

Wechsel von (1) zu (2) nimmt die Li—C-Bindungslänge um 10 pm zu, und der Winkel zwischen dieser Bindung und der S1—C1—S2-Winkelhalbierenden schrumpft von 121 auf 96° [vgl. (3) und (4)]. Diese Veränderungen sprechen zwar für einen Übergang in Richtung auf eine π -komplexartige Struktur^[8], scheinen aber gering im Vergleich zu den großen Unterschieden in der Reaktivität der Verbindungen (1) und (2), z. B. gegenüber α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen^[9], und im Vergleich zur pK_s -Differenz von 8 Einheiten zwischen den konjugaten Säuren^[1c].

Die berechneten Deformationsdichteverteilungen ($\Delta\rho = \rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{ber}}$) zeigen ähnliche Bindungsdichten für entsprechende C—C-, C—N-, C—S-Bindungen in (1) und (2) sowie Maxima für nichtbindende Elektronenpaare an den N-, O- und S-Atomen in den erwarteten Richtungen. In der Nähe der Li-Atome hingegen resultieren große Unterschiede in der Dichteverteilung. Abbildung 2 zeigt die Dichteverteilungen in den Ebenen von C1, Li und einem TMEDA-Stickstoffatom der Strukturen (1) und (2). Die diffusen Maxima

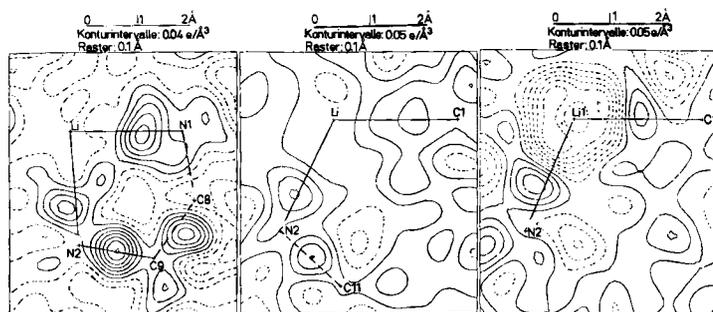


Abb. 2. Elektronendeformationsdichte in den Ebenen N1—Li—N2, C1—Li—N2 von (1) und C1—Li—N2 von (2). Konturen in Abständen von 0.05 e \AA^{-3} (negative Konturen gestrichelt).

entlang den Atomverbindungslineien können als Elektronendichte von Bindungen oder einsamen Elektronenpaaren interpretiert werden. Am Li-Atom von (1) ist $\Delta\rho$ beinahe null, in (2) stark negativ. Die Integration von $\Delta\rho$ am Li-Atom von (2) führt zu einer positiven Ladung von 0.5–0.6 Elektronen. Das lithiierte Methylthian (1) scheint daher eine „metallorganische“ Verbindung mit höchstens polarisierter Li—C-Bindung zu sein, während im phenylsubstituierten Lithiothian (2) ein Kontaktionenpaar vorliegt.

Eingegangen am 9. Januar 1981 [Z 762]

- [1] a) E. Buncel, T. Durst: Comprehensive Carbanion Chemistry, Elsevier, Amsterdam 1980; b) T. Clark, J. Chandrasekhar, P. v. R. Schleyer, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980, 672; c) A. Streitwieser Jr., E. Juaristi, L. L. Nebenzahl in [1a], Kap. 7.
 [2] P. Coppens, Angew. Chem. 89, 33 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 32 (1977); J. D. Dunitz: X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules, Cornell University Press, 1979, Kap. 8.
 [3] R. Amstutz, D. Seebach, P. Seiler, B. Schweizer, J. D. Dunitz, Angew. Chem. 92, 59 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 53 (1980).
 [4] D. Seebach, Synthesis 1969, 17; D. Seebach, E. J. Corey, J. Org. Chem. 40, 231 (1975); B.-Th. Gröbel, D. Seebach, Synthesis 1977, 357.

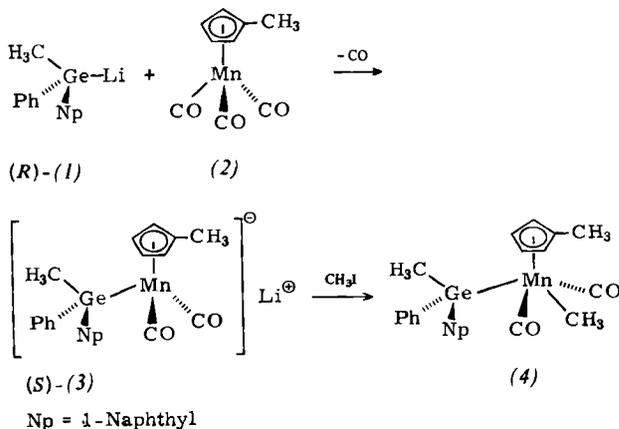
[5] Montieren eines Einkristalls mit Tetradekan als Kleber in einer 0,3-mm-Quarzkapillare unter trockenem Argon und Vermessen von 3976 Reflexen (2314 mit $I > 3\sigma$; $\theta = 27^\circ$) bei -180°C mit einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer mit Graphitmonochromator ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung) und Kühlvorrichtung ergab nach anisotroper Verfeinerung für die Nichtwasserstoffatome und isotroper für die Wasserstoffatome nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate $R = 0.038$ [$R_w = \sum w|F_o| - |F_c| / \sum w|F_o|$, $w = \sigma^{-2}(F) \exp(A \sin^2 \theta^2 \lambda)$ mit $A = 3.2 \text{ \AA}^2$; vgl. P. Seiler, J. D. Dunitz, Acta Crystallogr. B 29, 589 (1973)]. Analoge Verfeinerung bei (1) ergab $R_w = 0.033$ mit $A = 4.2 \text{ \AA}^2$. $\Delta\rho = \rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{ber}}$ wurde mit Standard-Streufaktoren für neutrale Atome berechnet (International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. 4, S. 72 ff.).

- [6] M. T. Kalf, C. Romers, Acta Crystallogr. 20, 490 (1966).
 [7] In Übereinstimmung mit Resultaten aus Abfangversuchen: A. G. Abatjoglou, E. L. Eliel, L. F. Kuyper, J. Am. Chem. Soc. 99, 8262 (1977).
 [8] S. Pattermann, I. L. Karle, G. D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 92, 1150 (1970).
 [9] P. C. Ostrowski, V. V. Kane, Tetrahedron Lett. 1977, 3549; A. Yamaichi, C. A. Brown, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 100; M. El-Bouz, L. Wartski, Tetrahedron Lett. 1980, 2897.

Einführung eines optisch aktiven Triorganogermyl-Liganden in Übergangsmetallkomplexe, die fünf voneinander unabhängige Liganden enthalten

Von Ernesto Colomer, Robert J. P. Corriu und André Vioux^[*]

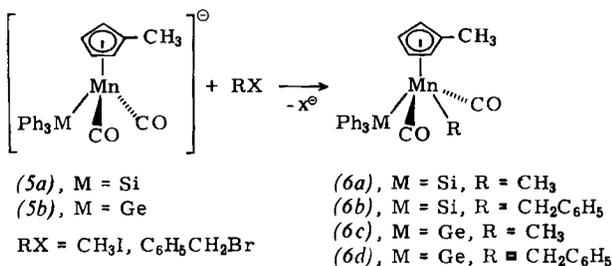
Kürzlich berichteten wir über die Einführung eines optisch aktiven Triorganogermyl-Liganden in einen Übergangsmetallkomplex durch Austausch eines CO-Liganden^[1]. Nach dem gleichen Reaktionstyp synthetisierten wir aus dem (R)-Enantiomer der Gerymllithium-Verbindung (1) und dem Tricarbonylmangankomplex (2) das optisch aktive Anion (3), das als Tetraethylammonium-Salz (3b) isoliert wurde (Tabelle 1). Es ist anzunehmen, daß die Umsetzung unter Retention am Germanium abläuft, da optisch aktive Gerymllithium-Verbindungen bei Substitutionen unter Konfigurationserhaltung reagieren^[2]. Das Anion (3) ergibt mit Methyljodid den Neutralkomplex (4), dessen Kristallstruktur



noch nicht bestimmt werden konnte. Da jedoch bekannt ist, daß Komplexe mit fünf Liganden, von denen einer der Cyclopentadienyl-Rest ist, eine quadratisch-pyramidale Struktur haben, in der der Cyclopentadienyl-Ligand die apicale Position einnimmt^[3], wurde hier dem IR-Spektrum zufolge nur das *diag*-(oder *trans*-)Isomer – die beiden CO-Liganden sind *diagonal* angeordnet^[10a] – erhalten^[4] (Tabelle 1).

Analog wurden die Triphenylsilyl- und Triphenylgermyl-substituierten Anionen (5a)^[5] bzw. (5b) mit Methyljodid und Benzyljodid zu den Dicarbonylmangankomplexen (6) al-

[*] Prof. Dr. R. J. P. Corriu, Dr. E. Colomer, Dr. Ing. A. Vioux
 Laboratoire de Chimie des Organometalliques,
 Equipe de Recherche associée au C.N.R.S. No. 554
 Université des Sciences et Techniques du Languedoc
 Place Eugène Bataillon, F-34060 Montpellier-Cedex (Frankreich)



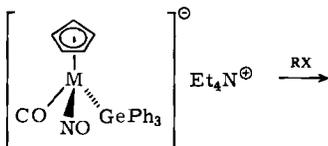
kyliert. Nach dem ¹H-NMR-Spektrum war auch hier jeweils nur das *diag*-Isomer entstanden: die Benzyl-Derivate zeigen ein scharfes Signal für die CH₂-Gruppe, d. h. die beiden Protonen sind – wie für das *diag*-Isomer erwartet – magnetisch äquivalent (Tabelle 1).

Tabelle 1. Einige physikalische Daten neu hergestellter Komplexe.

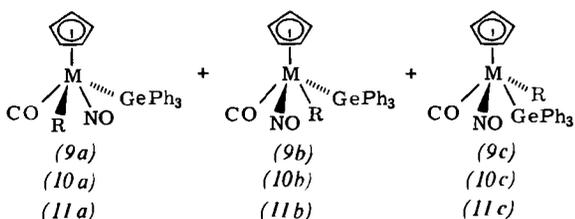
| Komplex [a] | Fp [°C] | IR [cm ⁻¹] (CH ₂ Cl ₂) | | ¹ H-NMR (δ-Werte, bez. auf TMS) | |
|-------------|---------------|---|-----------------|--|------------|
| | | ν _{CO} | ν _{NO} | C ₅ H ₅ | M-CH |
| (3b) [b] | 59–60 | 1850 s | — | — [d, e] | — |
| | (53–55) [c] | 1775 s | — | — [g, h] | 0.99 |
| (4) [f] | 112–113 | 1960 m | — | — [g, h] | 0.99 |
| | (109–110) [c] | 1905 s | — | — [g, i] | 0.97 |
| (6a) | 133–134 | 1970 m | — | — [g, i] | 0.97 |
| | | 1910 s | — | — [g, i] | 3.36 |
| (6b) | 96–98 | 1964 m | — | — [g, i] | 0.97 |
| | | 1906 s | — | — [g, i] | 3.36 |
| (6c) | 121–122 | 1970 m | — | — [g, i] | 0.97 |
| | | 1910 s | — | — [g, i] | 3.40 |
| (6d) | 77–79 | 1970 m | — | — [g, i] | 3.40 |
| | | 1911 s | — | — [g, i] | — |
| (7) | 172–175 | 1845 s | 1525 s | 5.00 [d] | — |
| (8) | 190–192 | 1835 s | 1515 s | 5.13 [d] | — |
| (9a) | 124–125 | 2010 s | 1645 s | 4.80 [g] | 0.74 |
| (10a) | 114–115 | 2005 s | 1650 s | 4.63 [g] | 2.80, 3.27 |
| (11a) | 141–142 | 2000 s | 1640 s | 4.77 [g] | 0.80 |

[a] Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen. [b] (*S*)-Isomer ([α]_D²⁵ = -3.9, CH₂Cl₂); es kristallisiert mit einem Molekül CH₂Cl₂. [c] Schmelzpunkt des Racemats. [d] In CD₂Cl₂. [e] C₅H₄ zwei Multipletts bei δ=3.87 und 4.04; C₅H₄CH₃, δ=1.80; GeCH₃, δ=0.70. [f] (*S*)-Isomer ([α]_D²⁵ = +7.2 (C₆H₆), +18.7 (CH₂Cl₂)). [g] In C₆D₆. [h] C₅H₄, zwei Multipletts bei δ=3.63 und 3.87; C₅H₄CH₃ und GeCH₃, δ=1.33. [i] C₅H₄, zwei Multipletts bei δ=3.8 und 4.1; C₅H₄CH₃, δ≈1.3.

Die Alkylierung der anionischen Molybdän- und Wolframkomplexe (7) bzw. (8)^[6] kann zu drei Enantiomerenpaaren führen^[7]. Bei der Umsetzung von (7) mit Methyljodid entstehen die drei Enantiomerenpaare (9a)–(9c) in 66%, 14% und 19% Ausbeute (¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt);



(7), M = Mo
(8), M = W
RX = CH₃I, C₆H₅CH₂Br



(9), M = Mo, R = CH₃; (10), M = Mo, R = C₆H₅CH₂;
(11), M = W, R = CH₃

nach fraktionierender Kristallisation konnte das Isomer (9a) in 58% Ausbeute rein erhalten werden (Tabelle 1). Seine Struktur wurde IR-spektroskopisch gesichert (Tabelle 1). Die Isomere (9b) und (9c) sind nicht isoliert worden (¹H-NMR: δ=4.80 und 0.27 bzw. 4.47 und 0.37; IR: ν_{CO}=1925 und ν_{NO}=1645 cm⁻¹).

Im Benzyl-Derivat (10a) sind die CH₂-Protonen magnetisch nicht äquivalent (J=10 Hz), da am Mo-Atom ein Chiralitätszentrum vorliegt^[8].

Dieser Typ von Komplexen ist überraschenderweise – wie sich ¹H-NMR-spektroskopisch (in [D₆]Dimethylsulfoxid) zeigt – bis 100 °C stabil, und es tritt auch keine Isomerisierung auf (erst oberhalb 120 °C zersetzen sich die Verbindungen teilweise, jedoch ohne zu isomerieren)^[9]. Komplexe mit fünf voneinander unabhängigen Liganden erregen gegenwärtig Interesse^[10], da sie die Möglichkeit zur Synthese neuer, stabiler, optisch aktiver Übergangsmetallverbindungen bieten.

Arbeitsvorschrift

Alle Reaktionen wurden unter N₂ ausgeführt. In einem typischen Experiment werden 326 mg (0.5 mmol) (7) in 15 cm³ Tetrahydrofuran mit CH₃I im Überschuß umgesetzt. Die anfangs braune Lösung wird gelb, und es fällt Et₄N⁺ aus. Nach 15 min wird das Lösungsmittel abgezogen; der Rückstand wird in Toluol aufgenommen, die Lösung wird filtriert und auf ca. 10 cm³ eingengt. Nach Zusatz von 10 cm³ Hexan und Aufbewahrung bei -20 °C werden gelbe Kristalle von (9a) erhalten (Ausbeute 157 mg, 58%).

Eingegangen am 17. März 1980 [Z 757a]

- [1] E. Colomer, R. J. P. Corriu, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 435.
- [2] A. G. Brook, G. J. D. Peddle, J. Am. Chem. Soc. 85, 2338 (1963); C. Eaborn, R. E. E. Hill, P. Simpson, J. Organomet. Chem. 15, P 1 (1968); 37, 267, 275 (1972); F. Carre, R. Corriu, ibid. 65, 349 (1974).
- [3] K. W. Barnett, D. W. Slocum, J. Organomet. Chem. 44, 1 (1972).
- [4] A. R. Manning, J. Chem. Soc. A 1967, 1984; W. Jetz, W. A. G. Graham, Inorg. Chem. 10, 1647 (1971).
- [5] E. Colomer, R. J. P. Corriu, A. Vioux, Inorg. Chem. 18, 695 (1979).
- [6] Die Komplexe (7) und (8) wurden wie in [1] beschrieben durch Umsetzung von (η⁵-C₅H₅)Mo(CO)₂NO bzw. (η⁵-C₅H₅)W(CO)₂NO mit LiGePh₃ bei -78 °C hergestellt.
- [7] H. Brunner, Chem. Unserer Zeit 11, 157 (1977).
- [8] H. Brunner, E. Schmidt, Angew. Chem. 81, 570 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 616 (1969).
- [9] Vgl. G. M. Reiser, I. Bernal, H. Brunner, M. Muschiol, B. Siebrecht, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 691; P. I. van Vliet, M. Kokkes, G. van Koten, K. Vrieze, J. Organomet. Chem. 187, 413 (1980); J. W. Fallor, Y. Shvo, J. Am. Chem. Soc. 102, 5396 (1980).
- [10] a) R. B. King, R. H. Reimann, Inorg. Chem. 15, 179 (1976); b) N. J. Coville, M. O. Albers, J. Organomet. Chem. 172, C 1 (1979); A. G. Ginzburg, V. N. Setkina, D. N. Kursanov, ibid. 182, C 1 (1979).

Spaltung der Silicium- und Germanium-Cobalt-Bindung: Änderung der Stereochemie bei unterschiedlichen Liganden

Von Geneviève Cerveau, Ernesto Colomer und Robert J. P. Corriu^[*]

Der stereochemische Ablauf der nucleophilen Spaltung von Fe—Si- und Co—Si-Bindungen^[1] ist in Einklang mit Regeln, die für nucleophile Substitution am Silicium im allgemeinen gelten^[2]. (η⁵-C₅H₅)(CO)LFe, ein gutes Nucleophil, jedoch eine kaum polarisierbare Abgangsgruppe, wird unter Retention, (CO)₄Co, ein schlechtes Nucleophil, aber eine stark polarisierbare Abgangsgruppe, wird unter Inversion ersetzt^[3].

[*] Prof. Dr. R. J. P. Corriu, Dr. G. Cerveau, Dr. E. Colomer
Laboratoire de Chimie des Organométalliques,
Equipe de Recherche associée au C.N.R.S. No. 554
Université des Sciences et Techniques du Languedoc
Place Eugène Bataillon, F-34060 Montpellier-Cedex (Frankreich)