

Inorg. Nucl. Chem. 15, 99 (1960); A. H. Cowley, H. H. Sisler, G. E. Ryschke-witsch, J. Am. Chem. Soc. 82, 501 (1960).

[3] A. G. Massey, D. S. Urch, Proc. Chem. Soc. (London) 1964, 284.

[4] W. Biffar, H. Nöth, H. Pommerening, Angew. Chem. 92, 63 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, Nr. 1 (1980).

[5] 9-BBN = 9-Borabicyclo[3.3.1]non-9-yl.

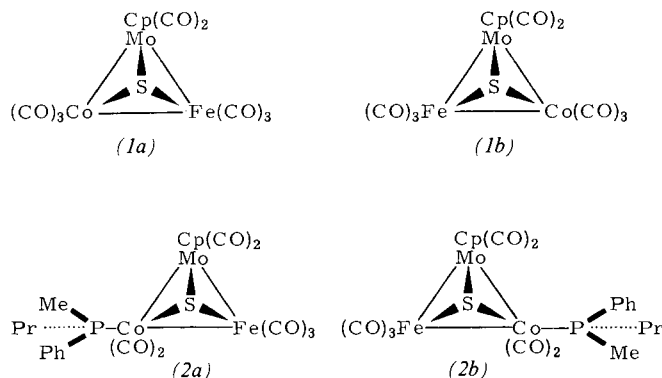
[6] J. L. Hubbard, G. W. Kramer, J. Organomet. Chem. 156, 81 (1978), beobachteten bei der Umsetzung von H-9-BBN mit Alkyl lithiumverbindungen ebenfalls asymmetrische Spaltung der Hydridbrücken.

Der erste optisch aktive Cluster: Enantiomerentrennung und absolute Konfiguration von SFeCoMoCp(CO)_8 [**]

Von Felix Richter und Heinrich Vahrenkamp [**]

Professor Gerhard Fritz zum 60. Geburtstag gewidmet

Chirale Moleküle vom Tetraeder-Typ mit vier verschiedenen Eckatomen sind erst seit kurzem bekannt. Nach der Synthese derartiger gebauter Übergangsmetall-Cluster^[1] ist uns nun am Beispiel von (1) auch die Zerlegung in die reinen Enantiomere (1a) und (1b) gelungen.



Zur Antipodentrennung wurde (1) mit dem optisch aktiven Phosphan (R)-PMePrPh^[2] substituiert. Die entstehenden Diastereomere (2a) und (2b) ließen sich durch Kristallisation trennen. Anschließend wurde das Phosphan unter CO-Druck mit Methyljodid als Phosphoniumsalz abgefangen, wobei reines (1a) bzw. (1b) zurückblieben.

Die IR-Spektren von (2a) und (2b) im CO-Valenzschwingungsbereich^[3] sind nicht zu unterscheiden. Auch die ¹H-NMR-Signale des Phosphanliganden sind in Benzol für beide Diastereomere gleich, während das Signal des Cyclopentadienylliganden für (2a) bei $\delta=4.72$ und für (2b) bei $\delta=4.71$ erscheint. Die molaren Drehwerte $[\Phi]_D$ betragen für (2a) $-14700 \pm 400^\circ$ und für (2b) $+10050 \pm 300^\circ$. Die optischen Daten von (1a) zeigt Abbildung 1.

Die Bestimmung der absoluten Konfiguration von (1a) und (1b) gelang über die Kristallstrukturanalyse von (2b)^[4]. Über die bekannte Konfiguration des Phosphans war diejenige des Clusters festzulegen. Die Strukturparameter von (2b)^[5] dürften auch für die Cluster (1) und (2a) gelten.

Die optische Reinheit der Enantiomere von (1) beträgt wie die des verwendeten Phosphans etwa 98–100%. Dies ergab sich nach erneuter Umsetzung des isolierten (1a) mit dem (R)-Phosphan aus dem NMR-Spektrum des Produktgemis-

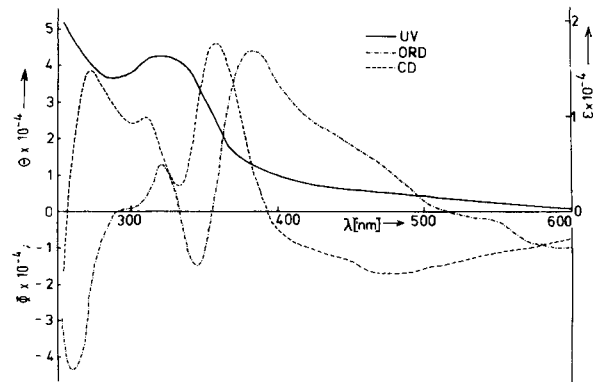


Abb. 1. UV-, ORD- und CD-Spektren von optisch reinem (1a).

ches, welches fast ausschließlich (2a) enthält. Damit war auch bewiesen, daß bei der Phosphanabspaltung aus (2) keine Inversion oder partielle Racemisierung eintritt.

Die relativ einfache Synthese und Enantiomerentrennung sowie die thermische und konfigurative Stabilität des Clusters (1) bis ca. 100 °C prädestinieren ihn für eine Vielzahl von Reaktionen. Die leichte Zugänglichkeit der Metallatome infolge der hohen Zahl substituierbarer CO-Liganden läßt uns dabei insbesondere auf optische Induktion bei Katalysen und anorganischen Aufbaureaktionen hoffen.

Arbeitsvorschrift

(2a) und (2b) lassen sich wie üblich^[6] aus (1)^[1] und (R)-PMePrPh^[2] erhalten. Zweimaliges Umkristallisieren aus *n*-Hexan ergibt das schwerer lösliche (2b) (Fp = 133 °C) in etwa 40% und das leichter lösliche (2a) (Fp = 119 °C) in etwa 65% Ausbeute. Zur Abspaltung des Phosphans werden je 120 mg (0.18 mmol) der reinen Diastereomere (2a) bzw. (2b) in 30 ml Cyclohexan mit 5 ml Methyljodid eine Woche unter 60 atm CO gerührt. Nach Filtration wird mit Pentan/Benzol (2:1) über eine 1.5 cm × 20 cm-Silicagelsäule chromatographiert. Die erste, rote Fraktion ergibt nach Umkristallisation aus *n*-Hexan 65–75 mg (durchschnittlich 73%) (1a) bzw. (1b) vom Fp = 105 °C.

Eingegangen am 3. Juli 1979 [Z 372]

[1] F. Richter, H. Vahrenkamp, Angew. Chem. 90, 916 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 864 (1978).

[2] K. Naumann, G. Zon, K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. 91, 7012 (1969).

[3] In Cyclohexan 2052 vs, 1999 vs, 1979 sh, 1967 s, 1957 sh, 1944 sh, 1890 cm⁻¹ w.

[4] Orthorhombisch, P2₁2₁2₁, Z = 4, *a* = 1290.7(8), *b* = 1381.8(1), *c* = 1426.3(3) pm, 2048 Reflexe, R = 0.039.

[5] Wichtigste Bindungslängen: Mo—Co 275.0(2), Mo—Fe 279.3(2), Fe—Co 256.8(2), Mo—S 236.3(3), Co—S 217.0(3), Fe—S 218.2(3), Co—P 224.0(3) pm.

[6] S. Aime, L. Milone, R. Rossetti, P. L. Stanghellini, Inorg. Chim. Acta 25, 103 (1977).

Synthese und Reaktionen von Diorganophosphinit-Komplexen des Golds

Von Hubert Schmidbaur und Aref A. M. Aly [**]

Professor Gerhard Fritz zum 60. Geburtstag gewidmet

Komplexbildende Eigenschaften der Diorganophosphinit-Ionen $[\text{R}_2(\text{O})\text{P}]^-$ und Reaktionen dieser Spezies in Komplexen sind kaum untersucht worden, obwohl die vorzügliche Donorwirkung des Phosphoratoms durch das Sauerstoffatom nur wenig beeinträchtigt ist^[1]. Allerdings wird häufig

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

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Rechenzentrum der Universität Freiburg unterstützt. Wir danken Prof. Ullrich, Biochemisches Institut der Universität Freiburg, für die optischen Messungen.

[**] Prof. Dr. H. Schmidbaur, A. A. M. Aly (M. A.)

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching