

Chirale μ_3 -Alkyldin-Trimetall-Cluster: Darstellung und Untersuchungen zur optischen Aktivität

Roland Blumhofer und Heinrich Vahrenkamp*

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

Eingegangen am 4. Juli 1985

Die Cluster $(\mu_3\text{-RC})\text{CoMNiCp}_2(\text{CO})_5$ (**1**, **2**, M = Mo, W) entstanden aus $(\mu_3\text{-RC})\text{Co}_2\text{MCp}(\text{CO})_8$ mit $[\text{CpNiCO}]_2$. Aus den gleichen Ausgangsclustern wurden mit $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ die Cluster $(\mu_3\text{-RC})\text{FeCoMCp}(\text{CO})_8\text{H}$ (**5**, **6**, M = Mo, W) erhalten. Mit dem optisch aktiven Substituenten $\text{R}^* = \text{Menthyl}$ bildete sich durch zweifachen Metallaustausch aus $(\mu_3\text{-C-CO}_2\text{R}^*)\text{Co}_3(\text{CO})_9$ der Cluster $(\mu_3\text{-C-CO}_2\text{R}^*)\text{CoMoNiCp}_2(\text{CO})_5$ (**1f**). Einige der chiralen Cluster konnten durch Säulenchromatographie in ihre Enantiomeren zerlegt werden. Dies gelang bei **1f** und dem (+)-PMePrPh-Derivat von $(\mu_3\text{-C-C(O)Ph})\text{CoMoNiCp}_2(\text{CO})_5$ an Kieselsäule-Säulen. Von den Clustern ohne optisch aktive Hilfsliganden konnten diejenigen mit einer Phenylgruppe im apikalen Substituenten an Triacetylcellulose-Säulen aufgetrennt werden. Die Kombination dieser Chromatographie mit fraktionierender Kristallisation ergab bei $(\mu_3\text{-C-CO}_2\text{Ph})\text{CoMoNiCp}_2(\text{CO})_5$ in geringer Menge die reinen Enantiomeren. Zur Bestimmung der optischen Reinheit dienten der Vergleich von Drehwerten und die NMR-Spektroskopie mit Hilfe des Shift-Reagenzes (+)-Eu(tfc)₃. Thermische oder photochemische Belastung der optisch aktiven Cluster führten eher zu Zersetzung als zu Racemisierung, während unter CO-Druck die optische Aktivität verloren ging.

Chiral μ_3 -Alkyldyne Trimetal Clusters:

Preparation and Investigation of the Optical Activity

The clusters $(\mu_3\text{-RC})\text{CoMNiCp}_2(\text{CO})_5$ (**1**, **2**, M = Mo, W) resulted from $(\mu_3\text{-RC})\text{Co}_2\text{MCp}(\text{CO})_8$ and $[\text{CpNiCO}]_2$. From the same starting clusters and $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ the clusters $(\mu_3\text{-RC})\text{FeCoMCp}(\text{CO})_8\text{H}$ (**5**, **6**, M = Mo, W) were obtained. For the optically active substituent $\text{R}^* = \text{menthyl}$ double metal exchange starting from $(\mu_3\text{-C-CO}_2\text{R}^*)\text{Co}_3(\text{CO})_9$ produced the cluster $(\mu_3\text{-C-CO}_2\text{R}^*)\text{CoMoNiCp}_2(\text{CO})_5$ (**1f**). Some of the chiral clusters could be separated into their enantiomers by column chromatography. This was achieved with **1f** and with the (+)-PMePrPh derivative of $(\mu_3\text{-C-C(O)Ph})\text{CoMoNiCp}_2(\text{CO})_5$ on silica gel columns. Of the clusters without auxiliary optically active ligands those with a phenyl group in the apical substituent could be separated on triacetyl cellulose columns. By combination of chromatography and fractional crystallization small amounts of the pure enantiomers of $(\mu_3\text{-C-CO}_2\text{Ph})\text{CoMoNiCp}_2(\text{CO})_5$ were obtained. The optical purities were determined by comparison of optical rotations and by NMR spectroscopy using the shift reagent (+)-Eu(tfc)₃. Thermally and photochemically the optically active clusters were rather decomposed than racemized, but under CO pressure the optical activity was lost.

Das Phänomen der Chiralität und optischen Aktivität hat seinen Nutzen für praktische Anwendungen wie für die Untersuchung von Reaktionsabläufen bei

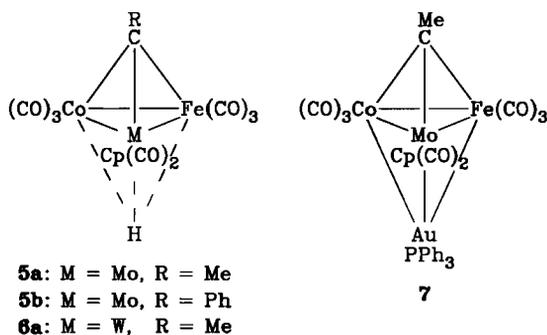
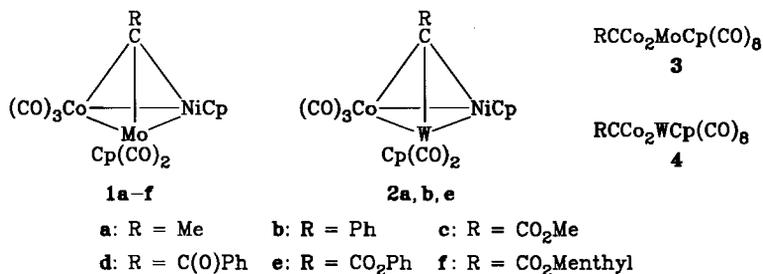
einkernigen Komplexen längst unter Beweis gestellt. Gleiches sollte für Mehrkernkomplexe gelten, die den zusätzlichen Vorteil der Multifunktionalität besitzen. Daß dennoch erst wenige derartige Komplexe und noch keine Untersuchung zu ihren Eigenschaften beschrieben sind, dürfte an den nichttrivialen Problemen ihrer Synthese und Antipodentrennung liegen. Wir haben durch Aufbausequenzen¹⁾ und durch Metallaustauschreaktionen²⁻⁵⁾ Wege zur Gewinnung von EM₃-Clustern gefunden, deren Chiralität auf der Unterschiedlichkeit der vier Gerüstbausteine des EM₃-Tetrahedrangerüsts beruht. Um ausgehend von solchen Synthesen zu nutzbaren Folgereaktionen, d.h. zu neuartigen Formen der Stereospezifität zu kommen, schien es uns zweckmäßig, chirale μ_3 -Alkyldin-Trimetall-Cluster zu untersuchen. Denn hier konnte sowohl auf unseren ersten Versuchen zum Metallaustausch^{2,6)} als auch auf der umfangreichen Chemie des apikalen Substituenten R in den Clustern $RCCo_3(CO)_9$ ⁷⁾ aufgebaut werden. Die vorliegende Arbeit beschreibt dazu Versuche zur Synthese und Antipodentrennung von RCM₃-Clustern mit drei verschiedenen Metallatomen.

Synthesen

Zum Metallaustausch ausgehend von den leicht zugänglichen Clustern $RCCo_3(CO)_9$ sind das Verfahren über Organometall-Dimethylarsenide⁶⁾ und über zweikernige Cyclopentadienylmetallcarbonyle²⁾ gut erschlossen. Ihre Kombination hatte auch schon die chiralen CoMoNi-Cluster **1a** und **b** zugänglich gemacht²⁾. Zu ihrer Ergänzung wurden jetzt analog die Vertreter **1c-f** und **2a, b** und **e** dargestellt. Von den zwei alternativen Synthesewegen ($Co_3 \rightarrow Co_2Ni \rightarrow CoMoNi$ oder $Co_3 \rightarrow Co_2Mo \rightarrow CoMoNi$) wurde der erstere nur zur Gewinnung von **1c** über $(MeO_2CC)Co_2NiCp(CO)_6$ ⁸⁾ eingesetzt, welches mit $Cp(CO)_3Mo-AsMe_2$ dem Metallaustausch unterworfen wurde. In den anderen Fällen waren die Co_2Mo - bzw. Co_2W -Cluster **3** und **4**^{6,8)} die Zwischenstufen, die mit $[CpNiCO]_2$ zum Metallaustausch gebracht wurden. Hierbei wurde wieder⁸⁾ festgestellt, daß Carbonylfunktionen im apikalen Substituenten den Nickeleinbau erleichtern. Zur Gewinnung von **1f** setzte diese Sequenz auch die erstmalige Darstellung des Ausgangsclusters $R^*CCo_3(CO)_9$ und seine Umwandlung in die Zwischenstufe **3f** (jeweils mit $R^* = CO_2Menthyl$) voraus. Beides verlief unproblematisch und in mittleren Ausbeuten (erster Schritt Trichloressigsäure(-)-menthylester + $Co_2(CO)_8$, zweiter Schritt Metallaustausch mit $Cp(CO)_3Mo-AsMe_2$, Spektren siehe exp. Teil). Alle Umsetzungen von **3** und **4** mit $[CpNiCO]_2$ zur Bildung von **1** und **2** mußten dahingehend optimiert werden, daß nicht zweimaliger Co/Ni-Austausch unter Bildung der entsprechenden RCMoNi₂-Cluster eintrat, vgl. Lit.^{2,8)}. Die Cluster **1** und **2** sind in Lösung braun bis braungrün, im festen Zustand nahezu schwarz, ihre Ausbeuten lagen bei 30–40%.

Ein weiteres Reagenz, um Heterometalle in Cluster einzuführen, ist das von *Geoffroy*⁹⁾ erstmals benutzte Tetracarbonylferrat. Es hat den Vorteil, infolge des Austauschs einer $Co(CO)_3$ -Einheit durch eine $HFe(CO)_3$ -Einheit neue Cluster zu erzeugen, die wegen ihres Hydridliganden eine zusätzliche Funktionalität besitzen. Zur Synthese chiraler Hydridometallcluster setzten wir deshalb **3a**, **3b** und **4a** mit

$K_2Fe(CO)_4$ um. Nach anschließendem Ansäuern fielen die in Lösung roten und im festen Zustand rotschwarzen Cluster **5a**, **5b** und **6a** in Ausbeuten um und über 50% an. Die Co_2Mo -Cluster **3c–e** mit funktionellem apikalem Substituenten überstanden die Umsetzungen mit dem stark reduzierenden Agens $K_2Fe(CO)_4$ nicht.



Zur Demonstration der Hydrid-Aktivität der neuen Cluster wurde **5a** mit KH deprotoniert und anschließend mit Ph_3PAuCl versetzt. Es entstand wie erwartet der goldhaltige Cluster **7**, der in Lösung braungrün und im festen Zustand schwarz ist. Das thermisch und oxidativ erstaunlich stabile **7** ist der erste alkyldinverbrückte Cluster mit vier verschiedenen Metallatomen.

Die Konstitutionen der chiralen Cluster lassen sich aus den Spektren ableiten, vgl. Tab. 1. Die Zusammensetzung von **1f** und **5a** ist durch EI-Massenspektren, die von **7** durch ein FD-Massenspektrum gesichert. Die sehr bandenreichen IR-Spektren von **1** und **2** ähneln dem des auch kristallographisch abgesicherten **1a**. Die IR-Spektren von **5** und **6** sind erstaunlicherweise einfacher als die von **3** und **4**. Eine Spektrenverwandtschaft läßt sich zwischen **5** bzw. **6** und den germaniumverbrückten Clustern $RGeFeCoMoCp(CO)_8H$ feststellen. In Analogie zur dort für den Vertreter mit R = *t*-Bu strukturanalytisch festgestellten Molekülgeometrie¹⁰ wird die Lage des Hydridliganden in **5** und **6** als μ_3 -verbrückend angenommen. Gemäß der Erfahrung, daß beim $H/AuPR_3$ -Austausch die Goldatome meist die

Positionen der H-Atome einnehmen, wird eine entsprechende Konstitution auch für den FeCoMoAu-Cluster **7** erwartet. Der Cluster **1f** mit der apikalen Menthyl-oxy-carbonylgruppe gibt sich durch jeweils zwei gleich hohe NMR-Signale für die NiCp- und MoCp-Einheiten als ein 1:1-Diastereomeregemisch zu erkennen.

Tab. 1. IR (C_6H_{12} , cm^{-1})- und 1H -NMR-Daten (C_6D_6 , ppm, i. TMS) der chiralen Cluster

	$\nu(CO)$	$\delta(MCp)$	$\delta(NiCp)$	$\delta(R)$	$\delta(H)$
1c	2065 sst, 2047 st, 2015 sst, 2005 Sch, 1995 Sch, 1970 s, 1927 m,b, 1915 Sch, 1880 s,b, 1678 s	4.76	4.97	3.53	
1d	2058 sst, 2010 sst, 1995 st, 1973 ss,b, 1953 m, 1938 s,b, 1885 s,b, 1680 ss	5.05	5.27	7.4 M	
1e^{a)}	2068 st, 2049 m, 2015 st, 2005 Sch, 1990 Sch, 1967 s, 1928 m,b, 1912 s, 1880 s,b, 1690 s	5.24	5.46	7.3 M	
1f	2064 st, 2050 m, 2018 st, 2010 st, 1975 s,b, 1965 s,b, 1920 m,b, 1912 s,b, 1885 s,b, 1665 s	4.88 4.92	5.05 5.08	b)	
2a	2056 m, 2038 st, 2008 m, 1990 st, 1976 st, 1967 st, 1946 m, 1930 st, 1915 s, 1892 s	4.67	4.94	3.77	
2b	2055 m, 2040 sst, 1996 sst, 1973 sst, 1945 st, 1913 s, 1895 m, 1856 ss	4.53	4.98	7.3 M	
2e	2065 sst, 2050 st, 2015 sst, 2004 st, 1990 m, 1965 s,b, 1925 s,b, 1910 m, 1880 ss, 1690 ss	4.83	5.11	7.2 M	
5a	2065 s, 2018 sst, 1995 st, 1978 m, 1972 Sch	5.38		3.91	-16.46
5b	2063 m, 2020 sst, 1997 sst, 1981 st, 1968 s	5.43		7.4 M	-16.70
6a	2065 m, 2020 sst, 1991 st, 1974 m, 1965 Sch	5.42		3.98	-17.40
7^{a)}	2039 m, 1998 st, 1985 m, 1955 m,b, 1934 m,b, 1885 s, 1840 s	5.27		3.92	
		$\delta(PPh_3) = 7.4 M$			

^{a)} 1H -NMR in $CDCl_3$, — ^{b)} Typisches Menthol-Signalmuster bei 2.5–0.75 ppm.

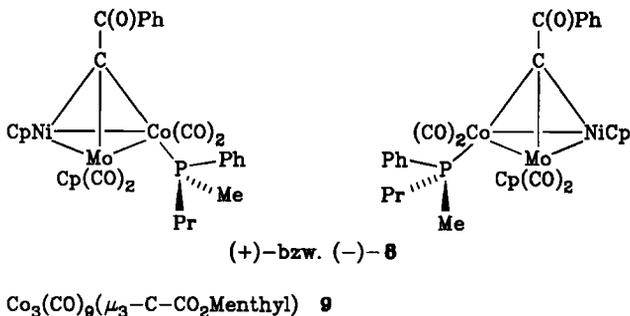
Antipodentrennungen

Mehrere Indizien zur Chiralität der μ_3 -RCM¹M²M³-Cluster waren bekannt bzw. ließen sich finden: Diastereotopie im PMe_2Ph -Derivat von **1a**²⁾, das Kristallisieren von **1a** in einer nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe²⁾, die NMR-spektroskopisch festgestellte Diastereomerie bei **1f** (s. o.). Das optisch aktive Verschiebungs-Reagenz (+)-Eu(tfc)₃ erwies sich jetzt für die Cluster mit Carbonylfunktion im apikalen Substituenten als geeignet zur Feststellung der Chiralität und optischen Reinheit. In unpolaren Lösungsmitteln (CCl_4 , C_6D_6) erzeugte es in äquimolarer Menge Tieffeld-Verschiebungen der NMR-Signale in der Größenordnung von 1 ppm bei den Clustern **1c, d, e** und **2e**. Die Existenz von zwei Enantiomeren in Lösung gab sich dabei jeweils durch Aufspaltungen der CH_3 - und C_3H_5 -Signale in der Größenordnung von 0.1 ppm zu erkennen.

Die einfachsten Versuche zur Antipodentrennung schlugen fehl. Vom in größter Menge verfügbaren Cluster **1a** ließen sich keine genügend großen und einheitlich geformten Kristalle erhalten, die ein äußeres Erkennen der inneren Asymmetrie und damit ein Aussortieren der Antipoden erlaubt hätten. Ein Versuch der Trennung über ein diastereomeres Salzpaar wurde mit **5a** unternommen. Dieser Cluster

ließ sich aus Benzol/Ether mit Brucin als ein graues unreines Pulver der angenäherten Zusammensetzung (IR- und NMR-spektroskopisch) $[\text{Brucin H}]^+ [\text{MeCFeCoMoCp}(\text{CO})_8]^-$ ausfällen. Es löste sich nur in polaren Solventien wie Aceton oder THF, zersetzte sich aber bei Versuchen zur fraktionierenden Kristallisation. Auch der am bequemsten verwendbare optisch aktive Phosphanligand $\text{Ph}_2\text{P}-\text{O}(-)\text{-Menthyl}^9$ ließ sich hier nicht nutzen. Er bildete mit **1** und **2** keine stabilen Derivate, was wohl daran liegt, daß er gegenüber den durch zwei Cyclopentadienylliganden sehr elektronenreichen Clustern nicht basisch genug ist.

Eine Diastereomerentrennung über Ligandensubstitution gelang ausgehend von **1d** mit dem (+)-Enantiomeren von PMePrPh^{11} . Das Gemisch der dunkelgrünen Diastereomeren **8** ließ sich durch Mitteldruckchromatographie mit der Revolvertechnik trennen. (Hierbei werden zwei Lobar-Säulen während des Durchlaufens der Substanz abwechselnd hintereinander geschaltet, bis eine ausreichende Trennung der Banden eingetreten ist. In diesem Fall wurden insgesamt vier Säulen durchlaufen.) Die IR-Spektren beider Diastereomeren **8** (exp. Teil) ähneln dem des PMe_2Ph -Derivats von **1a**²). NMR-Spektroskopisch besteht nur bezüglich des MoCp -Signals ein Unterschied von 0.03 ppm, was jedoch genügte, um die etwa 90prozentige optische Reinheit der Diastereomeren festzustellen. Die Versuche zur Rückgewinnung der enantiomeren Cluster **1d** aus (+)- bzw. (-)-**8** verliefen unbefriedigend (s. u.).



Die Substanz **1f**, die bereits ein Gemisch von Diastereomeren darstellt, ließ sich durch Chromatographie an Kieselgel nach zwei bis dreimaligem Durchlaufen der Säulen teilweise auftrennen. Eine Aufteilung in zwei Banden konnte nicht erzielt werden, doch ergab sich NMR-spektroskopisch, daß das zuerst eluierte Material mit ca. 90% optischer Reinheit das (-)-Diastereomere, das zuletzt eluierte mit ca. 50% optischer Reinheit das (+)-Diastereomere enthält. Zu ersterem gehören die beiden C_5H_5 -NMR-Signale bei $\delta = 4.88$ und 5.08, zu letzterem die beiden „inneren“ C_5H_5 -NMR-Signale bei $\delta = 4.92$ und 5.05. Die Vorzeichengebung bezieht sich hier und im folgenden auf die optische Drehung bei einer Wellenlänge von 589 nm. Hier hätten sich die angereicherten enantiomeren Cluster durch Entfernung der Menthylgruppe gewinnen lassen, was jedoch ebenfalls nicht gelang (s. u.).

Ein rationeller Weg zur direkten Antipodentrennung fand sich schließlich durch Mitteldruck-Chromatographie an einem optisch aktiven Adsorbens. Als solches

wurde mikrokristalline, gequollene Triacetylcellulose¹²⁾ verwendet. Hier funktioniert das Trennverfahren, wenn eine Phenylgruppe in der Nähe des Chiralitätszentrums sitzt. Mit Ethanol/Wasser (95:5) als Eluens und Säulenlängen von maximal 1 m wurden die Cluster **1b**, **d** und **e** und **2b** und **e** chromatographiert. Zwar gelang in keinem Fall eine vollständige Auftrennung in zwei Banden, doch konnten in einem Durchgang nach Isolieren der Kopf- und Schwanzfraktionen von **1b**, **1e**, **2b** und **2e** stark angereicherte Fraktionen von 5–20 mg Substanz erhalten werden. Die optischen Reinheiten der Kopffractionen waren stets deutlich höher als die der Schwanzfraktionen. Sie wurden für **1b** und **2b** aus Drehwertmessungen (s. u.) abgeschätzt, für **1e** und **2e** NMR-spektroskopisch mit $\text{Eu}(\text{tfc})_3$ ermittelt. Es wurden aus den Kopffractionen erhalten (optische Reinheiten in Klammern): (–)-**1b** ($\geq 90\%$), (+)-**1e** (80%), (–)-**2b** ($\geq 90\%$), (+)-**2e** (40%).

Eine weitere Anreicherung ließ sich für **1b** durch wiederholte fraktionierende Chromatographie erzielen. Nach drei Durchgängen fielen ausgehend von 120 mg racemischem Material je 20 mg (–)-**1b** ($> 90\%$ optisch rein) und (+)-**1b** (ca. 65% optisch rein) an. Um die Anreicherung von **1e** bis zu 100% zu treiben, war mehrfache fraktionierende Chromatographie mit anschließendem dreimaligem Umkristallisieren der höchst angereicherten Fraktionen nötig. Aus 300 mg Racemat wurden so je 40 mg hoch angereichertes und daraus je 10 mg optisch reines (+)- bzw. (–)-**1e** erhalten. Die Schmelzpunkte des Racemats (115°C) und der reinen Enantiomeren (Zers. oberhalb von 130°C) unterscheiden sich in charakteristischer Weise.

Unerwarteterweise ließ sich auf diesem Wege für **1d** keine Anreicherung erzielen, und auch die Enantiomeren von **5b** wurden nicht getrennt. Dagegen wurden **1a** und **c** soweit angereichert, daß sich für die Kopf- und Schwanzfraktionen nach einem Durchlauf optische Reinheiten von 10–20% abschätzen ließen.

Optische Messungen

Die bei fünf Wellenlängen ermittelten polarimetrischen Meßwerte für die höchst angereicherten Proben der optisch aktiven Verbindungen sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Es werden die molaren Drehungen $[\Phi]$ angegeben, die sich aus den spezifischen Drehungen $[\alpha]$ durch Multiplikation mit dem hundertsten Teil der Molmasse ergeben. Wegen der geschilderten Gründe³⁾, hauptsächlich wegen der infolge hoher Lichtabsorption kleinen Substanzkonzentrationen, muß für alle Meßwerte eine Fehlerbreite von mindestens 10–20% angenommen werden. Die Angaben zur optischen Reinheit sind für die Cluster **1c–f**, **2e** und **8** NMR-spektroskopisch sichergestellt. Für **1b** und **2b** wurden die bis zur Drehwertkonstanz angereicherten Kopffractionen als mindestens 90% optisch rein angenommen. Die optische Reinheit von **1a** wurde dann unter der Annahme gleicher Drehwerte wie bei **1b** abgeschätzt.

Man erkennt für alle Komplexe eine starke Rotationsdispersion; in der Regel treten über den Wellenlängenbereich zwei Vorzeichenwechsel der optischen Drehung auf. Der Vergleich von **9**, **3f** und den Diastereomeregemischen von **1f** und **8** mit den anderen Komplexen macht auch deutlich, daß die vom organischen

Liganden herrührenden Beiträge zur optischen Drehung um eine Größenordnung kleiner sind als die vom Clustergerüst herrührenden. Dies zeigt sich auch daran, daß die Diastereomeren von **1f** und **8** einen ORD-Verlauf zeigen, der dem der Enantiomeren, z. B. von **1e** und **1b**, ähnelt.

Tab. 2. Molare optische Drehwerte $[\Phi]$ in Grad $\times 10^{-2}$ (Lösungsmittel bei **1c**, **d**, **2e** und **8** Benzol, sonst Hexan)

	opt. Reinheit	opt. Drehung bei 589 nm	bei 578 nm	bei 546 nm	bei 436 nm	bei 365 nm
9^{a)}	—	+4	+4	+1	-19	-31
3f	—	-1	0	+3	+6	-42
(-)- 1a	10–20%	-6	-10	-21	-15	-123
(+)- 1a	10%	+4	+7	+15	+10	+92
(-)- 1b	90%	-60	-75	-115	+40	-138
(+)- 1b	65%	+38	+45	+69	-3	+77
(-)- 1c	10–20%	-6	-6	-7	+20	-61
(+)- 1c	10%	+4	+4	+4	-14	+28
(-)- 1d	20%	-5	-6	-9	+12	-33
(+)- 1d	20%	+5	+6	+9	-12	+45
(-)- 1e	100%	-31	-32	-35	+147	-355
(+)- 1e	100%	+31	+34	+37	-144	+324
1f	— ^{b)}	-1	-2	-3	+3	-27
(-)- 1f	90%	-35	-34	-33	+120	-360
(+)- 1f	50%	+17	+16	+7	-61	+100
(-)- 2b	90%	-65	-75	-119	+43	-181
(+)- 2b	70%	+45	+54	+87	-33	+112
(-)- 2c	20%	-9	-8	-7	+19	-46
(+)- 2c	40%	+17	+15	+11	-42	+91
8	— ^{b)}	-7	-7	-6	+4	-19
(-)- 8	90%	-52	-48	+15	-11	-133
(+)- 8	90%	+70	+59	-41	+33	+203

^{a)} **9** = $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C}-\text{CO}_2\text{Menthyl})$. — ^{b)} 1:1-Enantiomeregemisch.

Es erscheint nur bedingt aussichtsreich, aus den optischen Daten Aussagen zur absoluten Konfiguration abzuleiten. So sind zwar die Drehwerte und Vorzeichen bei **1e** und **1f** oder bei **1b** und **2b** recht ähnlich, dafür aber schon zwischen diesen Gruppen unterschiedlich. Und **1a** weicht von der Regel besonders dadurch ab, daß über den ganzen Spektralbereich kein Vorzeichenwechsel der Drehung auftritt. Auch gegenüber anderen optisch aktiven Clustern, z. B. $\text{SFeCoMoCp}(\text{CO})_8$ ³⁾ und $\text{MePFcCoWCp}(\text{CO})_8$ ⁴⁾, zeigen sich wenig Verwandtschaften im ORD-Verlauf. Ebenso wie die Elektronenspektren von Clusterverbindungen bisher kaum interpretierbar sind, bedarf anscheinend auch ihre optische Drehung noch eines weitergehenden Verständnisses. Wir beabsichtigen deshalb, zunächst den chemischen Nutzen der optischen Aktivität von Clustern, z. B. in der Verfolgung von Reaktionsmechanismen, zu suchen.

Chemisches Verhalten

Die sich aus den Synthesen und Antipodentrennungen ergebenden weiteren Versuche lieferten erste Informationen zur Stabilität und Reaktivität der optisch aktiven Cluster. So war es naheliegend, nach Wegen zur Abspaltung der Menthyl-„Hilfsgruppe“ aus dem Cluster **1f** zu suchen. Als ein möglicher Weg dazu bot sich die Hydrolyse oder Umesterung dieses Esters an, die für die Cluster-Ester $\text{Co}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C}-\text{CO}_2\text{R})$ mit guten Ausbeuten beschrieben ist¹³. Diese setzt jedoch eine Umsetzung mit wasserfreier Schwefelsäure voraus, die beim Cluster **1f** nicht zur Bildung des Acylium-Ions $[\text{CoMoNiCp}_2(\text{CO})_5(\mu_3\text{-C}-\text{CO})]^+$, sondern zu dessen völliger Zerstörung führte. Damit war die generelle Erhöhung der Empfindlichkeit durch das Heterometallgerüst und durch das Vorhandensein anderer als nur Carbonylliganden bestätigt.

Eine weitergehende Empfindlichkeit zeigte sich bei den Versuchen zur Abspaltung des Hilfsliganden (+)-PMePrPh aus den optisch reinen Diastereomeren des Clusters **8**. Dies war mit CO unter Druck möglich. Um in sinnvoller Zeit zur Bildung des Ausgangsclusters **1d** zu kommen, verlangte es Drücke um 100 bar mit dem Ergebnis eines völligen Verlustes der optischen Aktivität. Dies deutet auf die intermediäre Öffnung des Clusters **8** unter Addition von zwei CO-Liganden hin. Das weniger starre Gerüst des geöffneten Clusters könnte dann racemisieren, bevor es unter Abspaltung von CO und PR_3 in den Ausgangscluster **1d** übergeht. Ähnliches wurde bei dem optisch aktiven Cluster $\text{MePFcCoWCp}(\text{CO})_8$ beobachtet⁴, dessen Öffnung und anschließende Racemisierung wir inzwischen bewiesen haben¹⁴. Bei **8** ließ sich unter Zusatz von Methyljodid, Absenkung des CO-Drucks auf 40 bar und Verlängerung der Reaktionszeit auf 4 Wochen ein befriedigender Umsatz zu **1d** erzielen, dessen beide Enantiomeren dann noch ein Fünftel ihrer optischen Aktivität besaßen (vgl. Tab. 2).

Zur Frage der konfigurativen Stabilität der chiralen Cluster **1** bzw. **2** war damit eine negative Antwort (Empfindlichkeit gegenüber Donorliganden) gegeben. Dieser Frage wurde dann bezüglich zweier weiterer, für katalytische Anwendungen wichtiger, Reaktionsbedingungen nachgegangen. Eine Probe von 80% optisch reinem **1e** verlor nach 16 h bei 80°C etwa die Hälfte ihrer optischen Drehung. Daß dies kaum auf Racemisierung, sondern auf thermische Zersetzung zurückgeht, ließ sich durch Filtration, Rückisolierung der Substanz und erneute Drehwertmessung belegen. Gleiches zeigte sich bei UV-Bestrahlung von **1e**, die zu relativ rascher Zersetzung führte. Ähnlich, aber leichter durch NMR-Spektroskopie festzustellen, waren die Ergebnisse einer thermischen und photochemischen Belastung des (-)-Diastereomeren von **1f**: bei 100°C in Lösung war nach 8 h neben teilweiser Zersetzung vollständige Racemisierung eingetreten, bei Bestrahlung trat Zersetzung ohne merkbare Racemisierung ein. Im Vergleich zu den anderen von uns gewonnenen optisch aktiven Clustern ist damit bezüglich der konfigurativen Stabilität eine gewisse Komplementarität festzustellen: Die Cluster mit SFeCoM-Gerüst (M = Mo, W) vertragen CO-Druck, aber keine UV-Bestrahlung³; die Cluster mit PFeCoM-Gerüst scheinen chemisch und konfigurativ inert gegen Bestrahlung zu sein, sind es aber nicht in Gegenwart von Donorliganden⁴; die Cluster

mit CCoNiM -Gerüst scheinen die höchste thermische Stabilität zu besitzen, verlieren aber unter CO ihre optische Stabilität. Einer Anwendung aller drei Clustertypen für katalytische optische Induktion sind damit Grenzen gesetzt.

Das wichtigste Ergebnis der vorliegenden Arbeit ist damit die rationelle Trennung einiger der chiralen Verbindungen durch Chromatographie über Acetylcellulose, was die weitere Untersuchung der Cluster-Stereochemie erleichtern sollte.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Wir danken Herrn Dr. K. Steinbach, Marburg, und Herrn Dr. P. Merbach, Erlangen, für Massenspektren. Die Firma *Fritsch GmbH*, Idar-Oberstein, führte freundlicherweise das Fein-Mahlen der Triacetylcellulose durch.

Experimenteller Teil

Die allgemeinen experimentellen Techniken waren wie beschrieben¹⁹. Das zur normalen Chromatographie verwendete Kieselgel war 12 h bei 180°C i. Hochvak. getrocknet. Zur Mitteldruck-Chromatographie diente eine selbstgebaute Anlage, in die sich alternativ Lobar-Fertigsäulen (Merck, LiChroPrep Si 60, 40–63 μm , Größe B) oder selbstgefüllte Säulen integrieren ließen. Die besten direkten Enantiomerentrennungen wurden erzielt mit käuflicher Triacetylcellulose, die gemahlen, auf die Kornfraktion 25–44 μm gesiebt und aufgeschlämmt im Elutionsmittel (Ethanol/Wasser 95:5) auf eine Säule von 2.5 cm Durchmesser aufgetragen wurde. Vor der Chromatographie wurde 12 h Elutionsmittel durchgepumpt, um das Füllmaterial zu verfestigen. So hergestellte Säulen waren vielfach wiederverwendbar. Chromatographische Trennungen mit 1 m langer Säule und 2 bar Betriebsdruck dauerten ca. 6 h. Zu Drehwertmessungen diente ein Perkin-Elmer Polarimeter 241. Die verwendeten Lösungen waren 10^{-3} molar bei Schichtdicken von 0.1 bzw. 0.02 dm. Alle Ausgangsverbindungen waren nach Literaturvorschriften hergestellt bzw. gekauft. Sämtliche neuen Komplexe sind in Tab. 3 charakterisiert. Ihre Namen gibt Tab. 4.

$\text{Co}_2(\text{CO})_8(\mu_3\text{-C}-\text{CO}_2\text{Menthyl})$ (**9**): 2.5 g (7.3 mmol) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ wurden in 10 ml absol. Aceton 1 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wurden 2.2 g (7.3 mmol, 1.9 ml) Trichloroessigsäure-(–)-mentylester zugegeben und die Reaktionsmischung langsam auf 60°C erhitzt. Schon ab 40°C trat starke Gasentwicklung ein. Nach 4 h Rühren bei 60°C war kein $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mehr im IR-Spektrum der Reaktionsmischung zu erkennen. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der trockene Rückstand 4mal mit 25 ml Hexan extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden dann so lange portionsweise mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser farblos war. Nach Trocknung der violettroten organischen Phase mit MgSO_4 über Nacht und Filtration vom Ungelösten wurde erneut i. Vak. zur Trockne eingengt. Das dabei erhaltene ölige Rohprodukt war laut IR- und NMR-Spektren noch mit organischen Reaktionsrückständen verunreinigt, die durch Chromatographie auf einer 2.5 \times 30-cm-Säule mit Hexan/Benzol (3:1) größtenteils entfernt werden konnten. Aus der ersten farbigen Fraktion (violett) fielen nach Einengen i. Vak. 0.8 g (26%) rohes **9** als dunkelrotes Öl an, das bei Raumtemp. langsam kristallisierte und als solches weiterverarbeitet wurde. Zur analytischen Charakterisierung wurden 50 mg davon in wenig Hexan gelöst und nach Abfiltrieren von eventuell Ungelöstem gerade so lange bei –78°C tiefgekühlt, bis die Keimbildung einsetzte. Die Kristallisation wurde anschließend bei –30°C langsam vervollständigt, wodurch 15 mg **9** in schwarzen Kristallen erhalten wurden. – IR (C_6H_{12}): 2108 s, 2060 sst, 2042 st, 2035 Sch, 2015 Sch, 1680 cm^{-1} s. – NMR (C_6D_6): $\delta = 5.05$ (breites Signal, 1H), 2.03–0.75 (Menthyl-Multipletts, 20H).

3f: 2.5 g (4.0 mmol) **9** und 1.5 g (4.3 mmol) $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{AsMe}_2$ wurden in 100 ml Cyclohexan bei Raumtemp. gerührt. Nach 15 h wurde auf 30°C erwärmt, nach insgesamt 40 h

wurde langsam auf 50°C, nach weiteren 8 h auf 70°C erhitzt. Nach erfolgter Thermolyse bei dieser Temp. wurde nach insgesamt 72 h von ungelösten Zersetzungsprodukten abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der rotbraune Rückstand auf einer 2.5 × 60-cm-Säule chromatographiert. Die 1. Fraktion (Benzol/Hexan 1:5, rot) enthielt etwa 0.1 g einer nicht identifizierten Substanz. Aus der zweiten Fraktion (Benzol, grün) ergab Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. 1.4 g (50%) rohes **3f** als dunkelgrünes Öl, welches bei Raumtemp. schnell auskristallisierte. 50 mg wurden zur analytischen Charakterisierung aus wenig Hexan umkristallisiert und ergaben 20 mg **3f** in schwarzen Kristallen. — IR (C₆H₁₂): 2085 m, 2078 s, 2051 st, 2032 sst, 2006 st, 1994 Sch, 1965 ss, 1942 s, 1897 s, 1667 cm⁻¹ ss. — NMR (C₆H₆): δ = 4.66 (C₅H₅), 2.5–0.75 (Menthyl-Multipletts, 20H).

1c: 0.20 g (0.42 mmol) Co₂NiCp(CO)₆(μ₃-C-CO₂Me)⁸⁾ und 0.25 g (0.71 mmol) Cp(CO)₃Mo-AsMe₂ in 25 ml Cyclohexan wurden nacheinander je 1 d auf 40, 50, 60 und 70°C erhitzt. Dann wurde filtriert, mit Cyclohexan nachgewaschen und das Filtrat i. Vak. zur Trockne eingengt. Nach Aufnehmen in 50 ml Hexan/Benzol (4:1) wurde über eine 60 × 2.5-cm-Kieselgelsäule chromatographiert.

1. Fraktion (Hexan/Benzol 4:1, gelborange): wenig unbekannte Verbindung.
2. Fraktion (Hexan/Benzol 1:1, rot): 30 mg [Cp(CO)₂MoAsMe₂]₂.
3. Fraktion (Benzol, braun): wenig Co₂NiCp(CO)₆(μ₃-C-CO₂Me).
4. Fraktion (Benzol/CH₂Cl₂ 5:1, braun): nach Kristallisation aus Hexan bei -30°C wurden 80 mg (34%) **1c** erhalten.

1d: 0.70 g (1.13 mmol) **3d** und 1.20 g (3.95 mmol) [CpNiCO]₂ in 50 ml Benzol wurden 5 d bei 45°C gerührt. Danach wurden alle flüchtigen Bestandteile i. Hochvak. abkondensiert, der Rückstand in Hexan/Benzol (5:1) aufgenommen und über eine 60 × 3.5-cm-Kieselgelsäule chromatographiert.

1. Fraktion (Hexan/Benzol 3:1, orangerot): Spur CpCo(CO)₂.
2. Fraktion (Hexan/Benzol 1:1, rot): 0.50 g [CpNiCO]₂.
3. Fraktion (Benzol, gelbbraun): 30 mg Ni₃Cp₃(CO)₂.
4. Fraktion (Benzol/CH₂Cl₂ 5:1, braungrün): 0.45 g schwarzgrüner Rückstand, laut DC ein Gemisch aus zwei Substanzen. Bei deren Auftrennung durch Mitteldruckchromatographie auf zwei hintereinandergeschalteten Lobar-Fertigsäulen mit Benzol/CH₂Cl₂ (5:1) als Laufmittel wurde zuerst das braungrüne **1d** in der Hauptfraktion eluiert. Umkristallisation aus Pentan bei -30°C ergab 300 mg (44%) **1d**.

1e: Wie **1d** aus 1.40 g (2.20 mmol) **3e** und 3.00 g (9.88 mmol) [CpNiCO]₂ in 65 ml Benzol nach 3 d bei 60°C. Chromatographie:

1. Fraktion (Hexan/Benzol 1:1, rot): 1.80 g [CpNiCO]₂.
2. Fraktion (Hexan/Benzol 1:3, grün): 50 mg (4%) **3e**.
3. Fraktion (Benzol, gelbbraun): 60 mg Ni₃Cp₃(CO)₂.
4. Fraktion (Benzol/CH₂Cl₂ 6:1, braun): Nach Kristallisation aus Hexan resultierten 0.50 g (38%) **1e**.

1f: Wie **1d** aus 1.40 g (2.00 mmol) **3f** und 1.80 g (6.00 mmol) [CpNiCO]₂ in 100 ml Benzol nach 5 d bei 60°C. Chromatographie:

1. Fraktion (Hexan/Benzol 2:1, gelbgrün): Vorlauf aus wenig CpCo(CO)₂ und NiCp₂.
2. Fraktion (Hexan/Benzol 2:1, rot): 0.35 g [CpNiCO]₂.
3. Fraktion (Hexan/Benzol 1:1, dunkelgrün): 0.20 g **3f**.

4. Fraktion (Benzol, braun): 0.70 g (61%) rohes **1f** als braunes Öl, das schwer zu kristallisieren war und als solches zur Diastereomerentrennung (s. u.) verwendet wurde. Die dabei anfallenden kristallinen Fraktionen mit Schmelzpunkten zwischen 41 und 45°C waren allesamt analysenrein.

2a: Wie **1d** aus 1.00 g (1.62 mmol) **4a** und 1.50 g (4.96 mmol) $[\text{CpNiCO}]_2$ in 50 ml Benzol nach 6 d bei 60°C. Chromatographie:

1. Fraktion (Hexan/Benzol 5:1, gelborange): wenig $\text{CpCo}(\text{CO})_2$.
2. Fraktion (Hexan/Benzol 3:1, rot): 0.80 g $[\text{CpNiCO}]_2$.
3. Fraktion (Hexan/Benzol 2:1, schwarzgrün): Rückgewinnung von 0.30 g (30%) **4a**.
4. Fraktion (Hexan/Benzol 2:1, braun): nach Kristallisation aus Hexan verblieben 170 mg (25%) **2a**.

2b: Wie **1d** aus 0.76 g (1.12 mmol) **4b** und 1.20 g (3.95 mmol) $[\text{CpNiCO}]_2$ in 40 ml Benzol nach 9 d bei 60°C. Chromatographie:

1. Fraktion (Hexan/Benzol 3:1, rot): 0.44 g $[\text{CpNiCO}]_2$, geringfügig mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ verunreinigt.
2. Fraktion (Hexan/Benzol 3:1, grün): 20 mg einer unbekanntten Substanz.
3. Fraktion (Hexan/Benzol 1:1, braun): wenig einer unbekanntten Substanz.
4. Fraktion (Hexan/Benzol 1:1, braun): 0.50 g brauner Rückstand, laut DC ein Gemisch aus 2 Substanzen. Bei deren Auftrennung durch Mitteldruckchromatographie auf zwei hintereinandergeschalteten Lobar-Fertigsäulen mit Hexan/Benzol (2:1) wurde zuerst das braune **2b**, dann 200 mg (0.29 mmol) grünes **4b** eluiert. Umkristallisation aus Hexan ergab 230 mg (42%) **2b**.

2e: Wie **1d** aus 0.35 g (0.48 mmol) **4e** und 0.50 g (1.65 mmol) $[\text{CpNiCO}]_2$ in 40 ml Benzol nach 6 d bei 60°C. Chromatographie:

1. Fraktion (Hexan/Benzol 3:1, rot): 0.35 g $[\text{CpNiCO}]_2$, geringfügig mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ verunreinigt.
2. Fraktion (Hexan/Benzol 1:1, braun): geringe Mengen einer unbekanntten Substanz.
3. Fraktion (Benzol, schwarzbraun): nach Kristallisation aus Hexan/Benzol (6:1) resultierten 100 mg (30%) **2e**.

5a: Eine Suspension von 0.50 g (2.03 mmol) $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ in 60 ml THF wurde 1 h zum Sieden erhitzt. In die siedende Lösung wurden innerhalb von 30 min 0.50 g (0.94 mmol) **3a** in 25 ml THF getropft und dann noch 2 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand mit 25 ml 40proz. Phosphorsäure (mehrfach entgast und mit Stickstoff gesättigt) versetzt und zweimal mit 50 ml Hexan/Benzol (1:1) extrahiert. Die organische Phase wurde i. Vak. zur Trockne eingeeengt, dann in Hexan/Benzol (5:1) wieder aufgenommen und über eine 50 × 2.5-cm-Kieselgelsäule chromatographiert. Die erste, dunkelgrüne Fraktion (Hexan/Benzol 5:1) enthielt 50–100 mg $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$. Die zweite Fraktion (Hexan/Benzol 3:1) enthielt das Produkt. Umkristallisation aus Hexan/Benzol (6:1) ergab 0.30 g (60%) **5a**.

5b: Wie **5a** aus 0.45 g (0.76 mmol) **3b** und 0.40 g (1.63 mmol) $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ nach Ansäuern mit 20 ml 40proz. Phosphorsäure. Aufarbeitung wie oben ergab 0.22 g (49%) **5b**.

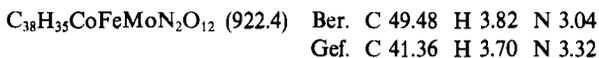
6a: Wie **5a** aus 0.20 g (0.32 mmol) **4a** und 0.15 g (0.61 mmol) $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ nach Ansäuern mit 10 ml 40proz. Phosphorsäure. Ausb. 0.10 g (51%) **6a**.

7: 60 mg (0.11 mmol) **5a** und 5 mg (0.12 mmol) KH wurden bei Raumtemp. in 5 ml THF gerührt. Nach 5 h zeigte sich im IR-Spektrum, daß sich das Anion von **5a** praktisch vollständig gebildet hatte. Zu der jetzt grünen Lösung wurden 55 mg (0.11 mmol) Ph_3PAuCl gegeben. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. wurde die jetzt braune Lösung i. Vak. zur Trockne eingengt, mit 25 ml Hexan/Benzol (5:1) aufgenommen und über eine $20 \times 2.5\text{-cm}$ -Kieselgelsäule chromatographiert.

1. Fraktion (Hexan/Benzol 3:1, rot): Spur **5a**.

2. Fraktion (Hexan/Benzol 1:1, braungrün): nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wurde aus wenig Hexan/Benzol (8:1) bei -30°C umkristallisiert. Hierbei fielen 40 mg (37%) **7** an.

Versuch zur Antipodentrennung bei 5a mit Brucin: 1.09 g (2.06 mmol) **5a**, gelöst in 35 ml Diethylether/Benzol (5:2), und 0.75 g (1.91 mmol) wasserfreies (-)-Brucin, gelöst in 245 ml Diethylether/Benzol (5:2), wurden in Form dieser kaltgesättigten Lösungen vermischt und bei Raumtemp. gerührt. Nach 2 h wurde der voluminöse, graugrüne Niederschlag abfiltriert, mit 4mal 25 ml Diethylether gewaschen und 12 h i. Vak. getrocknet. Hierbei fielen 1.10 g (62%) rohes $[\text{Brucin-H}]^+[\text{MeCFeCoMoCp}(\text{CO})_8]^-$ als graugrünes, sehr luftempfindliches Pulver an, welches sich oberhalb von 350°C zersetzt.



Mehrfaches Umkristallisieren von 100-mg-Chargen des so erhaltenen Diastereomeren-gemisches aus THF/Pentan (6:1), aus Aceton/Diethylether (2:1) und aus Aceton/Pentan (5:1) führte immer zu dem gleichen amorphen Pulver, bei abnehmender Reinheit. Polarimetrische Messungen an Aceton-Lösungen der eingedampften Mutterlaugenrückstände der amorphen Pulverfällungen ließen keine Anreicherungen in einer der Phasen erkennen. Ebenso negativ war das Ergebnis einer Extraktion des Salzes mit siedendem Diethylether. Von dem ungelösten Extraktionsrückstand und dem gelösten Anteil des Salzes wurden Proben entnommen und polarimetrisch wie auch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Hieraus ergaben sich keine Anhaltspunkte für eine Trennung.

(+)- bzw. (-)-**8**: 0.64 g (1.06 mmol) **1d** wurden zusammen mit 0.26 g (1.56 mmol) (+)-PMePrPh in 50 ml Benzol 3 d bei 45°C gerührt. Danach war dünnschichtchromatographisch ein vollständiger Umsatz zu erkennen. Die Reaktionslösung wurde i. Vak. auf 10 ml eingengt und über eine $45 \times 3.5\text{-cm}$ -Kieselgelsäule (aufgeschlämmt mit Benzol) chromatographiert.

1. Fraktion (Benzol, schwach rot gefärbt): nicht umgesetzter Phosphanligand, verunreinigt mit einer Spur einer unbekanntenen roten Verbindung.

2. Fraktion (Benzol/ CH_2Cl_2 6:1, grün): Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wurden 0.60 g (77%) eines 1:1-Gemisches von (+)- und (-)-**8** in Form eines dunkelgrünen Rückstands isoliert. Kristallisation aus *n*-Pentan ergab 0.45 g (57%) **8** als graugrüne Kristalle. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Mutterlauge und des Kristallisats ergab, daß in beiden Fällen ein 1:1-Gemisch der Diastereomeren vorlag.

150 mg des 1:1-Gemisches von (+)- und (-)-**8** aus der 2. Fraktion des obigen Ansatzes wurden mit Benzol als Laufmittel über zwei hintereinandergeschaltete Lobar-Fertigsäulen in der Mitteldruckanlage chromatographiert. Dabei wurde die vordere Säule nach dem Durchlauf des Produkts hinter die beladene zweite Säule geschaltet. Dieser Vorgang wurde wiederholt, so daß das Diastereomergemisch insgesamt vier Säulen passierte („Lobar-Revolver-Technik“). Als erste grüne Fraktion wurde (-)-**8** eluiert. Eine kurze Zwischen-

fraktion (etwa 10 mg) wurde verworfen. Die zweite, ebenfalls grüne Fraktion enthielt (+)-**8** (alle Fraktionen gingen ineinander über). Beide Diastereomeren wurden aus Pentan umkristallisiert. Hierbei wurden 50 mg (-)-**8** als schwarze Kristalle und 40 mg (+)-**8** ebenfalls als schwarze Kristalle erhalten.

(+)- und (-)-**8** unterscheiden sich IR-spektroskopisch nicht (in Cyclohexan): 2018 s, 1975 sst, 1882 m, 1813 cm^{-1} s. Die NMR-Spektren unterscheiden sich nur für das MoCp-Signal (in C_6D_6): $\delta = 4.67$ für (-)-**8** und 4.70 für (+)-**8**. Die Resonanzen der übrigen Ligandgruppen stimmen überein (in C_6D_6): $\delta = 8.50$ m (5H), 7.50 m (5H), 5.08 (d, 1.8 Hz) (5H), 2.50–0.80 m (10H).

Diastereomerentrennung von 1f: Wie oben beschrieben wurden sechs 150-mg-Chargen von **1f** mit der Revolver-Technik über insgesamt drei Lobar-Säulen geschickt. Es bildete sich eine 10 cm breite braune Bande, aus der insgesamt 6 Fraktionen geschnitten wurden. Die ersten und letzten Fraktionen (jeweils ca. 5 mg, vereint ca. 30 mg) erwiesen sich als (-)-**1f** mit ca. 90% optischer Reinheit bzw. (+)-**1f** mit ca. 50% optischer Reinheit (NMR-spektroskopisch): Die Zwischenfraktionen waren von entsprechend geringerer optischer Reinheit. Aus etwa der Hälfte aller Einzelfraktionen fiel beim Einengen festes **1f**, sonst öliges **1f** an.

Mitteldruckchromatographie mit Triacetylcellulose: Die Herstellung der Säulen ist zu Beginn des exp. Teils beschrieben. Die Substanzproben wurden im Eluens gelöst und in Form gesättigter Lösungen (70–150 mg pro 10 ml Ethanol/Wasser 95:5) aufgetragen. Der Durchlauf durch die 1-m-Säule dauerte ca. 6 h. Die Bandenbreite am Ende der Säule betrug durchschnittlich 15 cm. Die aufgetragenen und aus der höchst angereicherten Kopf- und Schwanzfraktion isolierten Substanzmengen waren: **1a** (100/4/4 mg), **1b** (120/3/4 mg), **1c** (110/4/4 mg), **1d** (60/2/3 mg), **1e** (120/5/5 mg), **2b** (120/6/4 mg), **2e** (60/4/7 mg). Die Mittelfraktionen wurden erneut auf die gleiche Weise chromatographiert.

Anreicherung von 1b: 120 mg racemisches **1b** wurden über Triacetylcellulose in sechs 20-mg-Fraktionen aufgetrennt. Anschließend wurden die 2. und 3. sowie die 4. und 5. Fraktion zusammen chromatographiert. Die dabei erhaltenen 20 mg Kopffraktion von 2 und 3 wurden mit der ersten Kopffraktion vereint und chromatographisch noch einmal in zwei 20-mg-Fraktionen zerlegt. Gleichermaßen wurde mit den Schwanzfraktionen verfahren. Schließlich lagen 20 mg zu > 90% optisch reines (-)-**1b** und 20 mg zu ca. 65% optisch reines (+)-**1b** vor.

Anreicherung von 1e: Je 120 mg **1e** wurden achtmal über Triacetylcellulose wie zuvor chromatographiert. Es wurden je 5 mg Kopf- und Schwanzfraktion abgenommen, die großen Mittelfraktionen wurden jeweils wiederverwendet. Mit den erhaltenen je 40 mg Kopf- und Schwanzfraktion wurde aus Hexan derart fraktionierend kristallisiert, daß jeweils 20 mg Kristallisat und 20 mg Mutterlauge anfielen. Drei Folgen dieser Kaskade mit Überkreuz-Vereinigung von Mutterlauge und Kristallisat führten zu je 10 mg von 100% optisch reinem (-)- und (+)-**1e**.

Abspaltung des Phosphanliganden aus 8: a) 20 mg **8** (1:1-Gemisch der Diastereomeren), gelöst in 2 ml Benzol, wurden im Handautoklaven jeweils für einen Tag verschiedenen CO-Drücken ausgesetzt (5, 20, 40 und 60 bar). Die Bildung von **1d** wurde dünnschichtchromatographisch erst bei 60 bar CO-Druck beobachtet. Nach 2 Wochen bei diesem Druck betrug der Umsatz ca. 20%.

b) 25 mg (-)-**8**, gelöst in 5 ml Benzol, wurden 1 Woche unter einem CO-Druck von 100 bar gehalten. Anschließend wurde die Lösung direkt über eine Lobar-Mitteldrucksäule

mit Benzol/CH₂Cl₂ (1:1) als Laufmittel chromatographiert. Die erste, grüne Fraktion enthielt nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. 10 mg nichtumgesetztes Diastereomeres. Die zweite, braungrüne Fraktion ergab nach Einengen und Trocknen i. Vak. 6 mg (50%, bez. auf umgesetztes **8**) **1d**. Die NMR-spektroskopische Untersuchung des nichtumgesetzten Diastereomeren in der 1. Fraktion ergab nach Auswerten der Peakintensitäten im Cp-Bereich, daß ein 5:1-Gemisch von (-)- und (+)-**8** vorlag. Im Falle der Enantiomeren in der 2. Fraktion ergab sich nach Zumischung äquimolarer Mengen von (+)-Eu(tfc)₃ NMR-spektroskopisch, daß ein 1:1-Gemisch von (+)- und (-)-**1d** erhalten wurde.

Tab. 3. Charakterisierung der neuen Cluster

Komplex	Schmp. [°C]	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
			C	H	M	
9	53	C ₂₇ H ₁₉ Co ₃ O ₁₁ (624.2)	Ber.	40.41	3.07	Co 28.32
			Gef.	40.52	2.91	Co 27.47
3f	87	C ₂₃ H ₂₄ Co ₂ MoO ₁₀ (698.3)	Ber.	43.00	3.47	Co 16.88
			Gef.	43.00	3.31	Co 16.40
1c	170	C ₁₈ H ₁₃ CoMoNiO ₇ (554.9)	Ber.	38.96	2.36	Co 10.62
			Gef.	39.00	2.20	Co 10.38
1d	119 (Zers.)	C ₂₃ H ₁₅ CoMoNiO ₆ (601.0)	Ber.	45.97	2.52	Co 9.81
			Gef.	46.10	2.00	Co 10.08
1e	115	C ₂₃ H ₁₅ CoMoNiO ₇ (617.0)	Ber.	44.78	2.45	Co 9.55
			Gef.	44.64	1.97	Co 9.37
1f	41–43	C ₂₇ H ₂₉ CoMoNiO ₇ (679.1)	Ber.	47.75	4.31	Co 8.68
			Gef.	48.00	4.50	Co 8.59
			Molmasse: 679 (EI-MS, bez. ⁹⁶ Mo)			
2a	245	C ₁₇ H ₁₃ CoNiO ₅ W (579.8)	Ber.	34.10	2.19	Co 9.84
			Gef.	34.14	1.85	Co 9.63
2b	142	C ₂₂ H ₁₅ CoNiO ₅ W (660.9)	Ber.	39.99	2.29	Co 8.92
			Gef.	40.16	1.94	Co 9.17
2e	126	C ₂₃ H ₁₃ CoNiO ₇ W (704.9)	Ber.	39.19	2.14	Co 8.36
			Gef.	39.07	1.78	Co 8.51
			Molmasse: 704 (EI-MS, bez. ¹⁸⁴ W, ⁵⁸ Ni)			
5a	195 (Zers.)	C ₁₅ H ₉ CoFeMoO ₈ (528.0)	Ber.	34.13	1.72	Fe 10.58
			Gef.	33.82	1.45	Fe 10.76
			Molmasse: 528 (EI-MS, bez. ⁹⁶ Mo)			
5b	129 (Zers.)	C ₂₀ H ₁₁ CoFeMoO ₈ (590.0)	Ber.	40.71	1.88	Fe 9.47
			Gef.	40.52	1.70	Fe 9.66
6a	135 (Zers.)	C ₁₅ H ₉ CoFeO ₈ W (615.9)	Ber.	29.25	1.47	Fe 9.07
			Gef.	29.38	1.21	Fe 8.95
7	150 (Zers.)	C ₃₃ H ₂₃ AuCoFeMoO ₈ P (986.2)	Ber.	40.19	2.35	Fe 5.66
			Gef.	40.42	2.03	Fe 5.85
			Molmasse: 986 (FD-MS, bez. ⁹⁶ Mo)			
8 (Racemat)	117	C ₃₇ H ₃₀ CoMoNiO ₅ P (739.1)	Ber.	52.00	4.09	Co 7.97
			Gef.	51.97	4.16	Co 8.14
(-)-8	150		Gef.	51.72	3.83	Co 7.80
(+)-8	134		Gef.	51.87	3.90	Co 8.09

c) Jeweils 100 mg (0.135 mmol) (-)- bzw. (+)-**8** wurden mit 0.3 ml (0.675 g, 4.5 mmol) Methylidiod in 20 ml Benzol 4 Wochen bei einem CO-Druck von 40 bar gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde auf Normaldruck gebracht und die Reaktionsmischungen

wurden i. Vak. zur Trockne eingeengt. Nach Aufnahmen der getrockneten Rückstände in 5 ml Benzol/ CH_2Cl_2 (1:1) wurde jeweils über eine Lobar-Mitteldrucksäule mit Benzol/ CH_2Cl_2 (1:1) als Laufmittel chromatographiert. Die erste, grüne Fraktion lieferte nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. jeweils 40 mg nichtumgesetzte Ausgangsverbindung. Die zweite, braungrüne Fraktion ergab nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. jeweils 20 mg (40%, bez. auf umgesetztes (-) oder (+)-**8**) **1d** mit der gleichen Drehrichtung wie das jeweils eingesetzte **8**. Von den so erhaltenen (-) und (+)-**1d** wurden je 5 mg nach Zumischung äquimolarer Mengen (+)-Eu(tfc)₃ NMR-spektroskopisch auf die Zusammensetzung untersucht. Die Auswertung der Peakintensitäten im Cp-Bereich ergab in beiden Fällen einen Enantiomerenüberschuß von 20%.

Tab. 4. Benennung der neuen Cluster

9	Nonacarbonyl- μ_3 -(menthoxycarbonyl-methylidin)- <i>triangulo</i> -tricobalt (3 Co-Co)
3f	Dicarbonyl(cyclopentadienyl)- μ_3 -(menthoxycarbonyl-methylidin)- <i>triangulo</i> -bis(tricarbonylcobalt)molybdän (Co-Co, 2 Co-Mo)
1c	Dicarbonyl(cyclopentadienyl)- <i>triangulo</i> -[(cyclopentadienyl)nickel]- μ_3 -(methoxycarbonyl-methylidin)-(tricarbonylcobalt)molybdän (Co-Mo, Co-Ni, Mo-Ni)
1d	Dicarbonyl(cyclopentadienyl)- <i>triangulo</i> -[(cyclopentadienyl)nickel]- μ_3 -(benzoyl-methylidin)-(tricarbonylcobalt)molybdän (Co-Mo, Co-Ni, Mo-Ni)
1e	Dicarbonyl(cyclopentadienyl)- <i>triangulo</i> -[(cyclopentadienyl)nickel]- μ_3 -(phenoxy-carbonyl-methylidin)-(tricarbonylcobalt)molybdän (Co-Mo, Co-Ni, Mo-Ni)
1f	Dicarbonyl(cyclopentadienyl)- <i>triangulo</i> -[(cyclopentadienyl)nickel]- μ_3 -(menthoxycarbonyl-methylidin)-(tricarbonylcobalt)molybdän (Co-Mo, Co-Ni, Mo-Ni)
2a	Dicarbonyl(cyclopentadienyl)- <i>triangulo</i> -[(cyclopentadienyl)nickel]- μ_3 -(methyl-methylidin)-(tricarbonylcobalt)wolfram (Co-W, Co-Ni, W-Ni)
2b	Dicarbonyl(cyclopentadienyl)- <i>triangulo</i> -[(cyclopentadienyl)nickel]- μ_3 -(phenyl-methylidin)-(tricarbonylcobalt)wolfram (Co-W, Co-Ni, W-Ni)
2e	Dicarbonyl(cyclopentadienyl)- <i>triangulo</i> -[(cyclopentadienyl)nickel]- μ_3 -(phenoxy-carbonyl-methylidin)-(tricarbonylcobalt)wolfram (Co-W, Co-Ni, W-Ni)
5a	Dicarbonyl(cyclopentadienyl)- <i>triangulo</i> -(tricarbonylcobalt)- μ_3 -ethylidin- μ_3 -hydrido-(tricarbonyleisen)molybdän (Co-Fe, Co-Mo, Fe-Mo)
5b	Dicarbonyl(cyclopentadienyl)- <i>triangulo</i> -(tricarbonylcobalt)- μ_3 -(phenyl-methylidin)- μ_3 -hydrido-(tricarbonyleisen)molybdän (Co-Fe, Co-Mo, Fe-Mo)
6a	Dicarbonyl(cyclopentadienyl)- <i>triangulo</i> -(tricarbonylcobalt)- μ_3 -ethylidin- μ_3 -hydrido-(tricarbonyleisen)wolfram (Co-Fe, Co-W, Fe-W)
7	<i>tetrahedro</i> -Dicarbonyl(cyclopentadienyl)- $\mu_{\text{Co,Fe,Mo}}$ -ethylidin-(triphenylphosphangold)(tricarbonylcobalt)(tricarbonyleisen)molybdän (Au-Co, Au-Fe, Au-Mo, Co-Fe, Co-Mo, Fe-Mo)
8	(+) bzw. (-)-Dicarbonyl(cyclopentadienyl)- <i>triangulo</i> -[(cyclopentadienyl)nickel]- μ_3 -(benzoyl-methylidin)-[dicarbonyl-(R)-(methylphenylpropylphosphan)cobalt]molybdän (Co-Mo, Co-Ni, Mo-Ni)

Versuche zur thermischen Racemisierung

a) 0.2 g von 80% optisch reinem **1e** in 100 ml Toluol zeigten in der 0.1-dm-Küvette bei 546 nm eine optische Drehung von -0.080° . Nach 16 h bei 80°C betrug der Drehwert noch

–0.042°. Die Lösung wurde filtriert, i. Vak. zur Trockne eingengt und vom Rückstand (ca. 0.1 g), der laut IR-Kontrolle praktisch reines **1e** war, wieder eine Lösung der Konz. 0.2 g/100 ml Toluol hergestellt. Deren Drehwert war –0.064°, d. h. 80% des ursprünglichen.

b) Eine zu 75% optisch reine Probe von (–)-**1f** in Benzol wurde im zugeschmolzenen NMR-Röhrchen auf 100°C erhitzt und der Verlauf ihrer Umwandlung NMR-spektroskopisch verfolgt. Im Verlauf von 8 h sank infolge Zersetzung die Konzentration der Probe auf knapp die Hälfte, während das Mengenverhältnis von (–)- und (+)-**1f** auf 1:1 anstieg.

Versuch der photochemischen Racemisierung: Eine zu 40% optisch reine Probe von (–)-**1f** in Benzol wurde in einem NMR-Röhrchen mit einem Hg-Hochdruckbrenner Hanau TQ 150 Z 3 bestrahlt und ihre Umwandlung NMR-spektroskopisch verfolgt. In 4 h sank die Konzentration der Probe auf die Hälfte, während sich das Mengenverhältnis von (+)- und (–)-**1f** nicht änderte.

-
- ¹⁾ Vgl. M. Müller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **116**, 2311, 2322 (1983).
 - ²⁾ H. Beurich, R. Blumhofer und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **115**, 2409 (1982).
 - ³⁾ F. Richter und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **115**, 3224, 3243 (1982).
 - ⁴⁾ M. Müller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **116**, 2748 (1983).
 - ⁵⁾ E. Roland und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **117**, 1039 (1984).
 - ⁶⁾ H. Beurich und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **115**, 2385 (1982).
 - ⁷⁾ D. Seyferth, Adv. Organomet. Chem. **14**, 97 (1976).
 - ⁸⁾ R. Blumhofer, K. Fischer und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **119**, 194 (1986).
 - ⁹⁾ R. A. Epstein, H. Withers und G. L. Geoffroy, Inorg. Chem. **18**, 942 (1979).
 - ¹⁰⁾ P. Gusbeth und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **118**, 1770 (1985).
 - ¹¹⁾ K. Naumann, G. Zon und K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. **91**, 7012 (1969).
 - ¹²⁾ Vgl. G. Blaschke, Angew. Chem. **92**, 14 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 13 (1980), und darin zitierte Arbeiten.
 - ¹³⁾ D. Seyferth, J. E. Hallgren und C. S. Eschbach, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1730 (1974).
 - ¹⁴⁾ R. Planalp und H. Vahrenkamp, unveröffentlicht.
 - ¹⁵⁾ R. Müller und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **113**, 3517 (1980).

[151/85]