

Tabelle 1. Schmelzpunkte und NMR-Daten der heteronuclearen Cobaltcluster (3).

	R	M	Fp [°C]	$\delta(\text{R})$	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$
(3a)	H	Cr	129	12.91	4.96
(3b)	H	Mo	143	11.27	5.42
(3c)	H	W	147	11.79	5.46
(3d)	CH ₃	Cr	155 [a]	3.94	4.91
(3e)	CH ₃	Mo	200 [a]	3.73	5.35
(3f)	CH ₃	W	205 [a]	3.84	5.41
(3g)	C ₆ H ₅	Cr	137 [a]	7.22 (m)	4.68
(3h)	C ₆ H ₅	Mo	165 [a]	7.21 (m)	5.22
(3i)	C ₆ H ₅	W	173	7.16 (m)	5.34
(3j)	p-C ₆ H ₄ CH ₃	Mo	151	7.06(m), 2.36	5.23
(3k)	p-C ₆ H ₄ CH ₃	W	169	7.02(m), 2.39	5.33

[a] Zersetzung. [b] In CCl₄, rel. TMS int.; m = Multipllett.

Die grünen, im festen Zustand luftbeständigen Komplexe (3) lassen sich leicht anhand ihrer einfachen NMR-Spektren identifizieren. Die bandenreichen IR-Spektren sind im CO-Bereich einander ähnlich [z. B. für (3f): 2075 vw, 2066 m, 2035 sh, 2029 vs, 2010 s, 2000 vs, 1991 m, 1944 cm⁻¹ m]. Zur Sicherstellung wurde von (3h) die Kristall- und Molekülstruktur (Abb. 1) bestimmt^[5]. Die molekularen Parameter von (3h) entsprechen der von Vergleichsverbindungen^[1b, 6] abgeleiteten Erwartung.

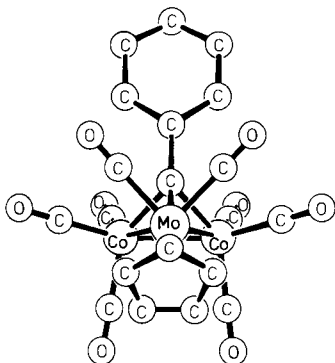


Abb. 1. Molekülstruktur des Hetero-Clusters (3h). Wichtigste Bindungslängen: Co—Co = 248.3(1), Co—Mo = 267.7(1), Co—C = 193.3(5), Mo—C = 210.4(7) pm; Bindungswinkel: CoMoCo = 55.28(3), CoCoMo = 62.36(2), CoCMo = 83.0(2), CoCCo = 79.9(3)°.

Die Komplexe (3) zeigen, daß die Chemie der Methylidin-Trimetall-Cluster, die bis jetzt nur für die Tricobaltverbindungen intensiv untersucht wurde, auch mit anderen Metallen

zu erschließen ist. Darüber hinaus bietet sich mit dem Einbau von Hetero-Metallatomen anstelle von Cobalt ein Syntheseverfahren an, das angesichts der Vielzahl cobalthaltiger Cluster eine große Anwendungsbreite verspricht. Erste Ergebnisse^[7] stützen diese Erwartung.

Typische Arbeitsvorschrift

2.34 g (3.1 mmol) CH₃CCO₃(CO)₈—AsMe₂—Mo(CO)₃Cp (2e) werden in 50 ml Cyclohexan 8 Tage bei 40°C gerührt. Nach Filtration und Einengen auf 20 ml wird an einer Kieselgel-Säule (d = 3, l = 30 cm) mit Hexan/Benzol (4:1) chromatographiert: Einem kurzen Vorlauf von CH₃CCO₃(CO)₉ folgt die grüne Lösung von (3e) und wird im Vakuum zur Trockne eingedunstet. Umkristallisation aus 5 ml Hexan ergibt 1.24 g (75%) (3e) in Form schwarzer Kristalle.

Eingegangen am 31. Juli 1978 [Z 84a]

- [1] Vgl. a) H. Vahrenkamp, *Struct. Bonding* (Berlin) 32, 1 (1977); b) G. Schmid, *Angew. Chem.* 90, 417 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 392 (1978); c) Beispiele aus jüngster Zeit: M. R. Churchill, F. J. Hollander, J. R. Shapley, D. S. Foote, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 534; L. J. Farrugia, J. A. K. Howard, P. Mitrprachachon, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, P. Woodward, *ibid.* 1978, 260.
- [2] Vgl. M. H. Chisholm, M. W. Extine, R. L. Kelly, W. C. Mills, C. A. Murillo, L. A. Rankel, W. W. Reichert, *Inorg. Chem.* 17, 1673 (1978).
- [3] Y. L. Baay, A. G. MacDiarmid, *Inorg. Chem.* 8, 986 (1969).
- [4] a) W. Ehrl, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 106, 2550 (1973); b) H. J. Langenbach, H. Vahrenkamp, unveröffentlicht; c) R. Müller, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 110, 3910 (1977).
- [5] Orthorhombisch, Pnma, Z = 4; a = 1888.0(5), b = 1246.2(4), c = 905.6(2) pm; 1703 Reflexe, R = 0.036.
- [6] R. J. Dellaca, B. R. Penfold, *Inorg. Chem.* 11, 1855 (1972); P. W. Sutton, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 261 (1967).
- [7] F. Richter, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 90, 916 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, Nr. 11 (1978).

Ein Weg zu chiralen Clustern^[**]

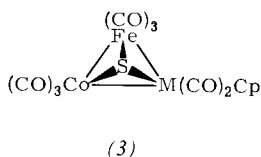
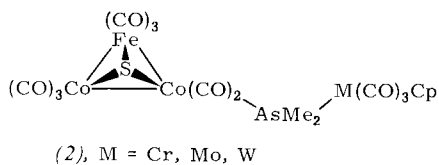
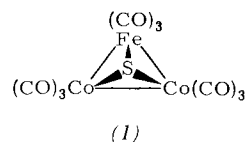
Von Felix Richter und Heinrich Vahrenkamp^[*]

Unter den optisch aktiven Metallkomplexen^[1] kennt man bisher keinen, dessen Chiralität von der Verschiedenheit mehrerer Metallatome herrührt. Ein solcher Mehrkernkomplex könnte aufgrund einer Analogie zwischen Clustern und metallischen Oberflächen^[2] als Modellverbindung für asymmetrische Katalysen von Bedeutung sein. Wir berichten erstmals über μ_3 -verbrückte Dreikernkomplexe, deren tetraedrisches Gerüst aus vier verschiedenen Bausteinen zusammengesetzt ist.

Aus dem gut zugänglichen^[3] FeCo₂-Cluster (1) und seinen wie üblich^[4] hergestellten Substitutionsprodukten (2) werden durch die von uns aufgefundene [(CO)₃Co—AsMe₂]_x-Eliminierung^[5] die neuen Cluster (3) mit drei verschiedenen Metallatomen erhalten. Die im festen Zustand dunkelroten bis schwarzen, in Lösung roten Komplexe (3) zeigen bandenreiche IR-Spektren im CO-Bereich [z. B. für (3b): 2080 s, 2038 vs, 2035 sh, 2020 s, 1998 s, 1985 m, 1895 cm⁻¹ vw]. Gewißheit über ihre Zusammensetzung gab das EI-Massenspektrum von (3a). Von den einzigen bisher bekannten Clustern mit drei verschiedenen Metallatomen^[6] unterscheiden sich die Verbindungen (3) durch die einfachere Synthese und das Fehlen jeglicher Symmetrieelemente im Molekül.

[*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dipl.-Chem. F. Richter
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Dr. P. Merbach, Universität Erlangen-Nürnberg, für das Massenspektrum.



	M	Fp [°C]	$\delta(\text{C}_5\text{H}_5)$ [a]
(3a)	Cr	102	4.20
(3b)	Mo	93	4.35
(3c)	W	112	4.33

[a] In Benzol, rel. TMS int.

Die Chiralität der Cluster (3) läßt sich durch ^1H -NMR-Spektroskopie entsprechender Phosphanderivate mit diastereotopen *P*-Substituenten demonstrieren. Gleiches gilt für den Ausgangskomplex (1), der durch $\text{CO}/\text{PR}_2\text{R}'$ -Austausch ebenfalls chiral wird. Zu diesem Zweck wurden die Dimethyl(phenyl)phosphan-Komplexe (4a), (4b), (5a) und (5b) hergestellt und ihre Strukturen aufgrund der Erfahrung zugeordnet, daß Ligandenaustausch bei (1) zunächst an beiden Cobaltatomen erfolgt^[7] sowie daß mit abnehmender Zahl von CO-Gruppen an einem Metallatom deren Substituierbarkeit abnimmt. In allen vier substituierten Clustern sind die Phosphanliganden an asymmetrische Metallatome gebunden, bei (4b) liegt eine *meso*-Form vor^[8].

Tabelle 1 und Abbildung 1 geben die relevante NMR-Information; in allen vier Fällen haben die Spektren das erwartete Aussehen. Eindrucksvoll ist der Vergleich der disubstituierten

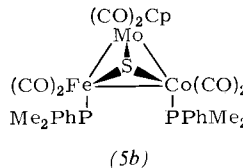
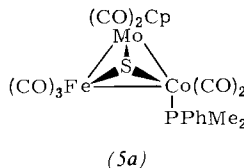
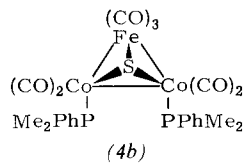
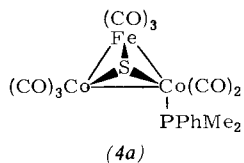


Tabelle 1. ^1H -NMR-Daten für die *P*-Methylgruppen der Cluster (4) und (5) (in Benzol, rel. TMS int.).

	$\delta(\text{PCH}_3)$	$^2J_{\text{PH}}$ [Hz]
(4a)	1.10, 1.17	10.0, 10.0
(4b)	1.25, 1.28	8.8, 8.8
(5a)	1.35, 1.37	9.0, 9.2
(5b)	1.44, 1.46, 1.48, 1.53	9.0, 9.1, 8.5, 8.8

Cluster, der für (4b) zwei gleiche und für (5b) zwei verschiedene Asymmetriezentren erkennen läßt.

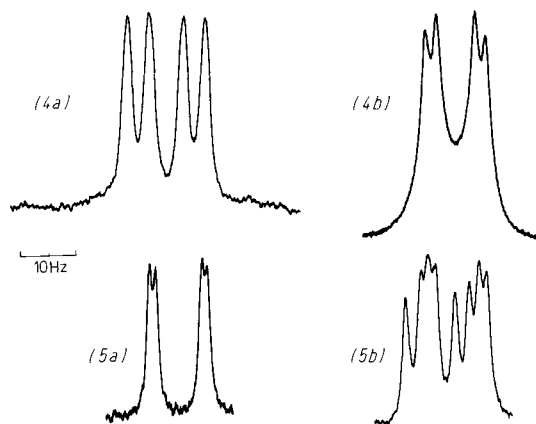


Abb. 1. ^1H -NMR-Spektren der Komplexe (4) und (5) im *P*-Methyl-Bereich bei 60 MHz.

Wie unsere Befunde zeigen, ist die Synthese chiraler Cluster möglich geworden. Wir versuchen jetzt, noch andere Metallatome in (1) einzubauen und die Enantiomere der reinen Cluster (3) zu trennen.

Arbeitsvorschrift

0.50 g (0.64 mmol) (2b) (M=Mo) werden in 50 ml Cyclohexan 2 Tage unter Rühren auf 70°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wird auf einer Kieselgel-Säule ($d=3$, $l=70$ cm) mit Benzol/Hexan (1:2) chromatographiert, wobei die zweite, rote Bande aufgefangen wird. Nach Einengen zur Trockne liefert Umkristallisation aus 20 ml Hexan 0.24 g (70%) (3b) als schwarze Kristalle. – (3a) und (3c) wurden auf analoge Weise erhalten. Die Darstellung der phosphansubstituierten Cluster gelang in Anlehnung an bekannte Vorschriften^[7].

Eingegangen am 31. Juli 1978 [Z 84b]

- [1] Vgl. H. Brunner, Angew. Chem. 83, 274 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 249 (1971).
- [2] H. Vahrenkamp, Struct. Bonding (Berlin) 32, 1 (1977); E. L. Muetterties, Angew. Chem. 90, 577 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 545 (1978).
- [3] L. Markó, persönliche Mitteilung; S. A. Khattab, L. Markó, G. Bor, B. Markó, J. Organomet. Chem. 1, 373 (1964).
- [4] W. Ehrl, H. Vahrenkamp, Chem. Ber. 106, 2550 (1973); R. Müller, H. Vahrenkamp, ibid. 110, 3910 (1977).
- [5] H. Beurich, H. Vahrenkamp, Angew. Chem. 90, 915 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, Nr. 11 (1978).
- [6] G. L. Geoffroy, W. L. Gladfelter, J. Am. Chem. Soc. 99, 7565 (1977).
- [7] S. Aime, L. Milone, R. Rossetti, P. L. Stanghellini, Inorg. Chim. Acta 25, 103 (1977).
- [8] Die Komplexe (4) und (5) wurden anhand von Elementaranalyse und Spektren charakterisiert. Die NMR-Daten (Tabelle 1) wurden durch Messung bei zwei Frequenzen bestimmt.

Paramagnetische Tripeldeckersandwich-Komplexe^[1]

Von Walter Siebert, Joseph Edwin und Manfred Bochmann^[*]
Professor E. O. Fischer zum 60. Geburtstag gewidmet

Die bisher bekannten Zweikernkomplexe mit drei parallelen Fünfringliganden^[1] sind diamagnetisch und haben $30^{2a)}$ oder 34 Valenzelektronen. Für den ersten Tripeldeckersandwich^[2b], das $3(\pi^6)/2(d^8)$ -Ion $[(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{Ni}_2]^+$, liegen EH-Rechnungen^[3a] vor, aus denen eine 30-Elektronen/34-Elektronen-Regel abge-

[*] Prof. Dr. W. Siebert, J. Edwin (M. Sc.), Dipl.-Chem. M. Bochmann
Fachbereich Chemie der Universität
Lahnberge, D-3550 Marburg 1