

Chirale SFeCoM-Cluster: Enantiomerentrennung und Bestimmung der absoluten Konfiguration

Felix Richter und Heinrich Vahrenkamp*

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

Eingegangen am 8. Februar 1982

Die Racemate der Cluster SFeCoMCP(CO)₈ (**1**, M = Cr, Mo, W) wurden mit dem optisch aktiven Liganden (–)-(R)-PMePrPh (**2**) in die Diastereomerenpaare SFeCoMCP(CO)₇–PMePrPh (**3**, M = Cr, Mo, W) übergeführt. Diese ließen sich durch fraktionierende Kristallisation trennen. Ihre Rückumwandlung in die reinen optisch aktiven Cluster **1** gelang durch Abfangen des Phosphan-Liganden mit Methyljodid unter CO-Druck. Die Cluster zeigen z. T. sehr hohe [α]-Werte. Die absolute Konfiguration der Molybdän- und Wolframverbindungen wurde durch Röntgenstrukturanalyse und Korrelation der ORD-Spektren bestimmt. Die Enantiomeren sind recht stabil gegen thermische, nicht jedoch gegen photochemische Racemisierung.

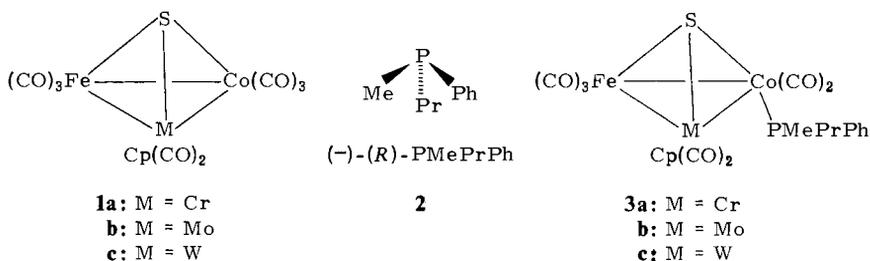
Chiral SFeCoM Clusters: Enantiomer Separation and Determination of the Absolute Configuration

The racemates of the clusters SFeCoMCP(CO)₈ (**1**, M = Cr, Mo, W) were converted by the optically active ligand (–)-(R)-PMePrPh (**2**) to the pairs of diastereomers SFeCoMCP(CO)₇–PMePrPh (**3**, M = Cr, Mo, W). These could be separated by fractional crystallization. Their re-conversion to the pure optically active clusters **1** was achieved by scavenging of the phosphane ligand by methyl iodide under CO pressure. The clusters show rather high [α]-values. The absolute configuration of the molybdenum and tungsten compounds was determined by X-ray analysis and correlation of the ORD spectra. The enantiomers are relatively stable against thermal, but not against photochemical racemization.

Die Gewinnung optisch aktiver Metallkomplexe war von großer Bedeutung für die klassische Komplexchemie und die Entwicklung ihrer Struktur- und Bindungsvorstellungen¹⁾. Optisch aktive metallorganische Komplexe werden erst seit etwa 10 Jahren untersucht, wobei die modernen Aspekte optische Induktion und Katalyse die Forschung motivieren^{2,3)}. Aus den gleichen Gründen erfährt auch die Chemie der Organometall-Cluster zur Zeit starken Auftrieb. Speziell in den heterometallischen Clustern⁴⁾ sollten sich die Phänomene Multimetal-Reaktivität und Chiralität in vorteilhafter Weise für Anwendungszwecke kombinieren lassen⁵⁾. Dies setzt aber den Beweis der katalytischen Aktivität von Clustern und die Synthese optisch aktiver Cluster voraus. Über ersteren wird intensiv gearbeitet⁶⁾, letztere wird hier erstmalig beschrieben⁷⁾.

Bedingung für die Gewinnung optisch aktiver Cluster war die Entwicklung einer Synthese solcher Verbindungen mit chiralen Molekülgerüsten. Dies gelang uns für die chiralen Cluster **1** durch Metallaustauschreaktionen⁸⁾. Zur Trennung ihrer Enantiomeren mußten die Cluster in Diastereomere übergeführt werden, die anschließend wieder

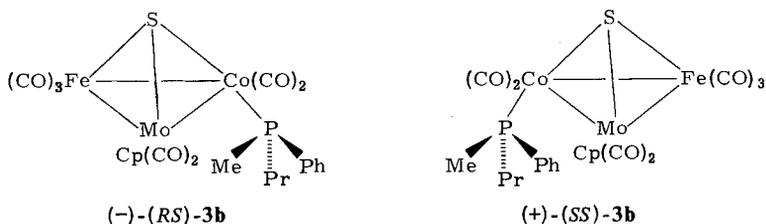
von dem Hilfsreagenz befreit werden sollten. An das Hilfsreagenz stellten wir die Forderung, daß sein Chiralitätszentrum demjenigen des Clusters möglichst nahe kommen sollte, um die physikalischen Unterschiede der Diastereomeren zu vergrößern. Unsere Wahl fiel deshalb auf einen der unter dem Namen *Horner-Phosphate* bekannten PRR'R''-Liganden mit Chiralitätszentrum am Phosphor⁹. Von diesen ist das als **2** mit der richtigen Konfiguration wiedergegebene linksdrehende Isomere von Methylphenylpropylphosphan einigermaßen gut zugänglich¹⁰, so daß wir es zur Darstellung der Diastereomeren **3** einsetzen konnten.



Vorbemerkung zur Nomenklatur

Im folgenden werden je nach Kenntnisstand verschieden präzise Angaben zur Konfiguration der untersuchten Verbindungen gemacht. Dabei bezieht sich die durch das Vorzeichen angezeigte Richtung der optischen Drehung stets auf die Messung bei der Wellenlänge 589 nm. Für den Phosphan-Liganden **2** in der linksdrehenden Form wurde die angegebene *R*-Konfiguration auf Grund chemischer Zusammenhänge abgeleitet¹¹, was mit unseren kristallographischen Ergebnissen (s. u.) übereinstimmt. Durch die Bindung des Phosphors an ein Übergangsmetall ändern sich jedoch die Prioritäten seiner Bindungspartner^{12,13}, wodurch dem Phosphan im Komplex eine *S*-Konfiguration zugeschrieben werden muß, obgleich sich die Anordnung seiner organischen Substituenten nicht geändert hat.

Für die chiralen Cluster **1**, bei denen jedes der vier Atome im Tetrahedrangerüst ein Chiralitätszentrum darstellt, die aber dennoch nur zwei Enantiomere bilden können, wählen wir die Konfigurationsbezeichnung wie folgt: es wird von einem unbesetzten Chiralitätszentrum im Inneren des Clusters ausgegangen, auf das dann die Regeln wie für tetraedrisch konfigurierte Zentralatome üblich angewendet werden. Dieser Fall findet zwar in den einschlägigen Nomenklaturwerken keine Erwähnung^{12,13}, jedoch wird an anderer Stelle für entsprechende Moleküle (vierfach substituierte Adamantanderivate) ein entsprechendes Vorgehen vorgeschlagen¹⁴. Zur vollständigen Charakterisierung der diastereomeren Cluster **3** reihen wir die Konfigurationsbezeichnungen für den Cluster-Kern (erster Buchstabe) und für den Phosphan-Liganden (zweiter Buchstabe) aneinander. In analoger Weise wurde bei der Bezeichnung diastereomerer Molybdänkomplexe mit optisch aktiven Aminophosphan-Liganden verfahren¹⁵. Die vollständigen Bezeichnungen für die Komplexe **3b**, die auch schon die Beziehung zwischen Drehsinn und absoluter Konfiguration (s. u.) vorwegnehmen und aus denen sich auch die vollständigen Bezeichnungen der reinen Enantiomeren von **1** entnehmen lassen, sind also: (-)-(RS)-**3b** und (+)-(SS)-**3b** (s. die Formeln).



Trennung der Enantiomeren

Die Umsetzungen der Heterocluster **1** mit dem Phosphan **2** verliefen leicht. Bei schonendem Arbeiten zur Vermeidung von Mehrfachsubstitutionen wurden die drei Komplexe **3** in guten Ausbeuten gebildet. Deren IR-Spektren (Tab. 1) wiesen sie als Monosubstitutionsprodukte aus⁸⁾, ließen jedoch nicht erkennen, ob sie als Diastereomere gemische angefallen waren. Dies zeigte sich jedoch in ihren NMR-Spektren bei guter Auflösung durch die geringfügig verschiedenen chemischen Verschiebungen der C₅H₅-Signale von (RS)-**3** und (SS)-**3** (Tab. 1), während die Signale der Phosphorsubstituenten sich nicht unterscheiden.

Tab. 1. IR- (Cyclohexan, cm⁻¹) und NMR-Daten (Benzol, int. TMS, δ-Werte, J in Hz) der Diastereomeren **3**

	ν(CO)				δ/J(Me)	δ(Pr) ^{a)}		δ(Cp) ^{b)}
3a	2053 st	2006 Sch	2001 st	1992 Sch	1.37/9.0	0.67	0.77	4.38 (+)
	1970 m	1958 Sch	1924 s	1875 s		1.71	1.84	4.39 (-)
3b	2052 st	1999 st	1979 Sch	1967 m	1.47/9.0	0.70	0.80	4.70 (+)
	1956 Sch	1944 Sch	1887 s			1.73	1.82	4.71 (-)
3c	2049 st	1997 sst	1976 Sch	1970 m	1.49/9.0	0.72	0.83	4.62 (+)
	1951 Sch	1944 Sch	1885 s			1.69	1.79	4.64 (-)

a) Multipletts. – b) Vorzeichen = Richtung der optischen Drehung des reinen Diastereomeren.

Die Trennung der Diastereomeren wurde zunächst für (+)-**3b** und (-)-**3b** auf chromatographischem Wege versucht, jedoch blieb dies ohne Erfolg. Hingegen gelang die Isolierung aller sechs reinen Diastereomeren durch fraktionierende Kristallisation aus *n*-Hexan, wobei die drei Diastereomerenpaare recht unterschiedliche Eigenschaften aufwiesen. Am einfachsten gestaltete sich die Trennung von (+)-**3b** und (-)-**3b**, da sich die Isomeren sowohl in ihrer Löslichkeit als auch in ihrer Kristallform beträchtlich unterschieden. Während das schwerer lösliche (+)-**3b** in kleinen, kompakten Kristallen anfiel, bildete (-)-**3b** lange Nadeln, die bisweilen watteähnlich waren. Damit genügte eine durch mechanische Auslese unterstützte zweimalige Kristallisation zur vollständigen Separation der Diastereomeren.

Erheblich schwieriger gestaltete sich die Trennung der Wolframverbindungen (+)-**3c** und (-)-**3c**. Beide waren in *n*-Hexan bedeutend weniger, wenn auch immer noch unterschiedlich gut löslich, und jeglicher Zusatz von Benzol oder anderen stärkeren Lösungsmitteln nivellierte die Löslichkeit der Diastereomeren vollkommen. Dazu kam, daß das leichter lösliche (-)-**3c** sowohl in langen, dünnen Nadeln als auch in Form

kompakterer Stäbchen kristallisierte, so daß eine mechanische Trennung selten möglich und auf Grund der Kleinheit der Kristalle auch nicht praktikabel war. Da sich damit die Anzahl der zur Reindarstellung der Isomeren notwendigen Kristallisationsvorgänge auf zehn bis fünfzehn erhöhte, waren die Ausbeuten etwas niedriger als bei der Trennung der Molybdänverbindungen (+)-**3b** und (-)-**3b**.

Wiederum völlig anders verhielten sich die Chromkomplexe (+)-**3a** und (-)-**3a**. Sie wiesen auch in *n*-Hexan sehr ähnliche Löslichkeiten auf und konnten nur dadurch unterschieden werden, daß (+)-**3a** größere Kristalle ausbildete als (-)-**3a**. Die Identifikation der Diastereomeren wurde darüber hinaus durch die geringeren Drehwerte stark erschwert (s. u.).

Der zweite Schritt der Antipodentrennung, die Gewinnung der reinen Enantiomeren, verlangte die Umkehrung der zur Gewinnung der Komplexe **3** angewendeten Substitution eines CO- durch einen PR₃-Liganden. Das Gleichgewicht derartiger Reaktionen liegt jedoch immer weit auf der Seite der phosphansubstituierten Cluster. Um die Reaktion in die gewünschte Richtung zu lenken, war also zum einen die Anwendung hoher CO-Drücke notwendig, zum anderen ein Abfangen des Phosphan-Liganden, um die nach Zurückführung auf Normaldruck zu erwartende Rückreaktion zu verhindern. Zu diesem Zweck wurden die Umsetzungen mit CO in Gegenwart von Methyljodid durchgeführt. Dieses reagierte mit dem freigesetzten Phosphan-Liganden unter Quartärisierung zu [PMe₂PrPh]⁺ I⁻, welches im verwendeten Lösungsmittel Cyclohexan nicht löslich ist und auf diese Weise der Reaktion entzogen wurde.

Die Umsetzungen verliefen sehr langsam und waren auch nach 1–2 Wochen nicht quantitativ. Die unumgesetzten Diastereomeren **3** ließen sich in unreiner Form zurückgewinnen. Die Isolierung der enantiomeren Cluster (+)-**1** und (-)-**1** gelang in Ausbeute zwischen 30 und 50%. Bei diesen Reaktionen wurden aus den Komplexen (+)-**3** bzw. (-)-**3** jeweils die Cluster (+)-**1** bzw. (-)-**1** erhalten.

Das äußere Erscheinungsbild der reinen Enantiomeren **1** unterscheidet sich deutlich von dem der racemischen Substanzen. Sie kristallisieren alle in schwarzroten, keilförmigen Nadeln und weisen damit nicht die Polymorphie auf, die für die Racemate dieser Verbindungen typisch ist⁸⁾. Die Schmelzpunkte der reinen Enantiomeren sind höher als die der Racemate, während die Spektren in Lösung naturgemäß ununterscheidbar sind⁸⁾.

Optische Messungen

Die sechs Diastereomeren **3** und die sechs Enantiomeren **1** drehen die Ebene des polarisierten Lichtes in dem hohen Maße, wie es für chirale anorganische Substanzen nicht ungewöhnlich ist. Messungen bei verschiedenen Wellenlängen zeigen darüber hinaus, daß eine deutliche Rotationsdispersion vorliegt. Tab. 2 gibt die molaren Drehwerte bei 365, 436, 546 und 589 nm wieder.

Diese Werte sind teilweise mit erheblichen Fehlern behaftet, da die hohen Extinktionskoeffizienten dieser Komplexe (zwischen ca. 10⁴ l · mol⁻¹ · cm⁻¹ bei 365 nm und ca. 10³ l · mol⁻¹ · cm⁻¹ bei 589 nm) die Vermessung konzentrierter Lösungen nicht erlaubten. So waren die verwendeten Lösungen maximal 10⁻³ molar. In diesem Konzentrationsbereich sind die durch geringe Lösungsmittelverunreinigungen verursachten Effekte nur schwer abzuschätzen. Besonders un-

genau sind die Drehwerte der Chromverbindungen **3a** und **1a**. Im Bereich zwischen 436 und 589 nm waren die beobachteten Meßwerte mit etwa 0.01° (dies entspricht bei einer 10^{-3} molaren Lösung und einer Schichtdicke von 1 cm einem molaren Drehwert von 1000° !) nur etwa fünfmal so groß wie die Schwankung des Blindwertes ($\pm 0.001^\circ$). Das heißt, daß ein Fehler von mindestens 20% angenommen werden muß. Dagegen sind die Drehwerte der Molybdän- und Wolframverbindungen bei 436 nm als relativ genau einzuschätzen, da die intensitätsstarke 436-nm-Linie des Hg-Spektrums Messungen bei Extinktionen bis zu 3 erlaubt und in diesem Bereich die molaren Drehungen relativ groß sind. Hier dürften die wesentlichen Fehlerquellen in der Probenvorbereitung (Ungenauigkeit der Einwaage, Lösungsmittelverunreinigungen) zu suchen sein, während für die Messungen ein Fehler von 1–2% angenommen wird.

Tab. 2. Molare optische Drehwerte der optisch aktiven Verbindungen **3** und **1** (in Klammern die geschätzten Ungenauigkeiten)

	365 nm	436 nm	546 nm	589 nm
(+)- 3a	+10400 (1000)	+1800 (400)	+1300 (300)	+2200 (500)
(-)- 3a	-9500 (1000)	-1500 (400)	-900 (200)	-2600 (600)
(+)- 3b	+9200 (1000)	-42500 (1000)	+11300 (400)	+10400 (400)
(-)- 3b	-11300 (1000)	+39600 (1000)	-13500 (400)	-13100 (400)
(+)- 3c	-3800 (800)	-37000 (1000)	+14400 (500)	+11000 (400)
(-)- 3c	+4700 (800)	+34100 (1000)	-16400 (500)	-13900 (500)
(+)- 1a	+16300 (1000)	+3000 (500)	+500 (200)	+1300 (300)
(-)- 1a	-15800 (1000)	-2600 (500)	-800 (200)	-1700 (300)
(+)- 1b	-23900 (800)	-23000 (400)	+2700 (400)	+6400 (400)
(-)- 1b	+22600 (800)	+22800 (400)	-2800 (400)	-7300 (400)
(+)- 1c	-26300 (800)	-28400 (500)	+6100 (400)	+8200 (400)
(-)- 1c	+16120 (800)	+16900 (500)	-4200 (400)	-5700 (400)

Ebenfalls von allen 12 optisch aktiven Verbindungen wurden vollständige ORD-Kurven vermessen. Sie sind in Abb. 1 und 2 in gemittelter Form wiedergegeben. Da das verwendete Meßgerät nur bis zu einem maximalen Extinktionswert von 1 arbeitete, sind die aus den Kurven abzulesenden Drehwerte weniger genau als die der Tabelle.

Für die ORD-Daten der Diastereomeren erwartet man keine Spiegelbildlichkeit. Die Zahlen in Tab. 2 und die Kurven in Abb. 1 lassen jedoch angenähert eine solche erkennen. Das spricht dafür, daß die Chiralität des Metallatomgerüsts einen viel höheren Beitrag zur optischen Drehung leistet als die des Phosphan-Liganden, in Analogie zu der um ein Vielfaches höheren Lichtabsorption. Weiterhin deutet die Ähnlichkeit der ORD-Daten für die Molybdän- und Wolframverbindungen **3** auf die gleiche Konfiguration im Schweratomgerüst der jeweiligen Verbindungspare hin. Mit den Chromverbindungen **3** ist eine solche Korrelation nur bedingt festzustellen.

Die reinen Enantiomeren **1** sollten spiegelbildliche ORD-Daten ergeben. Tab. 2 und Abb. 2 zeigen an, wie weit dies der Fall ist. Für die Chrom- und Molybdänverbindungen **1a** und **1b** sind die Abweichungen von der Spiegelbildlichkeit tatsächlich nicht größer als die angenommenen Meßfehler. Von den Enantiomeren der Wolframverbindung **1c** drehte jedoch (-)-**1c** die Ebene des polarisierten Lichts um bis zu 40% weniger als (+)-**1c** in der entgegengesetzten Richtung. Da die Vorläuferkomplexe (+)- und

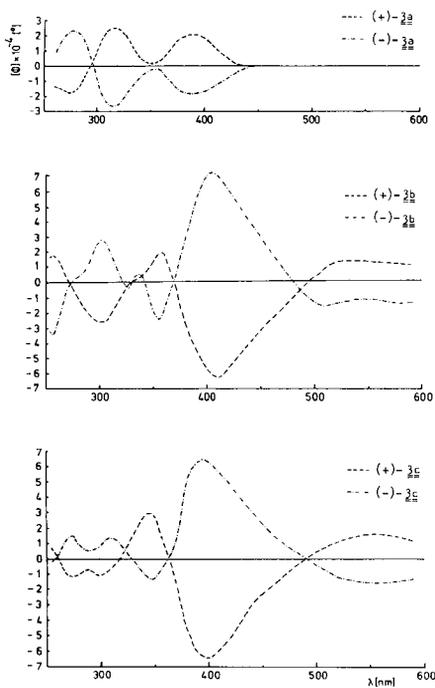


Abb. 1. ORD-Kurven der Diastereomeren 3

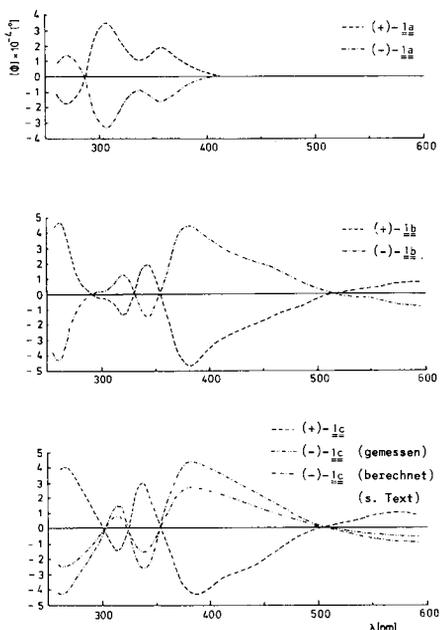


Abb. 2. ORD-Kurven der reinen Enantiomeren 1

(-)-3c, deren optische Reinheit NMR-spektroskopisch leicht zu belegen war, diesen Unterschied nicht zeigten, scheint bei der Phosphanabspaltung aus (-)-3c ein Verlust der optischen Reinheit eingetreten zu sein. Die mit Hilfe der unten beschriebenen Methode auf vollständige optische Reinheit korrigierte ORD-Kurve von (-)-1c ist ausreichend spiegelbildsymmetrisch zu der von (+)-1c. Sie entspricht wieder weitgehend derjenigen der Molybdänverbindung (-)-1b, was erneut für gleiche Konfiguration spricht. Die wieder deutlich abweichenden ORD-Daten der Chromverbindungen 1a lassen nur mit Vorbehalt den Schluß zu, daß die (+)-Isomeren von 1a (bzw. 3a) wahrscheinlich die gleiche Konfiguration haben wie die (-)-Isomeren von 1b und 1c (bzw. 3b und 3c).

Optische Reinheit und konfigurative Stabilität

Das spiegelbildliche ORD-Verhalten der Antipoden von 1a und 1b ließ nicht eindeutig auf vollständige, sondern nur auf gleiche optische Reinheit der (+)- und (-)-Isomeren schließen. Diese uneindeutige Situation und die Nicht-Spiegelbildlichkeit der ORD-Daten von (+)- und (-)-1c verlangten nach einer Bestimmung der optischen Reinheiten. Eine Gelegenheit hierzu bot sich aufgrund der Tatsache, daß die Einführung und Entfernung des Phosphan-Liganden im Prinzip wiederholbare Vorgänge sind. Die erneute Umsetzung eines Enantiomeren mit dem asymmetrischen Phosphan 2 sollte bei vollständiger optischer Reinheit sowohl des Phosphan-Liganden als auch des Clusters

nur zu einem der diastereomeren Komplexe **3** führen. Das Ergebnis dieser Testreaktion ist NMR-spektroskopisch leicht überprüfbar (s. o.).

Andererseits sollte mangelnde optische Reinheit auf seiten des Liganden **2** oder des Clusters **1** zu der gleichzeitigen Bildung des anderen diastereomeren Komplexes **3** führen, dessen NMR-spektroskopisch bestimmte Menge dann ein Maß der optischen Reinheiten ist. Die Ursache für eine auf diese Weise festgestellte optische Unreinheit kann nun zum einen darin liegen, daß das tertiäre Phosphan als der zur Trennung verwendete Hilfsstoff nicht einheitlich ist; dies würde dazu führen, daß die separierten Komplexe (+)-**3** und (-)-**3** und natürlich auch die daraus erhaltenen enantiomeren Cluster (+)-**1** und (-)-**1** in mindestens ebenso hohem Maße verunreinigt sind. Für die mangelnde optische Reinheit der Cluster **1** sind darüber hinaus noch mehrere Ursachen denkbar. So kann ihre konfigurative Stabilität allgemein niedrig sein, die Trennung der Diastereomeren **3** kann unvollständig gewesen sein, die Einbringung des Phosphan-Liganden kann unter Öffnung von Metall-Metall-Bindungen¹⁶⁾ und damit partieller Racemisierung verlaufen sein, und die Wiederabspaltung des Phosphans kann ebenfalls, wie hier für (-)-**1c** vermutet, unter teilweiser Inversion verlaufen sein.

Die Umsetzungen mit **2** erbrachten nun folgende Resultate: Sowohl (+)-**1b** als auch (-)-**1b** bildeten nur eines der Diastereomeren, ebenso (+)-**1c**. Dies bedeutet, daß sowohl diese Cluster als auch das verwendete optisch aktive tertiäre Phosphan reine Enantiomere darstellten. Die bei dieser Reaktion erhaltenen Komplexe **3** besaßen den gleichen Drehsinn wie die eingesetzten Enantiomeren **1**. So war für die Substitutionsreaktionen an **1** und **3** ein Inversionsmechanismus ausgeschlossen.

Die Reaktion von (-)-**1c** mit **2** lieferte ein Produktgemisch, in dem nach dem NMR-Spektrum (+)-**3c** und (-)-**3c** im Verhältnis 1:5 vorlagen. Dies entspricht definitionsgemäß¹⁴⁾ einer optischen Reinheit von 67% und bedeutet, daß die gemessenen Drehwerte von (-)-**1c** durch 0.67 zu teilen sind, um auf die Drehwerte des reinen Enantiomeren zu extrapolieren. Die so errechneten Werte (+ 24000°, + 25200°, - 6300° und - 8500° in der in Tab. 2 gewählten Reihenfolge) sind nunmehr mit denen des reinen (+)-**1c** gut vergleichbar. Es ist erstaunlich, daß nur bei der Bildung von (-)-**1c** diese partielle Racemisierung einzutreten scheint. Es ist deshalb auch nicht ganz auszuschließen, daß sie erst nach der Darstellung von (-)-**1c** und vor den optischen Messungen stattgefunden hat (s. u.). Die optische Unreinheit von (-)-**1c** geht im übrigen mit einer deutlichen Schmelzpunktsdepression einher (116°C gegenüber 126°C). Der Schmelzpunkt des Racemats von **1c** liegt mit 112°C⁸⁾ jedoch noch unter diesem Wert.

Auch für die Chromverbindungen (+)-**1a** und (-)-**1a** wurde mit dieser Methode gezeigt, daß ihre optische Reinheit nicht viel besser als 90% war. Durch partielle Zersetzung verbreiterte NMR-Signale ließen hier jedoch keine genauere Auswertung zu.

Eine der möglichen Ursachen für eine Racemisierung der enantiomeren Cluster **1** ist eine mangelnde konfigurative Stabilität der Komplexe. Diesbezügliche Kenntnisse sind auch für eventuelle praktische Anwendungen von Bedeutung. Für die Chromcluster **1a** zeigte sich nun, daß ihre Zersetzung, insbesondere bei Lichteinwirkung, so leicht verläuft⁸⁾, daß die Frage nach ihrer konfigurativen Stabilität belanglos wird. Dagegen sind die racemischen Molybdän- und Wolframcluster **1b** und **1c** im festen Zustand und in Lösung sehr gut haltbar⁸⁾. Am Beispiel von (+)-**1b** und (-)-**1b** wurde deshalb die optische Veränderung bei thermischer und photochemischer Belastung überprüft.

Optisch reines **1b** ist in Toluollösung bis 100 °C konfigurationsstabil. Der bei den Versuchen zu Beginn der Thermolysen beobachtete Verlust an optischer Aktivität war auf Zersetzung zurückzuführen, die durch Verunreinigung des Lösungsmittels bedingt war. Dies wurde durch IR-spektroskopische Konzentrationsbestimmung belegt. Bei UV-Bestrahlung, wiederum in Toluol, trat dagegen innerhalb weniger Stunden ein fast vollständiger Verlust der optischen Aktivität ein, obwohl nach Beendigung des Versuchs noch etwa die Hälfte des eingesetzten Clusters IR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Über einen Mechanismus der Racemisierung kann zur Zeit nur spekuliert werden, doch reicht die photochemische Lösung einer der labilen Metall-Metall-Bindungen¹⁷⁾ aus, um eine Inversion möglich zu machen.

Bestimmungen der absoluten Konfiguration

Die Ermittlung der absoluten Konfiguration eines der reinen Enantiomeren Cluster **1** erschien uns wenig aussichtsreich, da Eisen- und Cobaltatome kristallographisch kaum zu unterscheiden sind und deshalb auch unter Zuhilfenahme der anomalen Dispersion¹⁸⁾ wenig Erfolgchancen bestanden. Dies bedeutete jedoch keine Einschränkung, da die chemischen und optischen Beziehungen zwischen den Enantiomeren **1** und den entsprechenden Diastereomeren **3** eindeutig sind. Für letztere gibt es nun zwei unabhängige Methoden zur Bestimmung der absoluten Konfiguration mit Hilfe von Kristallstrukturanalysen. Einmal kann die als bekannt vorausgesetzte Konfiguration des Phosphan-Liganden¹¹⁾ dazu benutzt werden, nach einer Strukturbestimmung die Konfiguration des daran gebundenen Clusters festzulegen. Zum anderen kann mit Hilfe der anomalen Dispersion die Konfiguration eines Gesamtmoleküls von **3** bestimmt, damit die des Clusters festgelegt und die des Phosphans gleichzeitig überprüft werden. Wir wendeten beide Methoden an.

Von den beiden Chromkomplexen (+)-**3a** und (-)-**3a** konnten keine guten Kristalle erhalten werden. Wegen der nur mäßigen Verwandtschaft der optischen Daten der

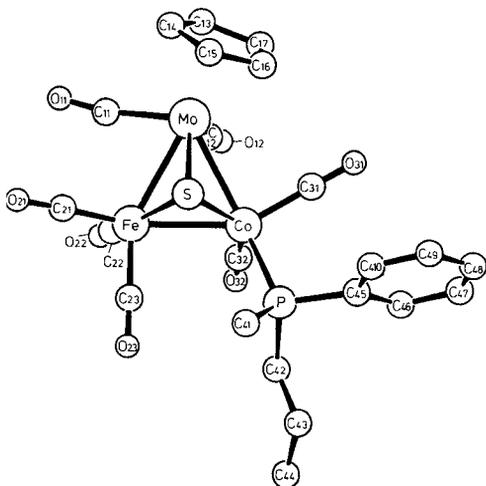


Abb. 3. Molekülstruktur von (+)-(SS)-**3b**

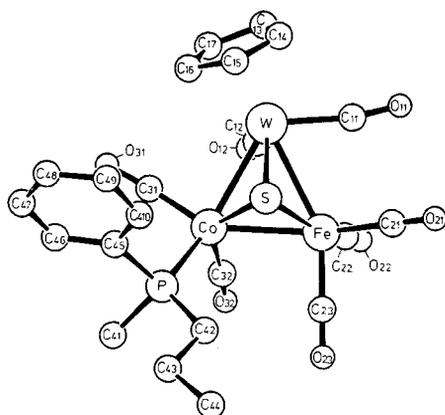


Abb. 4. Molekülstruktur von (-)-(RS)-**3c**

Chromverbindungen **1a** und **3a** mit denen der entsprechenden Molybdän- und Wolframverbindungen bleibt die absolute Konfiguration der Chromcluster daher weiter unsicher. Hingegen führten wir an dem Isomeren (+)-**3b** der Molybdäncluster die indirekte Konfigurationsermittlung mit Bezug auf die PMePrPh-Konfiguration und an dem Isomeren (-)-**3c** der Wolframcluster die direkte Konfigurationsermittlung mit Hilfe der anomalen Dispersion durch. Die Details der Kristallstrukturanalysen finden sich im experimentellen Teil, ihre wichtigsten Meßergebnisse enthält Tab. 3. Abb. 3 und 4 zeigen die Molekülstrukturen in der richtigen Konfiguration.

Tab. 3. Wichtigste Abstände (pm) und Winkel (Grad) in (+)-**3b** (M = Mo) und (-)-**3c** (M = W)

	(+)- 3b	(-)- 3c		(+)- 3b	(-)- 3c
M-Co	275.0(2)	273.0(2)	Co-M-Fe	55.19(5)	55.55(5)
M-Fe	279.3(2)	279.2(2)	Co-M-S	49.53(7)	50.12(9)
Co-Fe	256.8(2)	257.4(2)	Fe-M-S	49.21(8)	49.44(8)
M-S	236.3(3)	234.8(3)	M-Co-Fe	63.24(6)	63.43(6)
Co-S	217.0(3)	217.9(4)	M-Co-S	55.92(8)	55.80(9)
Fe-S	218.2(3)	218.7(3)	Fe-Co-S	54.05(9)	54.02(10)
Co-P	224.0(3)	221.2(4)	M-Fe-Co	61.57(5)	61.02(5)
M-C(CO)	190-201(1)		M-Fe-S	55.09(8)	54.67(9)
M-C(Cp)	228-235(2)		Co-Fe-S	53.64(9)	53.73(10)
Co-C(CO)	174-182(1)				
Fe-C(CO)	175-185(1)		M-S-Co	74.55(9)	74.08(10)
C-O	112-119(2)		M-S-Fe	75.70(10)	75.89(10)
P-C	182-187(1)		Co-S-Fe	72.31(10)	72.25(11)
			M-C11-011	169(1)	170(1)
			M-C12-012	173(1)	174(1)
			Fe-C-O	177-179(1)	
			Co-C-O	175-179(1)	

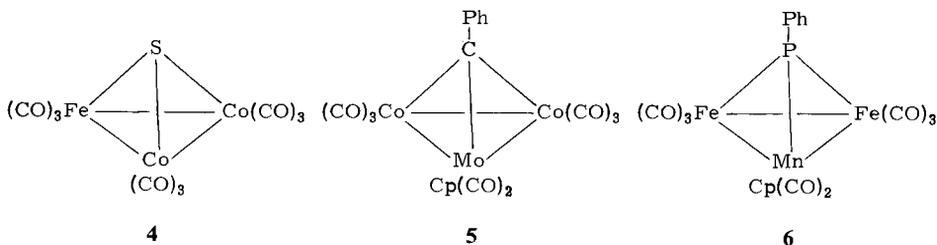
Nach der von uns gewählten Bezeichnungsweise kommt also den Cluster-Kernen in (+)-**3b** die *S*-Konfiguration und in (-)-**3c** die *R*-Konfiguration zu. Die aus den ORD-Daten abgeleitete Verwandtschaft der Cluster mit Molybdän und Wolfram ist damit bestätigt. Für eine Diskussion der Drehwerte bzw. Konfigurationen fehlt noch das Vergleichsmaterial. Wir hoffen jedoch, daß mit diesen Daten eine Basis gelegt ist, auf der sich schließlich eine Konfigurationsermittlung von Clustern mit Hilfe optischer Messungen aufbauen läßt.

Die Bindungslängen im Cluster-Kern beider Moleküle bewegen sich im Rahmen der Erwartungen. So sind die Co-Fe-Bindungen mit je 257 pm praktisch gleich lang wie die Metall-Metall-Bindungen in **4** (255-257 pm)¹⁹, und auch die Co-S- und Fe-S-Bindungslängen (217-219 pm) unterscheiden sich von denen in **4** (im Mittel 216 pm) nur unwesentlich. Die entsprechenden vom Mo- bzw. W-Atom ausgehenden Bindungen sind naturgemäß um etwa 20 pm länger. Damit ähneln die Bindungsverhältnisse in diesen Clustern denen im analog gebauten Komplex **5**²⁰, wobei jedoch in letzterem wegen der geringeren Größe des Brückenatoms die Metall-Metall-Bindungen um durchschnittlich 7 pm kürzer sind.

Bemerkenswert ist, daß in beiden untersuchten Clustern **3** die M-Fe-Abstände mit 279 pm deutlich länger als die M-Co-Abstände (275 bzw. 273 pm) sind. Ursache hierfür ist wahrscheinlich intramolekulare van der Waals-Abstoßung der Liganden, die an

den sehr kurzen Kontaktabständen C11 – C21 (275 bzw. 281 pm) besonders deutlich wird. Die gesamte Ligandensphäre der Cluster **3** ist im Vergleich zu derjenigen von **4** wesentlich dichter gepackt, was auf den Ersatz je eines CO-Liganden durch die viel sperrigeren Cyclopentadienyl- bzw. Phosphan-Liganden zurückgeht.

Die Ligandenanordnung der Cluster **3** läßt sich wieder⁸⁾ auf diejenige in **4**¹⁹⁾ zurückführen: es sind drei axiale und sechs äquatoriale Ligandenpositionen besetzt. Der Vergleich der Komplexe **3**, **5**²⁰⁾ und **6**²¹⁾ verdeutlicht dabei erneut²²⁾ die Variationsmöglichkeiten. In den Clustern **3** und damit vermutlich auch in **1** besetzt der Cyclopentadienyl-Ligand eine äquatoriale Position, in **5** steht er axial, und in **6** nimmt er eine Position symmetrisch zur Spiegelebene des Moleküls auf der phosphorverbrückten Seite des Metalldreiecks ein. Alle diese Anordnungen lassen sich als eingefrorene Zustände einer lokalen Ligandenfluktuation von ML_3 -Einheiten in Tetrahedran-artigen Clustern auffassen. Ob die jeweilige Bevorzugung einer Anordnung elektronisch oder durch Packungseffekte bestimmt ist, muß noch überprüft werden.



Die hier beschriebene Reingewinnung der optisch aktiven Cluster **1** stellt den zweiten Schritt⁸⁾ auf dem Wege zum Nachweis der Katalyse durch Cluster dar. Der dritte Schritt, die Auffindung organischer Reaktionen, die durch Cluster wie **1** katalysiert werden, ist in Arbeit²³⁾.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* und vom *Rechenzentrum der Universität Freiburg* unterstützt. Wir danken Frau *D. Wolters* für ihre Mithilfe bei den präparativen Arbeiten sowie Herrn Prof. Dr. *J. Ullrich* und Herrn *H. Henninger* vom hiesigen Biochemischen Institut für die Möglichkeit zu ORD-Messungen.

Experimenteller Teil

Die experimentellen Techniken waren wie beschrieben²⁴⁾. Die Ausgangsverbindungen wurden nach den angegebenen Literaturstellen hergestellt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel war 6 h bei 180 °C i. Hochvak. getrocknet. Die Einzelwerte der optischen Drehung wurden mit einem Perkin-Elmer-Polarimeter 241 aufgenommen, die ORD-Kurven mit einem Cary-60 Recording Spectropolarimeter; die dazu verwendeten Lösungen in *n*-Hexan waren $0.5 - 1.0 \cdot 10^{-3}$ molar. Die Strukturbestimmungen erfolgten mit Hilfe eines Nonius CAD 4-Diffraktometers.

(+)- bzw. (-)-cyclo-Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)[dicarbonyl-(*S*)-(methylphenylpropylphosphan)cobalt]- μ_3 -sulfido-(tricarboneisen)chrom(Co – Fe, Co – Cr, Fe – Cr) [(+)-**3a** bzw. (-)-**3a**]: 0.42 g (0.86 mmol) **1a** wurden in 50 ml Benzol/*n*-Hexan (4:1) gelöst, bei 0 °C mit 0.13 g

(0.78 mmol) **2** in Form einer 0.5 M benzolischen Lösung versetzt und anschließend 30 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde über eine 1.5 × 60 cm-Säule mit Benzol/*n*-Hexan (1 : 2) chromatographiert:

1. Fraktion (rot): **1a** (wenig).

2. Fraktion (olivgrün): Mischung von (+)-**3a** und (-)-**3a** im Verhältnis 1 : 1. Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Kristallisation aus etwa 150 ml *n*-Hexan erbrachten 0.26 g (53%) dunkelgrüner Kristalle von **3a**, in denen das rechtsdrehende Diastereomere geringfügig angereichert war.

C₂₂H₂₀CoCrFeO₇PS (626.2) Ber. C 42.20 H 3.22 S 5.12 Gef. C 42.16 H 3.25 S 5.00

Die Trennung durch fraktionierende Kristallisation aus *n*-Hexan wurde durch mechanische Auslese der Kristalle nach ihrer Größe unterstützt, da (+)-**3a** größere Kristalle ausbildete als (-)-**3a**. Alle Fraktionen wurden NMR-spektroskopisch auf ihre Zusammensetzung überprüft und, wenn möglich, mit Mutterlaugen entsprechenden Gehalts vereinigt (auch mit der ersten Fällung). Die Mutterlaugen mußten bisweilen chromatographisch (1.5 × 20 cm-Säule, Benzol/*n*-Hexan 1 : 2) von Verunreinigungen befreit werden. Nach etwa 5–8 Kristallisationsschritten wurden 0.06 g (25%) (+)-**3a** vom Schmp. 86 °C und 0.11 g (45%, jeweils bezogen auf die Hälfte des eingesetzten **2**) (-)-**3a** vom Schmp. 84 °C erhalten.

(+)-(S)- bzw. (-)-(R)-cyclo-Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)[dicarbonyl-(S)-(methylphenylpropylphosphan)cobalt]- μ_3 -sulfido-(tricarboneisen)molybdän(Co–Fe, Co–Mo, Fe–Mo) [(+)-(SS)-**3b** bzw. (-)-(RS)-**3b**]: 1.10 g (2.07 mmol) **1b** wurden in 150 ml Benzol/*n*-Hexan (4 : 1) gelöst, bei 0 °C mit 0.33 g (1.99 mmol) **2** in Form einer 0.5 M benzolischen Lösung versetzt und anschließend 30 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde über eine 3 × 70 cm-Säule mit Benzol/*n*-Hexan (1 : 2) chromatographiert:

1. Fraktion (rot): **1b** (wenig).

2. Fraktion (rotbraun): Mischung von (+)-(SS)-**3b** und (-)-(RS)-**3b** im Verhältnis 1 : 1. Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Kristallisation aus etwa 400 ml *n*-Hexan erbrachten 0.88 g (66%) eines rotbraunen Kristallpulvers, das dem NMR-Spektrum zufolge aus doppelt so viel (+)-(SS)-**3b** wie (-)-(RS)-**3b** bestand, während die Mutterlauge fast ausschließlich (-)-(RS) **3b** enthielt.

C₂₂H₂₀CoFeMoO₇PS (670.2) Ber. C 39.43 H 3.01 S 4.78 Gef. C 39.42 H 2.82 S 4.53

Die Separation durch fraktionierende Kristallisation aus *n*-Hexan erfolgte nach dem gleichen Prinzip wie bei **3a**. Wegen der guten mechanischen Trennbarkeit genügten hierzu 2–3 Kristallisationsschritte. Es wurden 0.49 g (74%) (+)-(SS)-**3b** in Form schwarzer Kristalle vom Schmp. 137 °C und 0.40 g (60%, jeweils bezogen auf die Hälfte des eingesetzten **2**) (-)-(RS)-**3b** in Form langer, brauner Nadeln vom Schmp. 121 °C erhalten.

Versuch zur chromatographischen Trennung von (+)-(SS)-3b und (-)-(RS)-3b: Ein wie beschrieben aus 0.15 g (0.28 mmol) **1b** und 0.045 g (0.27 mmol) **2** erhaltenes 1 : 1-Gemisch von (+)-(SS)-**3b** und (-)-(RS)-**3b** wurde über zwei aufeinandergesetzte 1.5 × 70 cm-Säulen mit Benzol/*n*-Hexan (1 : 2) chromatographiert.

1. Fraktion (rot): **1b** (wenig).

Die Fraktionen 2–4 wurden durch zweimaliges Schneiden der zweiten, rotbraunen Bande erhalten. Sie enthielten alle (+)-(SS)-**3b** und (-)-(RS)-**3b** im Verhältnis 1 : 1.

(+)-(S)- bzw. (-)-(R)-cyclo-Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)[dicarbonyl-(S)-(methylphenylpropylphosphan)cobalt]- μ_3 -sulfido-(tricarboneisen)wolfram(Co–Fe, Co–W, Fe–W) [(+)-(SS)-**3c** bzw. (-)-(RS)-**3c**]: 1.14 g (1.84 mmol) **1c** wurden in 150 ml Benzol/*n*-Hexan (4 : 1) gelöst, bei 0 °C mit 0.30 g (1.81 mmol) **2** in Form einer 0.5 M benzolischen Lösung versetzt und anschlie-

Bend 30 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde über eine 3×70 cm-Säule mit Benzol/*n*-Hexan (1 : 1) chromatographiert:

1. Fraktion (rot): **1c** (wenig).

2. Fraktion (rotbraun): Mischung von (+)-(SS)-**3c** und (-)-(RS)-**3c** im Verhältnis 1 : 1. Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. bis zur beginnenden Kristallisation und Kühlung auf -30°C lieferten 1.03 g (75%) eines rotbraunen Kristallpulvers, in dem nach dem NMR-Spektrum (+)-(SS)-**3c** etwas angereichert war.

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{CoFeO}_7\text{PSW}$ (758.1) Ber. C 34.86 H 2.66 S 4.23 Gef. C 34.85 H 2.37 S 4.26

Die Trennung durch fraktionierende Kristallisation aus *n*-Hexan erfolgte nach dem gleichen Prinzip wie bei **3a** in 10–15 Kristallisationsschritten. Die Separation beruhte im wesentlichen auf der etwas schlechteren Löslichkeit von (+)-(SS)-**3c**, da eine mechanische Auslese nur in Ausnahmefällen möglich war. Es wurden 0.30 g (44%) (+)-(SS)-**3c** in Form schwarzer Kristalle vom Schmp. 146°C und 0.22 g (32%, jeweils bezogen auf die Hälfte des eingesetzten **2**) (-)-(RS)-**3c** in Form teils schwarzer Kristalle, teils langer, rotbrauner Nadeln erhalten, die beide bei 132°C schmelzen.

Gewinnung der reinen Enantiomeren 1: Die Darstellung der Cluster (+)-**1** und (-)-**1** erfolgte jeweils durch Umsetzung der diastereomeren Cluster (+)-**3** und (-)-**3** in Cyclohexan unter 50 atm CO-Druck. Dabei wurden 5 ml (7.7 g, 54 mmol) Methylidiod zugesetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde auf Normaldruck gebracht, die Lösung vom ausgefallenen $[\text{PMe}_2\text{PrPh}]^+ \text{I}^-$ dekantiert und i. Vak. zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand wurde über eine 1.5×60 cm-Säule mit Benzol/*n*-Hexan (1 : 1) chromatographiert. Die erste, rote Fraktion enthielt stets die enantiomeren Cluster (+)-**1** bzw. (-)-**1**, die zweite, rotbraune Fraktion die unumgesetzten Ausgangsverbindungen **3**.

Tab. 4 enthält die weiteren Reaktionsparameter und die Charakterisierung der Cluster (+)-**1** und (-)-**1**.

Tab. 4. Darstellung und Charakterisierung der enantiomeren Cluster (+)-**1** und (-)-**1**

Komplex	Ausgangsverbindung		C_6H_{12} [ml]	Zeit [d]	Ausb.		Schmp. [$^\circ\text{C}$]	
	Nr.	g			mmol	g		%
(+)- 1a	(+)- 3a	0.10	0.16	20	7	0.04	51	112
(-)- 1a	(-)- 3a	0.15	0.24	20	7	0.04	34	114
(+)- 1b	(+)- 3b	0.49	0.73	80	7	0.15	39	105
(-)- 1b	(-)- 3b	0.25	0.37	50	7	0.08	41	105
(+)- 1c	(+)- 3c	0.15	0.20	50	14	0.05	40	126
(-)- 1c	(-)- 3c	0.26	0.34	50	14	0.08	38	116 ^{a)}

^{a)} Substanz war nicht optisch rein.

Testreaktionen zur optischen Reinheit: Die Versuche wurden im NMR-Maßstab durchgeführt. Dazu wurden ca. 10 mg der jeweiligen enantiomeren Cluster **1** in wenig Benzol gelöst und tropfenweise mit **2** in Form einer 0.5 M Lösung in Benzol versetzt, bis NMR-spektroskopisch der vollständige Verbrauch der Cluster **1** angezeigt wurde. Die Bestimmung der Produktverhältnisse erfolgte durch Auswertung der Peakintensitäten im Bereich der Cp-Signale. Bei diesen Umsetzungen lieferten die Komplexe (+)-**1b**, (-)-**1b** und (+)-**1c** jeweils ausschließlich die korrespondierenden monosubstituierten Cluster (+)-**3b**, (-)-**3b** und (+)-**3c**, während aus (-)-**1c** ein Diastereomerenmisch von (+)-**3c** und (-)-**3c** im Verhältnis 1 : 5 erhalten wurde. Auch die Chromcluster (+)-**1a** und (-)-**1a** lieferten neben den entsprechenden substituierten Komplexen (+)-**3a** bzw. (-)-**3a** jeweils geringe Mengen der Diastereomeren entgegengesetzter Drehrichtung, jedoch war eine quantitative Auswertung der NMR-Spektren infolge schlechter Auflösung nicht möglich.

Racemisierung von (+)-1b und (-)-1b: Die Reaktionen wurden in Quarzküvetten von 0.2 mm Schichtdicke durchgeführt. Es wurden 10^{-3} M Lösungen in Toluol verwendet.

a) **Versuche zur thermischen Racemisierung:** Die Lösungen wurden auf 100°C erhitzt. Dabei sank der Drehwert bei 436 nm innerhalb von 2 h von ca. 0.050° auf 0.040° und blieb dann weitere 6 h konstant.

b) **Photochemische Racemisierung:** Die Probenlösungen wurden 4 h mit einem in 50 cm Entfernung angebrachten 150-W-Hg-Hochdruckbrenner bestrahlt. Danach zeigten die Lösungen keine meßbare optische Drehung mehr, während nach dem IR-Spektrum noch etwa die Hälfte des eingesetzten **1b** vorhanden war.

Kristallstrukturanalysen *)

Kristalle von (+)-**3b** und (-)-**3c** wurden aus *n*-Hexan erhalten.

(+)-**3b:** Raumgruppe $P2_12_12_1$ ($Z = 4$, $a = 1290.7$ (8), $b = 1381.8$ (1), $c = 1426.3$ (3) pm, $V = 2.543$ nm³, $d_{\text{ber.}} = 1.66$, $d_{\text{gef.}} = 1.63$ g · cm⁻³, $\mu = 18.98$ cm⁻¹). Von einem Kristall der Größe $0.41 \times 0.28 \times 0.15$ mm wurde der Datensatz mit $h, k, l > 0$ gemessen. Die 2048 unabhängigen Reflexe mit $I > 3 \sigma(I)$ wurden einer Absorptionskorrektur unterworfen. Die Struktur wurde über Direktmethoden und Fourier-Synthesen gelöst. Die Verfeinerung unter Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren für alle Atome führte zu einem *R*-Wert von 0.039. Die Differenz-Fourier-Synthese zeigte noch Extreme der Elektronendichte zwischen $+0.8$ und $-0.5 \times 10^{-6} e \cdot \text{pm}^{-3}$.

Tab. 5. Atomparameter von (+)-**3b**

Atom	X	Y	Z
Mo	-0.11462(7)	-0.12822(7)	0.67288(7)
Co	-0.0006(1)	-0.0092(1)	0.5578(1)
Fe	-0.1789(1)	-0.0626(1)	0.4971(1)
S	-0.0454(2)	-0.1560(2)	0.5219(2)
P	0.1121(2)	0.0136(2)	0.4405(2)
C11	-0.2664(9)	-0.1416(9)	0.6527(8)
O11	-0.3531(6)	-0.1573(7)	0.6542(7)
C12	-0.1408(9)	0.0057(8)	0.7159(8)
O12	-0.1564(7)	0.0786(6)	0.7494(7)
C13	-0.134(2)	-0.185(1)	0.822(1)
C14	-0.142(1)	-0.268(1)	0.762(1)
C15	-0.044(1)	-0.279(1)	0.719(1)
C16	0.023(1)	-0.208(1)	0.750(1)
C17	-0.029(1)	-0.149(1)	0.815(1)
C21	-0.2694(11)	-0.1486(10)	0.4602(8)
O21	-0.3297(9)	-0.2027(8)	0.4330(7)
C22	-0.2631(9)	0.0354(10)	0.5293(8)
O22	-0.3155(8)	0.0985(8)	0.5492(9)
C23	-0.1476(9)	-0.0224(10)	0.3827(10)
O23	-0.1307(7)	0.0051(9)	0.3091(6)
C31	0.0918(8)	-0.0055(8)	0.6515(8)
O31	0.1492(6)	-0.0014(8)	0.7101(6)
C32	-0.0505(9)	0.1083(9)	0.5572(8)
O32	-0.0823(7)	0.1859(6)	0.5562(7)
C41	0.116(1)	-0.078(1)	0.345(1)
C42	0.092(1)	0.132(1)	0.379(1)
C43	0.162(1)	0.152(1)	0.297(1)
C44	0.126(2)	0.246(1)	0.250(1)
C45	0.245(1)	0.015(1)	0.484(1)
C46	0.286(1)	0.101(1)	0.520(1)
C47	0.387(2)	0.095(1)	0.560(1)
C48	0.440(1)	0.012(2)	0.566(1)
C49	0.398(1)	-0.075(1)	0.530(1)
C410	0.300(1)	-0.072(1)	0.489(1)

Tab. 6. Atomparameter von (-)-**3c**

Atom	X	Y	Z
W	0.17873(4)	0.34930(4)	0.51796(3)
Co	0.1235(2)	0.5176(1)	0.4598(1)
Fe	0.1356(2)	0.3884(1)	0.3563(1)
S	-0.0034(3)	0.4018(2)	0.4526(2)
P	-0.0347(3)	0.6147(2)	0.4497(2)
C11	0.219(1)	0.245(1)	0.448(1)
O11	0.244(1)	0.179(1)	0.417(1)
C12	0.348(1)	0.402(1)	0.493(1)
O12	0.447(1)	0.432(1)	0.485(1)
C13	0.256(2)	0.263(1)	0.622(1)
C14	0.124(2)	0.237(1)	0.608(1)
C15	0.047(2)	0.306(2)	0.625(1)
C16	0.121(2)	0.380(2)	0.651(1)
C17	0.255(2)	0.351(2)	0.647(1)
C21	0.078(1)	0.285(1)	0.310(1)
O21	0.037(1)	0.224(1)	0.281(1)
C22	0.300(2)	0.385(1)	0.319(1)
O22	0.395(1)	0.383(1)	0.293(1)
C23	0.075(1)	0.459(1)	0.277(1)
O23	0.041(1)	0.503(1)	0.226(1)
C31	0.186(1)	0.559(1)	0.549(1)
O31	0.226(1)	0.592(1)	0.609(1)
C32	0.238(2)	0.565(1)	0.390(1)
O32	0.308(1)	0.598(1)	0.351(1)
C41	0.013(2)	0.732(1)	0.435(1)
C42	-0.156(1)	0.592(1)	0.374(1)
C43	-0.267(1)	0.662(1)	0.373(1)
C44	-0.359(2)	0.635(2)	0.304(1)
C45	-0.125(1)	0.618(1)	0.545(1)
C46	-0.104(2)	0.686(1)	0.602(1)
C47	-0.166(2)	0.684(1)	0.673(1)
C48	-0.248(2)	0.612(1)	0.691(1)
C49	-0.269(2)	0.541(1)	0.635(1)
C410	-0.206(1)	0.547(1)	0.561(1)

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50159, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

(-)-3c: Raumgruppe $P2_12_12_1$ ($Z = 4$, $a = 1060.0$ (3), $b = 1476.4$ (2), $c = 1665.2$ (3) pm, $V = 2.606$ nm³, $d_{\text{ber.}} = 1.93$, $d_{\text{gef.}} = 1.92$ g · cm⁻³, $\mu = 62.51$ cm⁻¹). Von einem Kristall der Größe $0.26 \times 0.19 \times 0.18$ mm wurden 4544 unabhängige Reflexe mit $h, k, l > 0$ und $I > 3\sigma(I)$ gemessen, die einer Absorptionskorrektur unterworfen wurden. Die Struktur wurde über Patterson- und Fourier-Synthesen gelöst. Die Verfeinerung unter Berücksichtigung anisotroper Temperaturfaktoren für alle Atome konvergierte bei korrekter Vorzeichenwahl für die Atomkoordinaten bei einem R -Wert von 0.038 (Restelektronendichte zwischen $+2.5$ und -2.5×10^{-6} e · pm⁻³). Inversion der Lageparameter führte hingegen zu einem R -Wert von 0.065 mit Restelektronendichten zwischen $+3.9$ und -2.8×10^{-6} e · pm⁻³. Mittelung der Friedel-Reflexe erbrachte schließlich einen R -Wert von 0.043, wobei die Differenz-Fourier-Synthese mit $\pm 1.5 \times 10^{-6}$ e · pm⁻³ noch niedrigere Restelektronendichten zeigte.

Tab. 5 und 6 enthalten die Atomparameter, Tab. 3 (s. o.) gibt eine Auswahl von Bindungslängen und -winkeln.

- 1) A. Werner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 121 (1912).
- 2) H. B. Kagan, Pure Appl. Chem. **43**, 401 (1975).
- 3) H. Brunner, Adv. Organomet. Chem. **18**, 151 (1980).
- 4) G. L. Geoffroy und W. L. Gladfelter, Adv. Organomet. Chem. **18**, 207 (1980).
- 5) H. Vahrenkamp, in Transition Metal Chemistry, Hrsg. A. Müller und E. Diemann, S. 35, Verlag Chemie 1981.
- 6) Vgl. J. S. Bradley, J. Am. Chem. Soc. **101**, 7419 (1979); 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).
- 7) Über einige der hier beschriebenen Ergebnisse ist schon in einer Kurzmitteilung berichtet worden: F. Richter und H. Vahrenkamp, Angew. Chem. **92**, 66 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 65 (1980).
- 8) F. Richter und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **115**, 3224 (1982), vorstehend.
- 9) L. Horner, Pure Appl. Chem. **9**, 225 (1964).
- 10) O. Korpiun, R. A. Lewis, J. Chickos und K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. **90**, 4842 (1968); K. Naumann, G. Zon und K. Mislow, ebenda **91**, 7012 (1969).
- 11) L. Horner und W. D. Balzer, Tetrahedron Lett. **17**, 1157 (1965).
- 12) IUPAC Tentative Rules for the Nomenclature of Organic Chemistry, Section E: Fundamental Stereochemistry, J. Org. Chem. **35**, 2849 (1970).
- 13) Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, 3. und 4. Ergänzungswerk, Stereochemische Bezeichnungsweisen, 4. Aufl., Bd. 17/1, XXXIX, Springer-Verlag, Berlin 1974.
- 14) W. Bähr und H. Theobald, Organische Stereochemie, Begriffe und Definitionen, 1. Aufl., Springer-Verlag, Berlin 1973.
- 15) H. Brunner und J. Doppelberger, Chem. Ber. **111**, 673 (1978).
- 16) G. Huttner, J. Schneider, H. D. Müller, J. v. Seyerl und L. Wohlfahrt, Angew. Chem. **91**, 82 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 76 (1979).
- 17) H. Vahrenkamp, Angew. Chem. **90**, 403 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 379 (1978).
- 18) J. M. Bijvoet, A. F. Peerdeman und A. J. v. Bommel, Nature (London) **168**, 271 (1951).
- 19) D. L. Stevenson, C. H. Wei und L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. **93**, 6027 (1971).
- 20) H. Beurich und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **115**, 2385 (1982).
- 21) G. Huttner, A. Frank und G. Mohr, Z. Naturforsch., Teil B **31**, 1161 (1976).
- 22) H. Beurich, R. Blumhofer und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **115**, 2409 (1982).
- 23) C. U. Pittman (Alabama), H. Vahrenkamp (Freiburg) und Mitarbeiter, unveröffentlicht.
- 24) R. Müller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **113**, 3517 (1980).

[35/82]