

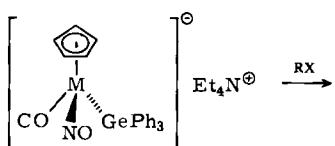
kyliert. Nach dem ¹H-NMR-Spektrum war auch hier jeweils nur das *diag*-Isomer entstanden: die Benzyl-Derivate zeigen ein scharfes Signal für die CH₂-Gruppe, d. h. die beiden Protonen sind – wie für das *diag*-Isomer erwartet – magnetisch äquivalent (Tabelle 1).

Tabelle 1. Einige physikalische Daten neu hergestellter Komplexe.

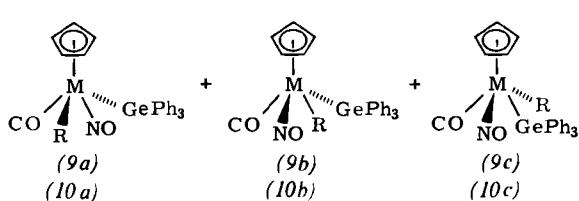
Komplex [a]	Fp [°C]	IR [cm ⁻¹] (CH ₂ Cl ₂)		'H-NMR (δ-Werte, bez. auf TMS)	
		ν _{CO}	ν _{NO}	C ₅ H ₅	M–CH
(3b) [b]	59–60	1850 s	—	— [d, e]	—
	(53–55) [c]	1775 s	—	—	—
(4) [f]	112–113	1960 m	—	— [g, h]	0.99
	(109–110) [c]	1905 s	—	—	—
(6a)	133–134	1970 m	—	— [g, i]	0.97
		1910 s	—	—	—
(6b)	96–98	1964 m	—	— [g, i]	3.36
		1906 s	—	—	—
(6c)	121–122	1970 m	—	— [g, i]	0.97
		1910 s	—	—	—
(6d)	77–79	1970 m	—	— [g, i]	3.40
		1911 s	—	—	—
(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 ($[\alpha]_D^{25} = -3.9, CH_2Cl_2$); es kristallisiert mit einem Molekül CH₂Cl₂. [c] Schmelzpunkt des Racemats. [d] In CD₂Cl₂. [e] C₅H₅ zwei Multiplets bei $\delta = 3.87$ und 4.04; C₅H₄CH₃, $\delta = 1.80$; GeCH₃, $\delta = 0.70$. [f] (*S*)-Isomer ($[\alpha]_D^{25} = +7.2 (C_6H_6), +18.7 (CH_2Cl_2)$). [g] In C₆D₆. [h] C₅H₅, zwei Multiplets bei $\delta = 3.63$ und 3.87; C₅H₄CH₃ und GeCH₃, $\delta = 1.33$. [i] C₅H₅, zwei Multiplets bei $\delta = 3.8$ und 4.1; C₅H₄CH₃, $\delta \approx 1.3$.

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



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 Isomeren (9b) und (9c) sind nicht isoliert worden ('H-NMR: $\delta = 4.80$ und 0.27 bzw. 4.47 und 0.37; IR: $\nu_{CO} = 1925$ und $\nu_{NO} = 1645 \text{ cm}^{-1}$).

Im Benzyl-Derivat (10a) sind die CH₂-Protonen magnetisch nicht äquivalent ($J = 10 \text{ Hz}$), 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 Et₄NI aus. Nach 15 min wird das Lösungsmittel abgezogen; der Rückstand wird in Toluol aufgenommen, die Lösung wird filtriert und auf ca. 10 cm³ eingeengt. 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 757 a]

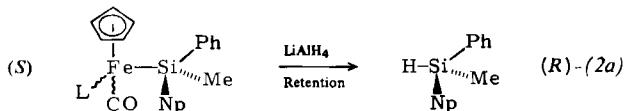
- [1] E. Colomer, R. J. P. Corriu, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 435.
- [2] A. G. Brook, G. J. D. Peddie, J. Am. Chem. Soc. 85, 2338 (1963); C. Eaborn, R. E. Hill, P. Simpson, J. Organomet. Chem. 15, P1 (1968); 37, 267, 275 (1972); F. Carre, R. Corriu, ibid. 65, 349 (1974).
- [3] K. W. Barnett, D. 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^5 -C₅H₅)Mo(CO)₂NO bzw. (η^5 -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. Reissner, I. Bernal, H. Brunner, M. Muschiol, B. Siebrecht, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 691; P. J. 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, C1 (1979); A. G. Ginzburg, V. N. Setkina, D. N. Kursanov, ibid. 182, C1 (1979).

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

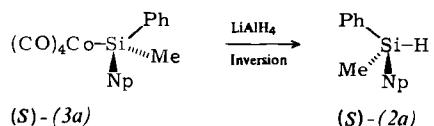
Von Geneviève Cerveau, Ernesto Colomer und Robert J. P. Corriu^[*]

Der stereochemische Ablauf der nucleophilen Spaltung von Fe–Si- und Co–Si-Bindungen^[11] ist in Einklang mit Regeln, die für nucleophile Substitution am Silicium im allgemeinen gelten^[2]. (η^5 -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)



$L = CO, PPh_3, P(OEt)_3; Np = 1\text{-Naphthyl}$



Um mehr über die Co—Si- und die Co—Ge-Bindung zu erfahren, untersuchten wir Änderungen des sterischen Ablaufs der nucleophilen Spaltung am Silicium bzw. Germanium in Abhängigkeit von den elektronischen Eigenschaften des Übergangsmetalls.

Die Cobaltkomplexe (3a)–(3f) und (4) (Tabelle 1) wurden unter N_2 aus den Dicobaltkomplexen (1) ($L = CO, P(OPh)_3, PPh_3$) und den substituierten Silanen (2a) oder Germanen (2b) ($R^1 = Me, R^2 = Ph, R^3 = 1\text{-Naphthyl}$) hergestellt [Gl. (a) und (b)]^[4].

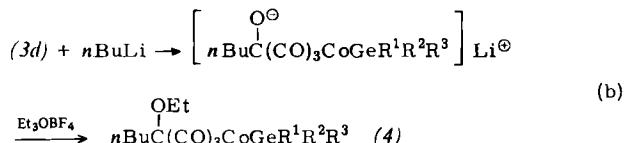
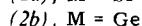
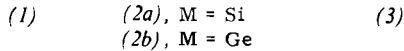
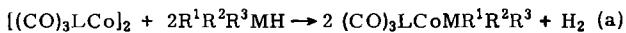
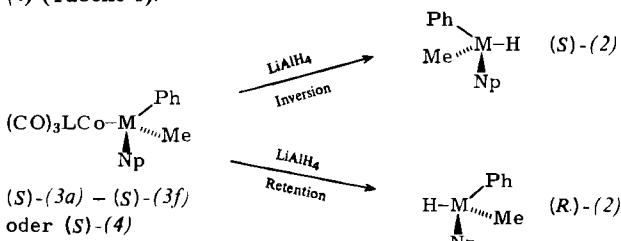


Tabelle 1. Einige physikalische Daten sowie Resultate des stereochemischen Ablaufs der reduktiven Spaltung der Komplexe (3a)–(3f) und (4). Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen.

Komplex	L	M	Fp [$^\circ C$] [a]	IR ν_{CO} [cm $^{-1}$] (CHCl $_3$) [b]	1H -NMR δ_{CH_3} (in C $_6$ D $_6$ /TMS)	$[\alpha]_D^{25}$ (C $_6$ H $_6$)	Stereochemie [%] [c]	$[\alpha]_D^{25}$ von R $'R^2R^3MH$ (Pentan) [d]
(3a)	CO	Si	93 (100)	[1b]	1.33	+ 2 [e]	91 I	- 28.3
(3b)	P(OPh) $_3$	Si	124–125 (86) [f]	2050 w, 1965 vs	1.33	- 6.38	91 I	- 28.3
(3c)	PPh $_3$	Si	186 (161) [f]	2030 w, 1945 vs	1.53	- 6.48	68 I	- 13.1
(3d)	CO	Ge	92.5–93 (96.5–97.5)	[1b]	1.46	+ 2.7 [e]	87 I	- 19.5
(3e)	P(OPh) $_3$	Ge	123–124 (74–76) [f]	2060 w, 1965 vs	1.46	- 3.47	87 I	- 19.5
(3f)	PPh $_3$	Ge	198–199 (210–211.5) [f]	2040 w, 1945 vs	1.73	- 5.4	60 I	- 5.3
(4)		Öl		2040 w, 1947 vs	1.20 [g]	—	55 R	+ 2.5

[a] In Klammern Schmelzpunkt der Racemate. [b] Die Komplexe liegen, wie aus den IR-Spektren gefolgt wird, als trans-Isomere vor. Für den Carbenkomplex (4) wurde eine Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt [4b]. [c] I = Inversion, R = Retention. [d] Maximale Drehwerte: R $'R^2R^3SiH$ $[\alpha]_D^{25} \pm 36$ und R $'R^2R^3GeH$ $[\alpha]_D^{25} \pm 26.7$. [e] In Pentan. [f] Zersetzung. [g] In CDCl $_3$.

Der stereochemische Verlauf der LiAlH $_4$ -Spaltung^[1b] der Silyl- und Germyl-Cobaltkomplexe ist sehr ähnlich; je nach Liganden am Cobalt variiert er zwischen hoher Inversion bei (3a) und (3b) sowie (3d) und (3e) und mäßiger Retention bei (4) (Tabelle 1).



Die absolute Konfiguration der Silane^[5a] und Germane^[5b] sowie der beiden Tetracarbonylkomplexe (3a) und (3d)^[5c] wurde durch Röntgen-Strukturanalyse bestimmt; das ermög-

lichte zweifelsfreie Aussagen über die Stereochemie und Stereoselektivität der LiAlH $_4$ -Spaltung^[6]. Der Austausch eines CO-Liganden, also eines guten π -Acceptors, im (CO) $_4$ Co-Rest durch einen guten Donor erhöht die Elektronendichte am Cobalt^[7] und vermindert damit die Nucleofugie des Substituenten. Die nucleophile Spaltung der Komplexe (CO) $_3$ LCoMR $'R^2R^3$ verläuft, falls L = CO, mit hoher Inversion; diese nimmt bei den Verbindungen mit L = P(OPh) $_3$ und PPh $_3$ ab. Die Reaktion des Carbenkomplexes (4), L = C(OEt)nBu, verläuft schließlich unter mäßiger Retention der Konfiguration. In der gleichen Reihenfolge (CO < P(OPh) $_3$ < PPh $_3$ < C(OEt)nBu) nimmt der σ -Donorcharakter der Liganden zu. Dieses Ergebnis ist mit den Abgangsgruppen-Regeln der Siliciumchemie in Einklang^[3b].

Daß dies nur eine grobe Analyse der Ergebnisse ist – erhalten unter der Annahme, die Metall-Silicium- sei ähnlich wie die Halogen-Silicium-Bindung –, zeigt die nucleophile Spaltung von (CO) $_4$ (NO)WGeR $'R^2R^3$ ^[8]. Hier war eine hohe Inversion erwartet worden, da das Wolframatom von fünf starken π -Acceptoren umgeben ist (NO ist ein besserer π -Acceptor als CO^[9]); beobachtet wurde jedoch 67% Retention.

Es lassen sich also nicht so einfach Rückschlüsse aus den Eigenschaften der Si(oder Ge)—X-Bindung auf die der Si(oder Ge)—Co-Bindung ziehen. Die Ge—Co- und die Ge—W-Bindung sind schon deshalb kaum vergleichbar, da Co der ersten und W der dritten Übergangsmetallreihe angehört.

Eingegangen am 11. September 1980 [Z 757 b]

- [1] a) G. Cerveau, E. Colomer, R. J. P. Corriu, W. E. Douglas, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 410; J. Organomet. Chem. 135, 373 (1977); b) E. Colomer, R. J. P. Corriu, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 176; J. Organomet. Chem. 133, 159 (1977).

- [2] R. J. P. Corriu, J. Organomet. Chem. Libr. 9, 357 (1980); R. J. P. Corriu, C. Guérin, J. Organomet. Chem. 198, 231 (1980).
- [3] a) R. B. King, Acc. Chem. Res. 3, 417 (1970); b) L. H. Sommer, C. L. Frye, M. C. Musolf, G. A. Parker, P. G. Rodewald, K. W. Michael, Y. Okaya, R. Pepinsky, J. Am. Chem. Soc. 83, 2210 (1961).
- [4] Die Komplexe (3) und (4) wurden hergestellt, wie für Silyl- bzw. Germylkomplexe mit R $' = R^2 = R^3 = Ph$ beschrieben: a) G. Cerveau, E. Colomer, R. J. P. Corriu, J. C. Young, J. Organomet. Chem. 205, 31 (1981); b) F. Carré, G. Cerveau, E. Colomer, R. J. P. Corriu, J. C. Young, L. Ricard, R. Weiss, ibid. 179, 215 (1979).
- [5] a) Y. Okaya, T. Ashida, Acta Crystallogr. 20, 461 (1966); b) A. G. Brook, J. Am. Chem. Soc. 85, 3051 (1963); A. G. Brook, G. J. D. Peddie, ibid. 85, 1869 (1963); c) M. Manassero, persönliche Mitteilung; F. Dahan, Y. Jeannin, J. Organomet. Chem. 136, 251 (1977).
- [6] L. H. Sommer, J. D. Citron, G. A. Parker, J. Am. Chem. Soc. 91, 4729 (1969).
- [7] M. D. Curtis, Inorg. Chem. 11, 802 (1972).
- [8] (CO) $_4$ (NO)WGeR $'R^2R^3$ wurde aus [(CO) $_4$ WGeR $'R^2R^3$]NEt $_4$ (E. Colomer, R. J. P. Corriu, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 435) durch Umsetzung mit NOBF $_4$ hergestellt: E. E. Isaacs, W. A. G. Graham, J. Organomet. Chem. 99, 119 (1975).
- [9] T. A. Manuel, Adv. Organomet. Chem. 3, 191 (1965), zit. Lit.