

Chirale SFeCoM-Cluster: Darstellung, Nebenreaktionen und Nachweis der Chiralität

Felix Richter und Heinrich Vahrenkamp *

Institut für Anorganische Chemie der Universität Freiburg,
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg

Eingegangen am 8. Februar 1982

Aus $\text{SFeCo}_2(\text{CO})_9$ (**1**) ließen sich über die Zwischenstufen $\text{SFeCo}_2(\text{CO})_8 - \text{AsMe}_2 - \text{MCp}(\text{CO})_3$ (**3**, $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$) nach der Co-As-Eliminierungsmethode die chiralen Cluster $\text{SFeCoMCp}(\text{CO})_8$ (**8**, $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$) gewinnen. Bei solchen Reaktionen entstanden auch andere Cluster, von denen einer mit $\text{SCo}_2\text{Mo}(\mu\text{-AsMe}_2)$ -Gerüst (**10b**) und einer mit $\text{SCo}_2\text{W}(\mu\text{-AsCoAs})$ -Gerüst (**12**) durch Kristallstrukturanalyse identifiziert wurden. Sowohl in den Zwischenstufen **3** als auch in PMe_2Ph -Derivaten der Cluster **1**, **8** und **10** ließ sich die Chiralität NMR-spektroskopisch über die Diastereotopie der AsMe_2 - bzw. PMe_2 -Methylgruppen nachweisen.

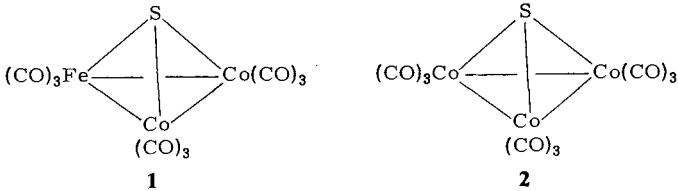
Chiral SFeCoM Clusters: Synthesis, Side Reactions, and Proof of Chirality

From $\text{SFeCo}_2(\text{CO})_9$ (**1**) via the intermediates $\text{SFeCo}_2(\text{CO})_8 - \text{AsMe}_2 - \text{MCp}(\text{CO})_3$ (**3**, $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$) by the Co-As elimination method the chiral clusters $\text{SFeCoMCp}(\text{CO})_8$ (**8**, $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$) could be obtained. From such reactions other clusters resulted too, of which one with a $\text{SCo}_2\text{Mo}(\mu\text{-AsMe}_2)$ framework (**10b**) and one with a $\text{SCo}_2\text{W}(\mu\text{-AsCoAs})$ framework (**12**) were identified by crystal structure analyses. The chirality of the intermediates **3** as well as that of PMe_2Ph derivatives of the clusters **1**, **8**, and **10** could be proved NMR-spectroscopically by the diastereotopism of the AsMe_2 - and PMe_2 methyl groups, respectively.

Die Beziehungen zwischen Clustern und Metallpartikeln und die mögliche Bedeutung ihrer Multimetall-Reaktivität für die homogene Katalyse haben die Chemie der Organometall-Cluster in jüngster Zeit sehr stark stimuliert¹⁾. Dies, obwohl selbst Cluster mit 13 Metallatomen noch wenig mit dem entsprechenden Metall zu tun haben²⁾ und obwohl die katalytische Aktivität von Clustern in technischen Prozessen noch nicht nachweisbar war³⁾. Indizien dafür, daß Cluster überhaupt Katalysatoren sein können, wurden bisher nur für einen Fall gefunden⁴⁾. Ein eindeutiger Beweis dafür würde die Übertragung einer nur von dem Cluster, nicht aber von seinen Bruchstücken besessenen Eigenschaft auf die Reaktionsprodukte voraussetzen. Als solche Eigenschaft bietet sich die Chiralität an⁵⁻⁷⁾.

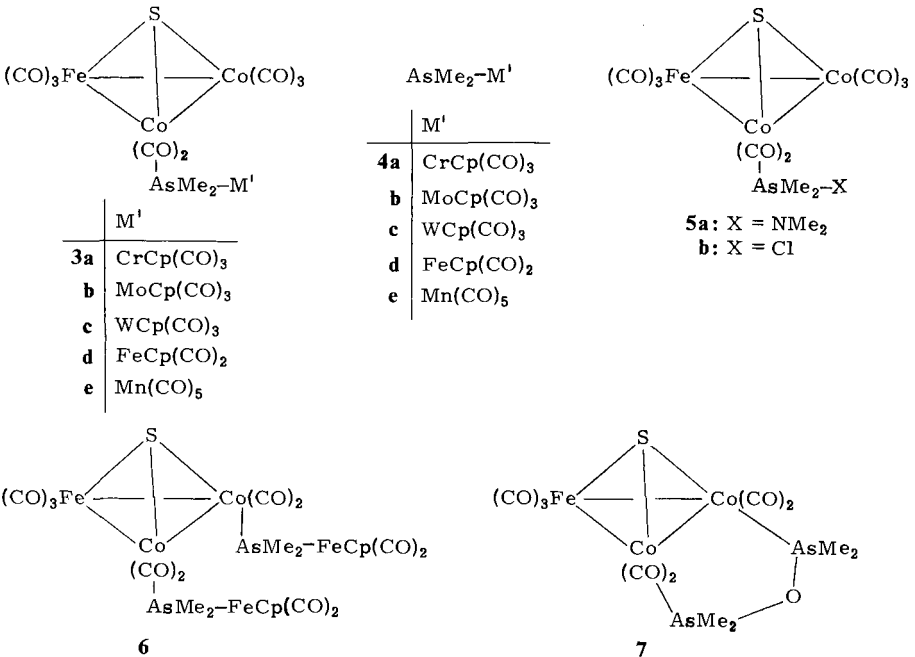
Cluster mit Gerüst-Chiralität waren zu Beginn unserer Untersuchungen unbekannt. Und der schrittweise Aufbau selbst der einfachsten Vertreter, nämlich solcher, die sich von einem Tetraeder mit vier verschiedenen Eckpunkten ableiten, schien wenig aussichtsreich. Das synthetische Problem vereinfachte sich jedoch in zweierlei Weise. Zum einen fanden wir zwei Wege, Organometall-Einheiten in Clustern durch andere solche Einheiten zu ersetzen^{8,9)}, was es ermöglichte, die letzten Syntheseschritte schon mit ge-

geschlossenen Tetraeder-Gebilden durchzuführen. Zum anderen griffen wir bei den Tetraeder-Gerüsten auf solche zurück, die aus drei Metallatomen und einem verbrückenden Hauptgruppenelement bestehen, was die Synthese der Zwischenstufen und die Handhabbarkeit der Verbindungen erleichterte. Als erste derartige Zwischenstufe wählten wir den SFeCo₂-Cluster **1**, für den es eine einfache Synthese gibt¹⁰ und in dessen Gerüst bereits drei der vier Atome verschieden sind. Zu Vergleichszwecken führten wir auch einige entsprechende Umsetzungen an dem mit **1** verwandten paramagnetischen Cluster **2** durch⁶.



Metallaustauschreaktionen

Die an den Methylidin-Tricobaltclustern aufgefundene Metallaustauschreaktion nach der Co-As-Eliminierungsmethode⁸ setzt für **1** die intermediäre Bildung der arsenverbrückten Mehrkernkomplexe **3** voraus. Deren Synthese ist entweder durch direkte Substitution an **1** mit den Organometall-dimethylarseniden **4**¹¹ möglich, oder sie müssen schrittweise über die Substitutions-Derivate **5a** und **b** und Umsetzung mit Car-

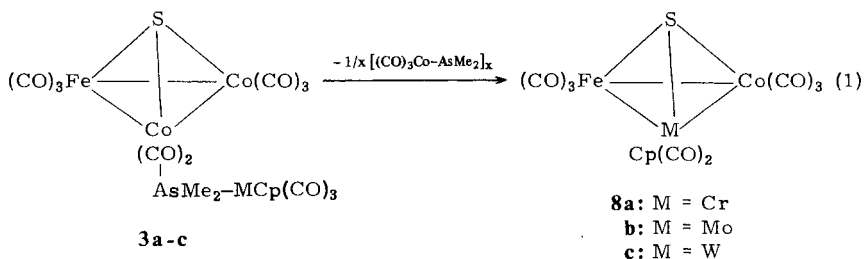


bonylmetallaten dargestellt werden¹²⁾. Für **3a–d** empfahl sich erstere Methode, für **3e** war wegen der Instabilität von **4e**¹³⁾ die letztere zu bevorzugen.

Die Umsetzungen von **1** mit den Organometall-dimethylarseniden **4a–d** verliefen unter milden Bedingungen und praktisch quantitativ. Aus gesättigten Lösungen kristallisierten die Vierkernkomplexe **3a–d** analysenrein aus, ihre Isolierung war jedoch für die Metallaustauschreaktion nicht erforderlich. Mit der am stärksten basischen metallorganischen Lewis-Base **4d** im Überschuß trat auch Disubstitution zu **6** ein.

Die zur Synthese von Zweikernkomplexen unproblematische Reaktionssequenz $M-CO \rightarrow M-AsMe_2NMe_2 \rightarrow M-AsMe_2Cl \rightarrow M-AsMe_2-M'$ bereitete bei der Übertragung auf den Ausgangskomplex **1** ähnliche Schwierigkeiten wie bei den Methylidin-Tricobaltclustern¹⁴⁾. Dementsprechend waren **5a** und **b** nur bei tiefen Temperaturen intermediär darstellbar, aber nicht isolierbar. Und beim Versuch der Isolierung von **5a** wurde auch bei sorgfältigem Wasserausschluß nur dessen Hydrolyseprodukt **7** erhalten, das sich auch direkt aus **1** und Kakodyloxid gewinnen ließ. Durch schrittweises Vorgehen bei tiefen Temperaturen (nacheinander Zugabe von Me_2AsNMe_2 , HCl und $KMn(CO)_5$ zu **1**) konnte jedoch durch die Isolierung von **3e** indirekt auch die Entstehung von **5a** und **b** belegt werden.

Die thermische Umwandlung unter Eliminierung des Co–As-Bruchstücks⁸⁾ gemäß Gl. (1) verlief für die Cr-, Mo- und W-haltigen Komplexe **3a–c** erfolgreich. Nach Optimierung der Reaktionsbedingungen wurden so die Hetero-Cluster **8a, b** und **c** in 22, 72 und 69% Ausbeute erhalten. Diese Cluster sind chiral, denn in ihrem Tetrahedrangeüst sind alle vier Ecken mit verschiedenen Atomen besetzt. Bemerkenswert an den Substanzen **8** ist ihr unterschiedlicher äußerer Habitus: nach dem Umkristallisieren aus *n*-Hexan fiel **8a** stets in Form schwarzer unregelmäßiger Kristalle an, bei **8b** lagen zu meist schwarze Kristalle und ein rotbraunes Pulver nebeneinander vor, und **8c** kristallisierte in Form rotbrauner bis goldfarbener Blättchen. Die Cluster **8** wurden normalerweise neben anderen Mehrkernkomplexen gebildet, über die weiter unten berichtet wird. Und durch deutliche Veränderung der Reaktionsbedingungen konnte der Metallaustausch zurückgedrängt und eine Aggregation zur Hauptreaktion gemacht werden¹⁵⁾.



Erfolglos waren die Versuche zum Metallaustausch bei **3d** und **e**. **3d** disproportionierte beim Erhitzen zunächst zu **1** und **6**, höheres Erhitzen führte zur Zersetzung des Reaktionsgemisches. Bei der Manganverbindung **3e** führte die Thermolyse quantitativ zur Rückbildung des Ausgangsclusters **1**, wobei $[(\text{CO})_4\text{Mn-AsMe}_2]_2$ ¹⁶⁾ entstand, dessen Bildungstendenz offensichtlich diejenige von $[(\text{CO})_3\text{Co-AsMe}_2]_x$ ¹⁷⁾ übertrifft.

Tab. 1. IR- (Cyclohexan, cm⁻¹) und NMR-Daten (Benzol, int. TMS, δ -Werte) der Cluster **3** und **6** – **8**

		CO-Valenzschwingungen										$\delta(\text{AsMe}_2)$	$\delta(\text{Cp})$
3a	2075 m	2033 sst	2024 m	2012 st	1979 s	1961 m	1946 Sch	1939 m				1.47/1.48	4.09
3b	2073 m	2030 st	2025 st	2019 Sch	2007 s	1990 ss	1977 ss	1966 m	1955 ss	1944 m		1.49/1.51	4.60
3c	2073 m	2031 st	2023 st	2019 Sch	2010 Sch	1991 ss	1977 ss	1955 m	1941 Sch	1933 m		1.57/1.58	4.62
3d	2076 m	2030 st	2027 Sch	2020 Sch	2010 m	1991 Sch	1985 m	1977 Sch	1955 ss			1.37/1.38	4.03
3e	2117 s	2075 m	2061 s	2036 sst	2030 st	2020 Sch	1985 Sch	1978 s	1961 s	1940 s		1.27/1.30	
6	2038 m	2018 sst	1997 Sch	1990 st	1975 st							1.59/1.66	4.25
7	2061 m	2021 sst	2010 st	2000 m	1961 s							0.97/1.18	
8a	2075 m	2042 st	2025 m	2008 s	1991 m	1988 Sch	1945 ss	1874 ss					4.20
8b	2079 m	2039 sst	2035 Sch	2020 m	1997 m	1985 m	1966 ss	1898 ss					4.35
8c	2078 m	2036 sst	2033 Sch	2018 m	1997 m	1983 m	1960 ss	1895 ss					4.33

Tab. 2. IR- (Cyclohexan, cm⁻¹) und NMR-Daten (Benzol, int. TMS, δ -Werte) der Cluster **10** und **12**

		CO-Valenzschwingungen					$\delta(\text{AsMe}_2)$	$\delta(\text{Cp})$
10b		2060 st	2018 sst	1926 m	2000 st	1995 s	1.23	4.42
		1955 s,b					1.36	
10c		2058 m	2014 st	1918 s	2000 m	1985 s	1.18	4.37
		1955 s,b					1.32	
12		2055 m	2029 sst	1918 s	2005 m	1992 s	1.49	4.49
		1985 s	1969 st	1930 ss	1905 s		1.75	

Auch die Methode des direkten Metallaustausches⁹⁾ gestattete nicht den Einbau einer $\text{Mn}(\text{CO})_4$ -Einheit: bei längerem Erhitzen von **1** mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ trat nur Zersetzung ein. Hingegen bildete sich der Molybdäncluster **8b** nach dieser Methode aus **1** und $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$, allerdings nach längeren Reaktionszeiten und mit geringeren Ausbeuten als oben beschrieben.

Die angenommenen Konstitutionen der Cluster **3**, **6**, **7** und **8** sind mit ihren IR- und NMR-Spektren in Einklang (Tab. 1). Von der Substitution am Cluster **1** ist bekannt, daß zuerst CO-Gruppen an den beiden Cobaltatomen ersetzt werden^{18,19)}. Die IR-Spektren von **3** und **6** sind dementsprechend Überlagerungen von Spektren der Organometall-dimethylarsenide^{11,12)} mit denen des mono- bzw. disubstituierten Ausgangsclusters **1**^{19,20)}. Bei **7** liegt nicht das bekannte IR-Spektrum von disubstituiertem **1** vor. Dies liegt wohl daran, daß bei **7** die Arsenatome nicht die sonst bevorzugten axialen Ligandpositionen an den Cobaltatomen einnehmen, sondern wie in den analogen Kakedyloxid-Derivaten der $\text{RCCo}_3(\text{CO})_9$ -Cluster¹⁴⁾ *cis*-bis-äquatorial stehen. Die NMR-Spektren von **3**, **6** und **7** zeigen als Besonderheit eine Aufspaltung des AsMe_2 -Signals. Dies ist bei **3a**–**e** und **6** ein Indiz für das Vorliegen von Chiralitätszentren in diesen Verbindungen (s. u.), während die AsMe_2 -Signalaufspaltung bei **7** von der unterschiedlichen chemischen Umgebung oberhalb und unterhalb des CoCoAsOAs -Ringes herrührt.

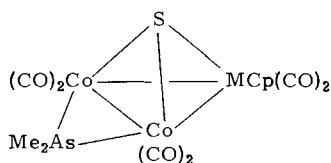
Die IR- und NMR-Spektren der neuen Hetero-Cluster **8** sind erwartungsgemäß einfacher als die ihrer Vorläufer. Wesentliche Informationen zur Konstitution oder Chiralität sind aus ihnen jedoch nicht zu entnehmen. Hierzu wurden die PMe_2Ph -Derivate herangezogen (s. u.). Ein FD-Massenspektrum von **3a** und ein EI-Massenspektrum von **8a** belegten die Zusammensetzung für diese Verbindungen. Die Konstitution und absolute Konfiguration der Cluster **8** konnten durch Kristallstrukturanalyse diastereomerer Derivate ermittelt werden²¹⁾.

Nebenprodukte

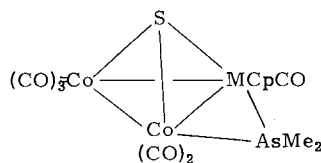
Bei der Darstellung des Chrom-Heteroclusters **8a** wurden neben dem aus der Fragmentierung von **3a** resultierenden $[(\text{CO})_3\text{Co} - \text{AsMe}_2]_x$ ¹⁷⁾ in wenigen Fällen auch Nebenprodukte beobachtet, von denen allerdings nur geringe Mengen des Zweikernkomplexes $[\text{CpCr}(\text{CO})_2]_2$ mit CrCr-Dreifachbindung²²⁾ isoliert werden konnten. **8a** teilt die häufig beobachtete Zersetzlichkeit, insbesondere bei Lichteinwirkung, von Komplexen mit Cyclopentadienyl-Carbonyl-Chrom-Einheiten, die jedoch in diesem Fall nur zu unlöslichen Produkten führt.

Der Molybdän-Heterocluster **8b** entstand in höherer Ausbeute als **8a**, und er war von zwei weiteren Nebenprodukten begleitet. Für eines von diesen ergab sich aus der Analyse und dem EI-Massenspektrum die Zusammensetzung $\text{Co}_2\text{MoCp}(\text{CO})_6\text{SAsMe}_2$, zu welcher die beiden isomeren Komplexe **9b** und **10b** gehören können. Die Unterscheidung dazwischen und zugunsten von **10b** war nur mit Hilfe der im folgenden beschriebenen Kristallstrukturanalyse möglich. Die Bildung von **10b** aus **3b** setzt die Freisetzung eines Eisencarbonyl-Fragments voraus. Dessen Erscheinungsform ist möglicherweise das andere Nebenprodukt **11**²³⁾, welches sich als Kombination der bei der Bildung von **8b** und **10b** aus **3b** zu eliminierenden Bruchstücke ansehen läßt.

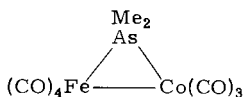
Neben dem Wolfram-Heterocluster **8c** entstand die zu **10b** analoge Verbindung **10c**, allerdings nur in Mengen, die gerade zu einer Charakterisierung ausreichten. Eine unabhängige Synthese von **10c** schien ausgehend vom paramagnetischen Cluster **2**²⁴⁾ möglich, nachdem ein entsprechendes Ergebnis bei Untersuchungen am isoelektronischen Cluster $C_6H_5PCo_3(CO)_9$ erzielt worden war⁸⁾. Die Umsetzung von **2** mit dem Organowolfram-dimethylarsenid **4c** ergab jedoch nicht **10c**. Statt dessen bildeten sich neben größeren Mengen unlöslicher Zersetzungsprodukte $Co_4(CO)_{12}$, dazu vermutlich dessen Trimethylarsan-Derivat, das durch Vergleich mit anderen $Co_4(CO)_{11}$ -L-Komplexen²⁵⁾ spektroskopisch erkannt, aber nicht isoliert werden konnte, und ein neuartiger Komplex **12**. Die ungewöhnliche Struktur von **12** konnte wiederum nur durch eine Kristallstrukturanalyse (s. u.) sichergestellt werden. Die Bildung der unerwarteten Cluster **10** und **12** ruft in Erinnerung^{8,9)}, daß die Metallaustauschreaktion trotz ihrer scheinbar einfachen Formulierung nach (1) mechanistisch weitgehend ungeklärt ist.



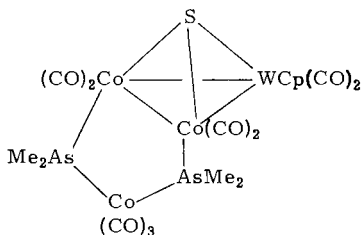
9b: M = Mo
c: M = W



10b: M = Mo
c: M = W



11



12

Die IR- und NMR-Spektren von **10** und **12** (Tab. 2) zeigen die zu erwartenden Absorptionen. Die IR-Spektren sind bandenreich. Die NMR-Spektren zeigen jeweils zwei Signale für die in verschiedener chemischer Umgebung befindlichen Methylgruppen des Arsens. Aufgrund der geringen Symmetrie von **12** im festen Zustand (s. u.) sollten eigentlich vier As-CH₃-Signale für diesen Komplex auftreten. Dies wird jedoch bis $-90^\circ C$ (Tieftemperaturmessung mit $CD_2Cl_2/CDCl_3$ als Lösungsmittel) nicht beobachtet. Falls also Fluktuationvorgänge die chemischen Umgebungen der $AsMe_2$ -Einheiten von **12** ausmitteln, müssen die entsprechenden Aktivierungsbarrieren sehr niedrig sein.

Die an **10b** begonnene kristallographische Untersuchung erwies sich wegen der Verzwilligung der Kristalle als aussichtslos. Zur Strukturermittlung von **10b** wurde deshalb sein PMe_2Ph -Derivat **18** (s. u.) herangezogen. Wir nehmen an, daß die hier interessierenden strukturellen Details von **10b** beim Ersatz eines CO-Liganden durch eine PR_3 -Gruppe nur unwesentlich verändert werden. Zur röntgenographischen Untersu-

chung von **12** konnten gute Kristalle erhalten werden. Alle Details der Strukturbestimmungen sind im experimentellen Teil angegeben. Tab. 3 und 4 sowie Abb. 1 und 2 geben die wesentlichen Ergebnisse wieder.

Die Geometrie der Cluster **18** und **12** läßt sich in erster Näherung von derjenigen der einfachen Grundkörper **1** und **2**²⁶⁾ ableiten. In diesen liegen je drei axiale und je sechs äquatoriale CO-Liganden vor, und das Tetrahedrerüst ist dadurch etwas verzerrt, daß die Metall-Schwefel-Bindungen kürzer als die Metall-Metall-Bindungen sind. In diesem Rahmen wird verständlich, daß in **18** der Cyclopentadienyl- und der Phosphan-Ligand die Positionen von äquatorialen CO-Gruppen eingenommen haben und daß die

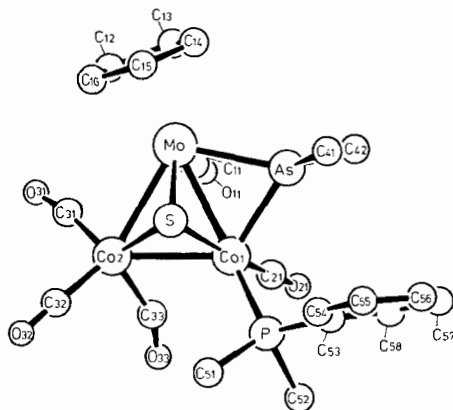


Abb. 1. Molekülstruktur von **18** (PMe_2Ph -Derivat von **10b**)

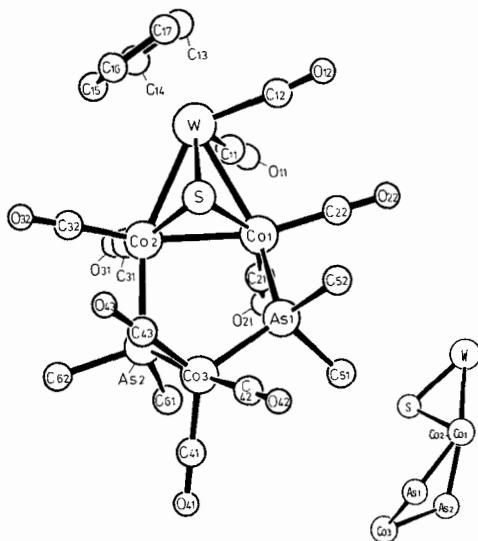


Abb. 2. Molekülstruktur von **12** (kleines Bild: Seitenansicht des Schweratomgerüsts mit Blickrichtung entlang der Co-Co-Bindung)

Tab. 3. Wichtigste Bindungslängen (pm) und Winkel (Grad) in **18**, dem PMe_2Ph -Derivat von **10b**

Mo-Co1	267.2(2)	Co1-Mo-Co2	55.87(6)
Mo-Co2	274.4(2)	Mo-Co1-Co2	63.51(6)
Co1-Co2	253.8(2)	Mo-Co2-Co1	60.62(6)
Mo-S	233.1(3)	Co1-Mo-As	52.83(5)
Co1-S	224.3(4)	Mo-Co1-As	58.82(3)
Co2-S	222.1(4)	Mo-As-Co1	68.35(6)
Mo-As	245.9(2)	Mo-S-Co1	71.4(1)
Co1-As	229.0(2)	Mo-S-Co2	74.1(1)
Co1-P	216.3(3)	Co1-S-Co2	69.3(1)
Mo-C _{Cp}	228-241(2)	Mo-C11-011	177(1)
Mo-C11	203(2)	Co1-C21-021	179(1)
Co-C _{CO}	177-182(2)	Co2-C31-031	171(2)
Co1-C33	234(2)	Co2-C32-032	178(2)
Mo-C31	297(2)	Co2-C33-033	159(1)
C-O	111-116(2)		

Tab. 4. Wichtigste Bindungslängen (pm) und Winkel (Grad) in **12**

W-Co1	273.8(2)	Co1-W-Co2	54.51(4)
W-Co2	272.0(2)	W-Co1-Co2	62.40(5)
Co1-Co2	249.9(2)	W-Co2-Co1	63.10(6)
W-S	235.7(3)	Co1-Co2-As2	93.00(3)
Co1-S	218.2(3)	Co2-Co1-As1	99.67(7)
Co2-S	217.6(3)	Co2-As2-Co3	116.04(8)
		Co1-As1-Co3	119.95(6)
Co1-As1	238.1(2)	As1-Co3-As2	85.02(6)
Co2-As2	235.2(2)		
Co3-As1	237.1(2)	W-S-Co1	74.08(9)
Co3-As2	237.0(2)	W-S-Co2	73.65(8)
		Co1-S-Co2	70.00(9)
W-C _{CO}	199-200(1)		
Co-C _{CO}	176-180(1)	W-C11-011	177(1)
W-C _{Cp}	230-239(1)	W-C12-012	176(1)
As-C	197-200(2)	Co-C-O	177-179(1)
C-O	113-118(2)		

verbrückende AsMe_2 -Gruppe äquatoriale Positionen an zwei benachbarten Metallatomen besetzt. In **12** sind der Cyclopentadienyl-Ligand und die beiden AsMe_2 -Gruppen an die Stelle von äquatorialen CO-Liganden getreten. Der Diederwinkel MoCo1Co2/MoCo1As von 168° in **18** und die Seitenansicht von **12** in Abb. 2 verdeutlichen dies. In beiden Clustern sind noch je drei angenähert axiale CO-Gruppen vorhanden, und die Orientierung der C_5H_5 -Einheit zum Tetrahedrangerüst ist vergleichbar.

Im Detail ergeben sich Unterschiede sowohl im Tetrahedrangerüst als auch in der Ligandenverteilung. So sind in **18** die beiden Mo-Co-Bindungen recht verschieden lang, wobei nach einem Vergleich mit **12** und mit Phosphanderivaten von **8b** und **c**²¹⁾ die Mo-Co1-Bindung als ungewöhnlich kurz bezeichnet werden muß. Das drückt wohl den abstandsbestimmenden Effekt des verbrückenden Arsenliganden aus²⁷⁾. Umgekehrt sind die beiden Co-S-Bindungen in **18** im Vergleich zu **1**, **2**, **12** und Derivaten von **8b** und **c** ungewöhnlich lang, wofür sich keine einfache Erklärung anbietet, insbesondere auch, da Co1 und Co2 mit sehr verschiedenen guten π -Akzeptor-Liganden substituiert sind. Die Anhäufung guter Donorliganden an Mo (Cp und AsMe_2) und Co1 (AsMe_2 und PMe_2Ph) in **18** dürfte der Grund für das Auftreten von zwei semiverbrückenden CO-Gruppen in diesem Komplex sein²⁸⁾ (vgl. Tab. 3): die beiden von Co2 ausgehenden Liganden C31-O31 und C33-O33 lassen durch ihre Abknickung und durch die kurzen Abstände Mo-C31 bzw. Co1-C33 die Wechselwirkungen mit den benachbarten Metallatomen erkennen.

Die Metall-Metall- und Metall-Schwefel-Abstände im Cluster **12** lassen sich als normal bezeichnen^{21,26)}. Das Besondere an dieser Verbindung ist die Verknüpfung des Tetrahedrangerüsts mit dem anorganischen Fünfring. Zwar sind schon einige Fünfringe mit drei Metallatomen²⁹⁾ und einige CCO_3 -Cluster mit anellierten AsOAs -Einheiten¹⁴⁾ bekannt, doch die hier beobachtete Kombination ist neu. Im Fünfring selbst liegen die vier Co-As-Abstände im üblichen Rahmen, und die Co-As-Co-Winkel sind wie in vergleichbaren Fünfringen etwas über den Tetraederwinkel aufgeweitet²⁹⁾. Das externe Cobaltatom Co3 ist trigonal-bipyramidal koordiniert. Dies ist die übliche Koordination für $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$ - oder $\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}_2^+$ -Komplexe³⁰⁾, jedoch nehmen die Liganden L norma-

lerweise beide axialen Positionen der trigonalen Bipyramide ein, was hier wegen des Ringschlusses unmöglich ist. So zeigt der Cluster **12** besonders deutlich die vielen Möglichkeiten in der Verknüpfung von Hauptgruppen- und Übergangselementen.

Nachweis von Asymmetriezentren

Methylengruppen und Dimethylelement-Einheiten in Nachbarschaft zu Asymmetriezentren sind diastereotop³¹⁾. Die NMR-spektroskopische Erfassung ihrer Nichtäquivalenz erlaubt den Nachweis von Chiralität ohne Zuhilfenahme optisch aktiver Reagenzien. Dies wurde für einkernige metallorganische Komplexe erstmals von Brunner³²⁾ demonstriert. Es zeigte sich auch an den hier beschriebenen Clustern, für die sich damit ein chemischer Chiralitätsnachweis ergab.

Der einfachste Schritt zur Chiralität ist die Substitution einer CO-Gruppe an einem Cobaltatom (nicht an dem Eisenatom) in **1**, die die vier Ecken des Tetrahedrangerüsts verschieden macht. Dieser Schritt findet bei der Bildung der Vierkernkomplexe **3** statt, wobei gleichzeitig die NMR-Sonden, die AsMe₂-Einheiten, eingebracht werden. Das Auftreten von zwei Methylsignalen in den NMR-Spektren von **3a–e** belegt die Chiralität dieser Komplexe und gleichzeitig die Tatsache, daß Substitution am Cobaltatom stattgefunden hat. Die Beobachtung, daß auch der Komplex **6** zwei Methyl-NMR-Signale zeigt, findet ihre Erklärung darin, daß jedes Cobaltatom ein Chiralitätszentrum darstellt, obgleich der Komplex als Ganzes achiral ist, mithin eine *meso*-Form darstellt.

Auch Substitution mit Dimethylphenylphosphan führt in die meisten der hier beschriebenen Cluster eine Chiralitäts-Sonde ein. Dies wurde an den Clustern **1**, **8** und **10** erprobt, wobei schrittweise ein, zwei oder (im Falle von **1**) drei PMe₂Ph-Liganden eingebracht werden konnten. Aus **1** entstanden so die Verbindungen **13**, **14** und **15** und aus den Clustern **8** die Verbindungen **16a–c** und **17a–c**. Aus **10b** bildeten sich zwei isomere Monosubstitutionsprodukte, von denen das bei tiefer Temperatur gebildete **18** sich durch Erwärmen in das bei höherer Temperatur gebildete **19** umwandeln ließ. Als Disubstitutionsprodukt war aus **10b** der Komplex **20** zugänglich. Das Auftreten der Isomeren **18** und **19** spricht ebenfalls für die Struktur von **10** und gegen die isomere Struktur **9**. Denn aufgrund der Erfahrung, daß an der Cyclopentadienylmetallcarbonyl-Einheit im Cluster normalerweise kein weiterer Donorligand angebunden wird, ist für die Cluster **9** nur ein Mono-Phosphan-Derivat möglich. Zu dem gleichen, durch die Strukturbestimmung von **18** bestätigten Schluß führt die Beobachtung (Tab. 6), daß in **20** zwei symmetrieverschiedene PMe₂Ph-Liganden vorliegen.

Die IR-Spektren (Tab. 5) entsprechen für die Komplexe **13–15** denen anderer Phosphanderivate von **1**²⁰⁾. Bei den Clustern **16** und **17** ist zu erkennen, daß mit steigendem Substitutionsgrad die Neigung zur Ausbildung verbrückender CO-Liganden zunimmt, die die zunehmende Elektronendichte besser verteilen^{28, 33)}. Da jedoch ohne Strukturanalyse die Lokalisierung dieser CO-Brücken willkürlich wäre, wird auf ihre formelmäßige Darstellung verzichtet. Für **18** wurden semiverbrückende CO-Liganden nachgewiesen (s. o.), die auch für **19** und **20** anzunehmen sind, sich aber wie üblich IR-spektroskopisch nicht zeigen.

Die NMR-Spektren (Tab. 6) der Cluster **13–20** zeigen in allen Fällen den Effekt der Diastereotopie der PMe₂-Einheiten, wobei jeweils noch die Kopplung zum Phosphor

Tab. 5. IR-Daten (Cyclohexan, cm^{-1}) der PMe_2Ph -substituierten Cluster **13**–**20**

CO-Valenzschwingungen							
13	2079 m	2035 sst	2029 Sch	2015 m	1984 s	1949 s	
14	2049 st	2008 st	1996 sst	1981 m	1954 s	1947 s	1935 Sch
15	2015 st	1959 sst	1944 Sch	1904 s,b	1872 ss		
16a	2050 sst	1997 sst	1980 m	1962 w	1951 Sch	1916 s,b	1866 s,b
16b	2052 st	1995 st	1975 Sch	1960 m,b	1954 Sch	1884 s,b	
16c	2048 st	1994 sst	1973 Sch	1959 m,b	1939 Sch	1882 s	
17a	2012 sst	1969 Sch	1963 st	1917 m,b	1807 s,b		
17b	2014 sst	1960 st	1933 m,b	1910 Sch	1824 s,b		
17c	2008 sst	1955 st	1931 m,b	1910 Sch	1820 s,b		
18	2010 m	1983 st	1942 s				
19	2020 m	1985 st	1969 m	1950 s	1915 s		
20	1973 st	1914 m	1906 Sch	1873 s			

Tab. 6. NMR-Daten (Benzol, int. TMS, δ -Werte, J in Hz) der PMe_2Ph -substituierten Cluster **13**–**20**

	δ/J (Co– PMe_2)	δ/J (Fe– PMe_2)	δ/J (Cp)		δ/J (Co– PMe_2)	δ/J (Fe– PMe_2)	δ/J (Cp)	δ (AsMe_2)
13	1.10/10.0 1.17/10.0			17a	1.36/8.8 1.42/8.8	1.50/8.8 1.56/9.2	4.40	
14	1.25/8.8 1.28/8.8			17b	1.44/9.0 1.46/9.1	1.48/8.5 1.53/8.8	4.68	
15	1.36/8.8 1.38/8.8	1.52/8.8		17c	1.52/9.0 1.53/9.2	1.53/8.8 1.55/8.8	4.73	
16a	1.23/9.2 1.30/9.2		4.30	18	1.43/9.0 1.50/9.0		4.57/1.0	0.82 1.28
16b	1.35/9.0 1.37/9.2		4.61	19	1.45/8.8 1.46/9.0		4.57	1.33 1.55
16c	1.38/8.6 1.40/8.6		4.57	20	1.47/8.8 1.52/9.0 1.53/8.4 1.61/8.4		4.82/1.0	0.92 1.40

blets auftreten. Als Besonderheit zeigen die NMR-Spektren von **18** und **20** eine sichtbare Kopplung eines Phosphoratoms zu den C_5H_5 -Protonen und eine deutliche Hochfeldverschiebung eines der $\text{As}-\text{CH}_3$ -Signale im Vergleich zu den anderen $\text{As}-\text{CH}_3$ -Signalen von **10b** und **18**–**20**. Die Erklärung für letzteres wird aus der Molekülstruktur von **18** (Abb. 1) deutlich: die $\text{As}-\text{CH}_3$ -Gruppe mit dem Atom C41 liegt über der Mitte des Phenylrings am Phosphor, womit sie bevorzugt vom diamagnetischen Effekt des Ringstroms erfaßt wird.

Mit der Synthese der hier beschriebenen neuen Cluster hat sich gezeigt, daß die Chiralität als Cluster-Eigenschaft zugänglich ist, und zwar relativ leicht, wenn man sie über eine Substitution an Hetero-Clustern einführt. Das Erzielen einer Gerüst-Chiralität wie in den Clustern **8** dürfte dagegen meist einen größeren Aufwand verlangen. Im Hinblick auf eine mögliche Anwendung von Cluster-Katalysatoren zur optischen Induktion stellt die Darstellung der chiralen Cluster nur einen ersten Schritt dar. Er bereitet

aber den Boden für den Versuch zum zweiten Schritt, nämlich der Gewinnung dieser Verbindungen in optisch aktiver Form²¹⁾.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* und vom *Rechenzentrum der Universität Freiburg* unterstützt. Wir danken Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg, für die Massenspektren und Frau D. Wolters für ihre Mitwirkung bei den präparativen Arbeiten.

Experimenteller Teil

Die experimentellen Techniken waren wie beschrieben³⁴⁾. Alle Ausgangsverbindungen wurden nach den angegebenen Literaturstellen hergestellt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel war 6 h bei 180 °C i. Hochvak. getrocknet.

Tricarbonyl(η-cyclopentadienyl)[cyclo-dicarbonyl-μ₃-sulfido-(tricarbonylcobalt)(tricarbonyleisen)cobalt(Co – Co, 2Co – Fe)]-μ-(dimethylarsenido)-chrom (3a): Gesättigte Lösungen von 0.42 g (0.92 mmol) **1** und 0.28 g (0.92 mmol) **4a** wurden vereinigt. Die nach einem Tag entstandenen Kristalle wurden durch Dekantieren von der überstehenden Lösung getrennt. Es wurden 0.38 g (56%) **3a** in Form schwarzer Kristalle vom Schmp. 107 °C erhalten.

C₁₈H₁₁AsCo₂CrFeO₁₁S (736.0) Ber. C 29.38 H 1.51 S 4.36

Gef. C 29.86 H 1.59 S 4.56 Molmasse 736 (FD-MS)

Tricarbonyl(η-cyclopentadienyl)[cyclo-dicarbonyl-μ₃-sulfido-(tricarbonylcobalt)(tricarbonyleisen)cobalt(Co – Co, 2Co – Fe)]-μ-(dimethylarsenido)-molybdän (3b): Die Darstellung erfolgte wie die von **3a** aus 0.26 g (0.57 mmol) **1** und 0.20 g (0.57 mmol) **4b** in 50 ml *n*-Hexan. Ausb. 0.31 g (70%) **3b** in Form schwarzer Kristalle vom Schmp. 105 °C.

C₁₈H₁₁AsCo₂FeMoO₁₁S (779.9) Ber. C 27.72 H 1.42 S 4.11 Gef. C 27.89 H 1.37 S 4.34

Tricarbonyl(η-cyclopentadienyl)[cyclo-dicarbonyl-μ₃-sulfido-(tricarbonylcobalt)(tricarbonyleisen)cobalt(Co – Co, 2Co – Fe)]-μ-(dimethylarsenido)-wolfram (3c): Die Darstellung erfolgte wie die von **3a** aus 0.10 g (0.22 mmol) **1** und 0.10 g (0.23 mmol) **4c** in 25 ml *n*-Hexan. Ausb. 0.15 g (79%) **3c** in Form schwarzer Kristalle vom Schmp. 115 °C.

C₁₈H₁₁AsCo₂FeO₁₁SW (867.8) Ber. C 24.91 H 1.28 S 3.69 Gef. C 24.99 H 1.26 S 3.75

Dicarbonyl(η-cyclopentadienyl)[cyclo-dicarbonyl-μ₃-sulfido-(tricarbonylcobalt)(tricarbonyleisen)cobalt(Co – Co, 2Co – Fe)]-μ-(dimethylarsenido)-eisen (3d): Die Darstellung erfolgte wie die von **3a** aus 0.12 g (0.26 mmol) **1** und 0.09 g (0.32 mmol) **4d** in 25 ml *n*-Hexan. Ausb. 0.14 g (76%) **3d** in Form schwarzer Kristalle vom Schmp. 113 °C.

C₁₇H₁₁AsCo₂Fe₂O₁₁S (711.8) Ber. C 28.69 H 1.56 S 4.50 Gef. C 29.03 H 1.61 S 4.60

cyclo-Tricarbonylbis[dicarbonyl[dicarbonyl(η-cyclopentadienyl)eisen]-μ-(dimethylarsenido)-cobalt]-μ₃-sulfido-eisen(Co – Co, 2Co – Fe) (6): 0.11 g (0.24 mmol) **1** und 0.14 g (0.50 mmol) **4d** wurden in 15 ml Benzol 24 h bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde i. Vak. auf 10 ml eingeeengt, langsam mit 15 ml *n*-Hexan versetzt und auf –30 °C gekühlt. Es fielen 0.10 g (43%) **6** in Form schwarzer Kristalle vom Schmp. 127 °C aus.

C₂₅H₂₂As₂Co₂Fe₃O₁₁S (965.8) Ber. C 31.09 H 2.30 S 3.32 Gef. C 30.81 H 2.24 S 3.44

Pentacarbonyl[cyclo-dicarbonyl-μ₃-sulfido-(tricarbonylcobalt)(tricarbonyleisen)cobalt(Co – Co, 2Co – Fe)]-μ-(dimethylarsenido)-mangan (3e): Eine Lösung von 0.35 g (0.76 mmol) **1** in 10 ml THF wurde unter Rühren bei –10 °C mit 0.11 g (0.76 mmol) Me₂AsNMe₂ versetzt und auf Raumtemp. gebracht. Nach Entwicklung der erforderlichen Menge CO (17 ml, 15 min) wurde auf –20 °C gekühlt und mit 1.09 ml einer 1.4 M etherischen HCl-Lösung (1.52 mmol) versetzt. Nach 1 h Rühren wurden zu dieser Lösung 0.18 g (0.76 mmol) KMn(CO)₅, gelöst in 10 ml THF, ge-

ben und die Mischung auf Raumtemp. gebracht. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand auf einer 1.5×60 cm-Säule mit Benzol/*n*-Hexan (1 : 1) chromatographiert:

1. Fraktion (braun): geringe Mengen **1** sowie $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.

2. Fraktion (braun): Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisation aus Benzol/*n*-Hexan (1 : 4) erbrachte 0.21 g (36%) **3e** in Form schwarzer Kristalle vom Schmp. 121°C .

$\text{C}_{15}\text{H}_6\text{AsCo}_2\text{FeMnO}_{13}\text{S}$ (757.9) Ber. C 25.36 H 0.80 S 4.23 Gef. C 25.49 H 0.79 S 4.05

cyclo-Tricarbonyl- μ_3 -sulfido- [tetracarbonyl- μ -[(oxy)bis(dimethylarsan)]-dicobalt }eisen-(Co - Co, 2Co - Fe) (7)

a) 0.15 g (0.33 mmol) **1** und 0.049 g (0.33 mmol, 0.042 ml) $\text{Me}_2\text{AsNMe}_2$ wurden 24 h in 30 ml *n*-Hexan gerührt. Nach Abkühlung auf -30°C fielen 0.06 g (29%, bezogen auf **1**) **7** aus, während die Mutterlauge ein Gemisch von **1**, **5a** und **7** enthielt, das nicht mehr zur Kristallisation zu bringen war.

b) 0.10 g (0.22 mmol) **1** und 0.050 g (0.22 mmol, 0.033 ml) $(\text{AsMe}_2)_2\text{O}$ wurden in 10 ml Benzol 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde aus 30 ml *n*-Hexan umkristallisiert, wobei 0.11 g (80%) **7** in Form schwarzer Nadeln vom Schmp. 138°C ausfielen.

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{As}_2\text{Co}_2\text{FeO}_8\text{S}$ (627.8) Ber. C 21.04 H 1.93 S 5.11 Gef. C 21.34 H 1.95 S 5.14

Darstellung der chiralen Cluster 8, 10 und 12: Zu den thermischen Umwandlungen gemäß Gl. (1) war die Isolierung der Vierkernkomplexe **3** nicht nötig. Sie wurden, wie im folgenden beschrieben, in situ umgesetzt. Die Charakterisierung der neuen Cluster gibt Tab. 7, ihre Namen Tab. 8.

Thermolyse von 3a: 1.32 g (2.88 mmol) **1** und 0.88 g (2.88 mmol) **4a** wurden in 100 ml Cyclohexan gelöst. Nach 2 h wurde auf 65°C erhitzt und die Lösung 15 h bei dieser Temperatur belassen, wobei das Reaktionsgefäß mit einem Hg-Ventil verschlossen war. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand über eine 2.5×70 cm-Säule mit Benzol/*n*-Hexan (1 : 2) chromatographiert. Sowohl während der Umsetzung als auch während der Chromatographie wurde unter Lichtausschluß gearbeitet:

1. Fraktion (hellbraun): **1** (wenig).

2. Fraktion (rot): Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisation aus etwa 50 ml *n*-Hexan erbrachten 0.31 g (22%) **8a** in Form schwarzroter Kristalle, welche i. Vak. getrocknet wurden.

3. Fraktion (grün): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisation aus 30 ml *n*-Hexan wurden 0.04 g (8%) dunkelgrüner Nadeln von $[\text{CrCp}(\text{CO})_2]_2$ erhalten.

Thermolyse von 3b: 1.13 g (2.47 mmol) **1** und 0.87 g (2.50 mmol) **4b** wurden in 100 ml Cyclohexan gelöst und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde 18 h auf 70°C erhitzt, wobei das Reaktionsgefäß mit einem Hg-Ventil verschlossen war. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde über eine 2.5×70 cm-Säule mit Benzol/*n*-Hexan (1 : 2) (1. - 4. Fraktion) bzw. Benzol (5. Fraktion) chromatographiert:

1. Fraktion (braun): **1** (wenig).

2. Fraktion (gelb): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verblieben 0.20 g (0.48 mmol) rohes **11**. Eine Aufarbeitung wurde nicht vorgenommen.

3. Fraktion (rot): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Kristallisation aus etwa 300 ml *n*-Hexan unter mehrmaligem Einengen der Mutterlauge i. Vak. wurden 0.95 g (72%) **8b** erhalten in Form teils schwarzer Kristalle, teils eines rotbraunen Pulvers, welche den spektroskopischen Befunden zufolge beide reines **8b** darstellten.

4. Fraktion (rot): Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisation aus 150 ml *n*-Hexan erbrachten 0.25 g (17%) schwarzer Nadeln von **10b**. Eine sichtbare Trennung von der

3. Fraktion konnte bei größeren Ansätzen nicht erzielt werden, vielmehr war der Verlauf der Chromatographie IR-spektroskopisch zu kontrollieren.

5. Fraktion (rot): Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. lieferte 0.43 g (1.73/x mmol) $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{AsMe}_2]_x$ in Form eines roten Öls. Eine Aufarbeitung wurde nicht vorgenommen.

Thermolyse von 3c: 0.93 g (2.03 mmol) **1** und 0.89 g (2.03 mmol) **4c** wurden in 70 ml Cyclohexan 2 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde 18 h auf 70 °C erhitzt, wobei das Reaktionsgefäß mit einem Hg-Ventil verschlossen war. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde über eine 2.5 × 70 cm-Säule mit Benzol/*n*-Hexan (1 : 1) chromatographiert:

1. Fraktion (hellbraun): Gemisch von **1** und **11** (wenig).

2. Fraktion (rot): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Kristallisation aus 300 ml *n*-Hexan wurden 0.87 g (69%) **8c** in Form rotgoldener Blättchen erhalten.

3. Fraktion (rot): **8c** und **10c** etwa im Verhältnis 1 : 1.

Die dritte Fraktion wurde von dem Zeitpunkt an aufgefangen, zu dem im Eluat **10c** IR-spektroskopisch nachweisbar war. Die Aufarbeitung erfolgte durch nochmalige Chromatographie, nun über eine 1.5 × 60 cm-Säule:

1. Fraktion (rot): Wenig **8c**, das der 2. Fraktion der vorangegangenen Chromatographie zuge schlagen wurde.

2. Fraktion (rot): Geringe Mengen einer Mischung von **8c** und **10c** im Verhältnis 1 : 1, die nicht aufgearbeitet wurden.

3. Fraktion (rot): **8c** und **10c** etwa im Verhältnis 1 : 3. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand aus 10 ml *n*-Hexan umkristallisiert. Es fielen 30 mg (2%) reines **10c** in Form schwarzer Kristalle aus.

Thermolyse von 3d: 0.25 g (0.35 mmol) **3d** wurden in 50 ml Cyclohexan 15 h auf 70 °C erhitzt. Nach Filtration vom Ungelösten wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand auf einer 1.5 × 70 cm-Säule mit Benzol/*n*-Hexan (1 : 2) chromatographiert:

1. Fraktion (braun): **1** (wenig).

2. Fraktion (braun): **3d** (wenig).

3. Fraktion (braun): Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Kristallisation aus 25 ml Benzol/*n*-Hexan (2 : 3) erbrachten 0.07 g (41%, bezogen auf den Liganden **4d**) **6**.

Wurde wesentlich länger oder höher erhitzt, entstanden schließlich nur unlösliche Reaktionsprodukte.

Thermolyse von 3e: 0.15 g (0.20 mmol) **3e** wurden in 30 ml Cyclohexan 6 h auf 70 °C erhitzt. Dem IR-Spektrum der Reaktionsmischung zufolge entstanden schließlich **1** und $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{AsMe}_2]_2$. Eine Aufarbeitung wurde nicht vorgenommen.

Versuch zur Umsetzung von 1 mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$: 0.14 g (0.31 mmol) **1** und 0.06 g (0.15 mmol) $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ wurden in 30 ml Cyclohexan 1 Woche bei 70 °C gerührt, bis $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ im IR-Spektrum der Reaktionsmischung nicht mehr zu erkennen war. Dieses zeigte keine löslichen Produkte an; statt dessen bildeten sich metallisch glänzende Zersetzungsprodukte an der Kolbenwand.

Unabhängige Synthese von 8b: 0.16 g (0.35 mmol) **1** und 0.90 g (0.18 mmol) $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]_2$ wurden in 30 ml Benzol gelöst und 4 d bei 70 °C gerührt, wobei an der Kolbenwand die Bildung metallisch glänzender Zersetzungsprodukte beobachtet wurde. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde über eine 1.5 × 40 cm-Säule mit Benzol/*n*-Hexan (1 : 2) chromatographiert:

1. Fraktion (braun): **1** (wenig).

2. Fraktion (rot): Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Kristallisation aus *n*-Hexan lieferten 20 mg (11%) **8b**.

Tab. 7. Charakterisierung der Cluster **8**, **10** und **12**

Komplex	Farbe (Substanz)	Farbe (Lösung)	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
					C	H	S
8a	schwarzrot	rot	102	$C_{13}H_5CoCrFeO_8S$ (488.0)	Ber. 32.00 Gef. 31.88	1.03 0.99	6.57 6.29
8b	rotbraun	rot	93	$C_{13}H_5CoFeMoO_8S$ (532.0)	Ber. 29.35 Gef. 29.30	0.95 0.89	6.03 5.81
8c	rotgold	rot	112	$C_{13}H_5CoFeO_8SW$ (619.9)	Ber. 25.19 Gef. 25.61	0.81 0.84	5.17 4.68
10b	schwarz	rot	120	$C_{13}H_{11}AsCo_2MoO_6S$ (584.0)	Ber. 26.74 Gef. 27.16	1.90 1.74	5.49 5.62
10c	schwarz	rot	117	$C_{13}H_{11}AsCo_2O_6SW$ (671.9)	Ber. 23.24 Gef. 23.38	1.65 1.51	4.77 4.64
12	schwarz	rot	129	$C_{18}H_{17}As_2Co_3O_9SW$ (919.9)	Ber. 23.50 Gef. 23.51	1.86 1.74	3.49 3.48

Tab. 8. Benennung der Cluster **8**, **10** und **12**

8a	<i>cyclo</i> -Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)- μ_3 -sulfido-(tricarboxylcobalt)(tricarboxyleisen)-chrom(<i>Co - Fe, Co - Cr, Fe - Cr</i>)
8b	<i>cyclo</i> -Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)- μ_3 -sulfido-(tricarboxylcobalt)(tricarboxyleisen)-molybdän(<i>Co - Fe, Co - Mo, Fe - Mo</i>)
8c	<i>cyclo</i> -Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)- μ_3 -sulfido-(tricarboxylcobalt)(tricarboxyleisen)-wolfram(<i>Co - Fe, Co - W, Fe - W</i>)
10b	<i>cyclo</i> -Carbonyl(η -cyclopentadienyl)[dicarbonyl- $\mu_{Co, Mo}$ -(dimethylarsenido)-cobalt]- μ_3 -sulfido-(tricarboxylcobalt)molybdän(<i>Co - Co, 2Co - Mo</i>)
10c	<i>cyclo</i> -Carbonyl(η -cyclopentadienyl)[dicarbonyl- $\mu_{Co, W}$ -(dimethylarsenido)-cobalt]- μ_3 -sulfido-(tricarboxylcobalt)wolfram(<i>Co - Co, 2Co - W</i>)
12	<i>cyclo</i> -Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)- μ_3 -sulfido-{tetracarboxyl- $\mu_{Co, Co}$ -[tricarboxyl-bis- μ -(dimethylarsenido)-cobalt]dicobalt}wolfram(<i>Co - Co, 2Co - W</i>)

Versuch zur unabhängigen Synthese von **10c**, Darstellung von **12**: 0.65 g (1.41 mmol) **2** und 0.62 g (1.42 mmol) **4c** wurden in 70 ml Cyclohexan 2 h gerührt. Anschließend wurde die heterogene Reaktionsmischung auf 70 °C erhitzt. Nach einer Woche wurde von ungelösten Zersetzungsprodukten abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand auf einer 1.5 × 70-cm-Säule mit Benzol/*n*-Hexan (1 : 2) chromatographiert:

1. Fraktion (braun): $Co_4(CO)_{12}$ (wenig).

2. Fraktion (rotbraun): Der nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbleibende Rückstand wurde IR- und NMR-spektroskopisch als $Co_4(CO)_{11}AsMe_3^{25)}$ identifiziert. Eine Aufarbeitung wurde nicht vorgenommen.

3. Fraktion (braun): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde aus 30 ml *n*-Hexan umkristallisiert. Es fielen 30 mg (5%, bezogen auf As) **12** in Form schwarzer Kristalle an.

Darstellung der PMe_2Ph -Derivate 13–20: Tab. 9 gibt die Details der Darstellungen, Tab. 10 die Charakterisierung der neuen Komplexe und Tab. 11 ihre Benennung an. Alle Synthesen erfolgten durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen. Dabei wurde nach zwei Varianten vorgegangen:

A) Nach Zugabe des Liganden zur benzolischen Lösung des Clusters wurde über Nacht gerührt.

B) Der Cluster wurde in Benzol/*n*-Hexan (4:1) gelöst und der Ligand unter Rühren bei 0 °C zugegeben. Danach wurde auf Raumtemp. gebracht und nach etwa 30 min Reaktionszeit aufgearbeitet.

Bis auf **15**, **17b**, **17c** und **18** wurden alle Komplexe durch Chromatographie gereinigt. Dabei enthielten die ersten Fraktionen meist die unumgesetzten bzw. niedriger substituierten Cluster. Die weitere Aufarbeitung wurde wie die der nicht chromatographierten Produkte ebenfalls in zwei Varianten durchgeführt:

A) Kristallisation aus *n*-Hexan.

B) Einengen der Lösung bis zur beginnenden Kristallisation, dann langsame Zugabe der doppelten Menge *n*-Hexan und Kühlung auf -30 °C.

Umwandlung von 18 in 19: Eine Probe von **18** in Benzol wurde im NMR-Röhrchen über Nacht bei 40 °C im NMR-Gerät belassen. Am anderen Morgen war vollständige Umwandlung in **19** eingetreten.

Tab. 9. Darstellung der PMe_2Ph -Derivate **13**–**20**

Komplex	Ausgangs- verbindung Nr.	Ausgangs- verbindung		PMe_2Ph		C_6H_6 [ml]	RV ^{a)}	Chromatographie		Ausb.		
		g	mmol	g	mmol			EM ^{b)}	Frakt., Farbe	AV ^{c)}	g	%
13	1	0.16	0.35	0.048	0.35	10	B	A	2, braun	A	0.15	75
14	1	0.50	1.09	0.30	2.17	20	B	B	2, braun	B	0.43	58
15	1	0.52	1.14	0.47	3.41	20	A			B	0.70	79
16a	8a	0.19	0.39	0.054	0.39	10	B	A	2, olivgrün	A	0.08	34
16b	8b	0.30	0.56	0.077	0.56	10	B	A	2, rotbraun	A	0.28	78
16c	8c	0.65	1.05	0.14	1.01	20	B	B	2, rotbraun	B	0.50	68
17a	8a	0.15	0.31	0.086	0.62	10	A	B	2, olivgrün	B	0.09	41
17b	8b	0.36	0.68	0.19	1.38	10	A			B	0.43	89
17c	8c	0.20	0.32	0.088	0.64	10	A ^{d)}			B	0.20	74
18	10b	0.10	0.17	0.023	0.17	15	B			B	0.06	51
19	10b	0.17	0.29	0.040	0.29	15	A	B	1, rot	A	0.04	20
20	10b	0.24	0.41	0.11	0.80	15	A ^{d)}	B	2, dunkel- grün	B	0.17	52

^{a)} Reaktionsvariante. – ^{b)} Elutionsmittel [A: Benzol/*n*-Hexan (1:2), B: Benzol/*n*-Hexan (1:1)].
– ^{c)} Aufarbeitungsvariante. – ^{d)} Reaktionstemperatur 40 °C.

Kristallstrukturanalysen *)

Kristalle von **18** (Größe 0.65 × 0.50 × 0.20 mm) wurden aus Benzol/Hexan (1:3) erhalten, Kristalle von **12** (Größe 0.77 × 0.36 × 0.24 mm) aus Benzol/Hexan (1:5). Die Messungen wurden auf einem Nonius CAD 4-Diffraktometer durchgeführt. Zu den Rechnungen dienten die Reflexe mit

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50160, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

$I \geq 3\sigma(I)$. Beide Datensätze wurden absorptionskorrigiert. Beide Strukturen wurden konventionell gelöst und für alle Atome anisotrop verfeinert. Tab. 12 und 13 geben die Atomparameter.

18: Raumgruppe $Pbca$, $Z = 8$, $a = 1640.8(2)$, $b = 1673.5(2)$, $c = 1823.2(2)$ pm, $V = 5.006$ nm³, $d_{\text{ber.}} = 1.84$, $d_{\text{gef.}} = 1.81$ g/cm³, $\mu = 33.95$ cm⁻¹, 2850 Reflexe, $R = 0.044$, Restelektroendichte zwischen $+0.7$ und $-0.8 \cdot 10^{-6}$ e/pm³.

12: Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$, $a = 1203.8(3)$, $b = 1489.8(3)$, $c = 772.2(2)$ pm, $\alpha = 110.09(2)$, $\beta = 97.51(2)$, $\gamma = 77.23(2)^\circ$. $V = 1.323$ nm³, $d_{\text{ber.}} = 2.31$, $d_{\text{gef.}} = 2.30$ g/cm³, $\mu = 92.45$ cm⁻¹, 5454 Reflexe, $R = 0.047$, Restelektroendichte-Maxima von $+3.5$ und $-3.4 \cdot 10^{-6}$ e/pm³ in der Nähe der Schweratome.

Tab. 10. Charakterisierung der PMe₂Ph-Derivate 13–20

Komplex	Farbe (Substanz) (Lösung)	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
				C	H	S
13	schwarz braun	112	C ₁₆ H ₁₁ Co ₂ FeO ₈ PS (568.0)	Ber. 33.83	1.95	5.64
				Gef. 34.15	1.85	5.74
14	schwarz braun	63	C ₂₃ H ₂₂ Co ₂ FeO ₇ P ₂ S (678.2)	Ber. 40.73	3.27	4.73
				Gef. 40.77	3.17	4.92
15	schwarz braun	116	C ₃₀ H ₃₃ Co ₂ FeO ₆ P ₃ S (788.3)	Ber. 45.71	4.22	4.07
				Gef. 45.70	4.18	4.16
16a	schwarzgrün olivgrün	112	C ₂₀ H ₁₆ CoCrFeO ₇ PS (598.2)	Ber. 40.16	2.70	5.36
				Gef. 39.96	2.41	5.50
16b	schwarz rotbraun	126	C ₂₀ H ₁₆ CoFeMoO ₇ PS (642.1)	Ber. 37.41	2.51	4.99
				Gef. 37.81	2.40	4.89
16c	schwarz rotbraun	137	C ₂₀ H ₁₆ CoFeO ₇ PSW (730.0)	Ber. 32.91	2.21	4.39
				Gef. 32.98	2.05	4.14
17a	schwarzgrün olivgrün	136	C ₂₇ H ₂₇ CoCrFeO ₆ P ₂ S (708.3)	Ber. 45.79	3.84	4.53
				Gef. 45.50	3.72	4.58
17b	schwarz braun	126	C ₂₇ H ₂₇ CoFeMoO ₆ P ₂ S (708.3)	Ber. 43.11	3.62	4.26
				Gef. 43.26	3.34	4.04
17c	schwarz braun	165	C ₂₇ H ₂₇ CoFeO ₆ P ₂ SW (840.1)	Ber. 38.60	3.24	3.82
				Gef. 38.83	3.12	4.01
18	schwarz rotbraun	167	C ₂₀ H ₂₂ AsCo ₂ MoO ₅ PS (694.2)	Ber. 34.61	3.19	4.62
				Gef. 34.82	3.24	4.73
19	schwarz rotbraun	155	C ₂₀ H ₂₂ AsCo ₂ MoO ₅ PS (694.2)	Ber. 34.61	3.19	4.62
				Gef. 34.22	2.95	4.72
20	schwarz olivgrün	127	C ₂₇ H ₃₃ AsCo ₂ MoO ₄ P ₂ S (804.3)	Ber. 40.32	4.14	3.99
				Gef. 40.57	4.13	4.17

Tab. 11. Benennung der PMe₂Ph-Derivate 13–20

13	<i>cyclo</i> -Tricarbonyl[dicarbonyl(dimethylphenylphosphan)cobalt]-μ ₃ -sulfido-(tricarbonylcobalt)eisen(Co-Co, 2Co-Fe)
14	<i>cyclo</i> -Tricarbonylbis[dicarbonyl(dimethylphenylphosphan)cobalt]-μ ₃ -sulfido-eisen-(Co-Co, 2Co-Fe)
15	<i>cyclo</i> -Dicarbonylbis[dicarbonyl(dimethylphenylphosphan)cobalt](dimethylphenylphosphan)-μ ₃ -sulfido-eisen(Co-Co, 2Co-Fe)
16a	<i>cyclo</i> -Dicarbonyl(η-cyclopentadienyl)[dicarbonyl(dimethylphenylphosphan)cobalt]-μ ₃ -sulfido-(tricarbonyleisen)chrom(Co-Fe, Co-Cr, Fe-Cr)
16b	<i>cyclo</i> -Dicarbonyl(η-cyclopentadienyl)[dicarbonyl(dimethylphenylphosphan)cobalt]-μ ₃ -sulfido-(tricarbonyleisen)molybdän(Co-Fe, Co-Mo, Fe-Mo)

Tab. 11 (Fortsetzung)

16c	<i>cyclo</i> -Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)[dicarbonyl(dimethylphenylphosphan)cobalt]- μ_3 -sulfido-(tricarboneisen)wolfram(<i>Co-Fe, Co-W, Fe-W</i>)
17a	<i>cyclo</i> -Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)[dicarbonyl(dimethylphenylphosphan)cobalt]-[dicarbonyl(dimethylphenylphosphan)eisen]- μ_3 -sulfido-chrom(<i>Co-Fe, Co-Cr, Fe-Cr</i>)
17b	<i>cyclo</i> -Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)[dicarbonyl(dimethylphenylphosphan)cobalt]-[dicarbonyl(dimethylphenylphosphan)eisen]- μ_3 -sulfido-molybdän(<i>Co-Fe, Co-Mo, Fe-Mo</i>)
17c	<i>cyclo</i> -Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)[dicarbonyl(dimethylphenylphosphan)cobalt]-[dicarbonyl(dimethylphenylphosphan)eisen]- μ_3 -sulfido-wolfram(<i>Co-Fe, Co-W, Fe-W</i>)
18	<i>cyclo</i> -Carbonyl[carbonyl(dimethylphenylphosphan)- $\mu_{Co,Mo}$ -(dimethylarsenido)-cobalt]-(η -cyclopentadienyl)- μ_3 -sulfido-(tricarboneisen)molybdän(<i>Co-Co, 2Co-Mo</i>)
19	<i>cyclo</i> -Carbonyl(η -cyclopentadienyl)[dicarbonyl- $\mu_{Co,Mo}$ -(dimethylarsenido)-cobalt]-[dicarbonyl(dimethylphenylphosphan)cobalt]- μ_3 -sulfido-molybdän(<i>Co-Co, 2Co-Mo</i>)
20	<i>cyclo</i> -Carbonyl[carbonyl(dimethylphenylphosphan)- $\mu_{Co,Mo}$ -(dimethylarsenido)-cobalt]-(η -cyclopentadienyl)[dicarbonyl(dimethylphenylphosphan)cobalt]- μ_3 -sulfido-molybdän(<i>Co-Co, 2Co-Mo</i>)

Tab. 12. Atomparameter von 18

Atom	X	Y	Z
Mo	0.72982(6)	0.39916(7)	0.50720(6)
Co1	0.6180(1)	0.3262(1)	0.5901(1)
Co2	0.5933(1)	0.3254(1)	0.4527(1)
As	0.71541(8)	0.40685(9)	0.64128(7)
S	0.5934(2)	0.4349(2)	0.5215(2)
P	0.5036(2)	0.3341(2)	0.6484(2)
C11	0.7734(9)	0.2870(11)	0.5236(9)
O11	0.8020(8)	0.2243(7)	0.5318(8)
C12	0.823(1)	0.415(1)	0.415(1)
C13	0.862(1)	0.434(1)	0.484(1)
C14	0.824(1)	0.506(1)	0.515(1)
C15	0.765(1)	0.530(1)	0.462(1)
C16	0.764(1)	0.476(1)	0.403(1)
C21	0.6536(8)	0.2359(9)	0.6328(8)
O21	0.6756(7)	0.1792(7)	0.6610(7)
C31	0.6683(12)	0.2934(13)	0.3890(10)
O31	0.7085(9)	0.2661(13)	0.3453(9)
C32	0.5040(11)	0.3356(11)	0.3987(9)
O32	0.4475(8)	0.3393(10)	0.3655(8)
C33	0.5673(9)	0.2355(10)	0.5040(9)
O33	0.5426(8)	0.1721(7)	0.5158(7)
C41	0.688(1)	0.508(1)	0.693(1)
C42	0.789(1)	0.356(1)	0.792(1)
C51	0.416(1)	0.359(1)	0.592(1)
C52	0.470(1)	0.238(1)	0.692(1)
C53	0.4972(7)	0.4050(8)	0.7243(7)
C54	0.460(1)	0.480(1)	0.715(1)
C55	0.452(1)	0.535(1)	0.769(1)
C56	0.483(1)	0.516(1)	0.835(1)
C57	0.524(1)	0.442(1)	0.849(1)
C58	0.532(1)	0.386(1)	0.791(1)

Tab. 13. Atomparameter von 12

Atom	X	Y	Z
W	0.01580(4)	0.19157(3)	0.25769(6)
Co1	0.2389(1)	0.1600(1)	0.1846(2)
Co2	0.1186(1)	0.3180(1)	0.1611(2)
Co3	0.4332(1)	0.3603(1)	0.3417(2)
As1	0.4183(1)	0.2016(1)	0.2901(2)
As2	0.2760(1)	0.3797(1)	0.1227(2)
S	0.1682(2)	0.2593(2)	0.4055(3)
C11	0.036(1)	0.115(1)	0.021(2)
O11	0.034(1)	0.071(1)	-0.116(1)
C12	0.080(1)	0.080(1)	0.377(2)
O12	0.110(1)	0.017(1)	0.447(2)
C13	-0.156(1)	0.154(1)	0.280(2)
C14	-0.177(1)	0.212(1)	0.149(2)
C15	-0.160(1)	0.302(1)	0.229(2)
C16	-0.125(1)	0.298(1)	0.419(2)
C17	-0.124(1)	0.207(1)	0.446(2)
C21	0.253(1)	0.142(1)	-0.047(2)
O21	0.263(1)	0.127(1)	-0.194(1)
C22	0.290(1)	0.043(1)	0.213(2)
O22	0.324(1)	-0.034(1)	0.226(2)
C31	0.053(1)	0.302(1)	-0.040(2)
O31	0.009(1)	0.295(1)	-0.198(1)
C32	0.036(1)	0.428(1)	0.247(2)
O32	-0.016(1)	0.498(1)	0.298(2)
C41	0.513(1)	0.395(1)	0.199(2)
O41	0.568(1)	0.418(1)	0.105(2)
C42	0.550(1)	0.333(1)	0.507(2)
O42	0.623(1)	0.317(1)	0.609(2)
C43	0.338(1)	0.438(1)	0.487(2)
O43	0.277(1)	0.489(1)	0.574(2)
C51	0.533(1)	0.126(1)	0.133(3)
C52	0.470(1)	0.141(1)	0.507(3)
C61	0.333(1)	0.336(1)	-0.113(2)
C62	0.231(1)	0.514(1)	0.111(2)

- 1) Das *P. Chini*-Gedächtnisheft Nr. 213 von J. Organomet. Chem. belegt dies in eindrucksvoller Weise.
- 2) J. Demuyne, M. M. Rohmer, A. Strick und A. Veillard, J. Chem. Phys. **75**, 3443 (1981).
- 3) J. S. Bradley, J. Am. Chem. Soc. **101**, 7419 (1979).
- 4) C. U. Pittman, G. M. Wilemon, W. D. Wilson und R. C. Ryan, Angew. Chem. **92**, 494 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 478 (1980).
- 5) Hierauf wurde unabhängig von uns⁶⁾ erstmalig von Norton⁷⁾ aufmerksam gemacht.
- 6) Über einige der hier beschriebenen Ergebnisse ist schon kurz berichtet worden. F. Richter und H. Vahrenkamp, Angew. Chem. **90**, 916 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 864 (1978).
- 7) J. R. Norton, in Fundamental Research in Homogeneous Catalysis, S. 99, Hrsg. M. Tsutsui und R. Ugo, Plenum Press, New York 1977.
- 8) H. Beurich und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **115**, 2385 (1982).
- 9) H. Beurich, R. Blumhofer und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **115**, 2409 (1982).
- 10) S. A. Khattab, L. Markó, G. Bor und B. Markó, J. Organomet. Chem. **1**, 373 (1964).
- 11) W. Malisch und M. Kuhn, Angew. Chem. **86**, 51 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 84 (1974).
- 12) W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **106**, 2550, 2556 (1973).
- 13) R. Müller und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **150**, C 11 (1978).
- 14) H. Beurich und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **114**, 2542 (1981).
- 15) F. Richter und H. Vahrenkamp, Angew. Chem. **91**, 566 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 531 (1979); F. Richter und H. Vahrenkamp, Organometallics, im Druck.
- 16) R. G. Hayter, J. Am. Chem. Soc. **86**, 823 (1964).
- 17) Y. L. Baay und A. G. McDiarmid, Inorg. Chem. **8**, 986 (1969).
- 18) K. Burger, L. Korecz und G. Bor, J. Inorg. Nucl. Chem. **31**, 1527 (1969).
- 19) S. Aime, L. Milone, R. Rossetti und P. L. Stanghellini, Inorg. Chim. Acta **25**, 103 (1977).
- 20) R. Rossetti, G. Gervasio und P. L. Stanghellini, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1978**, 222.
- 21) F. Richter und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **115**, 3243 (1982), nachstehend.
- 22) P. Hackett, P. S. O'Neill und A. R. Manning, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1974**, 1625.
- 23) W. Ehrl und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **106**, 2563 (1973).
- 24) E. Klumpp, G. Bor und L. Markó, Chem. Ber. **100**, 1451 (1967).
- 25) P. Labroue und R. Poilblanc, Inorg. Chim. Acta **6**, 387 (1972).
- 26) D. L. Stevenson, C. H. Wei und L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. **93**, 6027 (1971).
- 27) E. Keller und H. Vahrenkamp, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 537 (1978), und darin zitierte Arbeiten.
- 28) R. Colton und M. J. McCormick, Coord. Chem. Rev. **31**, 1 (1980).
- 29) E. Röttinger, A. Trenkle, R. Müller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **113**, 1280 (1980).
- 30) E. W. Abel und F. G. A. Stone, Q. Rev., Chem. Soc. **23**, 325 (1969).
- 31) K. Mislow und M. Raban, in Topics in Stereochemistry, Hrsg. N. L. Allinger und E. L. Eliel, 1. Aufl., Bd. 1, S. 1, Wiley, New York 1967.
- 32) H. Brunner, Angew. Chem. **83**, 274 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 249 (1971).
- 33) F. A. Cotton und J. M. Troup, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1233 (1974).
- 34) R. Müller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **113**, 3517 (1980).

[34/82]