

Darstellung und Chemie des Clusters $\text{SRuCo}_2(\text{CO})_9$

Eckehart Roland und Heinrich Vahrenkamp*

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

Eingegangen am 20. Mai 1983

$\text{SRuCo}_2(\text{CO})_9$ (**2**) entsteht in guter Ausbeute beim Erhitzen stöchiometrischer Mengen von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in Gegenwart von Ethylmercaptan unter Synthesegas-Druck. In **2** lassen sich bis zu drei CO-Liganden durch PMe_2Ph und bis zu zwei CO-Liganden durch $\text{AsMe}_2\text{MCp}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$) leicht ersetzen. Die Monosubstitutionsderivate $\text{SRuCo}_2(\text{CO})_8\text{L}$ mit $\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}$ (**3**) bzw. $\text{L} = \text{AsMe}_2\text{MCp}(\text{CO})_3$ (**6–8**) treten in Form von zwei Isomeren auf, bei denen wir für das zuerst gebildete Substitution am Ruthenium und anschließend Wanderung des Liganden zum Cobalt annehmen. Die Vierkernkomplexe $\text{SRuCo}_2(\text{CO})_8 - \text{AsMe}_2\text{MCp}(\text{CO})_3$ (**6–8**) unterliegen beim Erhitzen unter CO einem Metallaustausch zu den chiralen Clustern $\text{SRuCoMCp}(\text{CO})_8$ (**12–14**, $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$). Von diesen sind die Mo- und W-Verbindungen besser durch Umsetzung von **2** mit $[\text{MCp}(\text{CO})_3]_2$ zugänglich. Aus $\text{SRuCoMoCp}(\text{CO})_8$ (**13**) und optisch aktiven Phosphanliganden entstehen Diastereomerenmische $\text{SRuCoMoCp}(\text{CO})_7\text{L}$ (**18**: $\text{L} = (-)\text{PMePrPh}$; **19**: $\text{L} = \text{PPh}_2\text{O}(-)\text{-Menthyl}$). Bei der Bildung von **19** tritt eine geringe Anreicherung des $(-)$ -Diastereomeren ein. Die Diastereomeren sind chromatographisch zu trennen, jedoch bisher nicht in die reinen Enantiomeren **13** zurückzuverwandeln.

Preparation and Chemistry of the Cluster $\text{SRuCo}_2(\text{CO})_9$

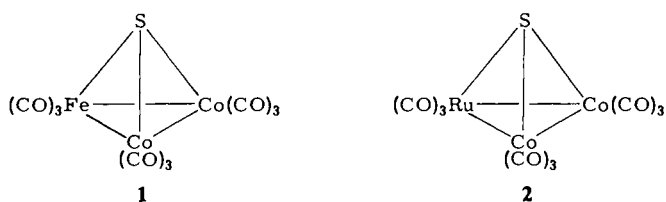
$\text{SRuCo}_2(\text{CO})_9$ (**2**) results in good yield by heating of stoichiometric amounts of $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ and $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in the presence of ethyl mercaptan under synthesis gas pressure. In **2** up to three CO ligands can easily be replaced by PMe_2Ph and up to two CO ligands by $\text{AsMe}_2\text{MCp}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$). The monosubstituted derivatives $\text{SRuCo}_2(\text{CO})_8\text{L}$ with $\text{L} = \text{PMe}_2\text{Ph}$ (**3**) or $\text{L} = \text{AsMe}_2\text{MCp}(\text{CO})_3$ (**6–8**) appear as two isomers, of which we assume substitution at ruthenium for the one formed first and subsequent transfer of the ligand to cobalt. The tetranuclear complexes $\text{SRuCo}_2(\text{CO})_8 - \text{AsMe}_2\text{MCp}(\text{CO})_3$ (**6–8**) undergo metal exchange upon heating under CO to yield the chiral clusters $\text{SRuCoMCp}(\text{CO})_8$ (**12–14**, $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$). Of these the Mo and W compounds are better accessible by reaction between **2** and $[\text{MCp}(\text{CO})_3]_2$. From $\text{SRuCoMoCp}(\text{CO})_8$ (**13**) and optically active phosphane ligands mixtures of diastereoisomers $\text{SRuCoMoCp}(\text{CO})_7\text{L}$ (**18**: $\text{L} = (-)\text{-PMePrPh}$; **19**: $\text{L} = \text{PPh}_2\text{O}(-)\text{-Menthyl}$) result. During the formation of **19** a slight enrichment of the $(-)$ -diastereoisomer occurs. The diastereoisomers can be separated chromatographically, but not yet reconverted to the pure enantiomers **13**.

Durch die Mittelstellung des Rutheniums in der Eisen-Triade ist die Cluster-Chemie dieses Elements – wie bei seinem Nachbarn Rhodium – variationsreicher und schwerer zu systematisieren als die seiner beiden Homologen. Dies bietet Nachteile bei der Vorhersagbarkeit von Reaktionsabläufen, aber auch Vorteile durch ungewöhnliche Struktur- und Eigenschafts-Varianten. Dementsprechend ist die Zahl bekannter Clusterverbindungen des Rutheniums zwar kleiner als die des Eisens oder Osmiums, in

bezug auf neuartige Substrat-Aktivierungen oder potentielle Katalyse-Anwendungen heben sie sich aber von jenen ab¹⁻³⁾.

Vor diesem Hintergrund haben wir begonnen, Hetero-Cluster des Rutheniums in unsere Untersuchungen über elementare Cluster-Reaktionen⁴⁾ einzubeziehen. Diese Cluster, insbesondere solche, die Ruthenium und Cobalt enthalten, sollten in vorteilhafter Weise Stabilität (durch die Gegenwart des schwereren Übergangsmetalls) und Labilität (durch die leichte CO-Substitution an beiden Elementen) miteinander verbinden.

Als Ausgangspunkt der Untersuchungen sollten uns mögliche Analogien mit von uns bearbeiteten Eisen-Cobalt-Clustern dienen. Von diesen hatte sich die Verbindung **1** leicht zugänglich⁵⁾ und reaktiv⁶⁻¹⁰⁾ erwiesen. Insbesondere hatte sie einen Zugang zu optisch aktiven Clustern ermöglicht, die von Bedeutung für das Problem der Cluster-Katalyse sind¹¹⁾. Es bestand deshalb Hoffnung, daß die analoge Ruthenium-Cobalt-Verbindung **2** ebenfalls vielseitig umsetzbar sein sollte.

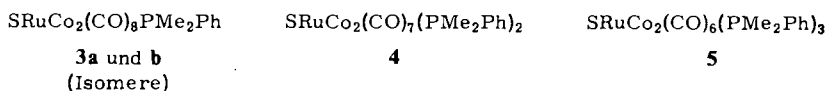


Darstellung von $\text{SRuCo}_2(\text{CO})_9$ (**2**); Phosphansubstitution

Die Darstellung von **2** gelang in Anlehnung an die beste Vorschrift für die Synthese von **1**. Stöchiometrische Mengen von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit einem etwa 10prozentigen Überschuß an Ethylmercaptan als Schwefeldonor wurden im Autoklaven unter 200 bar Synthesegas ($\text{CO}:\text{H}_2 = 2:1$) auf 150°C erhitzt. Unter Verwendung von *n*-Hexan als Lösungsmittel fiel dabei reines kristallines **2** mit 70–80% Ausbeute an, das nur durch Dekantieren von der Mutterlauge getrennt werden mußte. Diese einfache Darstellungsreaktion, bei der sowohl die gute Ausbeute als auch die glatte Entschwefelung des Ethylmercaptans ungewöhnlich sind, legte die Basis für die Untersuchung der Chemie des Clusters **2**.

Um Erfahrungen mit der Reaktivität von **2** zu sammeln und um seine Prochiralität zu beweisen, wurde es zunächst mit dem tertiären Phosphan PMe_2Ph umgesetzt. Hierbei zeigten sich bereits charakteristische Unterschiede zum Verhalten von **1**. Einmal verliefen die CO-Substitutionen an **2** noch leichter als an **1**, und zum anderen führten sie zu nicht immer vergleichbaren Produkten. Durch Wahl der richtigen Stöchiometrie wurden bei 0°C aus **2** und PMe_2Ph die Mono-, Di- und Trisubstitutionsderivate **3**, **4** und **5** gebildet. Die Verbindung der Zusammensetzung **3** trat in Form von zwei Isomeren auf, von denen sich das primär entstehende **3a** bereits bei Raumtemperatur langsam und bei 40°C quantitativ in **3b** umwandelte. Ähnliche Beobachtungen wurden bei Substitutionen an **1**⁷⁾ nicht gemacht. Auch das Disubstitutionsprodukt **4** unterscheidet sich spektroskopisch (s.u.), speziell durch die Nichtäquivalenz seiner Phosphanliganden, von der entsprechenden aus **1** gebildeten Verbindung. Und das Trisubstitutionsprodukt

5, obwohl mit je einem Phosphanliganden pro Metallatom wohl dem entsprechenden Derivat von **1** verwandt, ähnelt diesem spektroskopisch kaum.



Die spektroskopischen Daten von **2** und seinen Phosphanderivaten sind in Tab. 1 zusammengefaßt. In seinem etwas bandenärmeren IR-Spektrum und in seinem äußeren Habitus ähnelt der Cluster **2** seinem Homologen **1**⁵⁾ sehr. Die spektroskopische Verwandtschaft der jeweiligen Phosphanderivate ist dagegen gering. So wird in keinem der ¹H-NMR-Spektren von **3** – **5** eine Diastereotopie der PMe_2 -Einheiten durch Signalaufspaltung bemerkbar, die bei den entsprechenden Derivaten von **1** zum Nachweis ihrer Chiralität diente⁷⁾. Es werden stets nur durch P – H-Kopplung erzeugte Dubletts beobachtet. Weiterhin ist nur das IR-Spektrum von **3b** dem der analogen FeCo_2 -Verbindung⁷⁾ sichtlich verwandt. Da aus umfangreichen spektroskopischen Untersuchungen^{12,13)} bekannt ist, daß die ersten zwei eintretenden Phosphanliganden in **1** an die Cobaltatome gebunden werden, kann aus der Spektrenverwandtschaft geschlossen werden, daß dies auch für den Phosphanliganden in **3b** gilt. Da **3b** durch Isomerisierung von **3a** entsteht, wird dadurch aber wahrscheinlich gemacht, daß in dem primär gebildeten **3a** eine Ru – P-Verknüpfung vorliegt. Eine **3a** → **3b**-Isomerisierung durch Stellungswechsel des Phosphanliganden am gleichen Cobaltatom ist dagegen unwahrscheinlich, da in derartigen Komplexen eine rasche lokale Ligandenfluktuation stattfindet¹⁴⁾. Für das Vorliegen ebenfalls einer Ru – P- neben einer Co – P-Bindung in **4** sprechen die Nichtverwandtschaft der Spektren mit denen des entsprechenden **1**-Derivats und das Auftreten separater NMR-Resonanzen sowohl im ¹H- als auch im ³¹P-Bereich. Undurchsichtig sind schließlich die Verhältnisse im Trisubstitutionsprodukt **5**. Unter der plausiblen Annahme, daß nicht alle drei Phosphanliganden an einem Metallatom sitzen, sollten sich diese Liganden in mindestens zwei verschiedenen chemischen Umgebungen befinden. Es tritt aber in allen Lösungsmitteln nur je eine ¹H- und ³¹P-NMR-

Tab. 1. IR- (Cyclohexan, cm^{-1}) und NMR-Daten (int. TMS bzw. ext. H_3PO_4 , Benzol, ppm, Hz) der Komplexe **2** – **5**

Kompl.	$\nu(\text{CO})$				¹ H-NMR δ/J (PMe_2)	³¹ P-NMR δ (P)
2	2103 ss	2082 ss	2062 sst		–	–
	2036 s	1996 s				
3a	2078 m	2046 sst	2023 st	2014 st	1.16/10.0	9.5
	1988 s	1977 s	1969 Sch			
3b	2079 m	2040 sst	2031 Sch	2015 m	1.14/9.8	9.7
	2003 m	1973 s	1864 ss, br			
4	2054 s	2048 s	2012 sst	2008 Sch	1.67/9.0 ^{a)}	4.4
	1991 m	1984 m	1965 Sch	1860 ss, br		
5	2021 m	2012 st	1975 sst	1956 st	1.35/8.8	4.7
	1946 Sch	1930 Sch				

^{a)} In CDCl_3 . In Benzol nur ein Signal 1.29/9.2.

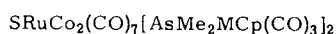
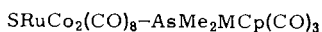
Resonanz auf. Als Erklärung hierfür erscheint uns zufällige Entartung wahrscheinlicher als rasche Fluktuation aller PR_3 -Gruppen. Die Zusammensetzung von **4** und **5** ist auf jeden Fall durch Massenspektren gesichert.

Schon diese einfachen Phosphansubstitutionen bestätigen, daß die Kombination von Cobalt und Ruthenium in einem Cluster zu neuartigen Phänomenen führen kann. Denn die Isomerisierung eines Cluster-Derivats allein durch Platzwechsel von Liganden war unseres Wissens bisher unbekannt. Die Konkurrenz zweier ähnlich reaktiver Metallzentren, also eine Variante der Heterometall-Reaktivität, ist aber ein wesentlicher Cluster-spezifischer Aspekt in der Diskussion möglicher anwendungsbezogener Cluster-Eigenschaften. Sie zeigt sich hier in der Bildung von **3a** und **b** unter wenig verschiedenen Bedingungen und darin, daß **4** durch Erhitzen nicht isomerisiert werden kann, dort also das Cobalt als Bindungspartner für den PR_3 -Liganden *nicht* gegenüber dem Ruthenium bevorzugt ist. Es gibt bisher nur wenig Material für derartige Vergleiche von Metallzentren in Clustern. So werden etwa in $\text{H}_2\text{FeRu}_3(\text{CO})_{13}$ Phosphanliganden an den Rutheniumatomen eingebracht¹⁵⁾, und in $\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$ treten die ersten drei Phosphanliganden am Cobalt ein¹⁶⁾. Beide Beispiele ergeben eine Diskriminierung zwischen Eisen und Cobalt bzw. Eisen und Ruthenium, wie sie sich auch hier beim Vergleich der Reaktivitäten von **1** und **2** zeigt.

Metallaustauschreaktionen

Durch Metallaustausch an **1** waren die ersten optisch aktiven Cluster zugänglich geworden^{7,8)}. Das Tetrahedrangerüst von **2** verlangt gleichermaßen nur eine Veränderung an einem der beiden durch Cobalt besetzten Eckpunkte, um chiral zu werden. Die mit der Chiralität von Clustern verbundenen Möglichkeiten veranlaßten uns deshalb, die Metallaustauschreaktionen auf **2** anzuwenden.

Bei dem Metallaustausch nach der Co-As-Eliminierungsmethode¹⁷⁾ muß zunächst ein Organometall-dimethylarsenid durch CO-Substitution an den Cluster angebunden werden. Dies gelang auch hier durch Umsetzung von **2** mit den drei Verbindungen $\text{Me}_2\text{AsMCp}(\text{CO})_3$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$)¹⁸⁾. Die Verhältnisse waren aber erneut nicht so einfach wie bei den Reaktionen von **1**. Zum einen gelang es nicht, ausschließlich Monosubstitution zu erzielen, sondern es blieb immer ein Teil von **2** unumgesetzt, und es trat auch stets Disubstitution ein. Zum anderen fielen die Monosubstitutionsprodukte **6**–**8** wieder in Form zweier Isomere **a** und **b** an. Aus den Substitutionen resultierten größere Mengen von **b** als von **a**. Isomerisierungen waren von **a** nach **b** möglich, sie verlangten schärfere Reaktionsbedingungen als die Umwandlung von **3a** in **3b**, und dabei traten als Konkurrenzreaktionen der Metallaustausch (s. u.) und die Aggregation zu Vierkernclustern¹⁰⁾ auf. Für die Disubstitutionen, die zu den Fünfkernkomplexen **9**–**11** führten, gibt es keine Analoga in der Chemie des Clusters **1**.



6a und **b**: $\text{M} = \text{Cr}$

7a und **b**: $\text{M} = \text{Mo}$

8a und **b**: $\text{M} = \text{W}$

(**a**, **b** = Isomere)

9: $\text{M} = \text{Cr}$

10: $\text{M} = \text{Mo}$

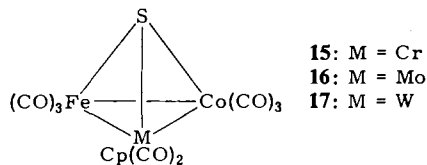
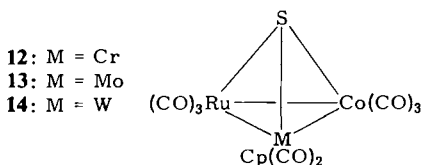
11: $\text{M} = \text{W}$

Die Isomeren **a** und **b** der Komplexe **6**–**8** sind durch ihre Spektren (Tab. 2) mit **3a** und **b** vergleichbar. Ihre IR-Spektren lassen sich durch Überlagerung der Banden von **3a** bzw. **b** mit denen der $\text{MCp}(\text{CO})_3$ -Einheiten¹⁹⁾ konstruieren. Die Diastereotopie der Methylgruppen am Arsen macht sich nur im Fall von **8a** durch eine NMR-Signalaufspaltung bemerkbar, während sie bei allen analogen Derivaten von **1** sichtbar wird⁷⁾. Ohne daß dies aus den Spektren eindeutig hervorgeht, nehmen wir in Analogie zu **3a** und **b** für die Isomeren **a** von **6**–**8** Ru–As- und für die Isomeren **b** Co–As-Verknüpfung an. Bei den Komplexen **9**–**11** spricht die NMR-Nichtäquivalenz (Tab. 2) sowohl der beiden MCp -Einheiten als auch der beiden AsMe_2 -Gruppen wieder für das Vorliegen einer Ru–As- und einer Co–As-Verknüpfung. Als Besonderheit wird dabei beobachtet, daß eines der beiden AsMe_2 -Signale aufgespalten ist, während das andere als Singulett erscheint. Die Zusammensetzung von **11** wurde durch ein FD-Massenspektrum bestätigt.

Tab. 2. IR- (Cyclohexan, cm^{-1}) und ^1H -NMR-Daten (Benzol, i. TMS, ppm) der Organometalldimethylarsenid-substituierten Komplexe **6**–**11**

Komplex	$\nu(\text{CO})$					$\delta(\text{AsMe}_2)$	$\delta(\text{Cp})$
6a	2079 m	2048 st	2022 st	2014 st	1990 ss	1.49	4.13
	1970 Sch	1960 m	1939 m				
7a	2079 m	2046 st	2028 sst	2019 m	2013 m	1.51	4.62
	1988 ss	1961 m	1938 m				
8a	2079 m	2048 st	2027 sst	2014 m	1988 ss	1.59/1.61	4.67
	1969 s	1952 m	1932 m				
6b	2072 m	2042 sst	2035 m	2012 m	2005 m	1.51	4.10
	1987 s	1969 Sch	1960 m	1936 m			
7b	2073 m	2035 sst	2032 Sch	2012 m	1998 s	1.52	4.58
	1988 ss	1964 m	1942 m				
8b	2075 m	2038 sst	2031 st	2012 m	1988 ss	1.62	4.62
	1955 m	1933 m					
9	2044 m	2015 sst	2009 Sch	1990 s	1977 m	1.59/1.62	4.25
	1959 Sch	1952 st	1933 st				
10	2044 m	2020 sst	2012 st	1990 s	1976 m	1.59/1.66	4.74
	1962 Sch	1957 st	1937 st				
11	2045 m	2019 sst	2010 st	1990 m	1974 m	1.64/1.74	4.76
	1948 st	1927 st					

Zum Metallaustausch durch thermisch induzierte Eliminierung von $\{(\text{CO})_3\text{CoAsMe}_2\}_x$ wurden die Isomeren **b** der Vierkernkomplexe **6**–**8** eingesetzt, die in größter Menge anfielen. Sie wurden in Lösung unter CO-Atmosphäre auf etwa 80°C erhitzt. Auf diese Weise ließ sich die Konkurrenzreaktion, die unter CO-Abspaltung und Aggregation zu Vierkernclustern führt¹⁰⁾, unterdrücken. In mittleren Ausbeuten entstanden die chiralen Cluster **12**–**14**.



Im Vergleich zu den aus **1** gebildeten analogen Clustern **15**–**17**⁷⁾ war diese Darstellungsweise von **12**–**14** in zweierlei Weise nachteilig. Zum einen war die Gewinnung der Zwischenstufen **6**–**8** mühsamer, zum anderen waren die Ausbeuten der chiralen Cluster deutlich geringer. Es wurde deshalb auf **2** auch die Methode des direkten Metallaustauschs angewendet, bei der die zweikernigen (Cyclopentadienyl)metallcarbonyl $[\text{MCp}(\text{CO})_3]_2$ mit $\text{M} = \text{Mo}$ und W die Quelle der einzubauenden $\text{MCp}(\text{CO})_2$ -Bausteine sind²⁰⁾. Diese Methode war ausgehend von **1** nicht brauchbar⁷⁾. Wurde hingegen **2** in konzentrierten Lösungen mit $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]_2$ oder $[\text{WCp}(\text{CO})_3]_2$ umgesetzt, so resultierten **13** und **14** in Ausbeuten, die bezogen auf **2** mindestens doppelt so hoch waren wie bei der Organometall-dimethylarsenid-Methode. Wir haben die beiden Metallaustauschmethoden nunmehr auf etwa 10 verschiedene Clustertypen angewendet, und es ist noch nicht klar, aus welchen Gründen jeweils eine davon besser funktioniert.

Die Spektren von **12**–**14** (Tab. 3) entsprechen denen von **15**–**17**⁷⁾. Geringfügige Unterschiede bestehen bei einigen IR-Banden, die für die Rutheniumkomplexe erfahrungsgemäß bei etwas höherer Wellenzahl liegen als für die Eisenkomplexe. Eine ungewöhnliche Verwandtschaft zwischen beiden Gruppen von Clustern besteht im Habitus der Substanzen. **12** bildet wie **15** nur kompakte schwarze und **14** wie **17** nur schuppige orangefarbene Kristalle, während **13** wie **16** sowohl in der schwarzen als auch in einer roten schuppigen Modifikation auftritt.

Tab. 3. IR- (Cyclohexan, cm^{-1}) und NMR-Daten (Benzol, int. TMS, ppm) der Cluster **12**–**14**

Komplex	$\nu(\text{CO})$				$\delta(\text{Cp})$
12	2082 st	2048 sst	2019 sst	2011 Sch	4.23
	2002 m	1941 s	1848 s, br		
13	2082 st	2042 sst	2019 sst	2006 st	4.43
	1995 m	1982 s	1962 ss	1880 ss, br	
14	2084 st	2039 sst	2014 sst	2002 st	4.41
	1992 m	1982 s	1957 ss	1900 ss, br	

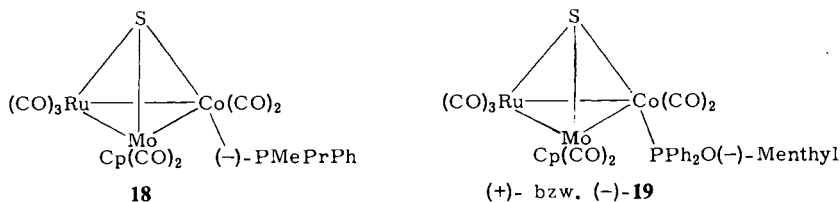
Versuche zur Enantiomerentrennung

Die Enantiomerentrennung war bei **15**–**17** durch Einführung des optisch aktiven Liganden (–)-PMePrPh²¹⁾, Diastereomerentrennung und anschließenden Ersatz des Liganden wieder durch CO gelungen⁸⁾. Sie wurde hier mit **13**, dem am besten zugänglichen der chiralen Cluster **12**–**14**, auf die gleiche Weise versucht.

Zwar gelang die Einführung des Phosphanliganden zu **18** in glatter Reaktion bei Raumtemperatur. Versuche zur Trennung der gebildeten Diastereomeren durch Kristallisation oder Chromatographie blieben aber erfolglos.

Es wurde deshalb auf den Phosphanliganden $\text{PPh}_2\text{O}(-)\text{-Menthyl}$ ²²⁾ zurückgegriffen, der leicht zugänglich ist und die Enantiomerentrennung bei dem Cluster $\text{MePFcCoWCp}(\text{CO})_8$ ²³⁾ ermöglicht hatte. Seine Einführung in **13** durch CO-Substitution zu dem Gemisch der Diastereomeren **19** verlangte längeres Erhitzen in Lösung. Dabei wurde bei Abbruch der Reaktion vor vollständiger Umsetzung bereits eine optische

Induktion beobachtet, die zu einer etwa 4:3-Anreicherung von (-)-**19** gegenüber (+)-**19** führte. Der deutliche NMR-spektroskopische Unterschied zwischen (+)-**19** und (-)-**19** (s. exp. Teil) erlaubte, dies leicht festzustellen und machte auch die Verfolgung der Diastereomerentrennung einfach. Diese gelang chromatographisch; durch Mittel-druck-Chromatographie an Kieselgel wurde mit 100-mg-Chargen vollständige Separation erzielt.



Die Konstitutionsfestlegung (Co – P-Verknüpfung) der Komplexe **18** und **19** erfolgte durch IR-Vergleich mit entsprechenden SFeCoM -Derivaten^{7,81}. Polarimetrische Messungen an Lösungen von (+)- und (-)-**19** (Tab. 4) ergaben bei starker Rotationsdispersion hohe molare Drehwerte, die im Bereich derjenigen für andere diastereomere Cluster liegen^{8,23}. Der ungefähr spiegelbildliche Verlauf der Drehwerte für die beiden Diastereomeren entspricht der Erfahrung, daß der Hauptanteil der optischen Drehung vom Clusterkern herrührt und daß der Phosphanligand nur einen vergleichsweise geringen Beitrag dazu liefert. Die großen Unsicherheiten, speziell bei den kleinen Drehwerten, rühren hauptsächlich von den infolge ihrer hohen Lichtabsorption sehr kleinen Einwaagen der Substanzen her³.

Tab. 4. Molare optische Drehwerte der Komplexe (+)- und (-)-**19** (in Klammern die geschätzten Ungenauigkeiten)

Wellenlänge [nm]	(+)- 19	[Φ] (Grad)	(-)- 19
365	- 34 700 (1000)		+ 31 900 (1000)
436	+ 11 600 (500)		- 14 000 (600)
546	+ 2 400 (200)		- 5 200 (300)
578	+ 2 500 (200)		- 3 900 (200)
589	+ 2 200 (200)		- 3 400 (200)

Es gelang nicht, durch Substitution mit CO die Diastereomeren **19** in die Enantiomeren (+)- und (-)-**13** zurückzuverwandeln. Weder hohe CO-Drücke wie bei dem entsprechenden RP-verbrückten Cluster²³ noch ein Zusatz von Methylodid wie bei den SFeCoM -Clustern⁸ begünstigten die Abspaltung des Phosphanliganden. Da einerseits bei drastischen Methoden zur Phosphanabspaltung der Verlust der optischen Aktivität befürchtet werden mußte und sich andererseits herausgestellt hatte, daß in entsprechenden einfacheren Clustern die Rutheniumatome die Zentren der katalytischen Aktivität sind²⁴, wurden die Trennversuche nicht fortgeführt. In den Komplexen **19** ist das Ruthenium nicht durch den sperrigen Phosphanliganden blockiert, der seinerseits sehr inert gegen Substitution ist. Zu den geplanten Versuchen zur optischen Induktion bei

der Hydrierung prochiraler Substrate sollte es deshalb zunächst reichen, die diastereomeren Cluster **19** einzusetzen.

Die vorliegende Arbeit beschreibt die einfache Chemie des Clusters **2**. Darauf aufbauende Untersuchungen, die nur zum Teil abgeschlossen sind^{10,24}), nähren die Hoffnung, daß außer der prinzipiellen Verwandtschaft zu **1** auch weitere Ruthenium-spezifische Besonderheiten in den Derivaten von **2** zutage treten.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Wir danken der Firma *Heraeus*, Hanau, für die großzügige Überlassung von RuCl_3 und Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg, für die Massenspektren. Herr Dr. F. Richter legte durch orientierende Versuche die Basis für den Erfolg dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen Arbeitstechniken waren wie beschrieben²⁵). Ausgangsmaterialien wurden nach den angegebenen Literaturstellen dargestellt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel war 6 h bei 180°C i. Hochvak. getrocknet. Polarimetrische Messungen erfolgten auf einem Perkin-Elmer 241-Gerät.

Nonacarbonyl- μ_3 -sulfido-cyclo-dicobaltruthenium(Co - Co, 2Co - Ru) (**2**): 2.0 g (3.1 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und 3.2 g (9.4 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurden mit 0.75 ml (0.63 g, 10.1 mmol) EtSH in 45 ml Hexan in einem Rotationsautoklaven (Volumen 0.5 l) 6 h unter 60 atm H_2 - und 140 atm CO -Druck auf 150°C erhitzt. Nach Abkühlen des Autoklaven über Nacht und Rückführung auf Normaldruck lag **2** in Form schwarzer Kristalle vor. Die überstehende Lösung wurde dekantiert und verworfen. Nach Waschen der Kristalle mit 5 ml *n*-Pentan und Trocknen i. Vak. resultierten 3.5 g (75%) schwarzes **2** vom Schmp. 120°C.

$\text{C}_9\text{Co}_2\text{O}_9\text{RuS}$ (503.1) Ber. C 21.49 Co 23.44 S 6.37 Gef. C 21.78 Co 24.21 S 6.23

cyclo-Dicarbonyl(dimethylphenylphosphan)- μ_3 -sulfido-bis(tricarbonylcobalt)ruthenium(Co - Co, 2Co - Ru) (**3a**): Zu einer auf 0°C temperierten Lösung von 200 mg (0.40 mmol) **2** in 20 ml Hexan wurden innerhalb von 30 min unter Rühren 55 mg (0.40 mmol) PMe_2Ph in 5 ml Hexan getropft. Danach wurde sofort auf -20°C abgekühlt, wobei 100 mg (41%) **3a** in Form schwarzer Kristalle vom Schmp. 45°C anfielen.

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{Co}_2\text{O}_8\text{PRuS}$ (613.2) Ber. C 31.33 H 1.81 Co 19.22

3a: Gef. C 31.09 H 1.55 Co 18.95

3b: Gef. C 31.46 H 1.63 Co 18.80

cyclo-Tricarbonyl[dicarbonyl(dimethylphenylphosphan)cobalt]- μ_3 -sulfido-(tricarbonylcobalt)ruthenium(Co - Co, 2Co - Ru) (**3b**): Ansatzgröße und Reaktionsbedingungen wurden wie bei der Darstellung von **3a** gewählt. Nach dem Zutropfen von PMe_2Ph wurde die Reaktionsmischung aber 4 h auf 40°C erwärmt. Nach Einengen der Lösung zur Trockne wurde der Rückstand in Hexan/Benzol (6:1) aufgenommen und an einer Kieselgelsäule (40 × 2 cm) chromatographiert. Mit Hexan/Benzol (6:1) wurde in der ersten gelben Fraktion wenig $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, in der zweiten rotbraunen Fraktion **3b** eluiert. Geringe Mengen an **4** wurden durch Elution einer dritten dunkelbraunen Fraktion mit Hexan/Benzol (2:1) erhalten. Aus Hexan kristallisierten 180 mg (73%) schwarzes, kristallines **3b** vom Schmp. 82°C.

cyclo-Dicarbonyl[dicarbonyl(dimethylphenylphosphan)cobalt](dimethylphenylphosphan)- μ_3 -sulfido-(tricarbonylcobalt)ruthenium(Co - Co, 2Co - Ru) (**4**): Bei 0°C wurden 55 mg (0.40 mmol) PMe_2Ph in 5 ml Hexan innerhalb von 30 min zu einer Lösung von 100 mg (0.20 mmol) **2** in 20 ml Hexan getropft. Anschließend wurde weitere 30 min bei Raumtemp. gerührt. Das entstan-

dene Produkt wurde chromatographisch an einer Kieselgelsäule (40×2 cm) mit Hexan/Benzol (2:1) als Laufmittel gereinigt. Als Vorlauf wurden geringe Mengen $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, **3a** und **3b** abgetrennt, der Nachlauf enthielt wenig **5**. Umkristallisieren des durch Einengen der mittleren dunkelbraunen Fraktion zur Trockne erhaltenen Rückstands aus Hexan erbrachte 90 mg (62%) **4** als schwarze Kristalle vom Schmp. 102°C .

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{Co}_2\text{O}_7\text{P}_2\text{RuS}$ (723.4) Ber. C 38.19 H 3.07 Co 16.29

Gef. C 38.03 H 2.70 Co 16.70

Molmasse 724 (EI-MS, bezogen auf ^{102}Ru)

cyclo-Dicarbonylbis[dicarbonyl(dimethylphenylphosphan)cobalt](dimethylphenylphosphan)- μ_3 -sulfido-ruthenium(Co-Co, 2Co-Ru) (**5**): Unter den bei der Darstellung von **4** angegebenen Bedingungen wurden 100 mg (0.20 mmol) **2** in 20 ml Hexan und 85 mg (0.62 mmol) PMe_2Ph in 10 ml Hexan zur Reaktion gebracht. Chromatographisch (Kieselgelsäule 30×2 cm, Hexan/Benzol 1:1) wurden geringe Mengen $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und **4** als Vorfraktionen entfernt. Die dritte dunkelbraune Fraktion wurde i. Vak. zur Trockne eingengt und der Rückstand aus Hexan/Benzol (2:1) kristallisiert, wobei 110 mg (66%) **5** als schwarzes Kristallpulver (Schmp. 71°C) anfielen.

$\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{Co}_2\text{O}_6\text{P}_3\text{RuS}$ (833.5) Ber. C 43.23 H 3.99 Co 14.14

Gef. C 43.79 H 3.96 Co 13.80

Molmasse 834 (FD-MS, bezogen auf ^{102}Ru)

Versuch der Isomerisierung von 4: Die Lösung von 30 mg (0.040 mmol) **4** in 10 ml Hexan wurde 24 h unter Rückfluß erhitzt. Da hiernach IR-spektroskopisch keine Umwandlung feststellbar war, wurde der Versuch abgebrochen.

Metallaustauschreaktionen

Die Namen der hierbei erhaltenen Mehrkernkomplexe **6–11** und der neuen Cluster **12–14** finden sich in Tab. 5, ihre Charakterisierung in Tab. 6.

Umsetzung von 2 mit $\text{Me}_2\text{AsCrCp}(\text{CO})_3$: Die Lösung von 700 mg (1.39 mmol) **2** in 50 ml Hexan wurde bei 0°C innerhalb von 2 h tropfenweise mit einer benzolischen Lösung (30 ml) von 450 mg (1.47 mmol) $\text{Me}_2\text{AsCrCp}(\text{CO})_3$ ¹⁸⁾ versetzt. Es wurde noch 1 h bei Raumtemp. gerührt, dann das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand über eine Kieselgelsäule (50×4 cm) chromatographiert. Der ersten drei Fraktionen wurden mit Hexan/Benzol (3:1), die letzte mit Benzol eluiert.

1. Fraktion (rotbraun): 60 mg (0.12 mmol) **2**.

2. Fraktion (braun): Durch Einengen zur Trockne und Kristallisation aus Hexan wurden 50 mg (5%) **6a** erhalten.

3. Fraktion (rot): Durch Entfernen des Lösungsmittels und Kristallisieren aus Hexan wurden 600 mg (55%) **6b** isoliert.

4. Fraktion (schwarz): Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Kristallisation aus Hexan/Benzol (3:1) erbrachte 130 mg (9%) **9**.

Umsetzung von 2 mit $\text{Me}_2\text{AsMoCp}(\text{CO})_3$: Die Umsetzung erfolgte wie oben zwischen 500 mg (0.99 mmol) **2** in 40 ml Hexan und 400 mg (1.14 mmol) $\text{Me}_2\text{AsMoCp}(\text{CO})_3$ ¹⁸⁾ in 20 ml Benzol. Aufarbeitung analog (Kieselgelsäule 65×2.5 cm).

1. Fraktion (rotbraun): 50 mg (0.10 mmol) **2**.

2. Fraktion (dunkelbraun): enthielt **7a**, nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Kristallisation aus Hexan Ausb. 100 mg (12%).

3. Fraktion (rotbraun): erbrachte **7b**, nach Einengen zur Trockne und Kristallisation aus Hexan 380 mg (47%).

Tab. 5. Benennung der Komplexe 6–14

Komplex	Name
6a	Tricarbonyl(η -cyclopentadienyl)[<i>cyclo</i> -dicarbonyl- μ_3 -sulfido-bis(tricarbonylcobalt)ruthenium(<i>Co-Co, 2Co-Ru</i>)]- μ -(dimethylarsenido)-chrom
7a	Tricarbonyl(η -cyclopentadienyl)[<i>cyclo</i> -dicarbonyl- μ_3 -sulfido-bis(tricarbonylcobalt)ruthenium(<i>Co-Co, 2Co-Ru</i>)]- μ -(dimethylarsenido)-molybdän
8a	Tricarbonyl(η -cyclopentadienyl)[<i>cyclo</i> -dicarbonyl- μ_3 -sulfido-bis(tricarbonylcobalt)ruthenium(<i>Co-Co, 2Co-Ru</i>)]- μ -(dimethylarsenido)-wolfram
6b	Tricarbonyl(η -cyclopentadienyl)- μ -(dimethylarsenido)-[<i>cyclo</i> -tricarbonyl(dicarbonylcobalt)- μ_3 -sulfido-(tricarbonylcobalt)ruthenium(<i>Co-Co, 2Co-Ru</i>)]chrom
7b	Tricarbonyl(η -cyclopentadienyl)- μ -(dimethylarsenido)-[<i>cyclo</i> -tricarbonyl(dicarbonylcobalt)- μ_3 -sulfido-(tricarbonylcobalt)ruthenium(<i>Co-Co, 2Co-Ru</i>)]molybdän
8b	Tricarbonyl(η -cyclopentadienyl)- μ -(dimethylarsenido)-[<i>cyclo</i> -tricarbonyl(dicarbonylcobalt)- μ_3 -sulfido-(tricarbonylcobalt)ruthenium(<i>Co-Co, 2Co-Ru</i>)]wolfram
9	[<i>cyclo</i> -Dicarbonyl(dicarbonylcobalt)- μ_3 -sulfido-(tricarbonylcobalt)ruthenium(<i>Co-Co, 2Co-Ru</i>)]bis[tricarbonyl(η -cyclopentadienyl)- μ -(dimethylarsenido)-chrom]
10	[<i>cyclo</i> -Dicarbonyl(dicarbonylcobalt)- μ_3 -sulfido-(tricarbonylcobalt)ruthenium(<i>Co-Co, 2Co-Ru</i>)]bis[tricarbonyl(η -cyclopentadienyl)- μ -(dimethylarsenido)-molybdän]
11	[<i>cyclo</i> -Dicarbonyl(dicarbonylcobalt)- μ_3 -sulfido-(tricarbonylcobalt)ruthenium(<i>Co-Co, 2Co-Ru</i>)]bis[tricarbonyl(η -cyclopentadienyl)- μ -(dimethylarsenido)-wolfram]
12	<i>cyclo</i> -Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)- μ_3 -sulfido-(tricarbonylcobalt)(tricarbonylruthenium)chrom(<i>Co-Ru, Co-Cr, Ru-Cr</i>)
13	<i>cyclo</i> -Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)- μ_3 -sulfido-(tricarbonylcobalt)(tricarbonylruthenium)molybdän(<i>Co-Ru, Co-Mo, Ru-Mo</i>)
14	<i>cyclo</i> -Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)- μ_3 -sulfido-(tricarbonylcobalt)(tricarbonylruthenium)wolfram(<i>Co-Ru, Co-W, Ru-W</i>)

4. Fraktion (schwarz): Nach Entfernen des Elutionsmittels und Kristallisieren aus Hexan/Benzol (3:1) resultierten 70 mg (6%) **10**.

Umsetzung von 2 mit Me₂AsWCp(CO)₃: Die Umsetzung erfolgte wie oben zwischen 500 mg (0.99 mmol) **2** in 40 ml Hexan und 480 mg (1.10 mmol) Me₂AsWCp(CO)₃¹⁸⁾ in 20 ml Benzol. Aufarbeitung analog (Kieselgelsäule 65 × 2.5 cm).

1. Fraktion (rotbraun): **2** (wenig).

2. Fraktion (schwarzbraun): Durch Einengen zur Trockne und Kristallisation des Rückstand aus Hexan resultierten 160 mg (18%) **8a**.

3. Fraktion (rotbraun): Entfernen des Elutionsmittels i. Vak. und Umkristallisieren aus Hexan erbrachte 400 mg (44%) **8b**.

4. Fraktion (schwarz): enthielt **11**, von dem durch Umkristallisation aus Hexan/Benzol (3:1) 190 mg (15%) isoliert wurden.

Isomerisierung von 8a: Die Lösung von 60 mg (0.070 mmol) **8a** in 15 ml Cyclohexan wurde auf 50°C erhitzt, bis nach 6 h das Edukt IR-spektroskopisch nicht mehr nachweisbar war. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand durch Chromatographie an einer Kieselgelsäule (30 × 2 cm) mit Hexan/Benzol (4:1) in seine Bestandteile aufgetrennt.

1. Fraktion (rotbraun): **2** (sehr wenig).

2. Fraktion (braun): wenig **14**, verunreinigt mit nicht identifizierten Verbindungen.

Tab. 6. Charakterisierung der Komplexe 6 – 14

Komplex	Farbe	Schmp. °C	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
				C	H	S	E
6a	schwarz	92	C ₁₈ H ₁₁ AsCo ₂ CrO ₁₁ RuS (781.2)	Ber.	27.68	1.42	S 4.10
				Gef.	27.84	1.14	S 4.17
7a	schwarz	93	C ₁₈ H ₁₁ AsCo ₂ MoO ₁₁ RuS (825.1)	Ber.	26.20	1.34	S 3.89
				Gef.	26.26	1.06	S 3.96
8a	schwarz	96	C ₁₈ H ₁₁ AsCo ₂ O ₁₁ RuSW (913.1)	Ber.	23.68	1.21	S 3.51
				Gef.	24.17	1.19	S 3.48
				Molmasse 934 (osmometr.)			
6b	schwarz	123	C ₁₈ H ₁₁ AsCo ₂ CrO ₁₁ RuS (781.2)	Ber.	27.68	1.42	S 4.10
				Gef.	27.58	1.19	S 4.28
7b	schwarz	124	C ₁₈ H ₁₁ AsCo ₂ MoO ₁₁ RuS (825.1)	Ber.	26.20	1.34	S 3.89
				Gef.	26.68	1.15	S 3.67
8b	schwarz	137	C ₁₈ H ₁₁ AsCo ₂ O ₁₁ RuSW (913.1)	Ber.	23.68	1.21	S 3.51
				Gef.	23.67	0.98	S 3.21
				Molmasse 932 (osmometr.)			
9	schwarz	65	C ₂₇ H ₂₂ As ₂ Co ₂ Cr ₂ O ₁₃ RuS (1059.3)	Ber.	30.61	2.09	Co 11.13
				Gef.	30.59	1.85	Co 10.90
10	schwarz	122	C ₂₇ H ₂₂ As ₂ Co ₂ Mo ₂ O ₁₃ RuS (1147.2)	Ber.	28.27	1.93	Co 10.27
				Gef.	28.35	1.53	Co 10.52
11	schwarz	137	C ₂₇ H ₂₂ As ₂ Co ₂ O ₁₃ RuSW ₂ (1323.0)	Ber.	24.51	1.68	S 2.42
				Gef.	24.62	1.51	S 2.64
				Molmasse 1324 (FD-MS, bez. auf ¹⁰² Ru und ¹⁸⁴ W)			
12	schwarz	99	C ₁₃ H ₅ CoCrO ₈ RuS (533.2)	Ber.	29.28	0.95	S 6.01
				Gef.	29.46	0.68	S 6.20
13	rot/schwarz	123	C ₁₃ H ₅ CoMoO ₈ RuS (577.2)	Ber.	27.05	0.87	S 5.56
				Gef.	27.35	0.57	S 5.71
				Molmasse 545 (osmometr.)			
14	dunkelorange	146	C ₁₃ H ₅ CoO ₈ RuSW (665.1)	Ber.	23.48	0.76	S 4.82
				Gef.	23.64	0.61	S 4.97

3. Fraktion (rotbraun): enthielt **8b**, von dem durch Einengen zur Trockne 20 mg (33 %) isoliert werden konnten.

4. Fraktion (braun): enthielt sehr geringe Mengen des Vierkernclusters RuCo₂WS(AsMe₂)₂Cp(CO)₈¹⁰.

Thermolyse von 6b: 500 mg (0.64 mmol) **6b** wurden unter CO in 50 ml Cyclohexan gelöst. Die Lösung wurde im geschlossenen Kolben 30 h auf 75 °C erhitzt. Nach Abfiltrieren von ungelösten Zersetzungsprodukten wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Hexan/Benzol (4:1) über eine Kieselgelsäule (65 × 2.5 cm) unter Lichtausschluß chromatographiert. Die erste Fraktion enthielt wenig **2**. **12** wurde in der zweiten, rotbraunen Fraktion erhalten. Durch Einengen zur Trockne und Kristallisation aus Hexan/Benzol (4:1) ergaben sich 130 mg (38 %) **12**. Am Säulenkopf verblieb rotes [(CO)₃CoAsMe₂]_x.

Thermolyse von 7b: 170 mg (0.21 mmol) **7b** in 30 ml Cyclohexan wurden wie vorstehend erhitzt, die Reaktionszeit betrug jedoch 15 h. Das entstandene **13** wurde chromatographisch (Kieselgelsäule 50 × 2.5 cm, Hexan/Benzol 4:1) gereinigt. In einer gelben Vorfraktion wurde wenig Ru₃(CO)₁₂ entfernt, die Elution der zweiten roten Fraktion führte zu **13**, von dem nach Umkristallisieren aus Hexan/Benzol (4:1) 50 mg (42 %) als schwarze Kristalle und rote Blättchen isoliert wurden.

Thermolyse von 8b: 400 mg (0.44 mmol) **8b** in 40 ml Cyclohexan wurden ähnlich wie **6b**, jedoch 15 h auf 85 °C, erhitzt. Die chromatographische Aufarbeitung (Kieselgelsäule 50 × 2.5 cm,

Hexan/Benzol 3:1) ergab in der ersten, gelben Fraktion wenig $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, in der zweiten, rotbraunen Fraktion **14**. Kristallisation aus Hexan/Benzol (2:1) führte zu 80 mg (27%) **14**.

13 aus 2 und $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]_2$: Die Lösung von 640 mg (1.27 mmol) **2** und 340 mg (0.69 mmol) $[\text{MoCp}(\text{CO})_3]_2$ in 40 ml Benzol wurde 12 h unter Rückfluß erhitzt. Es wurden ungelöste schwarze Zersetzungsprodukte abfiltriert, das Filtrat i. Vak. zur Trockne eingengt und der Rückstand an einer Kieselgelsäule (65 × 2.5 cm) chromatographiert. Mit Hexan/Benzol (3:1) wurden in der ersten rotbraunen Fraktion Reste von **2** eluiert, in der zweiten roten Fraktion **13**, von dem nach Umkristallisieren aus Hexan/Benzol (4:1) 510 mg (70%) isoliert wurden.

14 aus 2 und $[\text{WCp}(\text{CO})_3]_2$

Umsetzung und Aufarbeitung wie oben mit 300 mg (0.60 mmol) **2** und 200 mg (0.30 mmol) $[\text{WCp}(\text{CO})_3]_2$ in 50 ml Benzol über 35 h. Chromatographisch (Kieselgelsäule 50 × 2.5 cm) wurden mit Hexan/Benzol (3:1) geringe Mengen **2** und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ als Vorlauf abgetrennt, mit Hexan/Benzol (2:1) wurde dann eine rotbraune Fraktion eluiert, aus der nach Entfernen des Laufmittels und Kristallisation aus Hexan/Benzol (4:1) 140 mg (35%) **14** gewonnen wurden.

*cyclo-Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)dicarbonyl[(S)-methylphenylpropylphosphan]cobalt- μ_3 -sulfido-(tricarbonylruthenium)molybdän(Co-Ru, Co-Mo, Ru-Mo) (**18**):* Zu einer Lösung von 450 mg (0.78 mmol) **13** in 40 ml Benzol wurden innerhalb von 1 h 130 mg (0.78 mmol) (-)-(R)-PMePrPh in 20 ml Hexan bei Raumtemp. unter Rühren getropft. Danach wurde die Reaktionsmischung zur Trockne eingengt und der Rückstand an einer Kieselgelsäule (65 × 2.5 cm) mit Hexan/Benzol (2:1) chromatographiert. In der ersten orangefarbenen Fraktion waren $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und **13** in geringer Menge enthalten. Umkristallisieren des nach Entfernen des Lösungsmittels aus der zweiten roten Fraktion gewonnenen Rückstands aus Hexan ergab 480 mg (79%) des Diastereomerenmischs **18** in Form klumpenförmiger schwarzer Kristalle, die ab 79°C erweichen und bei 110°C geschmolzen waren. – IR (Cyclohexan): 2068 st, 2060 Sch, 2008 sst, 1997 Sch, 1983 Sch, 1978 m, 1937 s, 1930 Sch, 1866 cm^{-1} s. – $^1\text{H-NMR}$ (Benzol, int. TMS, ppm): 4.54 (s, 5H), 1.50 (d, J = 10.0 Hz, 3H), 0.62–1.95 (m, 7H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{CoMoO}_7\text{PRuS}$ (715.4) Ber. C 36.94 H 2.82 Co 8.24 Gef. C 36.95 H 2.69 Co 8.90

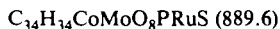
Versuche zur Trennung der Diastereomeren 18: Mehrfaches Umkristallisieren des erhaltenen Gemischs der Diastereomeren **18** aus Hexan führte immer zu Kristallen wie den oben beschriebenen. Polarimetrische Messungen von Mutterlauge und einzelnen Kristallen ließen keine Anreicherungen in einer der Phasen erkennen. Ebenso negativ war das Ergebnis einer Chromatographie (Kieselgelsäule 65 × 2.5 cm, Hexan/Benzol 3:1). Vom Anfang und Ende der **18** enthaltenden Fraktion wurden Proben genommen und spektroskopisch (IR, $^1\text{H-NMR}$) sowie polarimetrisch untersucht. Sie lieferten keine Anhaltspunkte für eine Trennung.

*(+)- bzw. (-)-cyclo-Dicarbonyl(η -cyclopentadienyl)dicarbonyl[(1R,2S,5S)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyloxy]diphenylphosphan]cobalt- μ_3 -sulfido-(tricarbonylruthenium)molybdän(Co-Ru, Co-Mo, Ru-Mo) [(+)- bzw. (-)-**19**]:* Die Lösung von 650 mg (1.13 mmol) **13** und 460 mg (1.35 mmol) P(O(-)-Menthyl)Ph₂²² in 50 ml Benzol wurde 12 h bei 80°C gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand an einer Kieselgelsäule (65 × 3 cm) mit Hexan/Benzol (2:1) chromatographiert.

1. Fraktion (rotbraun): nicht umgesetzt **13**, nach Einengen zur Trockne 160 mg (0.27 mmol).
2. Fraktion (rot): geringe Mengen einer nicht identifizierten Verbindung.
3. Fraktion (rot): Durch Entfernen des Lösungsmittels wurden 700 mg (70%) eines Gemisches von (+)- und (-)-**19** als rotes Öl isoliert.
4. Fraktion (braun): Die in geringer Menge enthaltene Substanz wurde nicht identifiziert.

*Trennung von (+)- und (-)-**19**:* 100 mg des aus der dritten Fraktion des obigen Ansatzes isolierten Öls wurden einer Mitteldruckchromatographie an zwei hintereinandergeschalteten Kiesel-

gelsäulen (Merck-Lobar-Fertigsäulen LiChroprep Si 60 (40–63 μm), Größe B) unterworfen. Hexan/Benzol (2:1) eluiert in der ersten roten Fraktion (–)-**19**, in der zweiten, ebenfalls roten Fraktion (+)-**19**. Beide Diastereomere wurden aus Hexan/Benzol (4:1) kristallisiert: 40 mg (–)-**19** in Form schwarzer Kristalle vom Schmp. 74 °C und 30 mg (+)-**19** als dunkelbraunes Kristallpulver (Schmp. 147 °C).



Ber. C 45.90 H 3.85 Co 6.62

(+)-**19**: Gef. C 46.31 H 3.82 Co 6.11

(–)-**19**: Gef. C 46.37 H 3.82 Co 6.10

IR-spektroskopisch sind (+)- und (–)-**19** nicht zu unterscheiden (in Cyclohexan): 2054 st, 2040 s, 2013 sst, 1995 st, 1979 st, 1968 m, 1959 m, 1818 s cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei 250 MHz (CDCl_3 , int. TMS, ppm): (+)-**19**: 7.34–7.78 (m, 10H), 5.24 (s, 5H), 3.83 (m, 1H), 2.10 (m, 1H), 1.98 (m, 1H), 1.59 (m, 2H), 1.43 (m, 1H), 1.23 (m, 2H), 1.11 (m, 2H), 0.82 (d, $J = 3.6$ Hz, 3H), 0.79 (d, $J = 3.6$ Hz, 3H), 0.36 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H). – (–)-**19**: 7.30–7.92 (m, 10H), 5.14 (s, 5H), 4.14 (m, 1H), 2.47 (m, 1H), 1.83 (m, 1H), 1.62 (m, 3H), 1.26 (m, 2H), 1.06 (m, 2H), 0.97 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H), 0.82 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H), 0.70 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H).

Versuche zur Abspaltung von $P(O(-)-\text{Menthyl})\text{Ph}_2$ aus **19**: Lösungen von jeweils 50 mg (0.060 mmol) des Gemischs aus (+)- und (–)-**19** in 10 ml Benzol wurden unter folgenden Bedingungen 4 d in einem 100-ml-Autoklaven mit CO behandelt:

a) 50 atm CO, 50 °C; b) 200 atm CO, 80 °C.

Die Versuche wurden mit einem Zusatz von 0.15 ml (342 mg, 2.40 mmol) CH_3I wiederholt. In keinem Fall konnte die Bildung von **13** beobachtet werden.

- ¹⁾ H. Vahrenkamp, Struct. Bonding (Berlin) **32**, 1 (1977).
- ²⁾ B. F. G. Johnson (Hrsg.), Transition Metal Clusters, Wiley, New York 1980.
- ³⁾ J. Lewis und M. L. H. Green (Hrsg.), Metal Clusters in Chemistry, The Royal Society, London 1983.
- ⁴⁾ H. Vahrenkamp, Adv. Organomet. Chem. **22**, im Druck.
- ⁵⁾ S. A. Khattab, L. Markó, G. Bor und B. Markó, J. Organomet. Chem. **1**, 373 (1964); L. Markó, Privatmitteilung.
- ⁶⁾ F. Richter und H. Vahrenkamp, Angew. Chem. **90**, 474 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 444 (1978).
- ⁷⁾ F. Richter und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **115**, 3224 (1982).
- ⁸⁾ F. Richter und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **115**, 3243 (1982).
- ⁹⁾ F. Richter und H. Vahrenkamp, Organometallics **1**, 756 (1982).
- ¹⁰⁾ F. Richter, H. Beurich, M. Müller, N. Gärtner und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **116**, 3774 (1983).
- ¹¹⁾ 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. Engl. **21**, 780 (1982).
- ¹²⁾ Vgl. R. Rossetti, G. Gervasio und P. L. Stanghellini, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1978**, 222.
- ¹³⁾ K. Burger, L. Korecz und G. Bor, J. Inorg. Nucl. Chem. **31**, 1527 (1969).
- ¹⁴⁾ S. Aime, L. Milone, R. Rossetti und P. L. Stanghellini, Inorg. Chim. Acta **25**, 103 (1977).
- ¹⁵⁾ J. R. Fox, W. L. Gladfelter, T. G. Wood, J. A. Smegal, T. K. Foreman, G. L. Geoffroy, I. Tavanaiepour, V. W. Day und C. S. Day, Inorg. Chem. **20**, 3214 (1981).
- ¹⁶⁾ B. T. Huie, C. B. Knobler und H. D. Kaesz, J. Am. Chem. Soc. **100**, 3059 (1978).
- ¹⁷⁾ H. Beurich und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **115**, 2385 (1982).
- ¹⁸⁾ W. Malisch und M. Kuhn, Angew. Chem. **86**, 51 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 84 (1974).
- ¹⁹⁾ P. Panster und W. Malisch, Chem. Ber. **109**, 692 (1976).
- ²⁰⁾ H. Beurich, R. Blumhofer und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **115**, 2409 (1982).
- ²¹⁾ K. Naumann, G. Zon und K. Mislaw, J. Am. Chem. Soc. **91**, 7012 (1969).
- ²²⁾ H. Brunner und J. Doppelberger, Chem. Ber. **111**, 673 (1978).
- ²³⁾ M. Müller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **116**, 2748 (1983).
- ²⁴⁾ D. Mani und H. Vahrenkamp, unveröffentlicht.
- ²⁵⁾ R. Müller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **113**, 3517 (1980).

[185/83]