

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  $\pi$ -komplexartige Struktur<sup>[8]</sup>, scheinen aber gering im Vergleich zu den großen Unterschieden in der Reaktivität der Verbindungen (1) und (2), z. B. gegenüber  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen<sup>[9]</sup>, und im Vergleich zur  $pK_s$ -Differenz von 8 Einheiten zwischen den konjugaten Säuren<sup>[10]</sup>.

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

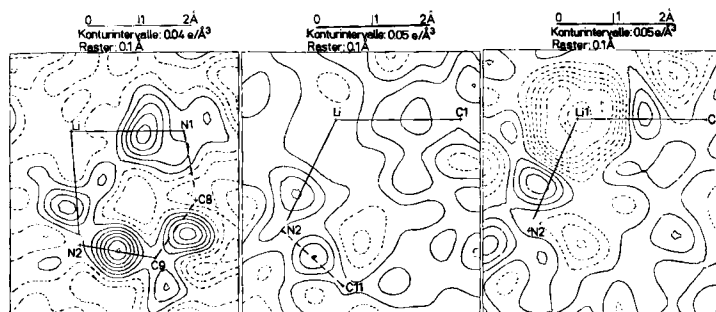


Abb. 2. Elektronendichteverteilungen in den Ebenen N1—Li—N2, C1—Li—N2 von (1) und C1—Li—N2 von (2). Konturen in Abständen von 0.05 e Å<sup>-3</sup> (negative Konturen gestrichelt).

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  $-180^\circ\text{C}$  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  $R = 0.038$  [ $R_w = \sum w|F_o| - |F_c| / \sum w|F_o|$ ,  $w = \sigma^{-2}(F) \exp(A \sin^2 \theta / \lambda)$  mit  $A = 3.2 \text{ Å}^2$ ; vgl. P. Seiler, J. D. Dunitz, Acta Crystallogr. B 29, 589 (1973)]. Analoge Verfeinerung bei (1) ergab  $R_w = 0.033$  mit  $A = 4.2 \text{ Å}^2$ .  $\Delta\rho = \rho_{\text{exp}} - \rho_{\text{ber}}$  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).

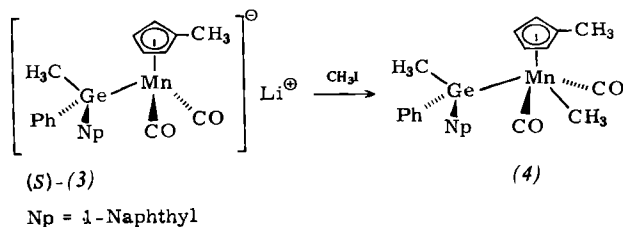
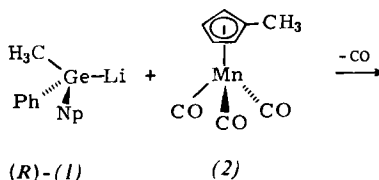
[8] S. Pattermann, I. L. Karle, G. D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 92, 1150 (1970).

[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<sup>[\*]</sup>

Kürzlich berichteten wir über die Einführung eines optisch aktiven Triorganogermyl-Liganden in einen Übergangsmetallkomplex durch Austausch eines CO-Liganden<sup>[1]</sup>. Nach dem gleichen Reaktionstyp synthetisierten wir aus dem (R)-Enantiomer der Geryllithium-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 Geryllithium-Verbindungen bei Substitutionen unter Konfigurationserhaltung reagieren<sup>[2]</sup>. Das Anion (3) ergibt mit Methyljodid den Neutralkomplex (4), dessen Kristallstruktur

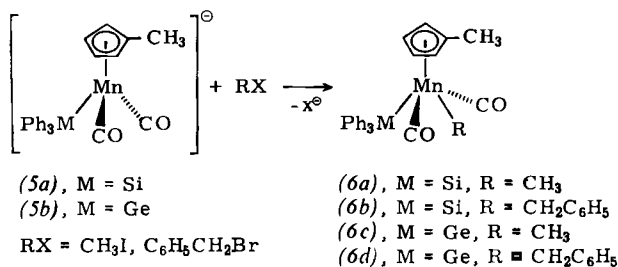


Np = 1-Naphthyl

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<sup>[3]</sup>, wurde hier dem IR-Spektrum zufolge nur das *diag*-(oder *trans*)-Isomer – die beiden CO-Liganden sind *diagonal* angeordnet<sup>[10a]</sup> – erhalten<sup>[4]</sup> (Tabelle 1).

Analog wurden die Triphenylsilyl- und Triphenylgermyl-substituierten Anionen (5a)<sup>[5]</sup> bzw. (5b) mit Methyljodid und Benzylbromid zu den Dicarboxylmangankomplexen (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)



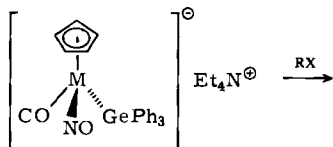
kyliert. Nach dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum war auch hier jeweils nur das *diag*-Isomer entstanden: die Benzyl-Derivate zeigen ein scharfes Signal für die CH<sub>2</sub>-Gruppe, d. h. die beiden Protonen sind – wie für das *diag*-Isomer erwartet – magnetisch äquivalent (Tabelle 1).

Tabelle 1. Einige physikalische Daten neu hergestellter Komplexe.

Komplex [a]	Fp [°C]	IR [cm <sup>-1</sup> ] (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )		<sup>1</sup> H-NMR (δ-Werte, bez. auf TMS)	
		ν <sub>CO</sub>	ν <sub>NO</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub>	M-CH
(3b) [b]	59–60	1850 s	—	— [d, e]	—
(4) [f]	112–113	1775 s	—	— [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]	3.40
(6c)	121–122	1970 m	—	— [g, i]	—
		1910 s	—	— [g, i]	—
(6d)	77–79	1970 m	—	— [g, i]	—
		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

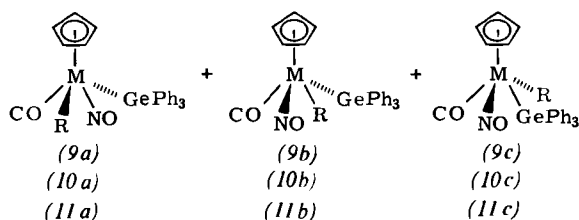
[a] Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen. [b] (S)-Isomer ([α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -3.9, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); es kristallisiert mit einem Molekül CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. [c] Schmelzpunkt des Racemats. [d] In CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. [e] C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> zwei Multipletts bei δ=3.87 und 4.04; C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, δ=1.80; GeCH<sub>3</sub>, δ=0.70. [f] (S)-Isomer ([α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +7.2 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), +18.7 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)). [g] In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. [h] C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> zwei Multipletts bei δ=3.63 und 3.87; C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub> und GeCH<sub>3</sub>, δ=1.33. [i] C<sub>5</sub>H<sub>4</sub> zwei Multipletts bei δ=3.8 und 4.1; C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, δ≈1.3.

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



(7), M = Mo  
(8), M = W

RX = CH<sub>3</sub>I, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>Br



(9), M = Mo, R = CH<sub>3</sub>; (10), M = Mo, R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>;  
(11), M = W, R = CH<sub>3</sub>

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 (<sup>1</sup>H-NMR: δ=4.80 und 0.27 bzw. 4.47 und 0.37; IR: ν<sub>CO</sub>=1925 und ν<sub>NO</sub>=1645 cm<sup>-1</sup>).

Im Benzyl-Derivat (10a) sind die CH<sub>2</sub>-Protonen magnetisch nicht äquivalent (J=10 Hz), da am Mo-Atom ein Chiralitätszentrum vorliegt<sup>[8]</sup>.

Dieser Typ von Komplexen ist überraschenderweise – wie sich <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch (in [D<sub>6</sub>]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 isomerisieren)<sup>[9]</sup>. Komplexe mit fünf voneinander unabhängigen Liganden erregen gegenwärtig Interesse<sup>[10]</sup>, da sie die Möglichkeit zur Synthese neuer, stabiler, optisch aktiver Übergangsmetallverbindungen bieten.

### Arbeitsvorschrift

Alle Reaktionen wurden unter N<sub>2</sub> ausgeführt. In einem typischen Experiment werden 326 mg (0.5 mmol) (7) in 15 cm<sup>3</sup> Tetrahydrofuran mit CH<sub>3</sub>I im Überschuß umgesetzt. Die anfangs braune Lösung wird gelb, und es fällt Et<sub>4</sub>N<sub>4</sub>I aus. Nach 15 min wird das Lösungsmittel abgezogen; der Rückstand wird in Toluol aufgenommen, die Lösung wird filtriert und auf ca. 10 cm<sup>3</sup> eingeeengt. Nach Zusatz von 10 cm<sup>3</sup> 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 (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Mo(CO)<sub>2</sub>NO bzw. (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)W(CO)<sub>2</sub>NO mit LiGePh<sub>3</sub> 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. Reisner, 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. Faller, 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<sup>[\*]</sup>

Der stereochemische Ablauf der nucleophilen Spaltung von Fe—Si- und Co—Si-Bindungen<sup>[1]</sup> ist in Einklang mit Regeln, die für nucleophile Substitution am Silicium im allgemeinen gelten<sup>[2]</sup>. (η<sup>5</sup>-C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(CO)LFe, ein gutes Nucleophil, jedoch eine kaum polarisierbare Abgangsgruppe, wird unter Retention, (CO)<sub>4</sub>Co, ein schlechtes Nucleophil, aber eine stark polarisierbare Abgangsgruppe, wird unter Inversion ersetzt<sup>[3]</sup>.

[\*] 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)