

Chirale PFeCoM-Cluster: Darstellung durch Metallaustausch und Untersuchung der optischen Aktivität

Manfred Müller und Heinrich Vahrenkamp*

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

Eingegangen am 8. Dezember 1982

Die Cluster $\text{RPFeco}_2(\text{CO})_9$ (1, R = Me, *t*-Bu, Ph) setzen sich mit den Organometall-dimethylarseniden $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M} - \text{AsMe}_2$ (3, M = Mo, W) zu den Substitutions-Derivaten $\text{RPFeco}_2(\text{CO})_8 - \text{AsMe}_2 - \text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}$ (4, M = Mo; 5, M = W) und zu den Hetero-Clustern $\text{RPFecoMCP}(\text{CO})_8$ (6, M = Mo; 7, M = W) um. Für R = *tert*-Butyl können dabei als Zwischenstufen die Vierkerncluster *t*-BuPFeCo₂M(AsMe₂)Cp(CO)₈ (8, M = Mo, W) isoliert werden. Aus *t*-BuPCo₃(CO)₉ (2) entsteht mit $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo} - \text{AsMe}_2$ der Cluster *t*-BuPCo₂Mo(AsMe₂)Cp(CO)₆ (9). Von den molybdänhaltigen Clustern **6a** und **9** wurden die Strukturen bestimmt. Die Verbindung $\text{MePFeCoWCp}(\text{CO})_8$ (**7a**) läßt sich mit dem Phosphanliganden (–)-Menthyl-O-PPh₂ in die Enantiomeren zerlegen. Deren ORD-Daten zeigen wenig Verwandtschaft mit denen der entsprechenden schwefelverbrückten Cluster.

Chiral PFeCoM Clusters: Preparation by Metal Exchange and Investigation of the Optical Activity

The clusters $\text{RPFeco}_2(\text{CO})_9$ (1, R = Me, *t*-Bu, Ph) react with the organometal dimethylarsenides $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M} - \text{AsMe}_2$ (3, M = Mo, W) to form the substitution derivatives $\text{RPFeco}_2(\text{CO})_8 - \text{AsMe}_2 - \text{M}(\text{CO})_3\text{Cp}$ (4, M = Mo; 5, M = W) and the hetero clusters $\text{RPFecoMCP}(\text{CO})_8$ (6, M = Mo; 7, M = W). With R = *tert*-butyl the tetranuclear clusters *t*-BuPFeCo₂M(AsMe₂)Cp(CO)₈ (8, M = Mo, W) are isolated as reaction intermediates. From *t*-BuPCo₃(CO)₉ (2) and $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo} - \text{AsMe}_2$ the cluster *t*-BuPCo₂Mo(AsMe₂)Cp(CO)₆ (9) is formed. The structures of the molybdenum containing clusters **6a** and **9** were determined. The compound $\text{MePFeCoWCp}(\text{CO})_8$ (**7a**) is separated into its enantiomers via substitution with the phosphane ligand (–)-menthyl-O-PPh₂. The ORD data of these show little resemblance with those of the corresponding sulfur-bridged clusters.

Die ersten optisch aktiven Cluster wurden von uns durch Antipodenzersetzung der Verbindungen $(\mu_3\text{-S})\text{FeCoMCP}(\text{CO})_8$ (M = Cr, Mo, W) gewonnen¹⁾. Ihre Anwendung zur katalytischen Übertragung der optischen Aktivität²⁾ scheiterte bisher an ihrer Labilität und daran, daß schwefelhaltige Komplexe in der Regel schlechte Katalysatoren sind. Um die diesbezüglichen Möglichkeiten weiter auszuloten, untersuchten wir deshalb Dreikerncluster, die anstelle der $\mu_3\text{-S}$ -Einheit die dazu isoelektronische $\mu_3\text{-RP}$ -Einheit enthalten. Von dieser erhofften wir einerseits eine Veränderung der elektronischen Situation und damit der Reaktivität der Cluster. Zum anderen bieten ihre Substituenten R zusätzliche Variationsmöglichkeiten.

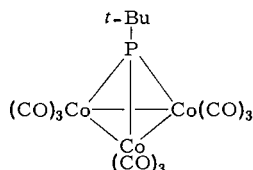
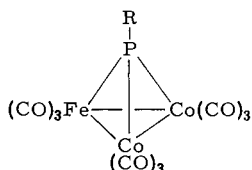
Zahlreiche RP- (Phosphiniden)-verbrückte Dreikerncluster wurden schon in der Arbeitsgruppe von Huttner gewonnen³⁾ und auch mit Bezug auf katalytische Aktivität

diskutiert⁴⁾. Alternativ zum dort vornehmlich gewählten Syntheseweg über die Verbindungen RPCl_2 und ihre Komplexe entwickelten wir Synthesen, die auf die Ausgangsverbindungen RPH_2 zurückgehen^{5,6)}. Diese machten u. a. die Cluster **1** bequem zugänglich, deren PFeCo_2 -Gerüste prochiral sind. Ausgehend von den Clustern **1** sollte der Ersatz einer $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Einheit durch eine andere Organometall-Einheit zu chiralen Clustern führen. Über darauf hinzielende Versuche mit den Clustern **1** und dem damit verwandten Cluster **2**⁷⁾ berichtet die vorliegende Arbeit.

Metallaustauschreaktionen

Von den zwei uns geläufigen Methoden zum Austausch von $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Einheiten gegen isoelektronische Organometall-Einheiten in Clustern^{8,9)} wendeten wir zunächst die „direkte Methode“⁹⁾ auf die Verbindungen **1** an. Es zeigte sich jedoch, daß auch nach mehrtägigem Kochen in Benzol keine Reaktion zwischen den Clustern **1** und den Zweikernkomplexen $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}]_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) eintrat. Es war daher der aufwendigere Weg⁸⁾ über die Organometall-dimethylarsenide **3** nötig. Von diesen war nach den Erfahrungen mit der Phosphansubstitution an den Clustern **1**⁶⁾ zu erwarten, daß sie nur in mäßiger Ausbeute die Monosubstitutionsderivate **4** und **5** liefern würden. Das bestätigte sich bei den Umsetzungen von **1a** und **c** mit **3b**. Stöchiometrische Reaktion ergab viel Unlösliches, wenig **5a** bzw. **c** und etwa ein Drittel unumgesetzten Ausgangscluster. Der Cluster **1b** dagegen reagierte mit **3a** und **b** bei höherer Temperatur und wesentlich glatter zu **4b** und **5b**.

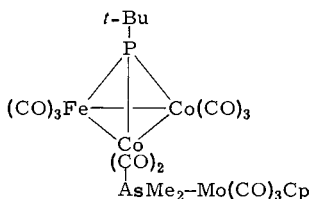
- 1a:** R = Me
b: R = *t*-Bu
c: R = Ph



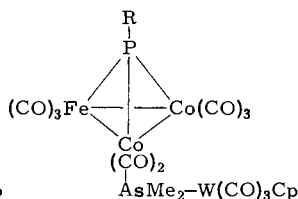
2

$\text{Cp}(\text{CO})_3\text{M}-\text{AsMe}_2$

- 3a:** M = Mo
b: M = W

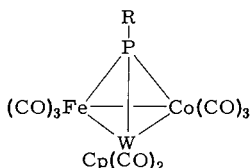
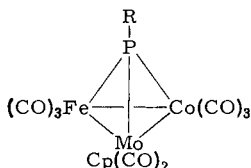


4b



| | R |
|-----------|--------------|
| 5a | Me |
| b | <i>t</i> -Bu |
| c | Ph |

- 6a:** R = Me
b: R = *t*-Bu
c: R = Ph



- 7a:** R = Me
b: R = *t*-Bu
c: R = Ph

Um Metallaustausch zu erzielen, war es nun nicht mehr nötig, die Zwischenstufen **4** und **5** zu isolieren. Ausgehend von **1a** und **c** genügte es, den Ausgangscluster bei tiefer Temperatur mit dem Reagenz **3** zu versetzen und dann zu erhitzen. Dabei gingen die schwerlöslichen Primärprodukte wieder in Lösung, und es entstanden in befriedigender Ausbeute die chiralen Cluster **6a** und **c** und **7a** und **c**, von denen wir **7a** schon beschrieben haben¹⁰⁾.

Bei den *tert*-Butyl-substituierten Clustern **4b** und **5b** führte Erhitzen nicht zum Metallaustausch. Stattdessen entstanden beim Kochen in Benzol die vierkernigen Aggrega-

Tab. 1. IR-Daten (Cyclohexan, cm^{-1}) der Komplexe **4–9**

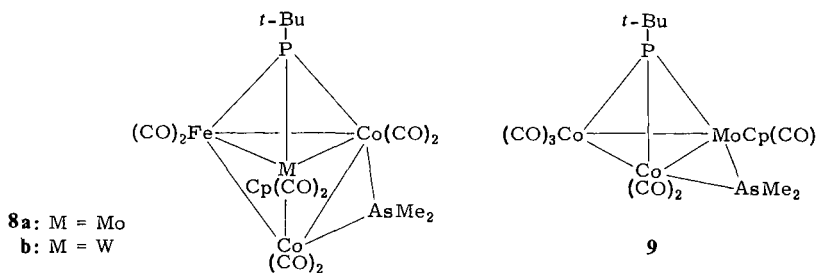
| Komplex | $\nu(\text{CO})$ | | | | | |
|-----------|------------------------|-------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------|
| <u>4b</u> | 2069 m 1960 m | 2028 sst 1949 s | 2019 sst 1938 m | 1992 s | 1985 s | 1969 Sch |
| <u>5a</u> | 2064 m 1949 m | 2018 sst 1941 s | 1997 Sch 1928 m | 1991 s | 1978 s | 1968 s |
| <u>5b</u> | 2066 m 1961 s | 2019 sst 1950 m | 1991 s 1939 s | 1986 s 1928 m | 1972 s 1911 ss | 1967 s |
| <u>5c</u> | 2071 m 1931 m | 2027 sst 1927 m | 1986 s | 1977 Sch | 1970 s | 1949 m |
| <u>6a</u> | 2061 m 1957 m | 2018 sst 1951 m | 2008 Sch 1939 s | 1993 st 1920 s | 1971 m 1899 ss | 1961 m |
| <u>6b</u> | 2063 m 1965 s | 2022 sst 1952 s | 2018 sst 1948 s | 2000 st 1928 s | 1991 sst 1900 ss | 1979 m |
| <u>6c</u> | 2067 m 1968 s | 2025 sst 1956 s | 2019 st 1949 ss | 2011 Sch 1935 ss | 1991 st | 1981 m |
| <u>7a</u> | 2060 m 1948 s | 2018 sst 1920 s (br) | 2002 Sch 1910 ss | 1990 st | 1978 m | 1956 m |
| <u>7b</u> | 2062 m 1964 s | 2020 sst 1951 m | 2015 sst 1943 m | 1999 st 1921 s | 1988 st 1901 ss | 1976 m |
| <u>7c</u> | 2064 m 1968 s | 2022 sst 1955 s | 2018 sst 1947 s | 2004 Sch 1939 s | 1990 st 1895 ss | 1979 m |
| <u>8a</u> | 2035 st 1831 s (br) | 2000 st 1769 m | 1996 sst | 1976 st | 1938 m | 1868 m |
| <u>8b</u> | 2033 m 1938 s (br) | 1998 sst 1758 m | 1994 sst | 1974 st | 1937 m | 1867 m |
| <u>9</u> | 2046 st | 1999 st | 1978 m | 1967 m | 1923 m | |

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Daten (Benzol, int. TMS, ppm, Hz) der Komplexe 4–9

| Komplex | δ/J (RP) | δ/J (Cp) | $\delta(\text{AsMe}_2)$ |
|-----------|-----------------------|-----------------|-------------------------|
| <u>4b</u> | 1.62/17.0 | 4.62 | 1.53, 1.57 |
| <u>5a</u> | 2.34/14.2 | 4.57 | 1.49, 1.53 |
| <u>5b</u> | 1.63/17.4 | 4.63 | 1.62, 1.63 |
| <u>5c</u> | 7.48/M ^a) | 4.52 | 1.43, 1.46 |
| <u>6a</u> | 2.30/13.0 | 4.45 | |
| <u>6b</u> | 1.44/18.6 | 4.42 | |
| <u>6c</u> | 7.57/M ^a) | 4.46/0.5 | |
| <u>7a</u> | 2.32/13.6 | 4.42/0.8 | |
| <u>7b</u> | 1.45/18.8 | 4.42 | |
| <u>7c</u> | 7.58/M ^a) | 4.43 | |
| <u>8a</u> | 1.56/17.8 | 4.87 | 1.58, 1.81 |
| <u>8b</u> | 1.57/18.0 | 4.87 | 1.52, 1.78 |
| <u>9</u> | 1.27/17.2 | 4.47 | 1.27, 1.58 |

a) in CCl_4

tionsprodukte **8a** und **b** mit tetraedrischem Metallatomgerüst. Entsprechende Vierkernkomplexe haben wir auch schon mit $\mu_3\text{-S}$ -Verbrückung erhalten und durch Strukturanalyse charakterisiert¹¹⁾. Dort fanden wir auch, daß diese sich mit CO zu Hetero-Dreikernclustern abbauen lassen. Entsprechendes gelang nun auch mit **8a** und **b**: sie wurden unter einem CO-Druck von 20 bar in mäßiger Ausbeute zu **6b** und **7b** abgebaut. Damit war die Serie der chiralen Cluster **6** und **7** vollständig.



Zu Vergleichszwecken wurde auch der Cluster **2** mit dem Organometall-dimethylarsenid **3a** umgesetzt. **2** enthält ein ungepaartes Elektron, was wegen der bevorzugten Bildung von Komplexen mit edelgaskonfigurierten Metallatomen einen anderen Reak-

tionsverlauf als bei **1** erwarten läßt. Die Reaktion lieferte den Cluster **9**. Er entspricht dem analogen Reaktionsprodukt aus $\text{PhPCo}_3(\text{CO})_9$ und **3a**⁸⁾. Und auch den zu **9** analogen μ_3 -S-verbrückten Cluster haben wir schon charakterisiert¹⁾. Es scheint also allgemein so zu sein, daß zum Ausgleich der ungeraden Elektronenzahl der Ausgangscluster die AsMe_2 -Einheit in den Produktclustern verbleibt.

Von den neuartigen Clustern wurden **6a** und **9** durch Kristallstrukturanalyse identifiziert. Über Cluster wie **8**, die durch Aggregation entstehen, wird getrennt berichtet¹²⁾. Die Spektren von **4–9** (Tab. 1 und 2) sind in Übereinstimmung mit ihrer Konstitution. Die IR-Spektren von **4, 5, 8** und **9** sind sehr ähnlich denjenigen der entsprechenden μ_3 -S-verbrückten Cluster^{1,11)}. Bei **6** und **7** sind die Bandenmuster anders als bei den μ_3 -S-Homologen. Ein möglicher Grund dafür findet sich in der unterschiedlichen Stellung des Cyclopentadienylliganden bei **6a** (s. u.) und $\text{SFeCoMoCp}(\text{CO})_8$ ¹⁾. In den NMR-Spektren der AsMe_2 -haltigen Komplexe **4, 5, 8** und **9** fällt die Aufspaltung des AsMe_2 -Signals auf. Diese ist bei **4** und **5** (unter der Annahme freier Drehbarkeit um die As–M-Bindungen) ein Ausdruck der Chiralität der Cluster (Diastereotopie) und bei **8** und **9** ein Ausdruck der unterschiedlichen chemischen Umgebung der beiden Methylgruppen am Arsen. Bei den Clustern **6** und **7** macht sich die Gegenwart des verbrückenden Phosphoratoms in zwei Fällen durch eine geringfügige (nahe an der Erfassungsgrenze) Aufspaltung der C_5H_5 -NMR-Signale bemerkbar.

Strukturbestimmungen

Zur Identifizierung und zur vergleichenden Diskussion wurden von **6a** und **9** die Molekülstrukturen kristallographisch bestimmt. Abb. 1 und 2 zeigen die Molekülformen, Tab. 3 und 4 fassen die wichtigsten Molekülparameter zusammen.

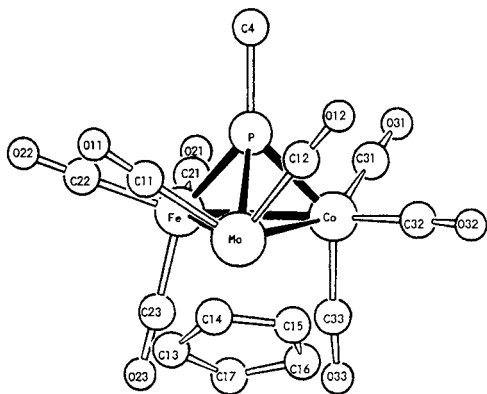


Abb. 1. Molekülstruktur von **6a**

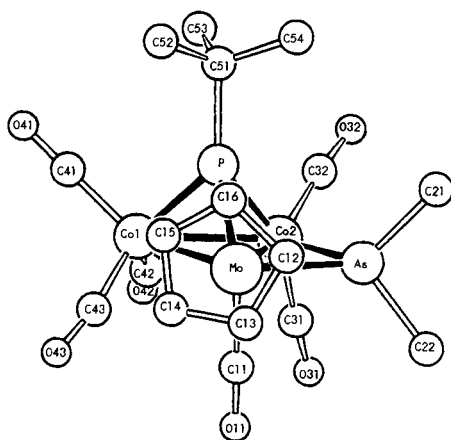


Abb. 2. Molekülstruktur von **9**

Beide Cluster sind chiral, **6a** durch die Verschiedenheit der vier Eckpunkte seines Tetrahedranerüsts, **9** u. a. durch die verschiedene Koordination seiner beiden Cobaltatome. Bei **6a** ist die Unterscheidung von Eisen und Cobalt aufgrund der Röntgendaten allein

Tab. 3. Wichtigste Molekülparameter von 6a

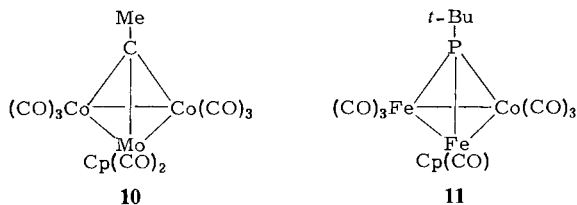
| Bindung | pm | Winkel | Grad |
|----------|------------|----------|------------|
| Mo-Co | 280.4(2) | Co-Mo-Fe | 55.5(1) |
| Mo-Fe | 287.1(2) | Mo-Co-Fe | 63.5(1) |
| Co-Fe | 264.5(2) | Mo-Fe-Co | 60.9(1) |
| Mo-P | 237.8(3) | Mo-P-Co | 76.7(1) |
| Co-P | 212.7(4) | Mo-P-Fe | 79.1(1) |
| Fe-P | 212.3(3) | Co-P-Fe | 77.0(1) |
| Mo-C(CO) | 198(2) | Mo-P-C4 | 131.6(5) |
| Mo-C(Cp) | 230-238(1) | Co-P-C4 | 135.0(4) |
| Co-C(CO) | 178-181(2) | Fe-P-C4 | 134.3(4) |
| Fe-C(CO) | 179-180(2) | | |
| | | Mo-C-O | 177-178(1) |
| C-O | 109-114(2) | Co-C-O | 175-177(1) |
| P-C4 | 182(2) | Fe-C-O | 177-178(1) |

Tab. 4. Wichtigste Molekülparameter von 9

| Bindung | pm | Winkel | Grad |
|----------|-------------|------------|------------|
| Mo-Co1 | 288.3(2) | Co1-Mo-Co2 | 55.5(1) |
| Mo-Co2 | 277.7(2) | Co1-Co2-Mo | 64.3(1) |
| Co1-Co2 | 263.7(2) | Mo-Co1-Co2 | 60.2(1) |
| Mo-P | 233.3(3) | Mo-P-Co1 | 80.3(1) |
| Co1-P | 212.9(3) | Mo-P-Co2 | 76.6(1) |
| Co2-P | 214.2(3) | Co1-P-Co2 | 76.2(1) |
| Mo-As | 244.8(2) | As-Mo-Co2 | 51.8(1) |
| Co2-As | 230.2(2) | As-Co2-Mo | 56.7(1) |
| | | Mo-As-Co2 | 71.5(1) |
| Mo-C11 | 198(1) | | |
| Mo-C(Cp) | 227-234(2) | C21-As-C22 | 99.8(6) |
| | | Mo-P-C51 | 138.1(5) |
| Co-C(CO) | 174-179(1) | Co1-P-C51 | 130.2(5) |
| C-O | 112-117(2) | Co2-P-C51 | 131.9(5) |
| As-C | 194, 197(1) | | |
| | | M-C-O | 169-179(1) |
| P-C51 | 186(1) | | |
| C51-C | 155-157(2) | | |

wieder nicht möglich, es wurde deshalb eine willkürliche Festlegung nach Maßgabe der längeren Mo – Fe-Bindung getroffen. Die Tetrahedrangerüste beider Cluster sind recht ähnlich, wobei in beiden Fällen der größere Radius des Molybdäns eine ungleichmäßige Verteilung der Kantenlängen bewirkt. Im Vergleich zu den beiden entsprechenden μ_3 -S-verbrückten Clustern¹⁾ sind die Metall-Metall-Bindungen um knapp 10 pm länger, während die Metall-Phosphor-Bindungen etwas kürzer als die Metall-Schwefel-Bindungen sind. Dies ist charakteristisch und rührt von den unterschiedlichen Valenzwinkeln am Schwefel und Phosphor in solchen Clustern her. Die Ligandensphäre in beiden Clustern ist vergleichbar dicht, aber ohne sehr starke interne sterische Hinderung, was sich an der geringen Zahl sehr kurzer intramolekularer Kontaktabstände zeigt.

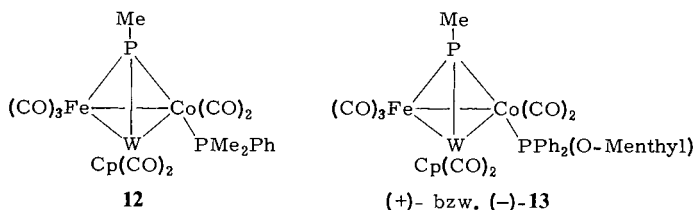
Zum Vergleich mit **6a** bieten sich die beiden Cluster **10**⁸⁾ und **11**¹⁰⁾ an. In **10** sind die Orientierung der Liganden und die Verteilung der Bindungslängen sehr ähnlich wie in **6a**. In **11** dagegen, das einen CO-Liganden weniger trägt, liegt die Achse des C_5H_5 -Liganden etwa in der Metallatom-Ebene, und die Carbonylgruppe am Eisen steht auf der dem Phosphor gegenüberliegenden Seite. Die mit der Variation der Ligandenzahl einhergehenden geometrischen Veränderungen zeigen sich auch im Vergleich der Metall-Metall-Abstände zwischen **6a** und **11**. Während der $Fe(CO)_3 - Co(CO)_3$ -Abstand in beiden Fällen praktisch gleich ist, sind die Abstände zur $MoCp(CO)_2$ -Einheit um durchschnittlich 18 pm länger als die Abstände zur $FeCpCO$ -Einheit. Wir führen diesen Unterschied auch auf den Raumbedarf der zusätzlichen CO-Gruppe und nicht nur auf den größeren Atomradius des Molybdäns zurück. Ganz analog ist in **6a** die Mo – Fe-Bindung, über der in ekliptischer Anordnung ein Paar von Carbonylliganden steht ($C11 - - C22 = 308(2)$ pm), länger als die Mo – Co-Bindung mit einem gestaffelten Paar von CO-Gruppen ($C12 - - C32 = 310(2)$ pm).



Im Cluster **9** liegen ebenfalls deutlich verschieden lange Mo – Co-Bindungen vor. Hier ist die arsenverbrückte Mo – Co2-Bindung deutlich kürzer, was z. T. auf den Klammer-effekt des Arsens, z. T. auch auf das Fehlen sterischer Hinderung in diesem Bereich hindeutet. Über der Mo – Co1-Bindung ist dagegen der $C11 - - C43$ -Abstand mit $285(2)$ pm sehr kurz, was einen dehnenden Einfluß auf diese Bindung verständlich macht. Wenn man annimmt, daß der Arsenligand nicht so viel Platz einnimmt wie zwei Carbonylgruppen, dann ist **9** geometrisch auch mit **11** zu vergleichen, was sich z. B. an der gleichen Orientierung der $MoCpCO$ -Einheit in **9** und der $FeCpCO$ -Einheit in **11** zeigt. Im Gegensatz zur Situation bei **6a** ist die Molekülform von **9** sehr ähnlich derjenigen des entsprechenden schwefelverbrückten Clusters. Wir sehen darin keinen wesentlichen Unterschied, sondern einen Ausdruck der relativ leichten Rotation der $MCp(CO)_2$ -Einheiten in Clustern wie **6a** oder **10**.

Untersuchungen zur Chiralität

Für die auf die Bestimmung der optischen Eigenschaften zielenden Untersuchungen wurde der in guten Ausbeuten zugängliche und NMR-spektroskopisch einfache Cluster **7a** als Modellfall ausgewählt. Er sollte mit einem optisch aktiven Phosphanliganden in Diastereomere übergeführt und dann in seine Enantiomeren zerlegt werden. Zur Überprüfung seines Substitutionsverhaltens wurde er zunächst mit PMe_2Ph umgesetzt. Dabei traten ähnliche Probleme wie bei der Substitution an den Ausgangsclustern **1⁶** (uneindeutiger Reaktionsverlauf, nicht rein isolierbare Zwischenstufe, die vermutlich von Ligand-Addition unter Öffnung einer Metall-Metall-Bindung herrührt) auf. Umsetzung bei tiefer Temperatur mit anschließendem Erhitzen erlaubte aber dann die Isolierung von **12** in guten Ausbeuten. Zur Unterdrückung der Nebenreaktion und Vermeidung einer Metall-Metall-Bindungsspaltung wurde daraufhin als optisch aktiver Phosphanligand nicht wie bei der Antipodentrennung von $\text{SFeCoWCp}(\text{CO})_8$ ¹¹ das $\text{P}(\text{Me})(\text{Pr})(\text{Ph})$, sondern das weniger basische und sperrigere (–)-Menthyl–O– PPh_2 gewählt, das zudem den Vorteil einer einfachen Synthese hat¹³. Seine Umsetzung mit **7a** lieferte fast quantitativ das Gemisch der beiden Diastereomeren **13**.



Die Trennung der Diastereomeren erfolgte durch eine Kombination aus fraktionierender Kristallisation und Extraktion. Während beim Abkühlen gesättigter Lösungen bevorzugt (–)-**13** kristallisierte, konnte mitgefälltes (+)-**13** infolge seiner wesentlich besseren Löslichkeit durch Waschen mit *n*-Pentan herausgelöst werden. Zur vollständigen Auftrennung genügten fünf solcher Schritte. Die verwendeten Vorzeichen beziehen sich hier und im folgenden auf die Drehung des polarisierten Lichts bei 436 nm, derjenigen Wellenlänge, bei der das verwendete ORD-Gerät die größte Leistungsfähigkeit hat. (+)-**13** fiel in Form einer pulvrigen, niedrigschmelzenden Substanz an. (–)-**13** bildete dagegen kompakte Kristalle mit einem etwa 100 °C höheren Schmelzpunkt.

Wie schon die PMe_2Ph -Derivate von **1⁶** gibt auch **12** nicht durch eine Signalaufspaltung die Diastereotopie seiner Methylgruppen der PMe_2 -Einheit zu erkennen (Tab. 5). Im IR-Spektrum zeigt **12**, leicht verschoben, das gleiche Bandenmuster wie der entsprechende Komplex mit μ_3 -S-Brücke¹¹. Die beiden Diastereomeren von **13** unterscheiden sich im IR-Spektrum nur wenig, dafür aber deutlich im 250-MHz-¹H-NMR-Spektrum (Tab. 5). Besonders charakteristisch sind die Unterschiede bei den beiden Dubletts für die Isopropylgruppe und beim Signal für das H-Atom am Alkoxy-C-Atom des Menthylgerüsts. Auch das komplizierte Signalmuster der Menthylgruppe ist für beide Diastereomeren verschieden. Hiermit war die Reinheit der beiden Diastereomeren leicht festzustellen. Sie betrug bei (+)-**13** 93% und bei (–)-**13** 96%, entsprechend optischen Reinheiten von 86 bzw. 92%.

Tab. 5. IR- (Cyclohexan, cm^{-1}) und 250-MHz- ^1H -NMR-Daten (int. TMS, ppm, Hz) von **12** und **13**

| | IR = $\nu(\text{CO})$ | | | | NMR (<u>12</u> in Benzol, <u>13</u> in CDCl_3) | |
|----------------|-----------------------|---------|----------|-------------|---|-----------------------------|
| <u>12</u> | 2019 m | 1981 st | 1970 sst | 1948 m | PMe: 2.38/12.6 | PMe ₂ : 1.31/8.4 |
| | 1927 m | 1908 m | | | Cp: 4.68 | |
| (+)- <u>13</u> | 2020 m | 1985 st | 1977 Sch | 1969 sst | PMe: 2.28/12.8 | Cp: 5.33 |
| | 1961 Sch | 1951 st | 1938 m | 1927 s (br) | i-Pr: 0.55/7.4 und 0.72/6.0 (Dubletts) | |
| | 1909 m | | | | OCH: 3.48 m Ph: 7.44 m und 7.74 m | |
| (-)- <u>13</u> | 2041 ss | 2022 m | 1987 st | 1980 st | PMe: 2.28/12.8 | Cp: 5.32 |
| | 1970 sst | 1956 st | 1951 st | 1938 m | i-Pr: 0.46/7.4 und 0.77/7.0 (Dubletts) | |
| | 1923 s | 1910 m | | | OCH: 3.63 m Ph: 7.43 m und 7.62 m | |

Die Abspaltung des Phosphanliganden von den beiden Komplexen **13** gelang wesentlich leichter als bei den analogen Clustern mit μ_3 -S-Brücke¹⁾. Unter einem CO-Druck von 70 bar und bei einer Temperatur von 50 °C war der Ligand nach 36 Stunden quantitativ durch CO ersetzt. Als primäre Substitutionsprodukte wurden jedoch hierbei nicht die enantiomeren Cluster **7a** erhalten, sondern gelbbraune Lösungen von Zwischenstufen. Diese ließen sich bis jetzt nicht isolieren, da sie ohne CO-Druck beim Stehenlassen und schneller beim Evakuieren unter Farbvertiefung in (+)- und (-)-**7a** übergehen. Wir vermuten, daß die Phosphansubstitution durch CO mit der Öffnung einer Metall-Metall-Bindung unter CO-Addition einhergeht¹¹⁾ und daß letzterer Vorgang sich unter Normaldruck leicht umkehrt (s. u.). Die beiden Enantiomeren von **7a** wurden so in hohen Ausbeuten erhalten. Ihre Spektren stimmen überein mit denen des Racemats, ihre Schmelzpunkte sind deutlich höher.

Zur Bestimmung der optischen Reinheit wurden die Enantiomeren erneut mit dem optisch aktiven Phosphanliganden in die Komplexe **13** umgewandelt und dann NMR-spektroskopisch vermessen. Dabei ergab sich, daß jeweils 20–25% des anderen Diastereomeren vorlagen. Wir nehmen an, daß die partielle Racemisierung an der Zwischenstufe mit vermutlich geöffnetem Metallatom-Gerüst eintritt, deren stereochemische Starrheit geringer sein sollte als die der Cluster mit Tetrahedran-Gerüst. Um dies zu überprüfen, wurde (-)-**7a** mit CO bei 90 bar behandelt. Hierbei bildete sich wieder die gelbbraune Zwischenstufe, welche beim Erhitzen quantitativ **7a** zurücklieferte. Nach einer Druckbehandlung von 24 Stunden bestand das wiedergewonnene **7a** laut polarimetrischer Messung zu einem Drittel aus (+)-**7a** neben zwei Dritteln von (-)-**7a**. Da die Enantiomeren von **7a** bei Raumtemperatur in Lösung nicht racemisieren, legt dieser Versuch die langsame Racemisierung der Zwischenstufe nahe. Falls diese Zwischenstufe tatsächlich nur eine oder zwei Metall-Metall-Bindungen enthält, wäre damit angezeigt, daß auch Cluster mit partiell geöffnetem Tetrahedran-Gerüst Träger optischer Aktivität sein können und nicht sofort racemisieren, was für katalytische Anwendungen von Bedeutung wäre. Wir sind bemüht, durch Einsatz anderer Cluster und Variation der Arbeitsbedingungen die Zwischenstufen zu identifizieren. Die thermische Belastbarkeit der chiralen Cluster **7a** ist durch die Bildung der Diastereomeren bei höheren Temperaturen belegt. Photochemisch und oxidativ werden sie aber wie die entsprechenden μ_3 -S-Cluster zerstört.

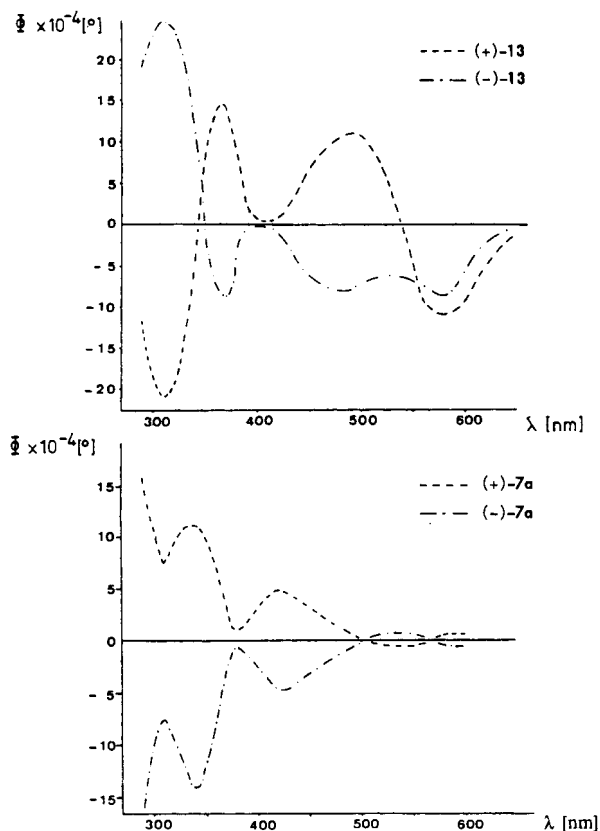


Abb. 3. ORD-Kurven der optisch aktiven Cluster

Die polarimetrischen Meßwerte der Diastereomeren **13** und der Enantiomeren **7a** sind wegen der Probleme bei den Messungen¹⁾ mit hohen Fehlern behaftet. Die Berücksichtigung aller Fehlerquellen ergibt im Bereich des sichtbaren Lichts einen geschätzten Fehler im Drehwert von 20%. Im UV-Bereich sind die Meßwerte und die Lichtstärke höher, hier werden 10% Meßfehler angenommen. Tab. 6 gibt Zahlenwerte für die Wellenlängen des verwendeten Polarimeters, in Abb. 3 sind die vollständigen ORD-Kurven wiedergegeben.

Tab. 6. Molare optische Drehwerte der Komplexe (+)- und (-)-**7a**, (+)- und (-)-**13**

| Komplex | ϕ [Grad] $\times 10^{-2}$ (in Klammern geschätzter Fehler) | | | | |
|-----------------------|---|------------|-------------|-------------|--------------|
| | 365 nm | 436 nm | 546 nm | 578 nm | 589 nm |
| (+)- <u>7a</u> | + 504 (50) | + 380 (35) | - 33 (10) | + 42 (10) | + 9 (10) |
| (-)- <u>7a</u> | - 510 (50) | - 430 (40) | + 29 (10) | - 44 (10) | - 14 (10) |
| (+)- <u>13</u> | +1400 (120) | + 240 (25) | - 270 (50) | - 990 (200) | - 1000 (200) |
| (-)- <u>13</u> | - 800 (80) | - 320 (35) | - 680 (130) | - 810 (300) | - 720 (300) |

Die erhaltenen ORD-Daten zeigen wenig Ähnlichkeit mit denen für die Cluster (μ_3 -S)-FeCoWCp(CO)₈¹). Sowohl die Größen der Drehwerte als auch die Gestalt der Kurven sind deutlich verschieden. Daraus muß geschlossen werden, daß die dreifach verbrückenden Liganden einen ebenso großen Einfluß auf die Asymmetrie der Elektronenstruktur haben wie die viel elektronenreicheren Metallatome. Denn die ORD-Spektren von **7a** weichen von denen des analogen SFeCoW-Clusters vergleichbar stark ab wie die des ebenfalls untersuchten SFeCoCr-Clusters¹). Aus diesem Grunde können auch über die absolute Konfiguration von (+)- und (-)-**7a** keine Aussagen gemacht werden, von der wir gehofft hatten, daß sie sich aus der bekannten des SFeCoW-Clusters¹) hätte ableiten lassen.

Der Cluster **7a** ist der vierte, den wir in seine optischen Antipoden zerlegen konnten. Die Herstellbarkeit weiterer optisch aktiver Cluster ist damit nahegelegt. Wir sind dabei, die Eignung der optisch aktiven Cluster für physikalische und chemische Anwendungen zu überprüfen.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* und vom *Rechenzentrum der Universität Freiburg* unterstützt. Wir danken Herrn Prof. Dr. J. Ullrich für die Möglichkeit zu ORD-Messungen und Herrn Dr. D. Hunkler für die Hochfeld-NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen experimentellen Techniken waren wie beschrieben¹⁴). Kristallographische Datensätze wurden auf einem Nonius CAD 4-Diffraktometer erhalten. — ORD-Messungen: Cary 60 Recording Spectropolarimeter. — Polarimetrische Messungen: Perkin Elmer PE 241-Gerät. — Die Ausgangsmaterialien wurden nach den genannten Literaturvorschriften gewonnen. Die Charakterisierung aller neuen Komplexe ist in Tab. 7 zusammengefaßt.

4b: 2.55 g (4.96 mmol) **1b** in 100 ml Benzol wurden mit 1.52 g (4.34 mmol) **3a** versetzt und 1 h bei Raumtemp. und 12 h bei 60 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in 50 ml Benzol/*n*-Hexan (1 : 2) aufgenommen und über eine 2.5 × 60 cm-Säule chromatographiert. Die erste Fraktion enthielt **1b**, das zu etwa 30% zurückgewonnen wurde. Das aus der zweiten, braunen Fraktion gewonnene **4b** wurde aus Benzol/*n*-Hexan (1 : 1) bei -25 °C kristallisiert. Ausb. 1.10 g (31%) schwarzes **4b** vom Schmp. 122 °C.

5a: Zu einer Lösung von 0.53 g (1.12 mmol) **1a** in 100 ml Toluol wurde bei -25 °C eine Lösung von 0.50 g (1.14 mmol) **3b** in 50 ml Toluol getropft, wobei sich ein schwarzer öligler Niederschlag bildete. Nach 2 h Rühren wurde auf Raumtemp. erwärmt, evakuiert und 12 h stehengelassen. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde in 50 ml Benzol/*n*-Hexan (1 : 1) aufgenommen und wie oben mit Benzol/*n*-Hexan (1 : 4) chromatographiert. Ausb. 0.14 g (14%) schwarzes **5a** vom Schmp. 129 °C.

5b: Wie **4b** aus 1.10 g (2.14 mmol) **1b** und 0.87 g (1.99 mmol) **3b**. Ausb. 1.20 g (61%) schwarzes **5b** vom Schmp. 134 °C.

5c: Wie **5a** aus 0.79 g (1.47 mmol) **1c** und 0.65 g (1.49 mmol) **3b**. Chromatographie mit Benzol/*n*-Hexan (1 : 2). Ausb. 0.40 g (28%) schwarzes **5c** vom Schmp. 125 °C.

6a: Zu einer Lösung von 0.72 g (1.53 mmol) **1a** in 100 ml Toluol wurde unter Rühren bei -25 °C eine Lösung von 0.53 g (1.51 mmol) **3a** in 20 ml Toluol getropft und 1 h nachgerührt. Dann wurde sofort in ein 70 °C heißes Ölbad gestellt und 12 h bei dieser Temp. weitergerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in Benzol/*n*-Hexan (1 : 2) gelöst und anschließend chromatographiert. Als erste Fraktion wurden geringe Mengen von **1a** zurückgehalten. Die zweite braune Fraktion wurde i. Vak. zur Trockne eingengt und der Rückstand aus

Tab. 7. Charakterisierung der neuen Komplexe

| Komplex | Name | Summenformel (Molmasse) | C | H | Analyse C H Co |
|-----------|---|--|--------------------------|--------------|--------------------|
| 4b | $[\mu_3\text{-}(tert\text{-}Butylphosphiniden)\text{-}tricarbornyl\text{-}cyclo\text{-}(penta\text{-}carbonyl\text{-}dicobalt)\text{-}eisen(Co-Co, 2Fe-Co)]\text{-}tricarbornyl(\eta^5\text{-}cyclopentadienyl)\text{-}\mu\text{-}(dimethylarsenido)\text{-}molybdän$ | $C_{22}H_{30}AsCo_2FeMoO_{11}P$ (835.9) | Ber. 31.61 Gef. 31.89 | 2.41 2.33 | 14.10 14.32 |
| 5a | $Tricarbornyl(\eta^5\text{-}cyclopentadienyl)\text{-}\mu\text{-}(dimethylarsenido)\text{-}[\mu_3\text{-}(methylphosphiniden)\text{-}tricarbornyl\text{-}cyclo\text{-}(pentacarbonyl\text{-}dicobalt)\text{-}eisen(Co-Co, 2Fe-Co)]\text{-}wolfram$ | $C_{19}H_{14}AsCo_2FeO_{11}PW$ (881.8) | Ber. 25.88 Gef. 25.93 | 1.60 1.40 | 13.37 13.11 |
| 5b | $[\mu_3\text{-}(tert\text{-}Butylphosphiniden)\text{-}tricarbornyl\text{-}cyclo\text{-}(penta\text{-}carbonyl\text{-}dicobalt)\text{-}eisen(Co-Co, 2Fe-Co)]\text{-}tricarbornyl(\eta^5\text{-}cyclopentadienyl)\text{-}\mu\text{-}(dimethylarsenido)\text{-}wolfram$ | $C_{22}H_{30}AsCo_2FeO_{11}PW$ (923.9) | Ber. 28.60 Gef. 28.63 | 2.18 2.00 | 12.76 12.39 |
| 5c | $Tricarbornyl(\eta^5\text{-}cyclopentadienyl)\text{-}\mu\text{-}(dimethylarsenido)\text{-}[\mu_3\text{-}(phenylphosphiniden)\text{-}tricarbornyl\text{-}cyclo\text{-}(pentacarbonyl\text{-}dicobalt)\text{-}eisen(Co-Co, 2Fe-Co)]\text{-}wolfram$ | $C_{24}H_{14}AsCo_2FeO_{11}PW$ (943.8) | Ber. 30.54 Gef. 30.59 | 1.71 1.48 | 12.49 12.65 |
| 6a | $Dicarbonyl(\eta^5\text{-}cyclopentadienyl)\text{-}\mu_3\text{-}(methylphosphiniden)\text{-}cyclo\text{-}(tricarbornylcobalt)(tricarbornyleisen)\text{-}molybdän\text{-}(Co-Fe, Co-Mo, Fe-Mo)$ | $C_{14}H_8CoFeMoO_8P$ (545.9) | Ber. 30.80 Gef. 31.06 | 1.48 1.32 | 10.80 10.93 |
| 6b | $\mu_3\text{-}(tert\text{-}Butylphosphiniden)\text{-}dicarbonyl(\eta^5\text{-}cyclopentadienyl)\text{-}cyclo\text{-}(tricarbornylcobalt)(tricarbornyleisen)\text{-}molybdän(Co-Fe, Co-Mo, Fe-Mo)$ | $C_{17}H_{14}CoFeMoO_8P$ (588.0) | Ber. 34.73 Gef. 34.30 | 2.40 2.42 | 10.02 10.33 |
| 6c | $Dicarbonyl(\eta^5\text{-}cyclopentadienyl)\text{-}\mu_3\text{-}(phenylphosphiniden)\text{-}cyclo\text{-}(tricarbornylcobalt)(tricarbornyleisen)\text{-}molybdän(Co-Fe, Co-Mo, Fe-Mo)$ | $C_{19}H_{10}CoFeMoO_8P$ (608.0) | Ber. 37.54 Gef. 37.68 | 1.66 1.45 | Fe 9.19 Fe 9.08 |
| 7b | $\mu_3\text{-}(tert\text{-}Butylphosphiniden)\text{-}dicarbonyl(\eta^5\text{-}cyclopentadienyl)\text{-}cyclo\text{-}(tricarbornylcobalt)(tricarbornyleisen)\text{-}wolfram(Co-Fe, Co-W, Fe-W)$ | $C_{17}H_{14}CoFeO_8PW$ (675.9) | Ber. 30.21 Gef. 30.21 | 2.09 2.20 | 8.72 8.47 |
| 7c | $Dicarbonyl(\eta^5\text{-}cyclopentadienyl)\text{-}\mu_3\text{-}(phenylphosphiniden)\text{-}cyclo\text{-}(tricarbornylcobalt)(tricarbornyleisen)\text{-}wolfram(Co-Fe, Co-W, Fe-W)$ | $C_{19}H_{10}CoFeO_8PW$ (695.9) | Ber. 32.79 Gef. 32.66 | 1.45 1.18 | 8.47 8.71 |

Tab. 7 (Fortsetzung)

| Komplex | Name | Summenformel (Molmasse) | C | Analyse H | Co |
|-----------|--|--|--------------------------|--------------|----------------|
| 8a | $\mu_3(\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{Mo}_2(\text{tert-Butylphosphiniden})\text{-dicarbonyl}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-}i\text{-tetrahydro-(dicarbonylisen)})[\mu\text{-}(\text{dimethylarsenido})\text{-bis}(\text{dicarbonyl}(\text{cobalt}))\text{molybdän}(\text{Co} - \text{Co}, 2\text{Co} - \text{Fe}, 2\text{Co} - \text{Mo}, \text{Fe} - \text{Mo})]$ | $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{AsCo}_2\text{FeMoO}_8\text{P}$ (751,9) | Ber. 30.35 Gef. 30.70 | 2.68 2.59 | 15.68 16.01 |
| 8b | $\mu_3(\text{Co}_2\text{Fe}_2\text{W}_2(\text{tert-Butylphosphiniden})\text{-dicarbonyl}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-}i\text{-tetrahydro-(dicarbonylisen)})[\mu\text{-}(\text{dimethylarsenido})\text{-bis}(\text{dicarbonyl}(\text{cobalt}))\text{wolfram}(\text{Co} - \text{Co}, 2\text{Co} - \text{Fe}, 2\text{Co} - \text{W}, \text{Fe} - \text{W})]$ | $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{AsCo}_2\text{FeO}_8\text{PW}$ (839,8) | Ber. 27.17 Gef. 27.24 | 2.40 2.25 | 14.03 13.78 |
| 9 | $\mu_3(\text{tert-Butylphosphiniden})\text{-carbonyl}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-}i\text{-cyclo-(dicarbonyl}(\text{cobalt})\text{-}\mu(\text{Co}_2\text{Mo}_2)\text{-}(\text{dimethylarsenido})\text{-}(\text{tricarbonyl}(\text{cobalt}))\text{molybdän}(\text{Co} - \text{Co}, 2\text{Co} - \text{Mo}))]$ | $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{AsCo}_2\text{MoO}_6\text{P}$ (640,0) | Ber. 31.90 Gef. 31.91 | 3.15 3.17 | 18.42 18.36 |
| 12 | Dicarbonyl($\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-}i\text{-cyclo-}[\text{dicarbonyl}(\text{dimethylphenylphosphan})\text{cobalt}]\text{-}\mu_3\text{-}(\text{methylphosphiniden})\text{-}(\text{tricarbonylisen})\text{wolfram}(\text{Co} - \text{Fe}, \text{Co} - \text{W}, \text{Fe} - \text{W})]$ | $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{CoFeO}_7\text{P}_2\text{W}$ (744,0) | Ber. 33.90 Gef. 34.47 | 2.57 2.62 | 7.92 7.81 |
| 13 | (+) bzw. (-)-Dicarbonyl($\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{-}i\text{-cyclo-}[\text{dicarbonyl}(\text{diphenyl}[(1R, 2S, 5S)\text{-}2\text{-isopropyl-5-methylcyclohexyloxy}] \text{phosphan})\text{cobalt}]\text{-}\mu_3\text{-}(\text{methylphosphiniden})\text{-}(\text{tricarbonylisen})\text{wolfram}(\text{Co} - \text{Fe}, \text{Co} - \text{W}, \text{Fe} - \text{W})]$ | $\text{C}_{35}\text{H}_{37}\text{CoFeO}_8\text{P}_2\text{W}$ (946,3) | Ber. 44.43 Gef. 44.36 | 3.94 3.81 | 6.23 6.20 |

a) In Benzol.

Benzol/*n*-Hexan (1:1) bei -25°C umkristallisiert. Ausb. 0.31 g (38%) schwarzes **6a** vom Schmp. 114°C .

6c: Wie **6a** aus 0.60 g (1.12 mmol) **1c** und 0.40 g (1.14 mmol) **3a**. Ausb. 0.14 g (20%) schwarzes **6c** vom Schmp. 136°C .

7a¹⁰: Wie **6a** aus 6.09 g (12.9 mmol) **1a** und 5.64 g (12.9 mmol) **3b**. Ausb. 3.71 g (45%).

7c: Wie **6a** aus 0.52 g (0.97 mmol) **1c** und 0.39 g (0.90 mmol) **3b**. Ausb. 0.33 g (52%) schwarzes **7c** vom Schmp. 132°C .

8a: 0.17 g (0.10 mmol) **4b** in 40 ml Benzol wurde 48 h unter Rückfluß gekocht. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in Benzol/*n*-Hexan (1:2) aufgenommen und über eine 2.5×60 cm-Säule chromatographiert. Als erste violette Fraktion wurden 50 mg (29%) **4b** zurückgehalten. Die zweite grüne Fraktion enthielt geringere Mengen einer unbekannt Substanz. Aus der dritten braunen Fraktion hinterblieben nach Umkristallisieren aus Benzol/*n*-Hexan (1:3) bei -25°C 50 mg (31%) schwarzes **8a** vom Schmp. 182°C .

8b: Wie **8a** aus 1.20 g (1.30 mmol) **5b** in 80 ml Benzol, wobei 0.22 g (18%) **5b** zurückgewonnen wurden. Ausb. 0.41 g (38%) schwarzes **8b** vom Schmp. 193°C .

6b: 0.18 g (0.24 mmol) **8a** wurden in 10 ml Benzol 24 h unter einem CO-Druck von 20 bar stengelassen. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in 20 ml *n*-Hexan aufgenommen, die Lösung filtriert und auf -30°C gekühlt. Es kristallisierten 30 mg (21%) schwarzes **6b** vom Zers.-P. 190°C .

7b: Wie **6b** aus 0.35 g (0.42 mmol) **8b**. Ausb. 70 mg (25%) schwarzes **7b** vom Zers.-P. 200°C .

9: 0.41 g (0.80 mmol) **2** wurden mit 0.27 g (0.80 mmol) **3a** in 50 ml Toluol bei -30°C 1 h und anschließend 24 h bei 70°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in 50 ml Benzol/*n*-Hexan (1:10) aufgenommen und mit Benzol/*n*-Hexan (1:10) (1. Fraktion) und Benzol/*n*-Hexan (1:4) (2. und 3. Fraktion) über eine 2.5×60 cm-Säule chromatographiert.

1. Fraktion (grün): **2** (wenig).

2. Fraktion (braun): 20 mg eines schwarzen Öls, das möglicherweise ein Isomeres von **9** enthält.

3. Fraktion (braun): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren aus 10 ml *n*-Hexan bei -30°C verblieben 0.10 g (21%) **9** in Form schwarzer Kristalle vom Schmp. 146°C .

12: 60 mg (0.090 mmol) **7a** wurden in 5 ml Toluol bei -25°C langsam mit 27 mg (0.19 mmol) PMe_2Ph in 5 ml Toluol versetzt, wobei sich die Lösung gelbbraun färbte. Es wurde 1 h bei -25°C , 1 h bei Raumtemp. und 1 h bei 80°C gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Benzol/*n*-Hexan (1:1) bei -25°C umkristallisiert, wobei 50 mg (71%) dunkelgrünes **12** vom Schmp. 149°C anfielen.

Darstellung und Trennung von 13: 2.59 g (4.09 mmol) **7a** wurden mit 2.78 g (8.20 mmol) $\text{Ph}_2\text{P}-\text{O}-(-)$ -Menthyl in 150 ml Toluol 0.5 h bei Raumtemp. und 5 h bei 80°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der grüne zähflüssige Rückstand in 50 ml *n*-Hexan gelöst und mit Benzol/*n*-Hexan (1:2) über eine 4×60 cm-Säule chromatographiert.

1. Fraktion (braun): **7a** (wenig) und unumgesetzter Phosphanligand.

2. Vor-Fraktion (grün): **13** mit unbekannter Verunreinigung (wenig).

3. Haupt-Fraktion (grün): Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verblieben 3.69 g (95%) des Diastereomerengemisches **13** in Form eines grünen zähflüssigen Öls. Nach dreimaligem Waschen mit je 2 ml *n*-Pentan und Trocknen i. Vak. wurde **13** als pulveriger grüner Feststoff vom Schmp. 34°C in analysenreiner Form erhalten.

Die Trennung in die diastereomeren Cluster erfolgte in mehrfach wiederholten Arbeitsgängen (NMR-Kontrolle):

1) Abkühlen der bei Raumtemp. gesättigten Lösung in *n*-Hexan auf -30°C führte zur Anreicherung von $(-)$ -**13** im Niederschlag.

2) Waschen des Niederschlags mit 2 ml *n*-Pentan bei -30°C löste mit ausgefallenes (+)-**13** wieder heraus.

3) Die vereinigten Mutterlaugen und Waschlösungen wurden bei Raumtemp. bis zur Sättigung eingengt und anschließend auf 0°C abgekühlt, wobei bevorzugt (-)-**13** ausfiel. Nach Abfiltrieren vom Niederschlag wurde dieser Schritt noch zweimal wiederholt, bis in Lösung fast reines (+)-**13** vorlag. Dieses wurde durch Kühlen auf -80°C ausgefällt und nach Lösen in *n*-Pentan bei -30°C kristallisiert.

Nach fünfmaliger Wiederholung der Schritte 1 und 2 lag (-)-**13** in 96proz. Reinheit vor. Dabei wurden 1.05 g (57%) (-)-**13** in Form grüner Kristalle vom Schmp. 150°C erhalten. Aus den jeweils verbleibenden Lösungen erbrachte Schritt 3 1.10 g (60%) (+)-**13** in 93proz. Reinheit in Form eines grünen Pulvers vom Schmp. 37°C .

Darstellung der enantiomeren Cluster

(+)-**7a**: 0.97 g (0.92 mmol) (+)-**13** wurden mit CO in 75 ml Benzol bei 50°C und einem Druck von 70 bar 36 h umgesetzt. Es wurde eine gelbbraune Lösung einer Zwischenstufe erhalten, die 36 h im evakuierten Gefäß bei Raumtemp. aufbewahrt wurde, wobei sich unter Verfärbung nach rotbraun eine Lösung von (+)-**7a** bildete. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Benzol/*n*-Hexan (1:1) bei -25°C umkristallisiert. Dabei wurden 0.53 g (91%) (+)-**7a** in Form schwarzer Kristalle erhalten, die sich oberhalb 200°C zersetzen, ohne zu schmelzen.

(-)-**7a**: Wie (+)-**7a** aus 0.42 g (0.44 mmol) (-)-**13**. Ausb. 0.25 g (90%), schwarze Kristalle, die sich oberhalb 200°C zersetzen, ohne zu schmelzen.

Rückumwandlung in die Diastereomeren: 0.10 g (0.16 mmol) (+)-**7a** bzw. (-)-**7a** wurden jeweils mit 0.10 g (0.30 mmol) $\text{Ph}_2\text{PO}-(-)\text{-Menthyl}$ in 10 ml Toluol 0.5 h bei Raumtemp. und 5 h bei 80°C umgesetzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand im Fall von (-)-**13** durch Kristallisation aus 5 ml *n*-Hexan gereinigt, im Fall von (+)-**13** mußte der überschüssige Ligand durch Chromatographie abgetrennt und die Verbindung aus 2 ml *n*-Pentan bei -80°C auskristallisiert werden. Dabei wurden 0.12 g (79%) (-)-**13** bzw. 0.11 g (73%) (+)-**13** erhalten. NMR-spektroskopisch ergab sich, daß (+)-**13** zu 25% mit (-)-**13** und im anderen Fall (-)-**13** zu 20% mit (+)-**13** verunreinigt vorlagen.

Untersuchungen zur Konfigurationserhaltung unter CO-Druck: 20 mg (0.03 mmol) (-)-**7a** wurden in 5 ml Benzol 24 h mit CO unter einem Druck von 90 bar bei 40°C umgesetzt. Dabei verfärbte sich die Lösung von rotbraun nach gelbbraun. Nach Stehenlassen im evakuierten Gefäß trat nach 3 h wieder vollständige Verfärbung nach rotbraun ein. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. IR-spektroskopisch ergab sich, daß nur **7a** vorlag. Die polarimetrische Messung ergab, daß 33% des eingesetzten (-)-**7a** in (+)-**7a** übergegangen waren.

Kristallstrukturanalysen*)

6a: Ein Kristall der Größe $0.36 \times 0.18 \times 0.88$ mm wurde aus *n*-Hexan bei -30°C erhalten; Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$, $a = 823.0(1)$, $b = 1445.4(2)$, $c = 811.8(4)$ pm, $\alpha = 92.25(8)^{\circ}$, $\beta = 107.75(8)^{\circ}$, $\gamma = 101.65(2)^{\circ}$, $V = 0.895$ nm³, $d_{\text{ber.}} = 2.02$, $d_{\text{gef.}} = 2.02$ g cm⁻³, $\mu = 25.7$ cm⁻¹. Zur Strukturlösung (nach Absorptionskorrektur mit Patterson und Fouriermethoden) dienen 3049 Reflexe mit $I \geq 3 \sigma(I)$. R (ohne H-Atome, sonstige Atome anisotrop, Einheitswichtung) = 0.070. Restelektronendichten zwischen $+1.9$ und $-1.8 \times 10^6 e \cdot \text{pm}^{-3}$. Atomparameter siehe Tab. 8 und 9.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50 310, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

9: Ein Kristall der Größe $0.22 \times 0.35 \times 0.61$ mm wurde aus *n*-Hexan bei -30°C gewonnen; Raumgruppe *Pnca* (alternative Aufstellung von *Pbcn*, Nr. 60), $Z = 8$, $a = 1478.8(2)$, $b = 1449.5(2)$, $c = 2112.6(5)$ pm, $V = 4.529$ nm³, $d_{\text{ber.}} = 1.87$, $d_{\text{gef.}} = 1.88$ g cm⁻³, $\mu = 36.8$ cm⁻¹. Zur Strukturlösung (mit Direktmethoden und Fouriersynthesen) dienten 4575 Reflexe. *R* (ohne H-Atome, sonstige Atome anisotrop, Einheitswichtung) = 0.064. Restelektronendichten zwischen $+1.9$ und $-1.6 \times 10^6 e \cdot \text{pm}^{-3}$. Atomparameter siehe Tab. 8 und 9.

Tab. 8. Atomparameter von **6a** (links) und **9** (rechts)

| Atom | X | Y | Z | Atom | X | Y | Z |
|------|-----------|------------|-----------|------|------------|------------|------------|
| Mo | 0.2674(1) | 0.20404(7) | 0.3919(1) | Mo | 0.55127(7) | 0.18919(7) | 0.60014(5) |
| Co | 0.3413(2) | 0.3508(1) | 0.1819(2) | As | 0.56310(8) | 0.35110(8) | 0.56819(6) |
| Fe | 0.0508(2) | 0.2191(1) | 0.0365(2) | Co1 | 0.3708(1) | 0.1612(1) | 0.64794(8) |
| P | 0.1118(4) | 0.3194(2) | 0.2568(4) | Co2 | 0.4194(1) | 0.3253(1) | 0.60614(7) |
| O11 | -0.080(1) | 0.1182(9) | 0.450(2) | P | 0.4715(2) | 0.2506(2) | 0.6856(1) |
| O12 | 0.337(2) | 0.3554(8) | 0.690(1) | C11 | 0.491(1) | 0.1746(9) | 0.5171(6) |
| O21 | -0.075(2) | 0.328(1) | -0.253(2) | O11 | 0.4584(9) | 0.1622(8) | 0.4675(5) |
| O22 | -0.286(1) | 0.1053(8) | 0.025(2) | C12 | 0.708(1) | 0.182(1) | 0.6027(8) |
| O23 | 0.169(2) | 0.0765(9) | -0.135(2) | C13 | 0.673(1) | 0.115(1) | 0.5587(9) |
| O31 | 0.275(2) | 0.5174(9) | 0.006(2) | C14 | 0.620(1) | 0.049(1) | 0.590(1) |
| O32 | 0.647(1) | 0.4388(8) | 0.479(2) | C15 | 0.623(1) | 0.071(1) | 0.652(1) |
| O33 | 0.525(2) | 0.2567(9) | -0.009(2) | C16 | 0.674(1) | 0.147(1) | 0.6637(8) |
| C11 | 0.042(2) | 0.149(1) | 0.421(2) | C22 | 0.575(1) | 0.391(1) | 0.4795(6) |
| C12 | 0.308(2) | 0.300(1) | 0.578(2) | C21 | 0.637(1) | 0.445(1) | 0.6090(8) |
| C13 | 0.308(2) | 0.048(1) | 0.372(2) | C31 | 0.3642(9) | 0.3371(9) | 0.5320(7) |
| C14 | 0.374(2) | 0.091(1) | 0.548(2) | O31 | 0.3296(8) | 0.3487(9) | 0.4845(5) |
| C15 | 0.517(2) | 0.163(1) | 0.560(2) | C32 | 0.385(1) | 0.425(1) | 0.6465(7) |
| C16 | 0.543(2) | 0.170(1) | 0.396(3) | O32 | 0.368(1) | 0.4936(9) | 0.6704(7) |
| C17 | 0.418(2) | 0.100(1) | 0.285(2) | C41 | 0.334(1) | 0.118(1) | 0.7204(8) |
| C21 | -0.022(2) | 0.288(1) | -0.139(2) | O41 | 0.3083(9) | 0.092(1) | 0.7680(6) |
| C22 | -0.158(2) | 0.147(1) | 0.032(2) | C42 | 0.271(1) | 0.210(1) | 0.6127(8) |
| C23 | 0.127(2) | 0.132(1) | -0.065(2) | O42 | 0.2027(7) | 0.230(1) | 0.5954(7) |
| C31 | 0.299(2) | 0.451(1) | 0.069(2) | C43 | 0.389(1) | 0.063(1) | 0.6020(9) |
| C32 | 0.526(2) | 0.407(1) | 0.364(2) | O43 | 0.393(1) | -0.009(1) | 0.5783(8) |
| C33 | 0.448(2) | 0.290(1) | 0.060(2) | C51 | 0.4941(9) | 0.286(1) | 0.7688(5) |
| C4 | -0.013(2) | 0.389(1) | 0.340(2) | C52 | 0.530(1) | 0.201(1) | 0.8056(7) |
| | | | | C53 | 0.404(1) | 0.321(1) | 0.7986(7) |
| | | | | C54 | 0.564(1) | 0.365(1) | 0.7703(7) |

Optische Messungen: Die hohe Lichtabsorption der Substanzen erlaubte nur Messungen bei sehr geringen Konzentrationen, in der Regel 5×10^{-4} M. Die dabei registrierten Drehwerte waren in ungünstigen Fällen nicht viel größer als die Schwankung des Blindwertes von $\pm 0.001^\circ$. Dies zusammen mit angenommenen Ungenauigkeiten der Einwaage ist die Grundlage der geschätzten Meßfehler, die im sichtbaren Bereich wegen der geringeren Lampenintensität und der z. T. kleineren Drehwerte größer sind als im UV-Bereich. Die aus den ORD-Kurven abzulesenden Drehwerte sind u. E. weniger genau als die mit dem Polarimeter gemessenen, da hier die graphische Korrektur der Nulllinien-Schwankung und des Signalrauschens zusätzliche Fehler einbrachte.

Tab. 9. Temperaturfaktoren von 6a (links) und 9 (rechts)

| Atom | U11 | U22 | U33 | U13 | U12 | U23 | Atom | U11 | U22 | U33 | U13 | U12 | U23 |
|------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|------|---------|---------|---------|----------|----------|---------|
| Mo | 2.48(5) | 2.76(5) | 2.17(5) | 1.10(4) | 0.74(4) | 1.02(4) | Mo | 4.10(5) | 4.15(5) | 4.39(5) | 0.14(4) | 0.14(4) | 0.15(4) |
| Co | 2.87(8) | 2.54(8) | 2.46(8) | 1.41(7) | 0.50(7) | 1.02(6) | As | 3.90(6) | 3.96(6) | 4.22(6) | 0.23(5) | -0.52(5) | 0.32(5) |
| Fe | 2.97(9) | 2.86(9) | 1.73(8) | 0.29(7) | 0.52(7) | 0.12(7) | Co1 | 3.65(8) | 4.19(8) | 5.05(9) | -0.16(7) | -0.89(7) | 0.62(7) |
| P | 2.9(2) | 2.5(2) | 1.7(1) | 1.0(1) | 1.0(1) | 0.5(1) | Co2 | 3.18(7) | 3.83(8) | 4.00(8) | -0.31(6) | -0.08(6) | 0.35(7) |
| O11 | 5.5(7) | 10(1) | 9.1(9) | 5.0(7) | 2.2(7) | 5.4(8) | P | 3.5(1) | 4.4(2) | 3.3(1) | 0.0(1) | -0.3(1) | 0.3(1) |
| O12 | 12(1) | 6.6(8) | 2.0(5) | 1.6(6) | 2.9(7) | 0.1(5) | C11 | 8(1) | 4.2(7) | 5.0(8) | 0.6(7) | -0.3(7) | -1.0(6) |
| O21 | 10(1) | 10(1) | 6.2(8) | 1.1(7) | 2.3(9) | 4.2(8) | O11 | 12(1) | 8.5(8) | 6.5(7) | -1.7(7) | -0.6(8) | -2.1(6) |
| O22 | 3.8(6) | 6.3(7) | 10(1) | 1.9(6) | -0.6(5) | -0.1(7) | C12 | 4.5(7) | 12(1) | 6.3(9) | 0.1(7) | 1.9(9) | 1(1) |
| O23 | 13(1) | 7.6(9) | 5.9(8) | 3.6(8) | 3.3(8) | -2.2(7) | C13 | 6(1) | 11(1) | 10(1) | 1(1) | 5(1) | 0(1) |
| O31 | 11(1) | 5.8(8) | 11(1) | 1.2(9) | 1.5(7) | 5.5(8) | C14 | 8(1) | 7(1) | 11(2) | 0(1) | 2.6(9) | 0(1) |
| O32 | 4.4(6) | 6.4(7) | 7.0(8) | 0.0(5) | 0.1(5) | -1.5(6) | C15 | 4.7(8) | 7(1) | 12(1) | 0.3(9) | 1.5(8) | 3(1) |
| O33 | 12(1) | 8.1(8) | 6.2(7) | 6.9(8) | 5.6(8) | 2.0(6) | C16 | 5.3(9) | 12(2) | 7(1) | -1.1(8) | 4(1) | 1(1) |
| C11 | 4.4(8) | 5.4(9) | 5.4(9) | 2.7(7) | 2.1(7) | 2.2(7) | C22 | 7.1(9) | 6.5(8) | 4.2(7) | 1.7(6) | 1.1(7) | 1.2(6) |
| C12 | 7(1) | 5.4(9) | 2.7(7) | 1.6(7) | 1.7(8) | 1.7(6) | C21 | 5.2(8) | 6.1(8) | 8(1) | 0.0(7) | -2.4(7) | -1.3(8) |
| C13 | 5.1(9) | 3.2(7) | 8(1) | 2.0(9) | 3.0(7) | 2.3(7) | C31 | 4.4(7) | 5.1(7) | 6.4(8) | -0.5(6) | -0.4(6) | 1.7(6) |
| C14 | 8(1) | 8(1) | 4.7(9) | 3.5(8) | 6(1) | 4.6(8) | O31 | 8.7(8) | 12(1) | 7.9(8) | -4.9(7) | -1.5(7) | 2.9(7) |
| C15 | 4.7(9) | 7(1) | 6(1) | -1.6(8) | 3.9(8) | 0.1(8) | C32 | 5.7(8) | 5.3(8) | 6.7(9) | -0.1(7) | -0.2(7) | -0.1(7) |
| C16 | 3.2(7) | 4.6(9) | 9(1) | 2.8(8) | 2.0(7) | 2.3(9) | C32 | 12(1) | 6.3(7) | 13(1) | 2.3(9) | 2.1(7) | -2.4(8) |
| C17 | 8(1) | 6(1) | 4.4(9) | 3.7(8) | 5.8(9) | 2.7(7) | C41 | 4.9(9) | 7(1) | 9(1) | -1.2(8) | -1.3(7) | 2.6(9) |
| C21 | 6(1) | 5(1) | 4.2(8) | -0.8(7) | 2.3(8) | 1.0(7) | O41 | 10(1) | 14(1) | 8.8(9) | 0.8(8) | -3.7(9) | 5.7(9) |
| C22 | 5.7(9) | 3.8(8) | 4.9(9) | 0.4(7) | 2.4(7) | 0.0(6) | C42 | 4.5(8) | 9(1) | 8(1) | -0.9(7) | -1.0(8) | 2.1(9) |
| C23 | 5.5(9) | 4.8(9) | 4.2(8) | 1.9(7) | 1.1(7) | 0.8(7) | O42 | 4.2(6) | 17(1) | 13(1) | -1.7(7) | 0.8(8) | 5(1) |
| C31 | 4.9(8) | 4.9(9) | 4.6(8) | 1.5(7) | 1.2(7) | 2.0(7) | C43 | 8(1) | 6(1) | 9(1) | 1(1) | -1.2(9) | 0.7(9) |
| C32 | 5.2(9) | 3.1(7) | 6(1) | 3.4(8) | 0.8(6) | 1.1(7) | O43 | 15(1) | 7.0(8) | 16(1) | 3(1) | -2.5(9) | -5(1) |
| C33 | 6.3(9) | 4.3(8) | 3.6(7) | 1.4(7) | 1.6(7) | 2.4(6) | C51 | 5.9(8) | 9(1) | 2.6(6) | 0.3(5) | -1.2(7) | -0.5(6) |
| C4 | 5.5(9) | 5.0(8) | 4.4(8) | 2.5(7) | 3.3(7) | 0.0(6) | C52 | 9(1) | 11(1) | 4.1(7) | -1.4(7) | -1(1) | 2.9(8) |
| | | | | | | | C53 | 7(1) | 10(1) | 6.0(9) | 2.1(8) | 1(1) | -1.5(9) |
| | | | | | | | C54 | 8(1) | 9(1) | 6.3(9) | -1.8(8) | -3(1) | -2.1(9) |

- ¹⁾ F. Richter und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **115**, 3224, 3243 (1982).
- ²⁾ C. U. Pittman, M. G. Richmond, M. Absi-Halabi, H. Beurich, F. Richter und H. Vahrenkamp, Angew. Chem. **94**, 805 (1982); Angew. Chem., Int. Ed. Eng. **21**, 780 (1982).
- ³⁾ Vgl. G. Huttner et al., Arbeiten 1976–1982 in Chem. Ber., Z. Naturforsch., Teil B, und J. Organomet. Chem.
- ⁴⁾ G. Huttner, Nachr. Chem. Techn. Lab. **27**, 261 (1979).
- ⁵⁾ F. Richter, H. Beurich und H. Vahrenkamp, J. Organomet. Chem. **166**, C 5 (1979).
- ⁶⁾ M. Müller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **116**, 2311 (1983).
- ⁷⁾ L. Markó, Inorg. Chim. Acta **14**, L 39 (1975).
- 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⁾ M. Müller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **116**, 2322 (1983).
- ¹¹⁾ F. Richter und H. Vahrenkamp, Organometallics **1**, 756 (1982).
- ¹²⁾ F. Richter, H. Beurich, M. Müller, N. Gärtner und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., im Druck.
- ¹³⁾ H. Brunner und J. Doppelberger, Chem. Ber. **111**, 690 (1978).
- ¹⁴⁾ R. Müller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **113**, 2517 (1980).

[363/82]