unter Zersetzung.

[c] CDCl₃-Lösung, TMS intern (60 MHz).

[d] NaCl-Küvette (CHCl₃). Die längerwelligen Banden sind von breiter Struktur.

Mol.-Gew. (kryoskopisch in CHBr₃) 639 (ber. 644,6); Λ = 1,29 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm² (0,02 M in Aceton)^[6]. Ihr chemisches Verhalten wird ebenso wie das von Trimethylantimonidhalogeniden^[7] von der Tendenz des Zentralatoms bestimmt, unter Ligandeneliminierung in den dreibindigen Zustand überzugehen.



Diese Reaktion tritt bei solvolytischer und thermischer Beanspruchung sowie unter den Bedingungen der Massenspektroskopie ein und weist zusammen mit der Bildungsreaktion (1) die Halogenspaltung derartiger Element-Übergangsmetall-Bindungen als einen Additions-Eliminierungs-Vorgang aus. Eine hierbei beobachtete Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von der Natur des Metall- sowie des Elementatoms (Fe > Mo > Cr > W; As > Sb) verhindert in kritischen Fällen (Fe–Sb oder M–As) die vollständige Charakterisierung der Addukte.

Solches Reaktionsverhalten sichert die Fünfbindigkeit am Zentralatom und macht mit den spektroskopischen Daten^[8] für diesen Verbindungstyp einen kovalenten Aufbau trigonal-bi-

pyramidaler Geometrie wahrscheinlich, wie er bereits für Moleküle der Zusammensetzung (CH₃)₃SbX₂ nachgewiesen ist^[9]. Die vorgeschlagene Ligandenanordnung ist in Einklang mit der für derartige Koordinationspolyeder gültigen Polaritätsregel^[10]. Voraussetzung für die Verwirklichung des kovalenten Strukturprinzips bei Antimon(V)-Metall-Komplexen ist der Einbau von mindestens zwei Halogenatomen pro Molekül. Ihr sukzessiver Ersatz durch Methyl- [(2), (3)] oder Metall-Einheiten [(4), (5)] ergibt ausschließlich Produkte mit rein ionischem Charakter (Schema 1).

Ein eingegangen am 4. März in veränderter Form am 9. April 1974 [Z 50]

[1] Metallsubstituierte VB-Elementsysteme, 4. Mitteilung. 3. Mitteilung. W. Malsch u. P. Panster, J. Organometal. Chem. 76, C 7 (1974).

[2] W. Malsch u. M. Kuhn, Angew. Chem. 86, 51 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 85 (1974).

[3] R. D. Gorsich, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2486 (1962); B. J. Aylett u. J. M. Campbell, J. Chem. Soc. A 1969, 1910.

[4] W. R. Cullen, D. J. Patmore u. J. R. Sims, Inorg. Chem. 12, 867 (1973).

[5] Bismettallische Antimon(V)-dibromide sind nach dem gleichen Verfahren zugänglich z.B. CH₃Sb[W(CO)₃π-C₅H₅]₂Br₂. Zers. ab 58 °C erweisen sich jedoch gegenüber (1) als deutlich weniger stabil.

[6] Für (CH₃)₃SbCl₂ beträgt Λ = 3,24 Ω⁻¹ mol⁻¹ cm² (CH₃CN). T. M. Lowry u. H. J. Simons, Ber. Deut. Chem. Ges. 63, 1595 (1930).

[7] G. T. Morgan u. G. R. Davies, Proc. Roy. Soc. London A 110, 523 (1926).

[8] Die NMR-spektroskopische Äquivalenz der Methylgruppen wäre auch im Falle rascher Platzwechselvorgänge oder bei trans-axialer Anordnung gewährleistet. Bis ~80 °C konnte keine Signalanderung beobachtet werden.

[9] K. Shen, W. E. McEwen, S. J. LaPlaca, W. C. Hamilton u. A. P. Wolf, J. Amer. Chem. Soc. 90, 1718 (1968); zit. Lit.

[10] R. J. Gillespie, J. Chem. Educ. 47, 18 (1970).

[11] Zur Reaktion von Sb(CH₃)₄ mit CH-aciden Verbindungen vgl. H. Schmidbaur, K.-H. Mitschke u. J. Weidlein, Z. Anorg. Allg. Chem. 386, 147 (1971).

Koordinationsverhältnisse in Bis(thioxomolybdato)-metallat(II)-Komplexen des Typs [M(MoOS₃)₂]²⁻ und [M(MoO₂S₂)₂]²⁻

Von E. Königer-Ahlborn und Achim Müller¹⁾

Komplexe Anionen des Typs [M(WS₄)₂]²⁻^[1, 2] sowie [M(MoS₄)₂]²⁻^[3] enthalten die Struktureinheit (1) (M^{II} = Übergangsmetall; M' = Mo^{VI}, W^{VI}; X = S).

[*] Prof. Dr. A. Müller und Dipl.-Chem. E. Königer-Ahlborn
Institut für Chemie der Universität
46 Dortmund-Hombruch, Postfach 500