

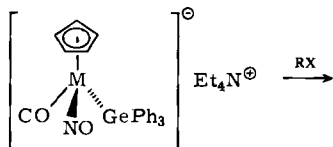
kyliert. Nach dem ¹H-NMR-Spektrum war auch hier jeweils nur das *diag*-Isomer entstanden: die Benzyl-Derivate zeigen ein scharfes Signal für die CH₂-Gruppe, d. h. die beiden Protonen sind – wie für das *diag*-Isomer erwartet – magnetisch äquivalent (Tabelle 1).

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]	—
(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
(6b)	96–98	1910 s	—	— [g, i]	3.36
		1964 m	—	— [g, i]	0.97
(6c)	121–122	1970 m	—	— [g, i]	0.97
(6d)	77–79	1910 s	—	— [g, i]	3.40
		1970 m	—	— [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

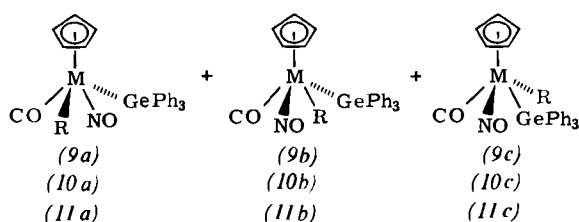
[a] Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen. [b] (S)-Isomer ([α]_D²⁵ = –3.9, CH₂Cl₂); es kristallisiert mit einem Molekül CH₂Cl₂. [c] Schmelzpunkt des Racemats. [d] In CD₂Cl₂. [e] C₅H₄ zwei Multipletts bei δ=3.87 und 4.04; C₅H₄CH₃, δ=1.80; GeCH₃, δ=0.70. [f] (S)-Isomer ([α]_D²⁵ = +7.2 (C₆H₆), +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 isomerisieren)^[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 Et₄N₂I aus. Nach 15 min wird das Lösungsmittel abgezogen; der Rückstand wird in Toluol aufgenommen, die Lösung wird filtriert und auf ca. 10 cm³ eingeeengt. 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. 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^[*]

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)

