

## Rutheniumhaltige Heterometallcluster durch Aufbau und Metallaustausch

Dariusch Mani und Heinrich Vahrenkamp\*

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

Eingegangen am 17. Juli 1986

Die Verbindungen  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Ru}(\text{CO})_5$  und  $\text{Na}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$  wurden eingesetzt, um aus funktionellen FeCo-Zweikernkomplexen durch Aufbaureaktion und aus cobalthaltigen Dreikernclustern durch Metallaustausch neue Hetero-Dreikerncluster zu gewinnen. Während mit  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  und  $\text{Ru}(\text{CO})_5$  stets infolge von Dismutierung Produktgemische erhalten wurden, ließ sich über  $\text{Na}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$  selektiv eine  $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Gruppe gegen eine  $\text{HRu}(\text{CO})_3$ -Einheit in RP- und RC-verbrückten Dreikernclustern austauschen. Die chiralen Clustertypen  $\text{RPFerRuCo}(\text{CO})_9\text{H}$  (4, R = Me, Ph, *t*-Bu),  $\text{MeCRuCoMCp}(\text{CO})_8\text{H}$  (11, 12, M = Mo, W) und  $\text{PhPRuCoWCp}(\text{CO})_8$  (2, aus  $\text{PhPRuCo}_2(\text{CO})_9$  und  $\text{NaWCp}(\text{CO})_3$ ) sind damit leicht zugänglich geworden. An 12 wurden Vorversuche zur Enantiomertrennung unternommen.

### Ruthenium Containing Mixed Metal Clusters via Buildup and Metal Exchange

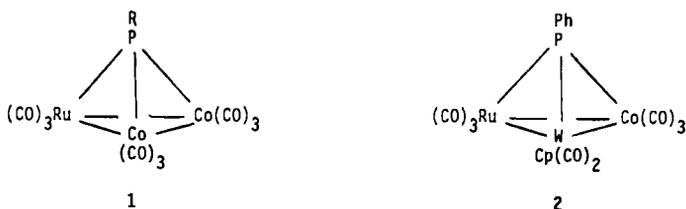
The compounds  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Ru}(\text{CO})_5$ , and  $\text{Na}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$  were used to obtain new mixed trinuclear clusters by buildup from functional dinuclear FeCo complexes and by metal exchange from cobalt containing trinuclear clusters. While  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  and  $\text{Ru}(\text{CO})_5$  always led to product mixtures resulting from redistribution reactions,  $\text{Na}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$  allowed to replace selectively one  $\text{Co}(\text{CO})_3$  group by a  $\text{HRu}(\text{CO})_3$  unit in RP- and RC-bridged trinuclear clusters. The chiral cluster types  $\text{RPFerRuCo}(\text{CO})_9\text{H}$  (4, R = Me, Ph, *t*-Bu),  $\text{MeCRuCoMCp}(\text{CO})_8\text{H}$  (11, 12, M = Mo, W), and  $\text{PhPRuCoWCp}(\text{CO})_8$  (2, from  $\text{PhPRuCo}_2(\text{CO})_9$  and  $\text{NaWCp}(\text{CO})_3$ ) have thereby become easily accessible. For 12 preliminary investigations on enantiomer separation were made.

Rutheniumcarbonylverbindungen haben in der Regel gegenüber Eisencarbonylverbindungen den Vorteil höherer thermischer und oxidativer Stabilität, während ihre Reaktivität (bei Substitutionen oder Reaktionen am Liganden) dennoch recht hoch ist<sup>1)</sup>. Bei den Mehrkernkomplexen kommt dazu die größere Metall-Metall-Bindungsstärke<sup>2)</sup>, die Fragmentierungsreaktionen und damit unerwünschte Cluster-Umwandlungen erschwert. Die Kombination beider Vorteile macht in der Clusterchemie Katalytestudien mit Rutheniumverbindungen attraktiv<sup>3)</sup>, die wir auch für den Fall der Hydrierung von Olefinen betrieben haben<sup>4)</sup>. An chiralen Clustern hatten uns in diesem Zusammenhang nur das wenig aktive  $(\mu_3\text{-S})\text{RuCoMoCp}(\text{CO})_8$ <sup>5)</sup> und das unvorteilhaft zugängliche  $(\mu_3\text{-PMe})\text{FeRuCo}(\text{CO})_9\text{H}$ <sup>6)</sup> zur Verfügung gestanden. Für diesen Zweck und auch zum Studium von organischen Umwandlungen in der Ligandensphäre<sup>7,8)</sup> waren wir daher bemüht, weitere Wege

zu heterometallischen und ggf. chiralen Clustern mit Rutheniumbausteinen aufzufinden.

### Metallaustausch an einem rutheniumhaltigen Cluster

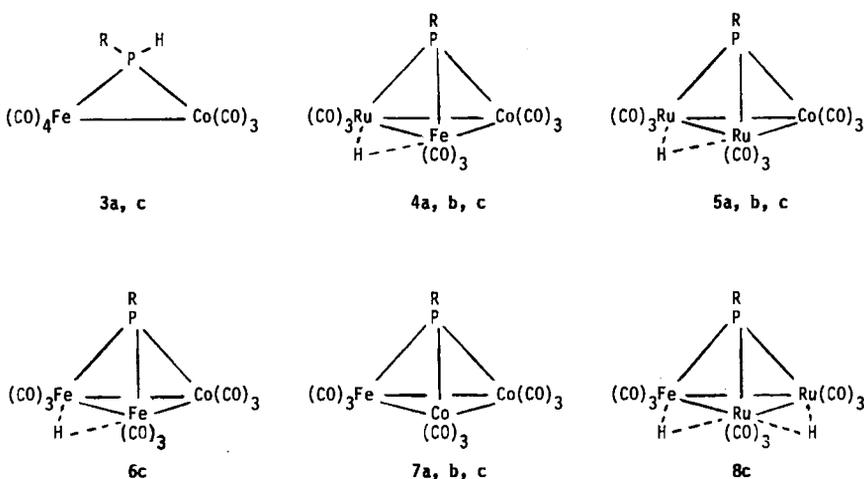
Der Cluster **1b** ist mit relativ geringem Aufwand zugänglich<sup>9</sup>. In Analogie zu  $(\mu_3\text{-S})\text{RuCo}_2(\text{CO})_9$ <sup>5</sup> bot er sich damit zum Metallaustausch an, der in einem Schritt zu einem chiralen  $\text{PRuCoM}$ -Gerüst führen kann. Dies wurde hier mit dem Metallaustausch-Reagenz  $\text{NaWCp}(\text{CO})_3$  verifiziert, das in praktisch quantitativer Umsetzung zu **2** führte. Dieser Cluster ist rot und relativ luftstabil. Weitere Versuche wurden nicht unternommen.



a: R = Me, b: R = Ph

### $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und $\text{Ru}(\text{CO})_5$ als Lieferanten von $\text{Ru}(\text{CO})_3$ -Fragmenten

Zahlreiche eisenhaltige Cluster haben sich aufbauen lassen, indem Cluster-Vorstufen um  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Fragmente erweitert wurden, die *in situ* aus  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  oder  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  erzeugt wurden. Ähnliches ist in einer Reihe von Fällen auch schon mit Rutheniumcarbonyl-Fragmenten gelungen<sup>10</sup>. In Anlehnung an Erfahrungen mit der Anfügung von  $\text{Co}(\text{CO})_3$ - und  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheiten an P-H-haltige Zweikernkomplexe<sup>6,11</sup> versuchten wir daher, ausgehend von den Fe-Co-Zwei-



a: R = Me    b: R = Ph    c: R = t-Bu

kernkomplexen **3a** und **3c** durch  $\text{Ru}(\text{CO})_3$ -Anbau zu den chiralen Clustern **4a** und **4c** zu kommen. Dies gelang zwar mit  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  und  $\text{Ru}(\text{CO})_5$  als  $\text{Ru}(\text{CO})_3$ -Vorläufern, aber in einer Weise, die nicht für die Weiterbenutzung der Produkte **4** geeignet ist. Wie schon bei der Umsetzung von **3a** mit  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  beobachtet<sup>6)</sup>, verliefen die Reaktionen nicht einheitlich. In siedendem Benzol entstanden aus **3a** und  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  nebeneinander die Cluster **4a**, **5a**, **1a** und **7a**, mit **5a** als Hauptprodukt, die nur aufwendig durch Mitteldruckchromatographie zu trennen waren. Mit **3a** und  $\text{Ru}(\text{CO})_5$  in siedendem Hexan fiel bei geringerer Ausbeute eine ähnliche Verteilung der gleichen Produkte an. Und auch die Umsetzung von **3c** mit  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  führte zu einer Vielzahl von Produkten, aus denen nach schwieriger Chromatographie schließlich **4c**, **5c**, **6c**, **7c** und **8c** isoliert wurden, wiederum mit **5c** als Hauptkomponente. Diese Ergebnisse lassen darauf schließen, daß unter den Reaktionsbedingungen alle Reaktanden in einkernige Fragmente zerfallen, die dann rekombinieren können. Die statistische Überrepräsentation der  $\text{Ru}_2\text{Co}$ -Komplexe **5** in den Produktgemischen entspricht dabei ihrer durch die Ru–Ru-Bindung höheren thermischen Stabilität.

Weitere Indizien zur Fragmentierung ergaben sich, wenn man für diese Reaktionen als Ausgangsmaterialien die Cluster **7** einsetzte, die als eines der ersten Produkte bei den Umsetzungen von **3a** und **c** auftauchten. Aus **7a** und  $\text{Ru}(\text{CO})_5$  in einer Wasserstoffatmosphäre bildeten sich **4a** und **5a**, und zwar im gleichen Mengenverhältnis wie aus **3a** und  $\text{Ru}(\text{CO})_5$ . Und **7b** und  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  in siedendem Toluol lieferten auch in Abwesenheit von Wasserstoff die Hydridometallcluster **4b** und **5b**. Diese Reaktionen, die in summa auf einen Metallaustausch hinauslaufen, setzen sowohl ein Aufbrechen der Ausgangscluster **7** als auch eine metallinduzierte Abspaltung von H-Atomen aus dem Lösungsmittel voraus. Die Dominanz der Produkte **5** deutet auch hier wieder auf ihre höhere Stabilität hin. Insgesamt läßt sich feststellen, daß diese Methode wohl nur in Spezialfällen präparativ sinnvoll sein dürfte.

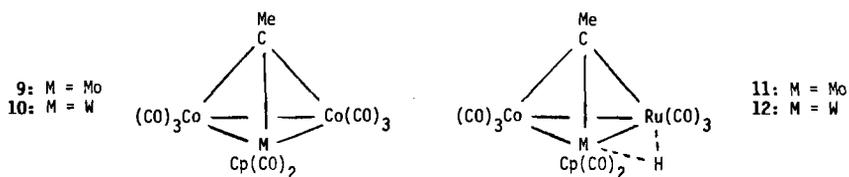
### Metallaustausch mit $\text{Na}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$

Die Carbonylmetallate  $\text{NaMoCp}(\text{CO})_3$  und  $\text{NaWCp}(\text{CO})_3$  sind die bestgeeigneten Reagentien zum Austausch von  $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Einheiten durch  $\text{MCp}(\text{CO})_2$ -Gruppen ( $M = \text{Mo}, \text{W}$ ) in Clustern<sup>12)</sup>. Ihnen steht  $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$  als ältestes bekanntes Metallaustauschreagenz<sup>13)</sup> zur Seite, dessen Vorteile nur durch die Empfindlichkeit seiner Reaktionsprodukte beeinträchtigt werden. Es war deshalb vorherzusagen, daß  $\text{Na}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$ , obwohl wegen seiner Darstellung in flüssigem Ammoniak etwas unbequemer<sup>14)</sup>, hier vorteilhaft zum Austausch von  $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Einheiten gegen  $\text{HRu}(\text{CO})_3$ -Gruppen einzusetzen sein sollte. Dies bestätigte sich mit Einschränkungen für die phosphinidenverbrückten Cluster und sehr gut für alkylinverbrückte Systeme.

Wurde **7a** mit  $\text{Na}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$  in THF bei  $-60^\circ\text{C}$  umgesetzt, und wurde anschließend mit etherischer  $\text{HBF}_4$  angesäuert, so ließ sich in guter Ausbeute **4a** isolieren, dessen Abtrennung von dem in geringer Menge auch gebildeten **5a** aber wieder die Mitteldruck-Chromatographie verlangte. Bei der analogen Umsetzung von **7c**

bildete sich zwar ausschließlich **4c**. Um dessen beginnende Zersetzung zu unterdrücken, mußte aber auf vollständigen Umsatz verzichtet werden, wodurch sich das Chromatographie-Problem auf die schwierige Trennung von **7c** und **4c** verlagerte.

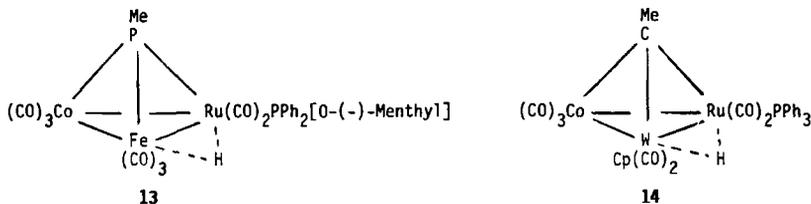
Mit den leicht zugänglichen ethylinverbrückten Ausgangsclustern **9** und **10** verlief der Co/Ru-Metallaustausch über  $\text{Na}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$  eindeutig und in hohen Ausbeuten zu **11** und **12**. Diese beiden Cluster sind damit in sehr guten Gesamtausbeuten aus den einfachen Ausgangsmaterialien  $\text{CH}_3\text{CCl}_3$ ,  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ,  $\text{NaMCp}(\text{CO})_3$  und  $\text{Na}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$  zugänglich, sie sind chiral und sie besitzen noch die für eine präparative Chemie nützliche Hydridfunktion.



Die Tatsache, daß bei diesen Reaktionen mit Ausnahme von **4a/5a** keine Produktgemische entstehen, dürfte mit den milden Reaktionsbedingungen zusammenhängen, die Fragmentierungen weniger wahrscheinlich machen. Hauptsächlich aber dürfte die negative Ladung des eigentlichen Metallaustauschprodukts (Reagenz  $\text{Ru}(\text{CO})_4^{2-}$ , Abspaltungsprodukt  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ ) die Annäherung des negativ geladenen Reaktionspartners und damit Folgereaktionen erschweren.

### Versuche zur Enantiomerentrennung

Für orientierende Arbeiten zur Gewinnung reiner Enantiomeren wurden die chiralen Cluster **4a** und **12** ausgewählt. Beim Versuch zur Auftrennung von **4a** über die Diastereomerenbildung mit Hilfe des optisch aktiven Phosphanliganden  $\text{Ph}_2\text{P}-\text{O}-(-)\text{-Menthyl}$  wurden die gleichen Erfahrungen gemacht wie beim Cluster  $(\mu_3\text{-S})\text{RuCoMoCp}(\text{CO})_8$ . Ein Substitutionsprodukt der angenommenen Zusammensetzung **13** ließ sich zwar gewinnen und IR-spektroskopisch charakterisieren, Trennversuche ließen aber keine Anreicherung optisch aktiven Materials erkennen. Und die Abspaltung des Hilfsliganden mit CO unter Druck und in Gegenwart des Abfangreagenz  $\text{CH}_3\text{I}$  verlangte Bedingungen, die zur vollständigen Zersetzung des Clusters führten.



Für den Cluster **12** war eine chromatographische Enantiomerentrennung an Triacetylcellulose<sup>19)</sup> nach seiner Überführung in das Triphenylphosphan-Derivat **14** möglich. Nach einmaliger Chromatographie von 20-mg-Chargen über die 1 m

lange Säule zeigten die aus dem ersten und letzten Schnitt isolierten 3-mg-Proben molare optische Drehwerte  $\Phi$  von ca. +3500 bzw. -1500 Grad bei  $\lambda = 436$  nm, woraus für das vorauslaufende (+)-**14** auf eine gute Anreicherung geschlossen werden kann, vgl. Lit.<sup>15)</sup> Die Möglichkeit zur direkten Antipodentrennung ist damit demonstriert. Zur praktischen Anwendung müßte sie noch optimiert werden, was im wesentlichen auf die Suche nach Elutionsmitteln mit besserer Löslichkeit für **14** hinausläuft. Bezeichnend ist, daß **12** selbst sich auf diese Weise nicht auftrennen ließ, was sowohl damit erklärt werden kann, daß die geometrische Ähnlichkeit von  $\text{Co}(\text{CO})_3$  und  $\text{Ru}(\text{CO})_3$  zu wenig molekulare Asymmetrie hervorruft, als auch damit, daß erst der Ligand  $\text{PPh}_3$  die Phenylgruppen einbringt, die anscheinend für eine erfolgreiche Anwendung dieser Methode nötig sind<sup>15)</sup>.

### Produktidentifizierung

Für die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten neuen Verbindungen gibt es jeweils Analoga, aus deren Spektren sich Konstitutionszuordnungen ableiten lassen. Dies sind für **2** der entsprechende Cluster mit  $\mu_3$ -S-Brücke<sup>5)</sup> und der entsprechende  $\text{FeCoW}$ -Cluster<sup>16)</sup>, für **4b** und **c** bzw. **5b** und **c** die Verbindungen **4a** bzw. **5a**<sup>6)</sup>, für **8c** die Cluster  $(\mu_3\text{-RP})\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{H}_2$ <sup>17)</sup> und  $(\mu_3\text{-RP})\text{Ru}_3(\text{CO})_9\text{H}_2$ <sup>18)</sup>, für **11** und **12** die entsprechenden  $\text{FeCoM}$ -Komplexe<sup>15)</sup> und für **13** und **14** ebenfalls Analogverbindungen mit Fe anstelle von Ru<sup>6,15,16)</sup> bzw.  $\mu_3$ -S anstelle von  $\mu_3$ -PMe<sup>5)</sup>. Für **11** und **12** haben wir unabhängige Synthesen aufgefunden<sup>8)</sup>, und die Zusammen-

Tab. 1. IR-Daten ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) der neuen Komplexe<sup>a)</sup>

Komplex	CO-Valenzschwingungen						
<b>2</b>	2080m 1946ss	2038sst	2020st	2008m	1990Sch	1984s	1972s
<b>4b</b>	2094s 1988ss	2066m 1981ss	2041sst	2033sst	2019s	2007s	1998s
<b>4c</b>	2095m 2001s	2059st 1993s	2049sst 1977ss	2042sst 1973ss	2037sst	2028sst	2015m
<b>5b</b>	2098s	2070m	2042sst	2030st	2009m	1986ss	
<b>5c</b>	2095s	2068sst	2039sst	2028sst	2003m	1988s	
<b>8c</b>	2102s 1966s	2070st	2043m	2036sst	2016m	1991s	1978s
<b>11</b>	2080m 1960s	2043m	2032st	2019sst	2005m	1977m	1969s
<b>12</b>	2079m 1954s	2037Sch	2031st	2017sst	2005m	1976m	1965s
<b>13</b>	2070m	2031sst	2017st	2004m	1993st	1973ss	1962m
<b>14<sup>a)</sup></b>	2042st	2015sst	2003sst	1972st	1950Sch	1885m	

<sup>a)</sup> in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

setzungen von **2**, **4c**, **5c**, **8c** und **12** wurden zusätzlich durch Massenspektren belegt.

Tab. 1 und 2 geben die spektroskopischen Daten der neu erhaltenen Verbindungen wieder. Die IR-Spektren belegen die erwähnten Verwandtschaften, die NMR-Spektren zeigen alle zu erwartenden Signale. Unsicher ist für alle Hydridometallcluster die Lage des H-Atoms. Sie ist in den Formeln jeweils kantenverbrückend mit Kontakt zum Ruthenium angegeben. Es ist nicht auszuschließen, daß das H-Atom symmetrisch unter der Fläche der drei Metallatome sitzt, wie es durch Strukturanalyse für  $(\mu_3\text{-}t\text{-BuGe})\text{FeCoMoCp}(\text{CO})_8\text{H}$  wahrscheinlich gemacht wurde<sup>19)</sup>.

Tab. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Daten (CDCl<sub>3</sub>, i. TMS, ppm Hz) der neuen Komplexe

Komplex	$\delta$ (R)	J	$\delta$ (Cp)	$\delta$ (H)	J
<b>2</b>	7.5 M		5.31 S		
<b>4b</b>	7.3 M			-19.10 D	27.1
<b>4c</b>	1.73 D	18.7		-19.36 D	25.2
<b>5b</b>	7.3 M			-17.47 D	18.1
<b>5c</b>	1.67 D	18.9		-17.54 D	17.0
<b>8c</b>	1.77 D	19.0		-20.42 D	23.6
<b>11</b>	3.87 S		5.40 S	-14.57 S	
<b>12</b>	3.98 S		5.45 S	-15.71 S	
<b>14</b>	3.98 D	4.5	5.21 S	-14.52 S	7.3

Die vorliegende Arbeit hat eine Reihe chiraler Cluster mit Ru(CO)<sub>3</sub>-Bausteinen zugänglich gemacht. Ihr wesentliches Ergebnis ist die leichte Synthese der Cluster **11** und **12**, für die wir bereits eine ungewöhnliche Umlagerung des Alkyldin-Liganden beobachtet haben<sup>8)</sup> und deren Hydrid-Reaktivität wir noch auszunutzen hoffen.

Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Herr J. Zeller half bei den präparativen Arbeiten.

## Experimenteller Teil

Die allgemeinen Arbeitstechniken waren wie beschrieben<sup>20)</sup>. Das Kieselgel zur Normaldruck-Chromatographie war 6 h bei 180°C i. Hochvak. getrocknet. Zur Mitteldruck-Chromatographie wurden Merck-Fertigsäulen vom Typ Lobar, Kieselgel 40–63  $\mu\text{m}$ , Größe B, verwendet. Die Charakterisierung der neuen Komplexe gibt Tab. 5, ihre Namen Tab. 6. Alle Ausgangsverbindungen wurden nach den genannten Literaturvorschriften dargestellt.

*Darstellung von 2:* 0.46 g (0.76 mmol) **1b**<sup>9)</sup> und 0.46 g (1.24 mmol) NaWCp(CO)<sub>3</sub> wurden 29 h in 50 ml THF bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand viermal mit je 30 ml heißem Hexan extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden filtriert und zur Kristallisation auf 40 ml eingengt. Es fielen 530 mg (93%) **2** in Form roter Kristalle an.

Umsetzungen mit  $Ru_3(CO)_{12}$  und  $Ru(CO)_5$ : Die quantitativen Angaben zu diesen Reaktionen sind in Tab. 3 zusammengefaßt.  $Ru(CO)_5$  wurde in Form seiner Hexanlösung aus  $Ru_3(CO)_{12}$  erhalten<sup>21)</sup> und eingesetzt. Die Umsetzung erfolgte stets in siedendem Lösungsmittel. Sie wurde abgebrochen, sobald eine deutliche Zersetzung oder eine Zunahme von Nebenreaktionen beobachtet wurde. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde das Reaktionsgemisch zur Vorreinigung mit Hexan über eine kurze Kieselgelsäule chromatographiert. Alle Fraktionen bis zu den Clustern 1 wurden aufgefangen, vereinigt und mußten mit Hexan über mehrere hintereinander geschaltete Mitteldruck-Säulen getrennt werden (Zahl der notwendigen Mitteldruck-Säulen s. Tab. 3). Als erste Fraktion fiel dabei immer  $Ru_3(CO)_{12}$  in geringen Mengen an. Die erhaltenen neuen Komplexe wurden aus *n*-Pentan umkristallisiert.

Tab. 3. Umsetzungen mit  $Ru_3(CO)_{12}$  und  $Ru(CO)_5$  (Lsgm. = Lösungsmittel)

Ausgangsverbinding	Ruthenium-Reagenz		Lsgm.	Rkt.-zeit [h]	Mittel-druck-säulen	Fraktion	Komplex	Ausbeute				
	[mg]	[mmol]						[mg]	[mmol]	[mg]	[%]	
3a	1130	3.16	$Ru_3(CO)_{12}$	790	1.23	60 <sup>a)</sup>	5	3	2 (gelb) 3 (orange) 4 (rot) 5 (violett)	5a 4a 1a 7a	580 210 110 wenig	33 13 7
3a	95	0.26	$Ru(CO)_5$	72	0.30	80 <sup>b)</sup>	40	2	2 (gelb) 3 (orange)	5a 4a	37 15	25 11
3c	780	1.94	$Ru_3(CO)_{12}$	630	0.99	40 <sup>a)</sup>	9	5	2 (gelb) 3 (orange) 4 (rot) 5 (gelb) 6 (violett)	5c 4c 6c 8c 7c	240 180 90 60 230	21 17 9 5 24
7a	250	0.53	$Ru(CO)_5$ <sup>c)</sup>	130	0.55	160 <sup>b)</sup>	40	2	2 (gelb) 3 (orange) 4 (violett)	5a 4a 7a	50 20 100	28 12 40
7b	520	0.96	$Ru_3(CO)_{12}$	250	0.39	40 <sup>d)</sup>	25	5	2 (gelb) 3 (orange) 4 (violett)	5b 4b 7b	105 55 100	24 14 19

<sup>a)</sup> Benzol. — <sup>b)</sup> Hexan. — <sup>c)</sup> Unter  $H_2$ . — <sup>d)</sup> Toluol.

Tab. 4. Umsetzungen mit  $Na_2Ru(CO)_4$ 

Ausgangsverbinding	$Na_2Ru(CO)_4$		THF	Rkt.-zeit [h]	Mittel-druck-säulen	Fraktion	Komplex	Ausbeute			
	[g]	[mmol]						[g]	[mmol]	[mg]	[%]
7a	0.90	1.91	0.49	1.90	80	1	2	2 (gelb) 3 (orange)	5a 4a	0.12 0.63	11 64
7c	1.96	3.91	1.01	3.91	100	96	5	2 (orange) 3 (violett)	4c 7c	0.55 0.95	50 49
9	1.55	2.57	0.73	2.80	80	2	- <sup>a)</sup>	2 (grün) 3 (rot)	9 11	0.11 1.29	7 94
10	2.60	3.75	1.04	4.00	100	1	- <sup>a)</sup>	2 (grün) 3 (rot)	10 12	0.31 1.77	12 81

<sup>a)</sup> Chromatographie über Kieselgelsäule 3 × 50 cm mit Hexan/Benzol (3:1).

**Metallaustauschreaktionen mit  $\text{Na}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$ :** Tab. 4 gibt die Details zu den Umsetzungen mit  $\text{Na}_2\text{Ru}(\text{CO})_4^{14)}$  an. Bei  $-60^\circ\text{C}$  wurde eine THF-Lösung davon (70% der angegebenen Menge an THF) zu einer THF-Lösung der Ausgangsverbindung (verbliebene Menge an THF) gegeben. Nach 10 min wurde die Kühlung entfernt, und nach etwa 2 h war Raumtemp. erreicht. Nach der angegebenen Reaktionszeit bei Raumtemp. wurde das Reaktionsgemisch mit 30proz. etherischer  $\text{HBF}_4$  (50% Überschuß) angesäuert. Nach weitgehendem Einengen i. Vak. wurde das Reaktionsgemisch auf Kieselgel aufgezogen und über eine Kieselgelsäule chromatographiert. Bei den Umsetzungen mit **7a** und **7c** war eine weitere Auftrennung mit Hexan durch Mitteldruckchromatographie notwendig, es wurde wie oben verfahren. Die Cluster **11** und **12** konnten direkt aus der ersten Chromatographie mit nachfolgender Umkristallisation aus Hexan/Benzol (4:1) erhalten werden. Erste Fraktion bei den Chromatographien waren wieder geringe Mengen von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ .

Tab. 5. Charakterisierung der neuen Cluster

Cluster	Farbe (Substanz)	Farbe (Lösung)	Zersp. [ $^\circ\text{C}$ ]	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
					C	H	M
<b>2</b>	rot	rot	132	$\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{CoO}_8\text{PRuW}$ (741.1)	Ber.: 30.79 Gef.: 30.80 Molmasse $\text{M}^+-2$ CO 686	1.36 1.31	Co 7.95 Co 8.12 (EI-MS, bez. $^{102}\text{Ru}$ )
<b>4b</b>	rot	orange	193	$\text{C}_{15}\text{H}_6\text{CoFeO}_3\text{PRu}$ (577.0)	Ber.: 31.22 Gef.: 31.60	1.05 1.19	Co 10.51 Co 10.89
<b>4c</b>	rot	orangerot	178	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{CoFeO}_9\text{PRu}$ (557.0)	Ber.: 28.03 Gef.: 28.42 Molmasse 558	1.81 1.43 (EI-MS, bez. $^{102}\text{Ru}$ )	Co 10.58 Co 10.98
<b>5b</b>	gelb	gelb	205	$\text{C}_{15}\text{H}_6\text{CoO}_9\text{PRu}_2$ (622.3)	Ber.: 28.95 Gef.: 29.27	0.97 1.22	Co 9.47 Co 9.13
<b>5c</b>	gelb	gelb	181	$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{CoO}_9\text{PRu}_2$ (602.3)	Ber.: 25.93 Gef.: 26.00 Molmasse 604	1.67 1.46 (EI-MS, bez. $^{102}\text{Ru}$ )	Co 9.78 Co 1.01
<b>8c</b>	gelb	gelb	195	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{FeO}_9\text{PRu}_2$ (600.2)	Ber.: 26.02 Gef.: 26.19 Molmasse 601	1.85 1.51 (EI-MS, bez. $^{102}\text{Ru}$ )	Fe 9.31 Fe 8.96
<b>11</b>	rot	orange	109	$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{CoMoO}_8\text{Ru}$ (573.2)	Ber.: 31.43 Gef.: 31.67	1.58 1.39	Co 10.28 Co 10.22
<b>12</b>	rot	orangerot	127	$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{CoO}_8\text{RuW}$ (661.1)	Ber.: 27.25 Gef.: 27.58 Molmasse 662	1.37 1.31 (EI-MS, bez. $^{102}\text{Ru}$ )	Co 8.91 Co 8.77
<b>14</b>	rot	orangerot	132	$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{CoO}_7\text{PRuW}$ (895.4)	Ber.: 42.93 Gef.: 42.91	2.70 2.64	Co 6.58 Co 6.23

Tab. 6. Benennung der neuen Cluster

Komplex	Name
2	Dicarbonyl(cyclopentadienyl)- $\mu_3$ -(phenylphosphiniden)- <i>triangulo</i> -(tricarbonylcobalt)(tricarbonylruthenium)wolfram( <i>Co-Ru, Co-W, Ru-W</i> )
4b	Tricarbonyl- $\mu_{Fe,Ru}$ -hydrido- $\mu_3$ -(phenylphosphiniden)- <i>triangulo</i> -(tricarbonylcobalt)-(tricarboneisen)ruthenium( <i>Co-Fe, Co-Ru, Fe-Ru</i> )
4c	$\mu_3$ -( <i>tert</i> -Butylphosphiniden)-tricarbonyl- $\mu_{Fe,Ru}$ -hydrido- <i>triangulo</i> -(tricarbonylcobalt)(tricarboneisen)ruthenium( <i>Co-Fe, Co-Ru, Fe-Ru</i> )
5b	$\mu$ -Hydrido- $\mu_3$ -(phenylphosphiniden)- <i>triangulo</i> -(tricarbonylcobalt)bis(tricarbonylruthenium( <i>2 Co-Ru, Ru-Ru</i> ))
5c	$\mu_3$ -( <i>tert</i> -Butylphosphiniden)- $\mu$ -hydrido- <i>triangulo</i> -(tricarbonylcobalt)bis(tricarbonylruthenium( <i>2 Co-Ru, Ru-Ru</i> ))
8c	$\mu_3$ -( <i>tert</i> -Butylphosphiniden)-hexacarbonyl-di- $\mu$ -hydrido- <i>triangulo</i> -(tricarboneisen)diruthenium( <i>2 Fe-Ru, Ru-Ru</i> )
11	Dicarbonyl(cyclopentadienyl)- $\mu_3$ -ethylidin- $\mu_3$ -hydrido- <i>triangulo</i> -(tricarbonylcobalt)(tricarbonylruthenium)molybdän( <i>Co-Mo, Co-Ru, Mo-Ru</i> )
12	Dicarbonyl(cyclopentadienyl)- $\mu_3$ -ethylidin- $\mu_3$ -hydrido- <i>triangulo</i> -(tricarbonylcobalt)(tricarbonylruthenium)wolfram( <i>Co-Ru, Co-W, Ru-W</i> )
14	Dicarbonyl(cyclopentadienyl)- <i>triangulo</i> -[dicarbonyl(triphenylphosphan)-ruthenium]- $\mu_3$ -ethylidin- $\mu_3$ -hydrido-(tricarbonylcobalt)wolfram( <i>Co-Ru, Co-W, Ru-W</i> )

*Versuche mit 13:* 200 mg (0.39 mmol) **4a** und 140 mg (0.41 mmol)  $\text{Ph}_2\text{P}-\text{O}-(-)\text{-Menthyl}$  wurden in 15 ml Benzol 24 h bei 60°C gerührt. DC-Kontrolle ergab eine weitgehende Umsetzung zu **13**. Versuche zur fraktionierenden Kristallisation oder Chromatographie über Kieselgel oder Triacetylcellulose zeigten für die verschiedenen Fraktionen keine Veränderung der geringen optischen Drehung und führten auch nicht zu analysenreinem **13**. Zur Abspaltung des  $\text{PPh}_2-\text{O}-(-)\text{-Menthyl}$ -Liganden wurde das Reaktionsgemisch daher mit 70 mg (0.50 mmol) MeI versetzt und 3 d unter einem CO-Druck von 20 bar bei 40°C gerührt. Dünnschichtchromatographisch wurden neben **13** zwei gelbe Produkte nachgewiesen, jedoch keine Zunahme an **4a** gefunden. Abspaltungsversuche bei höheren Drucken (60 bar) oder Temperaturen (60°C) führten zur weitgehenden Zersetzung von **13**.

*Darstellung von 14:* Eine Lösung von 110 mg (0.17 mmol) **12** in Hexan wurde mit 50 mg (0.19 mmol)  $\text{PPh}_3$  versetzt und 3 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde dann i. Vak. abgezogen und der Rückstand mit Hexan/Benzol (2:1) über eine 2 × 30 cm Kieselgelsäule chromatographiert.

1. Fraktion (rot): **12** (wenig).

2. Fraktion (rotbraun): nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisation aus Hexan/Benzol (3:1) wurden 135 mg (89%) **14** erhalten.

*Versuche zur chromatographischen Enantiomerentrennung*

a) *An 12:* 60 mg **12** wurden in 10 ml des Elutionsmittels EtOH/H<sub>2</sub>O (95:5) gelöst und über eine 1-m-Triacetylcellulose-Säule chromatographiert (Mitteldruck). Da keine Trennung zu erkennen war, wurde die zu eluierende Bande in vier Fraktionen eingeteilt und diese getrennt aufgefangen.

1. Fraktion: 5 mg, keine optische Drehung.

2. Fraktion: 30 mg, keine optische Drehung.

3. Fraktion: 20 mg, keine optische Drehung.

4. Fraktion: 5 mg, keine optische Drehung.

b) *An 14*: 20 mg **14** konnten in 10 ml des oben angegebenen Elutionsmittels gelöst werden. Bei der Chromatographie über die 1-m-Triacetylcellulose-Säule trat eine starke Verbreiterung der Startbande auf. Es wurden drei Fraktionen abgenommen.

1. Fraktion: 2 mg (+)-**14** angereichert.
2. Fraktion: 15 mg.
3. Fraktion: 3 mg (-)-**14** angereichert.

#### CAS-Registry-Nummern

**1a**: 86272-85-7 / **1b**: 91357-68-5 / **2**: 104780-06-5 / **3a**: 87150-84-3 / **3c**: 87150-85-4 / **4a**: 87150-87-6 / **4b**: 104780-11-2 / **4c**: 104780-12-3 / **5a**: 87150-88-7 / **5b**: 104780-14-5 / **5c**: 104780-13-4 / **6c**: 87160-21-2 / **7a**: 87160-19-8 / **7b**: 69569-55-7 / **7c**: 87160-20-1 / **8c**: 104780-07-6 / **9**: 68185-42-2 / **10**: 68185-43-3 / **11**: 100993-27-9 / **12**: 104780-08-7 / **13**: 104780-09-8 / (+)-**14**: 104780-10-1 / (-)-**14**: 104870-81-7 / NaWCp(CO)<sub>3</sub>: 12107-36-7 / Na<sub>2</sub>Ru(CO)<sub>4</sub>: 57398-60-4 / Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>: 15243-33-1 / Ru(CO)<sub>5</sub>: 16406-48-7 / Ph<sub>2</sub>PO(-)-menthyl: 67392-57-8 / Ph<sub>3</sub>P: 603-35-0

- <sup>1)</sup> Vgl. *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Hrsg. G. Wilkinson, Bd. 5, S. 651–966, Pergamon Press, Oxford 1982.
- <sup>2)</sup> J. A. Connor in *Transition Metal Clusters*, Hrsg. B. F. G. Johnson, S. 345, Wiley, New York 1980.
- <sup>3)</sup> M. J. Bennett und T. W. Matheson in *Lit.*<sup>1)</sup>, S. 931.
- <sup>4)</sup> D. Mani und H. Vahrenkamp, *J. Mol. Cat.* **29**, 305 (1985).
- <sup>5)</sup> E. Roland und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **117**, 1039 (1984).
- <sup>6)</sup> M. Müller und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **116**, 2311 (1983).
- <sup>7)</sup> Vgl. L. R. Beanan und J. B. Keister, *Organometallics* **4**, 1713 (1985); J. A. Smieja, R. E. Stevens, D. E. Fjare und W. L. Gladfelter, *Inorg. Chem.* **24**, 3206 (1985); S. A. R. Knox, *Pure Appl. Chem.* **56**, 81 (1984); C. M. Jensen, Y. J. Chen und H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 4046 (1984).
- <sup>8)</sup> W. Bernhardt, C. v. Schnering und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **98**, 285 (1986); *Angew. Chem.*, *Int. Ed. Engl.* **25**, 279 (1986); C. v. Schnering, T. Albiez, W. Bernhardt und H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **98**, 474 (1986); *Angew. Chem.*, *Int. Ed. Engl.* **25**, 479 (1986).
- <sup>9)</sup> E. Roland, W. Bernhardt und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **119**, 2566 (1986).
- <sup>10)</sup> Vgl. H. Vahrenkamp, *Adv. Organomet. Chem.* **22**, 169 (1983).
- <sup>11)</sup> H. Vahrenkamp, E. J. Wucherer und D. Wolters, *Chem. Ber.* **116**, 1219 (1983); R. L. De und H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch., Teil B* **40**, 1250 (1985).
- <sup>12)</sup> H. Vahrenkamp, *Comments Inorg. Chem.* **4**, 253 (1985).
- <sup>13)</sup> R. A. Epstein, H. W. Withers und G. L. Geoffroy, *Inorg. Chem.* **18**, 942 (1979).
- <sup>14)</sup> F. G. A. Stone, J. D. Cotton und M. I. Bruce, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 2162.
- <sup>15)</sup> R. Blumhofer und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **119**, 683 (1986).
- <sup>16)</sup> M. Müller und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **116**, 2322 (1983).
- <sup>17)</sup> G. Huttner, J. Schneider, G. Mohr und J. v. Seyerl, *J. Organomet. Chem.* **191**, 161 (1980).
- <sup>18)</sup> K. Natarajan, O. Scheidsteger und G. Huttner, *J. Organomet. Chem.* **221**, 301 (1981).
- <sup>19)</sup> P. Gusbeth und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **118**, 1770 (1985).
- <sup>20)</sup> R. Müller und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **113**, 3517 (1980).
- <sup>21)</sup> B. F. G. Johnson, J. Lewis und M. V. Twigg, *J. Organomet. Chem.* **67**, C 75 (1974).

[149/86]