

**Synthese, Struktur und chiroptische Eigenschaften diastereomerer,
gerüstchiraler Metallatetrahedrane mit Metallen der Gruppen 7 und 11**

Im Fachbereich Chemie und Chemietechnik
der Universität-GH-Paderborn genehmigte
Dissertation
zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

von Diplom-Chemiker

Oliver Seewald

Paderborn 2001

für meine Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde im Fach Anorganische und Analytische Chemie der Universität-Gesamthochschule Paderborn im Zeitraum von Oktober 1998 bis Oktober 2001 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H.-J. Haupt angefertigt.

Veröffentlichungen im Zusammenhang mit dieser Arbeit:

H.J. Haupt, O. Seewald, U. Flörke, V. Buß and T. Weyhermüller, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 2000, 2837

H.J. Haupt, O. Seewald, U. Flörke, V. Buß and T. Weyhermüller, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 2001, in Druck

1. Referent: Prof. Dr. H.-J. Haupt
2. Referent: Prof. Dr. H. Marsmann

Eingereicht am: 31.10.2001
Tag der mündlichen Prüfung: 06.12.2001

Herrn Prof. Dr. H.-J. Haupt fühle ich mich zu besonderem Dank verpflichtet. Er gewährte der vorliegenden Arbeit den gebotenen Freiraum und gab ihr durch sein großes Interesse und seine stete Diskussionsbereitschaft die nötigen Impulse.

Herrn Prof. Dr. H. Marsmann möchte ich für die bereitwillige Übernahme des Koreferates und die fachliche Beratung in allen Fragestellungen bezüglich der NMR-Spektroskopie danken.

Insbesondere danke ich Herrn Prof. Dr. V. Buß für die Ermöglichung der chiroptischen Messungen sowie Herrn Prof. Dr. S. Grimme für die Durchführung der Dichtefunktionalrechnungen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. U. Flörke für die Durchführung der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen und seine fachkundigen Auskünfte bei kristallographischen Problemen.

Ferner gilt mein Dank allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Arbeitskreises, die durch ihre große Hilfsbereitschaft sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und Zielsetzung.....	1
2 Beschreibung und Diskussion der Versuchsergebnisse	4
2.1 Chirale Metallatetrahedrane mit Re_2Ag_2-Gerüst	4
2.1.1 Diastereomere carboxylatsubstituierte Metallatetrahedrane mit Re_2Ag_2 -Core	7
2.1.2 Diastereomere carboxylatsubstituierte Metallatetrahedrane mit $\text{Re}_2(\text{AgPR}_3)_2$ -Core (R= Et, n-Bu, OMe, OEt).....	20
2.2 Chirale Metallatetrahedrane mit Re_2Au_2-Gerüst.....	27
2.3 DFT-Analyse chiraler (-)-camphanatsubstituierter Metallatetrahedrane mit Re_2M_2-Gerüst (M = Ag, Au)	31
2.4 Chirale Metallatetrahedrane mit $\text{Re}_2(\text{AgEPH}_3)_2$-Gerüst (E = As, Sb)	38
2.5 Chirale Metallatetrahedrane mit $\text{Re}_2\text{M}^1\text{M}^2$-Gerüst ($\text{M}^1, \text{M}^2 = \text{Cu, Ag, Au}$)	41
2.5.1 Metallatetrahedrane vom Typ $\text{Re}_2(\text{M}^1\text{PPh}_3)(\text{M}^2\text{PPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{CCPh}$ ($\text{M}^1 = \text{Ag, M}^2 = \text{Ag}$ 25, Cu 28; $\text{M}^1 = \text{Au, M}^2 = \text{Ag}$ 26, Cu 27)	42
2.5.2 Metallatetrahedrane vom Typ $\text{Re}_2(\text{M}^1\text{PPh}_3)(\text{M}^2\text{PPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{SCOME}$ ($\text{M}^1 = \text{Ag, M}^2 = \text{Ag}$ 29, $\text{M}^1 = \text{Au, M}^2 = \text{Ag}$ 31, Cu 32).....	46
2.5.3 Diastereomere Metallatetrahedrane vom Typ $\text{Re}_2(\text{M}^1\text{PPh}_3)(\text{M}^2\text{PPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{SCamphanat}$ ($\text{M}^1 = \text{Au, M}^2 = \text{Au}$ 33, Ag 38, Cu 40; $\text{M}^1 = \text{Ag, M}^2 = \text{Ag}$ 35, Cu 42).....	48
2.5.4 Diastereomere Metallatetrahedrane vom Typ $\text{Re}_2(\text{M}^1\text{PR}_3)(\text{M}^2\text{PR}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{SCamphanat}$ ($\text{R} = \text{OMe (n-Bu), M}^1 = \text{Au, M}^2 = \text{Au}$ 34, Ag 39, Cu 41; $\text{M}^1 = \text{Ag, M}^2 = \text{Ag}$ 36 (37))	62
2.6 DFT-Analyse chiraler (-)-thiocamphanatsubstituierter Metallatetrahedrane mit $\text{Re}_2\text{M}^1\text{M}^2$-Gerüst ($\text{M}^1, \text{M}^2 = \text{Cu, Ag, Au}$)	67
2.7 Diastereomere Metallatetrahedrane vom Typ $\text{Re}_2(\text{AgEPH}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{SCamphanat}$ (E = As 43, Sb 44)	72
2.8 Diastereomere Metallatetrahedrane vom Typ $\text{Re}_2(\text{M}^1\text{PPh}_3)(\text{M}^2\text{PPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6(\mu\text{-}(-)\text{SCamphanat})$ ($\text{M}^1 = \text{Au, M}^2 = \text{Au}$ 45, Ag 47, Cu 48; $\text{M}^1 = \text{Ag, M}^2 = \text{Ag}$ 46)	73
2.9 Diastereomere Metallatetrahedrane vom Typ $\text{MnRe}(\text{M}^1\text{PPh}_3)(\text{M}^2\text{PPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{SCamphanat}$ ($\text{M}^1 = \text{Au, M}^2 = \text{Au}$ 49, Ag 51, Cu 52; $\text{M}^1 = \text{Ag, M}^2 = \text{Ag}$ 50).....	75

2.10 Darstellungsversuche zu enantiomerenreinen Metallatetrahedranen.....	80
3 Experimenteller Teil	83
3.1 Analysen- und Messmethoden.....	83
3.2 Chemikalien und Reaktionsapparaturen.....	83
3.3 In-situ Synthesen der Reaktionskomponenten	84
3.3.1 Li[Re ₂ (μ-H)(μ-PCy ₂)(CO) ₇ (ax-C(Ph)O)] (Li[Re ₂ HacPh]).....	84
3.3.2 Synthese des carboxylatsubstituierten Precursorkomplexes Li[Re ₂ (μ-H)(μ-PCy ₂)(CO) ₇ (ax-OC(O)R ¹)] (OC(O)R ¹ = (+)-, (-)-Camphanat; (+)-, (-)-Prolinat; (+)-2-(6-Methoxy-2-naphthyl)-propionat; (-)-mono-(1R)-Menthyl-phthalat; (-)-mono-(1R)-Menthyl-glutarat, Phthalat)	85
3.3.3 Darstellung des Precursorkomplexes PPh ₄ [Re ₂ (μ-PCy ₂)(μ-AuPPh ₃)(CO) ₇ (ax-SCOR ¹)] (SCOR ¹ = SCOCH ₃ , (-)-SCamphanat)	86
3.3.4 Synthese des diastereomeren Precursorkomplexes PPh ₄ [Re ₂ (AuP(OMe) ₃)(μ-PCy ₂)(CO) ₇ (-)-SCamphanat]	87
3.3.5 BF ₄ AgPR ₃ (R = Ph, Et, n-Bu, OMe, OEt)	87
3.4 Darstellung von enantiomeren Re₂(AgPR₃)₂(μ-PCy₂)(CO)₇(OC(O)R¹) (R = Ph, OC(O)R¹ = Benzoat 1, Phthalat 53, R = Et, OC(O)R¹ = Phthalat 54)	88
3.5 Darstellung diastereomerangereicherter Metallatetrahedrane vom Typ Re₂(AgPR₃)₂(μ-PCy₂)(CO)₇(OC(O)R¹) (R = Ph, Et, n-Bu, OMe, OEt; OC(O)R¹ = (+)- bzw. (-)-Camphanat, (+)-2-(6-Methoxy-2-naphthyl)-propionat; (-)-mono-(1R)-Menthyl-phthalat, (-)-mono-(1R)-Menthyl-glutarat)	89
3.5.1 Verfahren zur Diastereomeranreicherung.....	89
3.5.2 Diastereomere mit R = Ph: Re ₂ (AgPPh ₃) ₂ (μ-PCy ₂)(CO) ₇ (OC(O)R ¹) (OC(O)R ¹ = (+)-Camphanat 2a, 2b; (-)-Camphanat 3a, 3b; (+)-2-(6-Methoxy-2-naphthyl)propionat 4a, 4b; (-)-mono-(1R)-Menthyl-R ² (R ² = Phthalat 5a, 5b; Glutarat 6a, 6b))	89
3.5.3 Diastereomere mit R = Et: Re ₂ (AgPEt ₃) ₂ (μ-PCy ₂)(CO) ₇ (OC(O)R ¹) (OC(O)R ¹ = (+)-Camphanat 7a, 7b; (-)-Camphanat 8a, 8b; (-)-mono-(1R)-Menthyl-phthalat 9a, 9b; (+)-2-(6-Methoxy-2-naphthyl)propionat 10a, 10b;	92
3.5.4 Diastereomere mit R = n-Bu: Re ₂ (AgP(n-Bu) ₃) ₂ (μ-PCy ₂)(CO) ₇ (OC(O)R ¹) (OC(O)R ¹ = (+)-Camphanat 11a, 11b; (-)-Camphanat 12a, 12b).....	95
3.5.5 Diastereomere mit R = OMe: Re ₂ (AgP(OMe) ₃) ₂ (μ-PCy ₂)(CO) ₇ (OC(O)R ¹) (OC(O)R ¹ = (+)-Camphanat 13a, 13b; (-)-Camphanat 14a 14b).....	96
3.5.6 Diastereomere mit R = OEt: Re ₂ (AgP(OEt) ₃) ₂ (μ-PCy ₂)(CO) ₇ (OC(O)R ¹) (OC(O)R ¹ = (+)-Camphanat 15a, 15b; (-)-Camphanat 16a, 16b).....	97

3.6 Darstellung diastereomerenangereicherter Metallatetrahedrane vom Typ $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu-\text{PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{OC(O)R}^1)$ ($\text{OC(O)R}^1 = (+)-\text{bzw. } (-)\text{-Camphanat, } (+)-\text{bzw. } (-)\text{-Prolinat}$)	98
3.6.1 Verfahren zur Diastereomerenanreicherung von $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu-\text{PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{OC(O)R}^1)$ ($\text{OC(O)R}^1 = (+)\text{-Camphanat } 17\text{a, } 17\text{b; } (-)\text{-Camphanat } 18\text{a, } 18\text{b; } (+)\text{-Prolinat } 19\text{a, } 19\text{b; } (-)\text{-Prolinat } 20\text{a, } 20\text{b}$)	98
3.7 Darstellung von Metallatetrahedranen des Types $\text{Re}_2(\text{AgEPPh}_3)_2(\mu-\text{PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{OC(O)R}^1)$ ($\text{E} = \text{As: } \text{OC(O)R}^1 = \text{Benzoat } 21, (-)\text{-Camphanat } 23\text{a, } 23\text{b; E = Sb: } \text{OC(O)R}^1 = \text{Benzoat } 22, (-)\text{-Camphanat } 24\text{a, } 24\text{b}$)	100
3.8 Synthese von Metallatetrahedranen des Types $\text{Re}_2(\text{M}^1\text{PPh}_3)(\text{M}^2\text{PPh}_3)(\mu-\text{PCy}_2)(\text{CO})_7\text{CCPh}$ ($\text{M}^1 = \text{Ag, M}^2 = \text{Ag } 25, \text{ Cu } 28; \text{M}^1 = \text{Au, M}^2 = \text{Ag } 26, \text{ Cu } 27$)	102
3.8.1 Darstellung von $\text{Re}_2(\text{AgPPh}_3)_2(\mu-\text{PCy}_2)(\text{CO})_7\text{CCPh } 25$	102
3.8.2 Darstellung von $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\text{M}^2\text{PPh}_3)(\mu-\text{PCy}_2)(\text{CO})_7\text{CCPh}$ ($\text{M}^2 = \text{Ag } 26, \text{ Cu } 27$)	102
3.8.3 Darstellung von $\text{Re}_2(\text{AgPPh}_3)(\text{CuPPh}_3)(\mu-\text{PCy}_2)(\text{CO})_7\text{CCPh } 28$	103
3.8.4 Synthese von 26 und 27 via Metallaustauschreaktion	103
3.9 Synthese von Metallatetrahedrane des Types $\text{Re}_2(\text{M}^1\text{PR}_3)(\text{M}^2\text{PR}_3)(\mu-\text{PCy}_2)(\text{CO})_7\text{SCOMe}$ ($\text{M}^1 = \text{Ag, M}^2 = \text{Ag; M}^1 = \text{Au, M}^2 = \text{Ag, Cu; R = Ph, Et}$)	104
3.9.1 Darstellung von $\text{Re}_2(\text{AgPR}_3)_2(\mu-\text{PCy}_2)(\text{CO})_7\text{SCOMe}$ ($\text{R} = \text{Ph } 29, \text{ Et } 30$)	104
3.9.2 Darstellung von $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\text{M}^2\text{PPh}_3)(\mu-\text{PCy}_2)(\text{CO})_7\text{SCOMe}$ ($\text{M}^2 = \text{Ag } 31, \text{ Cu } 32$)	104
3.10 Synthese diastereomerenangereicherter Metallatetrahedrane vom Typ $\text{Re}_2(\text{M}^1\text{PR}_3)(\text{M}^2\text{PR}_3)(\mu-\text{PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{SCamphanat}$ ($\text{M}^1 = \text{Au, M}^2 = \text{Au, Ag, Cu; M}^1 = \text{Ag, M}^2 = \text{Ag, Cu; R = Ph, OMe, n-Bu}$)	105
3.10.1 Allgemeine Synthesevorschrift von Diastereomeren des Typs $\text{Re}_2(\text{M}^1\text{PR}_3)_2(\mu-\text{PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{SCamphanat}$ ($\text{M}^1 = \text{Au: R = Ph } 33\text{a, } 33\text{b; OMe } 34\text{a, } 34\text{b; M}^1 = \text{Ag: R = Ph } 35\text{a, } 35\text{b; OMe } 36\text{a, } 36\text{b; n- Bu } 37\text{a, } 37\text{b}$)	105
3.10.2 Darstellung von Diastereomeren des Typs $\text{Re}_2(\text{AuPR}_3)(\text{M}^2\text{PR}_3)(\mu-\text{PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{SCamphanat}$ ($\text{M}^2 = \text{Ag: R = Ph } 38\text{a, } 38\text{b; OMe } 39\text{a, } 39\text{b; M = Cu: R = Ph } 40\text{a, } 40\text{b; OMe } 41\text{a, } 41\text{b}$)	109
3.10.3 Darstellung von $\text{Re}_2(\text{AgPPh}_3)(\text{CuPPh}_3)(\mu-\text{PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{SCamphanat } 42\text{a, } 42\text{b}$	111
3.11 Synthese diastereomerenangereicherter Metallatetrahedrane vom Typ $\text{Re}_2(\text{AgEPPh}_3)_2(\mu-\text{PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{SCamphanat}$ ($\text{E} = \text{As } 43\text{a, } 43\text{b, Sb } 44\text{a, } 44\text{b}$)	112
3.12 Synthese von Metallatetrahedranen des Typs $\text{Re}_2(\text{M}^1\text{PPh}_3)(\text{M}^2\text{PPh}_3)(\mu-\text{PCy}_2)(\text{CO})_6(\mu-(-)\text{SCamphanat})$ ($\text{M}^1 = \text{Au, M}^2 = \text{Au, Ag, Cu; M}^1 = \text{M}^2 = \text{Ag}$)	113
3.12.1 $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu-\text{PCy}_2)(\text{CO})_6(\mu-(-)\text{SCamphanat } 45$	113

3.12.2 $\text{Re}_2(\text{M}^1\text{PPh}_3)(\text{M}^2\text{PPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6(\mu\text{-(})\text{-SCamphanat})$ ($\text{M}^1 = \text{M}^2 = \text{Ag}$ 46; $\text{M}^1 = \text{Au}$, $\text{M}^2 = \text{Ag}$ 47 Cu 48).....	114
3.13 Synthese diastereomerangereicherter Metallatetrahedrane vom Typ $\text{MnRe}(\text{M}^1\text{PPh}_3)(\text{M}^2\text{PPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{-})\text{-SCamphanat}$ ($\text{M}^1 = \text{Au}$, $\text{M}^2 = \text{Au}$ 49a, 49b; Ag 51a, 51b; Cu 52a, 52b; $\text{M}^1 = \text{M}^2 = \text{Ag}$ 50a, 50b).....	115
3.13.1 Darstellung von $\text{MnRe}(\text{MPPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{-})\text{-SCamphanat}$ ($\text{M} = \text{Au}$ 49a, 49b, Ag 50a, 50b).	115
3.13.2 Darstellung von $\text{MnRe}(\text{AuPPh}_3)(\text{M}^2\text{PPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{-})\text{-SCamphanat}$ ($\text{M}^2 = \text{Ag}$ 51a, 51b, Cu 52a, 52b).....	116
3.14 Versuche zur Darstellung enantiomerenreiner Metallatetrahedrane.....	118
3.14.1 Darstellung von 29 aus 3a durch nukleophile Substitution des chiralen Liganden	118
3.14.2 Experimente zur Abspaltung des chiralen Alkohols in 6 bzw. 9 zur geplanten Synthese von 53 bzw. 54	118
4 Zusammenfassung und Ausblick	121
5 Literaturverzeichnis.....	126
6 Abkürzungen und Symbole.....	130
7 Anhang	134

1 Einleitung und Zielsetzung

Im Jahre 1848 trennte L. PASTEUR das Racemat des (\pm)-Natrium-Ammonium-Tartrats, löste die beiden Salze in Wasser und bestimmte die optische Drehung dieser Salzlösungen. Dabei stellte er fest, dass beide Tartrate unterschiedliche optische Eigenschaften aufwiesen [1]. 1874 gaben VAN'T HOFF und LEBEL [2, 3] unabhängig voneinander eine Erklärung für dieses Phänomen. Sie machten hierfür tetraedrisch, asymmetrisch koordinierte Kohlenstoffatome verantwortlich. Der Begriff der Chiralität (griech. cheir: Hand), der Eigenschaft eines Objektes sich von seinem Spiegelbild zu unterscheiden, wurde erst 30 Jahre später von Lord KELVIN beschrieben [4]. Chirale Gegenstände sind weder durch Translation noch Rotation mit ihrem Spiegelbild zur Deckung zu bringen. Demnach ist das Auftreten von Chiralität mit dem Fehlen einer Drehspiegelachse S_n in einem Molekül verbunden [5]. Dieses hinreichende Kriterium ist bei Molekülgeometrien der Punktgruppen C_1 , C_2 und D_3 erfüllt. Es wird zwischen zentraler, axialer, planarer und helicaler Chiralität unterschieden [6]. Während die zentrale Chiralität mit einem Chiralitätszentrum in der organischen Chemie der häufigste anzutreffende Fall ist, stellen Beispiele wie Allene oder Biphenylderivate als Vertreter axialer Chiralität (Chiralitätsachse) oder planar chirale Moleküle wie substituierte Paracyclophane und Ansa-Verbindungen (Chiralitätsebene) eher Ausnahmen dar. Die Verhältnisse stellen sich auf dem Gebiet der anorganischen Chemie aufgrund komplexerer Strukturen und häufig höherer Konnektivitäten von Metallatomen anders dar. Der erste anorganische Komplex, dessen Racemat 1911 von A. WERNER gespalten wurde, ist der stabile Oktaederkomplex cis -[Co(en)₂(NH₃)Cl]²⁺, bei dem nicht die Anordnung der Liganden, sondern das Metallzentrum selbst die Ursache für die optische Aktivität ist [7]. Im Jahre 1970 gelang es H. BRUNNER als erstem einen enantiomerenreinen, tetraedrischen metallorganischen Komplex darzustellen [8].

Zehn Jahre später gelang VAHRENKAMP mit (μ_3 -S)FeCoMoCp(CO)₈ die erste Darstellung optisch aktiver Metallclusterkomplexe, deren absolute Konfiguration röntgenographisch bestimmt und dessen chiroptische Eigenschaften (CD, ORD) näher untersucht wurden [9]. In derartigen tetraedrisch aufgebauten Verbindungen ist das vorhandene Chiralitätszentrum von keinem Atom besetzt; ihre optische Aktivität beruht vielmehr auf der Chiralität des Gerüstes, das aus drei verschiedenen Metallatomen und einem Hauptgruppenelement gebildet wird. Bis heute wurden zahlreiche optisch aktive Clusterkomplexe des Strukturtyps (μ_3 -E)M₃ synthetisiert, dessen dreieckige Metallgrundfläche von einer Phosphido- [10-14], Sulfido- [9, 10, 15-17], Selenido- [18], Arsenido- [17, 19] oder Alkylidin-Funktion [10, 14, 20, 21] verbrückt ist. Es gelang bis heute nicht, ein stereoisomerenreines Metallatetrahedran mit vier verschiedenen Metallatomen im Gerüst zu isolieren, obwohl VAHRENKAMP bereits 1983 mit MCoMoWS(AsMe₂)Cp₂(CO)₇ (M = Fe, Ru) [17, 20] die Darstellung eines derartigen Metallatetrahedrans beschrieben hatte, dessen Racematspaltung schlug jedoch fehl. Ungeachtet der beschriebenen herausragenden optischen Eigenschaften der zuvor bezeichneten triangularen Clusterkomplexe sind bisher nur wenige von ihnen chiroptisch untersucht worden. Deren CD-Spektren waren stark von den Metallchromophoren geprägt [9, 10, 11, 15, 20].

Optische Aktivität resultiert aus der Fähigkeit eines Chromophors in einem chiralen Molekül polarisiertes Licht unterschiedlich stark zu absorbieren. Der daraus resultierende Elektronenübergang muß kollinare elektrische und magnetische Übergangsmomente haben, deren Vektoren bei paralleler Anordnung einen positiven und bei antiparalleler Stellung einen negativen CD-Effekt herbeiführen. Die dazu befähigten Chromophore können in vier Klassen eingeteilt werden [22]. Klasse 1 wird von inhärent chiralen Chromophoren gebildet (Hexahelicene,

Metallchromophore in Komplexen), die selbst zur Punktgruppe C_1 , C_n oder D_n gehören und demnach sowohl elektrische als auch magnetische Übergangsmomente erlauben. Chromophore wie Amideinheiten einer α -Helix oder BiarylDerivate, die aufgrund gekoppelter Dipolvektoren („Exciton coupling“) [23] CD-Effekte bewirken, werden zur Klasse 2 gezählt. Symmetrische Chromophore wie Ketofunktionen (Oktandenregel [24]) in einer chiralen Umgebung gehören zur Klasse 3 und Chromophore, die durch vibronische Effekte Chiralität erlangen, wie dies z.B. bei den Dialkylallenen der Fall ist, bilden die 4. Klasse.

Zielsetzung dieser vorliegenden Arbeit war es, systematische Synthesewege zur Darstellung von gerüstchiralen, diastereomeren Metallatetrahedranen mit bis zu vier verschiedenen Metallatomen im Metallgerüst zu entwickeln. Um dieses Anliegen zu realisieren, mußte ein Modellsystem gewählt werden, das einerseits eine möglichst große Variation bei der Einbringung von unterschiedlichen Metallatomen in den Metalltetraeder ermöglicht andererseits eine diastereomere Modifikation des chiralen Metallgerüsts zuläßt. So sollten alle dargestellten Verbindungen auf das System $M^I M^{II} (M^I ER_3) (M^2 ER_3) (\mu-PCy_2) (CO)_7 (ax-L^*)$ von C_1 -Symmetrie, wobei M^I und M^{II} ein Übergangsmetall der Gruppe 7, M^I und M^2 eines der Gruppe 11, E ein Element der Gruppe 15, R einen organischen Rest und L^* einen chiralen organischen Liganden darstellen, zurückzuführen sein. Desweiteren schien es unumgänglich, den Bildungsmechanismus lückenlos aufzuklären, um inhärente Racemisierungsmöglichkeiten zu erkennen, die einer konfigurationsisomerenreinen Darstellung des Metalltetraedergerüsts entgegen stehen. Von gleichrangiger Bedeutung war es, ein Verfahren zur diastereomerenreinen Auftrennung der dargestellten Verbindungen zu entwickeln.

Die Arbeit baut anfangs auf dem diastereomeren Metallatetrahedran $Re_2(AuPPh_3)_2(\mu-PCy_2)(CO)_7(-)$ -Camphanat auf, das im Arbeitskreis von H. J. HAUPT mit einem de-Wert von 95 % de isoliert werden konnte [25]. Darstellungsversuche zu diastereomerenreinen Verbindungen mit Re_2Au_2 -Gerüst wurden mit verschiedenen chiralen Liganden ebenfalls schon durchgeführt (z.B. $L^* = (-)$ -Prolinat, $(-)$ -mono-(1R)-Menthyl-phthalat, $(+)$ -2-(6-Methoxy-2-naphthyl)-propionat) [26]. Durch Übergang vom Gold zum Silberatom sollten zunächst analoge diastereomerenreine Verbindungen mit Re_2Ag_2 -Tetraeder unter Variation des chiralen Auxiliars dargestellt werden, wobei auch Darstellungsmöglichkeiten von Derivaten des Typs $Re_2(Ag(ER_3))_2(\mu-PCy_2)(CO)_7(ax-L^*)$ durch Veränderung des Liganden (ER_3) am Münzmetall untersucht werden sollten.

Zur Einführung eines dritten unterschiedlichen Übergangsmetall in den chiralen Metalltetraeder wurde als Modellverbindung das gerüstchirale, racemische System $Re_2(M^I PPh_3)(M^2 PPh_3)(\mu-PCy_2)(CO)_7(ax-Cl)$ ($M^I, M^2 = Au, Ag, Cu$) [27, 28] gewählt, dessen Aufspaltung in die Enantiomeren bis heute nicht gelang. Von dieser Verbindung war bekannt, dass sie durch schrittweise Aufbaureaktion über den Precursorkomplex $Li[Re_2(\mu-AuPPh_3)(\mu-PCy_2)(CO)_7Cl]$ darzustellen war [25, 28]. Ein Schlüsselschritt bei der Anfertigung dieser Arbeit sollte es sein, dieses Intermediat diastereomer zu modifizieren und isolieren, um in einer abschließenden Clustererweiterungsreaktion ein Metallatetrahedran mit drei verschiedenen Metallatomen im Gerüst zu erhalten. Die Einbringung des vierten unterschiedlichen Übergangsmetalls in das heterometallische $M^I M^{II} M^I M^2$ -Gerüst sollte prinzipiell durch Wahl des heteronuklearen Edukts $ReMn(\mu-H)(\mu-PCy_2)(CO)_8$ gelingen.

Neben der Entwicklung neuer methodischer präparativer Zugänge zu diastereomerenreinen Verbindungen der oben bezeichneten Substanzklasse, war es ein wesentliches Anliegen dieser Arbeit, die chiroptischen Eigenschaften der unterschiedlichen Derivate dieses Systems zu analysieren. So sollte über CD-spektroskopische Untersuchungen eine Abhängigkeit des CD-Effektes von folgenden Faktoren aufgezeigt werden: Art des Metalles im Re_2Ag_2 -, Re_2Au_2 -, $Re_2M^I M^2$ - bzw. $MnReM^I M^2$ -Tetraedergerüst, Typ des Münzmetallliganden (ER_3)

und Eigenschaften des chiralen Auxiliars. Des Weiteren sollte die absolute Konfiguration des gerüstchiralen Metalltetraeders bei zumindest einem Diastereomer durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden, so dass die Zuordnung der absoluten Konfiguration sämtlicher Derivate durch Vergleich der CD Spektren erfolgen kann. Um die gemessenen CD Spektren derartig komplex aufgebauter Metallatetrahedrane in Abhängigkeit von Faktoren mit Einfluss auf den CD Effekt zu interpretieren, erschien eine erstmalige Analyse der Grenzorbitale solcher Verbindungen mittels der Dichtefunktionaltheorie (DFT) zweckmäßig.

Bei der Bearbeitung der Thematik dieser Arbeit sollte letztendlich ein Augenmerk darauf gerichtet werden, ob eine Möglichkeit besteht, enantiomerenreine Metallatetrahedrane aus den konzipierten, diastereomerenrein isolierten Clusterkomplexen durch Abspaltung des chiralen Auxiliars zu erhalten.

2 Beschreibung und Diskussion der Versuchsergebnisse

2.1 Chirale Metallatetrahedrane mit Re_2Ag_2 -Gerüst

Hochfunktionalisierte Zweikernkomplexe dienen im Arbeitskreis Haupt als Syntone für eine systematische Erweiterung der Zahl der Metallatome in Clusterkomplexen. Nach Durchsicht früherer Arbeiten [25, 27, 29-32] wurde für den systematischen Aufbau heteronuklearer, gerüstchiraler Metallatetrahedrane der mehrfachfunktionalisierte Zweikernkomplex $\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ als Ausgangsverbindung für Clusterexpansionsreaktionen gewählt. Sein Reaktionsverhalten gegenüber Nukleophilen vom Typ LiR unter Bildung von Anionen, die eine Clusterexpansion bis zum Metalltetraeder ermöglichen, wurde bereits früher untersucht [25]. So wird durch nukleophile Angriff einer äquimolaren Menge LiPh die Synthese des enantiomeren Acylsalzes $\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{C}(\text{O})\text{Ph}]$ ($\text{Li}[\text{Re}_2\text{HC}(\text{O})\text{Ph}]$) möglich, welches dann durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten XAuPPh_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) unter Freisetzung von PhCHO zum gerüstchiralen C_1 -symmetrischen Metallatetrahedran $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{X}$ reagiert [28]. Da nach dem Isolobalkonzept AuPPh_3 und H funktional analog sind [33], gelingt die Eliminierung von Benzaldehyd (PhCHO) aus $\text{Li}[\text{Re}_2\text{HC}(\text{O})\text{Ph}]$ auch durch Reaktion mit Carbonsäuren R^1COOH zum η^1 -carboxylatsubstituierten Precursorkomplex $\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{OC}(\text{O})\text{R}^1]$ ($\text{Li}[\text{Re}_2\text{HOC}(\text{O})\text{R}^1]$). Dieses Intermediat reagiert mit zwei Äquivalenten $\text{BF}_4\text{AuPPh}_3$ in einer Clustererweiterungsreaktion zum racemischen Metallatetrahedrankomplex $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\eta^1\text{-OC}(\text{O})\text{R}^1)$ [34]. Die Wahl von chiralen, enantiomerenreinen Carbonsäuren ergibt diastereomere, prinzipiell trennbare Clusterkomplexe. So ist es EGOLD durch den Einsatz von (-)-Camphansäure gelungen, ein Diastereomer des Metallatetrahedrals $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7$ -(-)-Camphanat in einem diastereomeren Überschuss von 95% de zu isolieren; die Bestimmung der absoluten Konfiguration des C_1 -symmetrischen Metalltetraeders dieses Diastereomers gelang jedoch nicht [25]. Da bereits eine erfolgreiche Darstellung von chlorosubstituierten Metallatetrahedranen obigen Typs mit AgPPh_3 als Münzmetallfragment im Metallgerüst in guten Ausbeuten gelang [27], erschien als erstes die Untersuchung lohnenswert, ob auch carboxylatsubstituierte Metallatetrahedrane mit einem Re_2Ag_2 -Metallgerüst darstellbar und bei Einsatz einer chiralen Carbonsäure im hohen optischen Überschuss isolierbar sind.

$\text{Re}_2(\text{AgPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Benzoat 1 (Re}_2\text{Ag}_2\text{Benzoat)}$

Deshalb richteten sich die ersten experimentellen Bemühungen auf die erstmalige erfolgreiche Darstellung von η^1 -carboxylatsubstituierten Metallatetrahedranen mit Re_2Ag_2 -Core durch Reaktion der Precursorverbindung $\text{Li}[\text{Re}_2\text{HBenzoat}]$ mit 1.8 Äquivalenten $\text{BF}_4\text{AgPPh}_3$ zu $\text{Re}_2\text{Ag}_2\text{Benzoat}$. Die durch Rühren von $\text{Li}[\text{Re}_2\text{HC}(\text{O})\text{Ph}]$ mit 1.5 Äquivalenten Benzoesäure in THF bei 60°C gemäß [34] bereitete Lösung von $\text{Li}[\text{Re}_2\text{HBenzoat}]$ wurde hierzu tropfenweise mit einer Lösung des Silberkomplexes in CH_2Cl_2 versetzt. Die zuvor blassgelbe Lösung vertiefte daraufhin ihre Farbe. Die chromatographische Aufarbeitung ergab eine gelbe Hauptfraktion, aus der **1** in einer Ausbeute von 64 % isoliert wurde. Bei der Synthese der Digoldverbindung wurde stets auch die Bildung von $\text{Re}_2\text{Au}_2\text{Cl}$ als Nebenprodukt in Ausbeuten um 20% beobachtet, wohingegen hier die entsprechende Silberverbindung $\text{Re}_2\text{Ag}_2\text{Cl}$ nicht detektiert wurde. Dieses legt die Überlegung nahe, dass nach der Kondensationsreaktion des anionischen Intermediats $[\text{Re}_2\text{HBenzoat}]^-$ mit dem kationischen Silberkomplex

AgPPh_3^+ (siehe Schema 2.1-1: Reaktionsschritte II und III) weiterhin Ag^{1+} als Halogenidfänger zur Verfügung steht. In Tabelle 2.1.1 sind die spektroskopischen Daten der Titelverbindung wieder gegeben.

Tabelle 2.1-1 : Spektroskopische Daten von $\text{Re}_2\text{Ag}_2\text{Benzoat}$:

IR, $\nu(\text{CO, CO}_2)$ [cm^{-1}] (THF): 2044 s, 1990 s, 1961 m (sh), 1940 s (sh), 1925 vs, 1903 vs, 1865 vs, 1560 m, 1379 m

$^1\text{H-NMR}$ [ppm] (CDCl_3): 0.9-2.4 (m, 22H, Cy), 7.0 (t, $^3\text{J}=7.5$ Hz, 2H, Benzoat), 7.1-7.4 (m, 30 H, Ph, 1H, Benzoat), 7.5 (d, $^3\text{J}=7.0$ Hz, 2H, Benzoat)

$^{31}\text{P-NMR}$ [ppm] (CDCl_3): 18.9 (2 dd, $^1\text{J}_{\text{P}}{}^{107}\text{Ag}=409$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P}}{}^{109}\text{Ag}=456$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P}}{}^{107/109}\text{Ag}=31.5$ Hz, 1P, PPh_3), 21.2 (2 dd, $^1\text{J}_{\text{P}}{}^{107}\text{Ag}=385$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P}}{}^{109}\text{Ag}=438$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P}}{}^{107/109}\text{Ag}=30$ Hz, 1P, PPh_3), 129.6 (s, 1P, $\mu\text{-P}$)

Das IR-Spektrum der Verbindung ist in Übereinstimmung mit der theoretisch erwarteten Anzahl von sieben IR-aktiven CO-Valenzschwingungen und einer asymmetrischen und symmetrischen Schwingung, die die Carboxylatfunktion des koordinierten Benzoatliganden repräsentiert [34, 35]. Es stimmt im $\nu(\text{CO})$ -Schwingungsbereich mit demjenigen von $\text{Re}_2\text{Ag}_2\text{Cl}$ [27] überein. Die Anregung der asymmetrischen CO_2 -Valenzschwingung des η^1 -carboxylatsubstituierten Benzoatliganden bei 1560 cm^{-1} erfordert eine niedrigere Energie als die derjenigen in der goldanalogen Verbindung (1633 cm^{-1}) [34]. Im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum ist die Resonanzlage der Phosphidobrücke durch das Singulett bei 129.6 ppm gegeben. Dieses Signal ist gegenüber dem $\mu\text{-P}$ -Signal von $\text{Re}_2\text{Au}_2\text{Benzoat}$ (143.6 ppm) hochfeldverschoben. Die Signalgruppen für die am Ag gebundenen P-Atome sind bei einer typischen chemischen Verschiebung von 18.9 und 21.2 ppm [27] lokalisiert. Bei Interpretation der registrierten Kopplungsmuster ist dabei die Differenzierung der $^1\text{J}(\text{PAg})$ -Kopplungen (456 / 409 bzw. 438 / 385 Hz) gemäß der beiden natürlichen Nuklide ^{107}Ag (51.83 %), ^{109}Ag (48.17 %) des Silbers zu berücksichtigen, wobei die Kopplungskonstante für die P^{109}Ag -größer ist als für die P^{107}Ag -Kopplung [36]. Das Verhältnis der beiden Kopplungskonstanten ist in guter Übereinstimmung mit demjenigen der beiden magnetischen Isotope des Silbers von 1.15. Im Falle der $^2\text{J}(\text{PAg})$ -Kopplungen (ca. 30 Hz) findet sich die unterschiedliche Stärke der einzelnen Nuklid-Kopplungen nicht mehr aufgelöst.

Molekülstruktur von 1

Einkristalle von **1** schieden sich aus CHCl_3 in Gegenwart von n-Pentan nach der Dampfdruckausgleichsmethode ab. Die trikline Elementarzelle der Raumgruppe P-1 mit den Gitterparametern $a = 12.968(2)\text{ \AA}$, $b = 14.071(2)\text{ \AA}$, $c = 18.525(3)\text{ \AA}$, $\alpha = 99.69(2)^\circ$, $\beta = 97.830(10)^\circ$, $\gamma = 93.050(10)^\circ$ enthielt ein Enantiomerenpaar ($Z=2$) der Verbindung **1**. Die Tabelle 2.1-2 zeigt ausgewählte Bindungslängen und -winkel der in Abbildung 2.1-1 dargestellten Molekülstruktur.

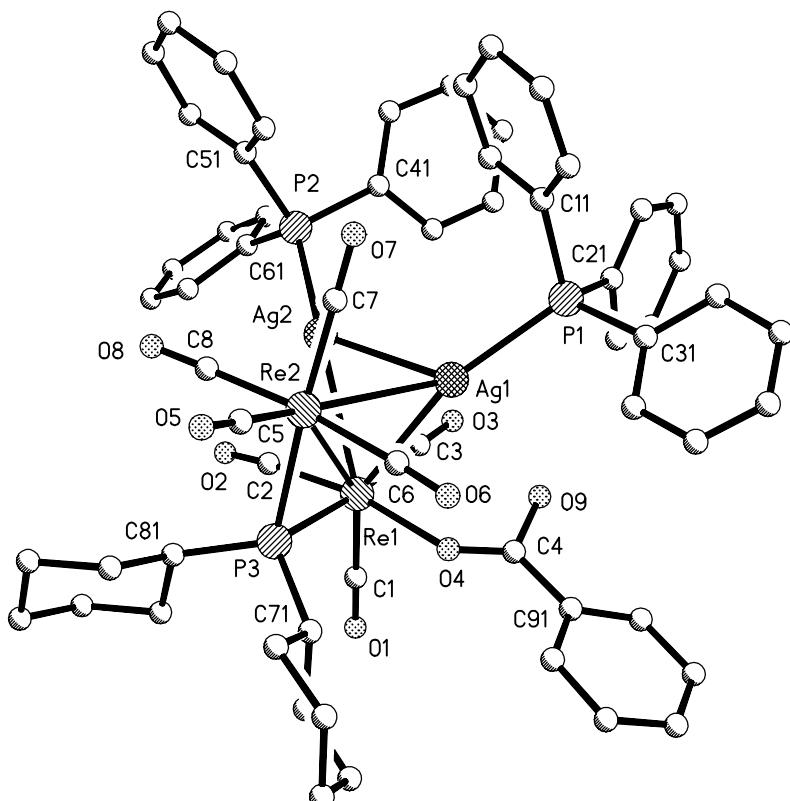
Das zentrale Molekülfragment ist ein Re_2Ag_2 -Tetraeder mit terminalen PPh_3 -Liganden an den Silberatomen und einer $\mu\text{-PCy}_2$ -Brücke über der Re-Re-Bindung. Die weitere Koordinationssphäre der Rheniumatome besteht aus 4 CO-Gruppen am Re2 und 3 CO-Liganden am Re1. Die C_1 -Symmetrie des Metallatetrahedrons wird durch den axial η^1 -koordinierten Benzoatliganden am Re1 begründet (Bindungswinkel O4-Re1-Re2 87.9(2) $^\circ$, O4-Re1-P3 85.3(2) $^\circ$). Die Re1-O-Bindungslänge von 2.157(9) \AA ist innerhalb der Fehlergrenzen vergleichbar mit derjenigen im digoldanalogen $\text{Re}_2\text{Au}_2\text{Benzoat}$ (2.198(6) \AA) [34]. Die Struktur des tetraedrischen Re_2Ag_2 -Clusters ist weitestgehend analog der bereits beschriebenen Struktur von $\text{Re}_2\text{Ag}_2\text{Cl}$ [27]. Die Re-Re-Bindungslänge von

3.2465(7) Å ist etwas kürzer als diejenige in der chlorosubstituierten Verbindung (3.266(1) Å) und in Re_2Au_2 -Benzoat (3.2734(7) Å). Der Ag-Ag-Bindungsabstand von 2.7278(12) Å ist innerhalb der Fehlertgrenzen identisch mit demjenigen in $\text{Re}_2\text{Ag}_2\text{Cl}$ von 2.734(2) Å. Der Abstand des Ag1-Atoms von der Re1-P3-Re2-Ebene ist um 0.344(2) Å kürzer als derjenige des Ag2-Atoms, so dass diese Ebene die Ag1-Ag2-Bindung nicht genau halbiert.

Tabelle 2.1-2 Ausgewählte Bindungslängen und –winkel in 1

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Re1 - Re2	3.2465(7)	Re1 – Ag1 – Re2	67.06(2)
Re1 – Ag1	2.9293(10)	Ag2 – Re2 – Ag1	55.26(3)
Re2 – Ag1	2.9483(11)	Ag2 – Re1 – Ag1	55.80(3)
Re1 – Ag2	2.9002(10)	Ag2 – Ag1 – Re1	61.56(3)
Re2 – Ag2	2.9340(11)	Ag1 – Ag2 – Re2	62.64(3)
Ag1 – Ag2	2.7278(12)	Re1 – Ag2 – Re2	67.62(2)
Ag1 – P1	2.429(3)	Re1 – P3 – Re2	83.05(8)
Ag2 – P2	2.420(3)	O4 – Re1 – Re2	87.9(2)
Re1 – P3	2.424(3)	O4 – Re1 – P3	85.3(2)
Re2 – P3	2.472(3)	C6 – Re2 – P3	86.6(3)
Re1 – O4	2.157(9)	C6 – Re2 – Ag2	121.7(3)
O4 – C4	1.168(16)	C6 – Re2 – Ag1	66.9(3)
O9 – C4	1.40(2)		

Abbildung 2.1-1 Molekülstruktur von 1



2.1.1 Diastereomere carboxylatsubstituierte Metallatetrahedrane mit Re_2Ag_2 -Core

Nachdem eine erfolgreiche Übertragung und Optimierung des bekannten Synthesekonzeptes auch auf die Darstellung von η^1 -carboxylatsubstituierten Metallatetrahedrane mit Re_2Ag_2 -Metallgerüst für den achiralen Liganden Benzoat gelungen ist, sollten nun unter Einsatz von enantiomeren Carbonsäuren diastereomere Cluster generiert werden, die in ihre Isomere auftrennbar sind.

$\text{Re}_2\text{Ag}_2\text{Camphanat}$ ((-)-Camphanat **3a, **3b**, (+)-Camphanat **2a**, **2b**)**

So wurde zunächst durch Einsatz von (-)-Camphansäure die Synthese von Diastereomeren der Verbindung Re_2Ag_2 (-)-Camphanat mit einem ähnlich hohen diastereomeren Überschuss wie bei dem goldanalogen Molekül überprüft. Hierzu wurde der entsprechend [25] gebildete diastereomere Precursorkomplex $\text{Li}[\text{Re}_2\text{H}(-)\text{-Camphanat}]$ analog der oben beschriebenen Vorgehensweise mit dem Silberkomplex $\text{BF}_4\text{AgPPh}_3$ über das nicht iolierbare trimetallische Intermediat $\text{Li}[\text{Re}_2\text{Ag}(-)\text{-Camphanat}]$ zum Metallatetrahedran Re_2Ag_2 (-)-Camphanat umgesetzt (Schema 2.1-1). Die dickschichtchromatographische Aufreinigung mit Aceton / *n*-Hexan als Elutionsmittel ergab eine gelbe Fraktion, die beide Diastereomere **3** enthielt. Der Wechsel des Laufmittels zu CH_2Cl_2 / *n*-Hexan ergab zwei Produktfraktionen (Kopf- **a** und Schwanzfraktion **b**), aus der jeweils ein Diastereomer isoliert werden konnte. Die gleiche Umsetzung wurde nun für die enantiomere (+)-Camphansäure über das diastereomere Intermediat $\text{Li}[\text{Re}_2\text{H}(+)\text{-Camphanat}]$ zum Re_2Ag_2 (+)-Camphanat mit anschließender Trennung der Diastereomere **2a** und **2b** durchgeführt.

Ein Vergleich der spektroskopischen Daten der isolierten Diastereomere **2a** und **2b** mit denen von **3a** und **3b** (siehe Tabelle 2.1-3) gibt zu erkennen, dass die Verbindungen **2a/3a** und **2b/3b** Enantiomerenpaare bilden, wohingegen Komponenten der Clusterpaare **2a/3b** und **3a/2b** diastereomer zueinander sind. Diese stereoisomerischen Beziehungen sind in Abbildung 2.1-2 wiedergegeben. Das IR-Spektrum der Titelverbindungen ist im Bereich der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen nahezu identisch und entspricht dem von **1**. Die Diastereomerenpaare erfordern jedoch für die asymmetrische Carboxylatvalenzschwingung des Camphanatliganden (1593 bzw. 1608 cm^{-1}) eine unterschiedliche Anregungsenergie. Im ^{31}P -NMR-Spektrum sind die Diastereomere durch die unterschiedlichen Signallagen des Phosphidobrückensingulets bei 126.7 bzw. 126.3 ppm charakterisierbar. Die Signalgruppen für die am Ag koordinierten P-Atome finden sich bei einer typischen chemischen Verschiebung im Bereich von 19 bis 20 ppm wieder, die ebenfalls – soweit dieses anhand der Spektren ermittelbar war – eine große $^1\text{J}_{\text{P}^{109}\text{Ag}}$ - und eine kleinere $^1\text{J}_{\text{P}^{107}\text{Ag}}$ -Kopplung hergeben. Eine Unterscheidbarkeit der Diastereomere ist auch anhand der chemischen Verschiebungen der drei Methylgruppensignale des Camphanatliganden im ^1H -NMR-Spektrum ($\delta 0.67, 0.84, 0.96$ bzw. $0.52, 0.83, 0.97$) möglich. Die Integration der Methylgruppensingulets bei 0.52 und 0.67 ppm ermöglicht die Ermittlung der de-Werte (diastereomerer Überschuss) der isolierten Diastereomere. Hieraus ergibt sich eine diastereomerenreine Darstellung der Diastereomere **2a** und **3a**, wohingegen die Diastereomere **2b** und **3b** nur in einem de-Wert von 95% zugänglich waren.

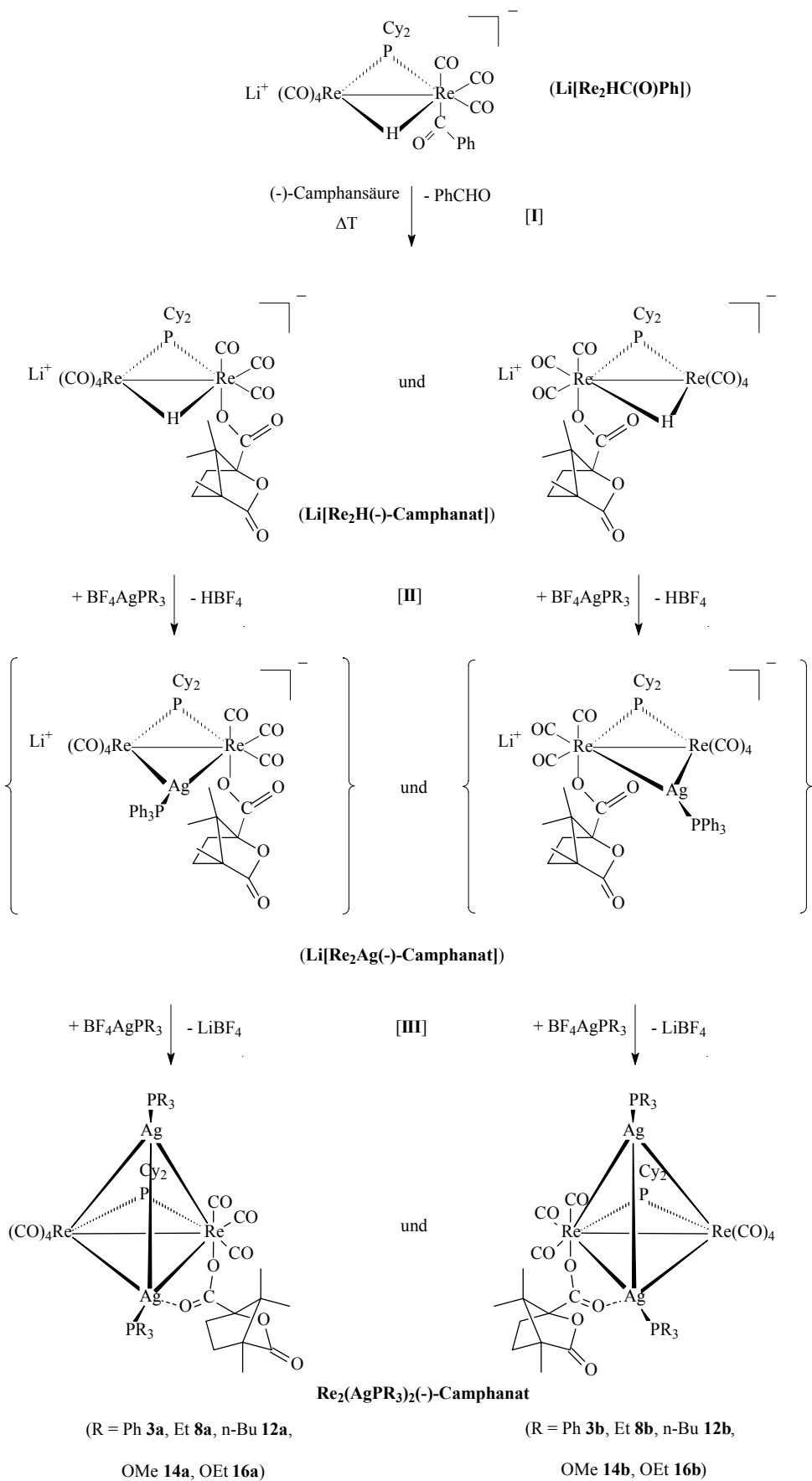
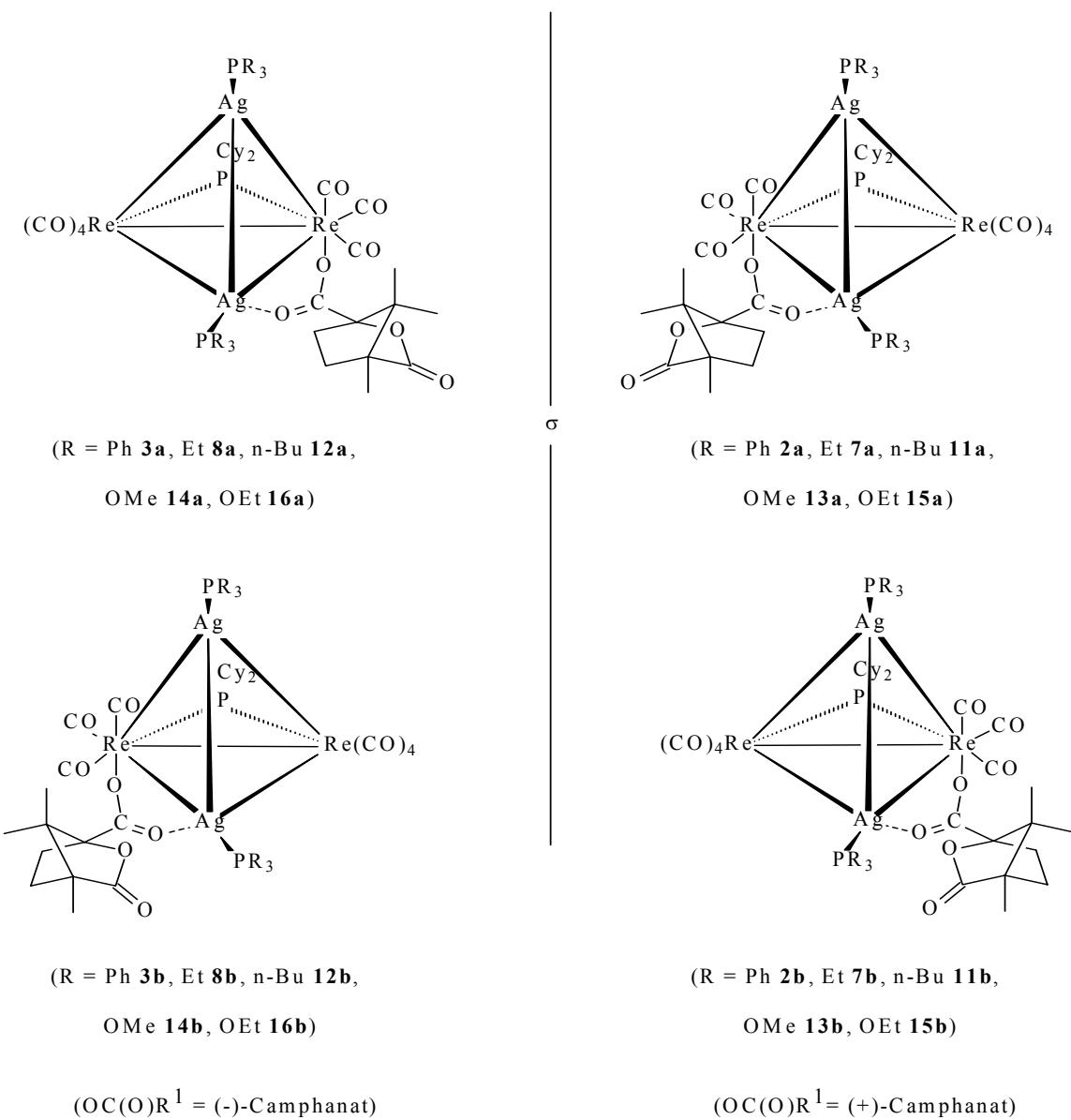
Schema 2.1-1 Syntheseweg der Diastereomere $\text{Re}_2(\text{AgPR}_3)_2(-)$ -Camphanat

Tabelle 2.1-3 Spektroskopische Daten der Stereoisomere **2a**, **2b**, **3a** und **3b**

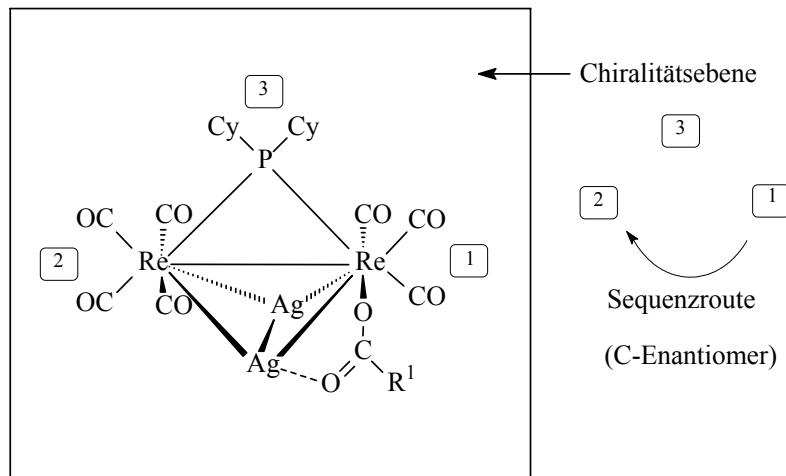
	2a	3a	2b	3b
de-Wert [%]:	100	100	95	95
IR [cm ⁻¹], v(CO, CO ₂) (CH ₂ Cl ₂):	2046 m, 1988 vs, 1965 vs, 1943 vs, 1927 vs, 1905 s, 1863 s, 1776 m, 1593 m, 1329 w		2046 m, 1988 vs, 1967 vs, 1944 vs, 1927 vs, 1903 s, 1863 s, 1776 m, 1608 w, 1329 w	
³¹ P-NMR [ppm] (CDCl ₃):	19.6 (m, 1P, AgPPh ₃), 20.0 (2dd, ¹ J _P ¹⁰⁷ _{Ag} = 416 Hz, ¹ J _P ¹⁰⁹ _{Ag} = 458 Hz, ² J _P ^{107/109} _{Ag} = 31 Hz, 1P, AgPPh ₃), 126.7 (s, 1P, μ -P).		19.8 (2d, breit, 1P, AgPPh ₃), 20.2 (2dd, ¹ J _P ¹⁰⁷ _{Ag} = 416 Hz, ¹ J _P ¹⁰⁹ _{Ag} = 458 Hz, ² J _P ^{107/109} _{Ag} = 31 Hz, 1P, AgPPh ₃), 126.3 (s, 1P, μ -P).	
¹ H-NMR [ppm] (CDCl ₃):	0.67 (s, 3H, Me), 0.84 (s, 3H, Me), 0.96 (s, 3H, Me), 0.88-2.4 (m, 26H, Cam, Cy), 7.1-7.4 (m, 30H, Ph)		0.52 (s, 3H, Me), 0.83 (s, 3H, Me), 0.97 (s, 3H, Me), 0.85-2.4 (m, 26H, Cam, Cy), 7.2-7.4 (m, 30H, Ph)	
CD (λ [nm], $\Delta\epsilon$ [Lmol ⁻¹ cm ⁻¹]) (EtOH):	202 (27.8), 223 (23.9), 251 (26.8), 270 (-12.7), 295 (-5.0), 313 (0.4), 335 (-4.6), 380 (4.8)	202 (-25.5), 222 (-19.9), 248 (-22.4), 268 (8.4), 296 (2.5), 311 (-2.2), 332 (3.4), 374 (-5.1)	202 (-15.9), 213 (2.8), 224 (-13.8), 247 (-16.2), 272 (10.2), 297 (3.3), 312 (-3.2), 332 (1.2), 378 (-5.9).	200 (21.8), 214 (4.4), 226 (10.5), 244 (12.0), 270 (-11.7), 294 (-4.7), 315 (1.2), 331 (-2.9), 373 (3.8)

Abbildung 2.1-2 Stereoisomere camphanatsubstituierte Metallatetrahedrane



Wie aus Abb. 2.1-2 hervorgeht, unterscheiden sich sowohl die Diastereomere **2a/2b** und **3a/3b** als auch die Enantiomere **2a/3a** und **2b/3b** in der absoluten Konfiguration des C₁-symmetrischen Metalltetraeders im Hinblick auf Koordination des (+)- bzw. (-)-Camphanatliganden an den stereochemisch unterschiedlichen Re-Atomen. Dieses erfordert aufgrund der erstmaligen diastereomerenreinen Synthese derartiger Metallatetrahedrane eine Bestimmung der absoluten Konfiguration des gerüstchiralen Tetraeders auf Grundlage der C- (clockwise) und A-Nomenklatur (anticlockwise) bereits existierender IUPAC-Regeln [37]. Bei genauer Inspektion der Chiralitätselemente dieser Verbindungsklasse ist nur die in Abb. 2.1-3 dargestellte Chiralitätsebene zu finden.

Abbildung 2.1-3 Zuordnung der absoluten Konfiguration des Metalltetraeders von Clusterkomplexen des Typs $\text{Re}_2\text{Ag}_2\text{OC(O)R}^1$



Es liegt planare Chiralität vor [38]. Die Chiralitätsebene wird von den beiden Re- und dem verbrückenden P-Atom aufgespannt. Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration betrachtet man das Molekül von der Seite der Chiralitätsebene, vor der die Atome mit der höchsten Priorität liegen. In diesem Falle ist dies die Seite mit dem Carboxylatliganden. Nun werden in der Chiralitätsebene die drei Atome mit der höchsten Priorität ermittelt. Verfolgt man dann die Sequenzroute beginnend mit dem Atom höchster Priorität ($\text{Re}1 \rightarrow \text{Re}2 \rightarrow \text{P}3$) ergibt sich bei Drehung im Uhrzeigersinn die absolute Konfiguration C, bei Drehung entgegen dem Uhrzeigersinn resultiert eine A-Konfiguration des Metalltetraeders.

Molekülstruktur zur Bestimmung der absoluten Konfiguration

Bei Raumtemperatur wurden gelbe Einkristalle aus einer Lösung der diastereomerenreinen Verbindung **2a** in Toluol bei Gegenwart von *n*-Pantan nach der Dampfdruckausgleichsmethode innerhalb von 14 Tagen erhalten. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ergab eine trikline Elementarzelle der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe P1 mit den Gitterparametern $a = 14.372(1)$ Å, $b = 16.1151(1)$ Å, $c = 16.641(1)$ Å, $\alpha = 98.12(1)^\circ$, $\beta = 98.35(1)^\circ$, $\gamma = 101.83(1)^\circ$, die die beiden unabhängigen diastereomeren Moleküle **2a** und **2b** neben drei Lösemittelmolekülen Toluol enthielt. Demnach war während des Kristallisationsprozesses eine Diastereomerenumlagerung erfolgt. Daher war auf Grundlage dieser Röntgenstruktur eine Bestimmung der absoluten Konfiguration des Metalltetraeders für ein bestimmtes Diastereomer nicht möglich. Die Tatsache, dass die beiden Moleküle **2a** und **2b** der Elementarzelle als Diastereomere mit dem selben (+)-Camphanatliganden ein spiegelbildliches Metallgerüst haben (siehe Abb. 2.1-3), legte die Vermutung nahe, dass dieses ein notwendiges Kriterium für einen Kristallisationsprozess derartiger carboxylatsubstituierter Metallatetrahedrane ist. Abbildung 2.1-2 zeigt, dass diese Bedingung auch von dem Enantiomerenpaar **2a/3a** erfüllt wird. Folglich schieden sich bei -20°C Einkristalle einer CHCl_3 -Lösung der diastereomerenreinen Clusterverbindungen **2a** und **3a** in Gegenwart von *n*-Pantan ab. Die trikline Elementarzelle der Raumgruppe P-1 enthielt das Racemat **2a/3a** sowie zwei Moleküle CHCl_3 . Sie konnte durch folgende Gitterparameter beschrieben werden: $a = 14.723(8)$ Å, $b = 16.244(4)$ Å, $c = 16.665(4)$ Å, $\alpha = 98.26(1)^\circ$, $\beta = 100.47(2)^\circ$, $\gamma = 101.69(2)^\circ$, die mit denjenigen der Elementarzelle des Diastereomerenpaars **2a** und **2b** vergleichbar sind. Nach erfolgter Bestimmung der bekannten absoluten Konfiguration des jeweiligen Camphanatliganden musste das Diastereomer mit dem (+)-

Enantiomer **2a** zugeordnet werden. Wie aus der Molekülstruktur von **2a** in Abb. 2.1-4 ersichtlich, kann dessen absolute Konfiguration des Metalltetraeders als C (clockwise) bestimmt werden. Da **3a** das Spiegelbild von **2a** ist (siehe zentrosymmetrische Raumgruppe P-1 und Abb. 2.1-3), muss demzufolge der Metalltetraeder dieses (-)-Camphanatderivats A (anticlockwise) konfiguriert sein. Aufgrund der stereochemischen Beziehungen ergibt sich eine C-Konfiguration des chiralen Metallgerüstes für **2a** und **3b**, wohingegen die Stereoisomere **3a** und **2b** einen A-konfigurierten Re_2Ag_2 -Tetraeder besitzen.

Die folgende Strukturbeschreibung bezieht sich auf das Molekül **2a** (Geometrieparameter für das Diastereomer **2b** in Klammern). Die Tabelle 2.1-4 zeigt ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **2a** und des in Abbildung 2.1-5 dargestellten Moleküls **2b**. Das zentrale Molekülfragment ist ein Metalltetraeder aus zwei Re- und zwei Ag-Atomen. Beide Rheniumatome, deren Bindungslänge mit $3.2315(5)$ Å ($3.2350(5)$ Å) etwas kürzer als im Goldderivat Re_2Au_2 (-)-Camphanat ($3.273(1)$ Å) [25] ist, werden durch eine μ -PCy₂-Brückeneinheit verbunden. Das Re11-Atom ist von 4 CO-Gruppen koordiniert, wohingegen die Koordinationsssphäre am Re12 aus 3 CO- und dem axial substituierten (+)-Camphanatliganden (Bindungswinkel O108-Re12-Re11 $87.26(10)^\circ$) besteht. Diese Nichtmetalliganden zeigen an beiden Metallzentren eine ekkliptische Anordnung mit zugehörigen Torsionswinkeln von 0.1 bis 7.4° . Die Re-O-Bindung des koordinierten Camphanatrestes beträgt $2.178(4)$ Å ($2.202(4)$ Å) und ist innerhalb der Fehlergrenzen identisch mit derjenigen in Re_2Au_2 (-)-Cam ($2.23(2)$ Å) und der des Benzoatliganden in **1** ($2.157(9)$ Å). Jedes Silberatom zeigt eine Bindung zu dem anderen Silberliganden, den beiden Rheniumatomen und dem terminalen PPh₃-Liganden. Zusätzlich ergibt sich für Ag11 eine weitere koordinative Wechselwirkung mit dem Carboxylsauerstoffatom O109 des Camphanatliganden bei einem Ag-O-Bindungsabstand von $2.461(4)$ Å ($2.425(4)$ Å). Dieses bewirkt für den Ag11- im Vergleich zum Ag12-Liganden eine stark verzerrte Koordinationsssphäre, was durch die unterschiedlichen Bindungswinkel P11-Ag11-Ag12 $119.97(4)^\circ$, P11-Ag11-Re11 $131.65(4)^\circ$, P11-Ag11-Re12 $161.61(4)^\circ$ und Ag12 (P12-Ag12-Ag11 $133.18(4)^\circ$, P12-Ag12-Re11 $146.26(4)^\circ$, P12-Ag12-Re12 $144.24(4)^\circ$) bestätigt wird. Demnach verbrückt der Camphanatrest als zweizähniger Ligand die heteronukleare Ag-Re-Bindung. Ein solcher chelatartiger Camphanatsubstituent ist bei der Struktur des goldanalogen Re_2Au_2 (-)-Camphanat [25] nicht vorhanden. Als Ursache hierfür kann nach dem HSAB-Konzept [39] die unterschiedliche Härte von Gold und Silber herangezogen werden, auf dessen Basis Silber ähnlich wie Sauerstoff eher als hart, Gold aber als wesentlich weicher definiert wird. Zwei Strukturen mit einem derartigen verbrückenden Camphanatliganden sind bisher für einen Dikupfer- [40] und einen Dirhodiumkomplex [41] mit ähnlichen Übergangsmetall-Sauerstoff-Bindungslängen bekannt. Es wurde hier erstmalig röntgenographisch ein μ -Carboxylatligand festgestellt, der eine heteronukleare Übergangsmetall-Rhenium-Bindung verbrückt.

Tabelle 2.1-4 Augewählte Bindungslängen und -winkel der Diastereomere **2a** und **2b**

	Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]		
	2a (x=1) ^a	2b (x=2) ^a	2a (x=1) ^a	2b (x=2) ^a	
Rex1 – Rex2	3.2315(5)	3.2350(5)	Rex1 – Agx1 – Rex2	66.42(1)	66.56(1)
Rex1 – Agx1	2.9381(6)	2.9430(6)	Agx2 – Rex2 – Agx1	55.14(1)	55.63(1)
Rex2 – Agx1	2.9616(5)	2.9522(6)	Agx2 – Rex1 – Rex2	55.86(1)	55.79(1)
Rex1 – Agx2	2.9543(6)	2.9501(6)	Agx2 – Agx1 – Rex1	62.85(2)	62.50(2)
Rex2 – Agx2	2.9075(5)	2.9048(5)	Agx1 – Agx2 – Rex2	63.44(1)	63.06(1)
Agx1 – Agx2	2.7168(7)	2.7332(7)	Rex1 – Agx2 – Rex2	66.42(1)	66.56(1)
Agx1 – Px1	2.436(2)	2.434(2)	Rex1 – Px3 – Rex2	82.67(5)	82.56(5)
Agx2 – Px2	2.417(2)	2.418(2)	Ox08 – Rex1 – Rex2	87.26(10)	89.80(11)
Rex1 – Px3	2.466(1)	2.478(1)	Rex2 – Ox08 – Cx08	126.4(3)	128.0(4)
Rex2 – Px3	2.426(2)	2.425(2)	Px1 – Agx1 – Agx2	119.97(4)	118.23(4)
Rex2 – Ox08	2.178(4)	2.202(4)	Px1 – Agx1 – Rex1	131.65(4)	130.68(4)
Ox08 – Cx08	1.282(7)	1.239(7)	Px1 – Agx1 – Rex2	161.61(4)	161.90(4)
Ox09 – Cx08	1.229(7)	1.281(7)	Px2 – Agx2 – Agx1	133.18(4)	134.50(4)
Agx1 – Ox09	2.461(4)	2.425(4)	Px2 – Agx2 – Rex1	146.26(4)	148.00(4)
			Px2 – Agx2 – Rex2	144.24(4)	141.74(4)

^a) für x siehe auch Nummerierung in Abb. 2.1-4 und 2.1-5

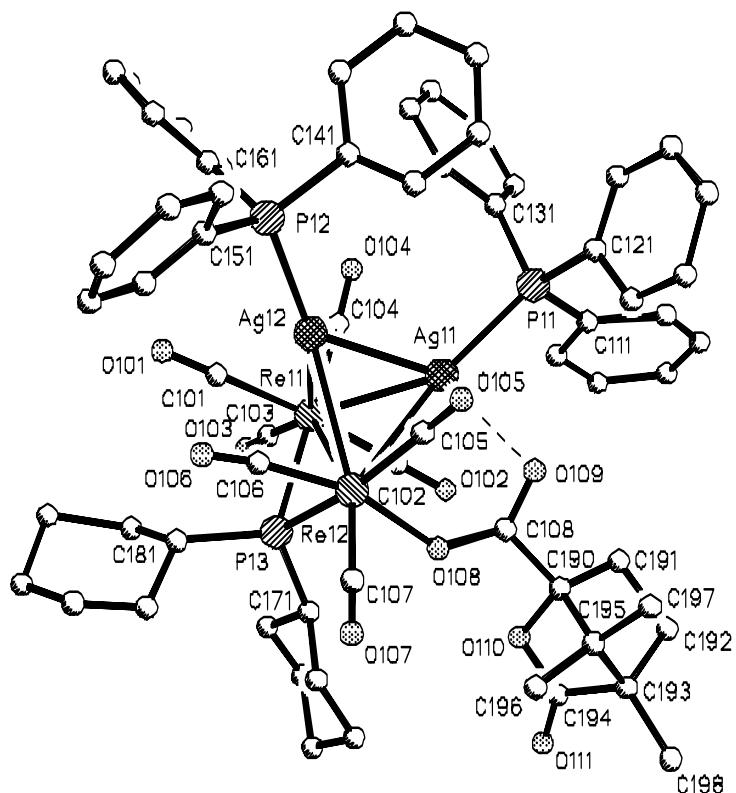
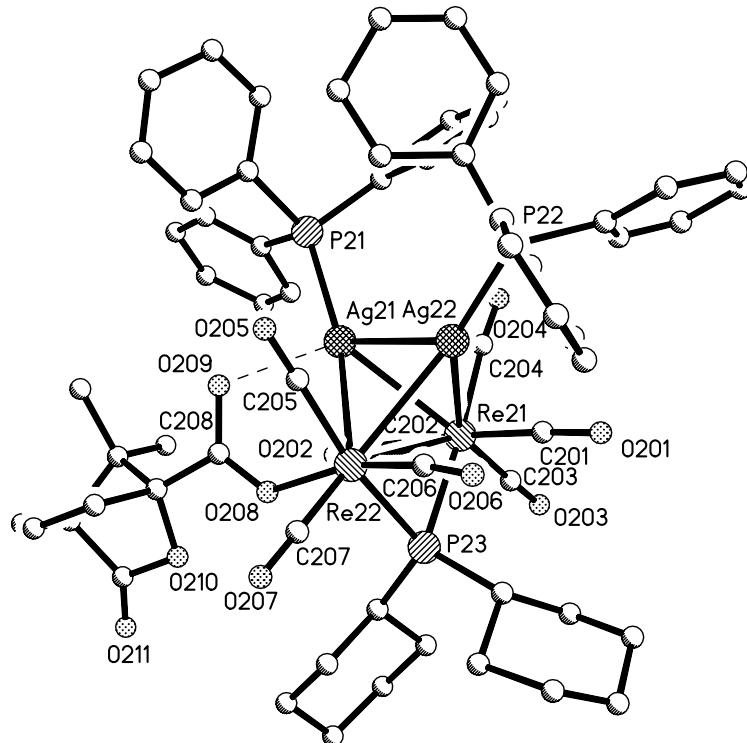
Abbildung 2.1-4 Molekülstruktur von **2a**

Abbildung 2.1-5 Molekülstruktur von **2b**

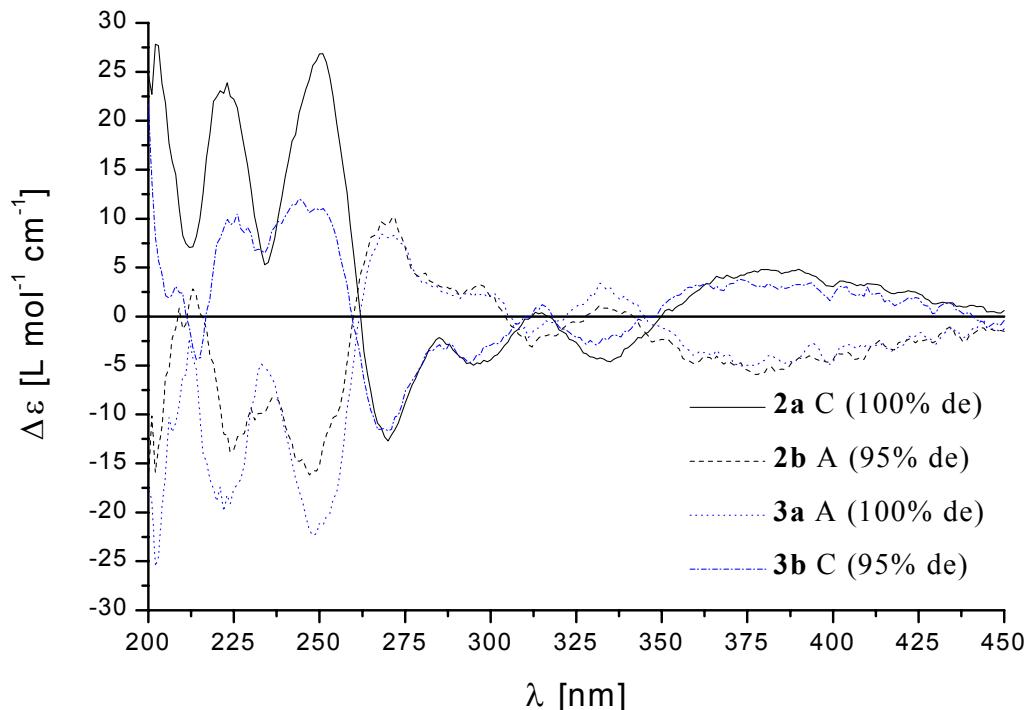
Chiroptische Eigenschaften

Nach der erfolgreichen Bestimmung der absoluten Konfiguration des Metallgerüsts für **2a** (C-Konfiguration), sollte dessen Zuordnung für alle stereoisomerenreinen carboxylatsubstituierten Metallatetrahedrane des Typs $M^I M^{II} (M^I ER_3)(M^2 ER_3)(\mu-PCy_2)(CO)_7(OC(O)R^1)$ (M^I, M^{II} = ÜM der Gruppe 7; M^I, M^2 = ÜM der Gruppe 11; E = Element der Gruppe 15; R = organischer Rest) auf Basis ihrer CD-Spektren möglich sein. Diese Möglichkeit sollte im Rahmen dieser Arbeit überprüft werden.

Die UV-Vis-Spektren der gelben Titelverbindungen sind nicht sehr aussagekräftig. Das Extinktionsmaximum ($\epsilon \sim 150.000 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) liegt am kurzwelligen Ende des experimentell zugänglichen Messbereiches bei 197 nm, wohingegen die spektroskopischen Eigenschaften im langwelligeren Bereich nicht näher bestimmbar sind. Selbst mit Hilfe der Derivativ-Spektroskopie (1. und 2. Ableitung des Extinktionskoeffizienten nach der Wellenlänge) [42] ist es nicht möglich, definierte Banden zu erkennen, einschließlich derjenigen bei geringster Energie, die den für die gelbe Farbe dieser Verbindungen verantwortlichen Elektronenübergang wiedergibt. Demgegenüber zeigen die CD-Spektren, die allesamt bei Raumtemperatur in Ethanol als Lösemittel aufgenommen wurden, mehrere eindeutige Absorptionsbanden, was aus Abb.2.1-6 eindeutig hervorgeht. Sowohl die CD-Spektren der Diastereomere **2a/2b** und **3a/3b** als auch diejenigen der Enantiomerenpaare **2a/3a** und **2b/3b** lassen spiegelbildliches Verhalten erkennen, wobei die diastereomerenreinen Komponenten **2a** und **3a** deutlich höhere $\Delta\epsilon$ -Werte besitzen als die Verbindungen mit niedrigerem de-Wert. Demnach sind zwei Sätze von CD Spektren festzustellen. Im ersten Satz, zu dem die Spektren des Diastereomerenpaares **2a/3b** gehören, ist die langwelligste Absorptionsbande nahe 375 nm stets positiv. Sie wird von drei negativen CD-Banden bei 335, 295

und 270 nm gefolgt. Im kurzwelligeren Bereich des Spektrums sind drei dominierende Banden mit positivem Vorzeichen bei 250, 225 und 200 nm vorhanden.

Abbildung 2.1-6 CD-Spektren der Stereoisomere **2a**, **2b**, **3a** und **3b**



Für die Camphanatderivate ergibt ein Vergleich ihrer CD-Spektren, dass die Diastereomere **2a** und **3b**, deren Spektren zu dem ersten Satz gehören, eine C-Konfiguration des gerüstchiralen Metalltetraeders besitzen. Der zweite Satz Spektren repräsentiert die Diastereomere **2b** und **3a** und verhält sich spiegelbildlich zu Ersterem, was auch einen spiegelbildlichen Re_2Ag_2 -Tetraeder mit A-Konfiguration bedingt.

Im Absorptionsbereich der Phenylgruppen des Münzmetall-Phosphoratoms zeigt die chirale Camphansäure selbst nur eine schwache CD-Bande ((+)-Camphansäure $\lambda_{\text{max}} = 213 \text{ nm}$, $\Delta\epsilon = 1.2 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, (-)-Camphansäure $\lambda_{\text{max}} = 214 \text{ nm}$, $\Delta\epsilon = -1.4 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$; CD-Spektren siehe Anhang1). Da die diastereomerenreinen Komponenten **2a** und **3a** bei dieser Wellenlänge keine CD-Bande mit gleichem Vorzeichen wie das entsprechende Auxiliar aufweisen, geht daraus hervor, dass alle beobachteten Cotton-Effekte dieser Stereoisomere auf die Chiralität des tetraedrischen Re_2Ag_2 -Metallgerüstes (Chromophor der Klasse 1) zurückzuführen sind. Die Feststellung, dass die chiroptischen Eigenschaften chiraler einkerniger Organometallkomplexe von den Metallchromophoren dominiert werden, wurde bereits vor 30 Jahren von BRUNNER [8] gemacht und findet auch in diesen Spektren von Mehrkernverbindungen seine Bestätigung. Demnach sollten sich die CD- und ORD-Kurven von Diastereomeren mit einem organischen Liganden der gleichen absoluten Konfiguration jedoch unterschiedlicher Konfiguration des Metallgerüstes (vgl. **2a/2b** und **3a/3b**) wie Bild und Spiegelbild verhalten. Dieses wurde in der Literatur einerseits für chirale tetraedrische Clusterkomplexe mit $\text{NiNi}'\text{CC}'$ -Gerüst [43] bzw. einem EMM'M''-Core (SFeCoM (M = Cr, Mo, W) [15], CCoNiMo [10, 20], PFeCoW [11]) andererseits für chirale Triosmiumcarbonylverbindungen mit einer heteronuklearen zweiatomigen Brücke ($-\text{C}=\text{O}-$ und $-\text{C}=\text{N}-$) [44] beschrieben.

Bei genauer Analyse der CD-Spektren der optisch weniger reinen Diastereomere **2b** und **3b** ist zu erkennen, dass beim Absorptionsmaximum der Camphansäure, ein CD-Effekt mit gleichem Vorzeichen wie der des entsprechenden chiralen Auxiliar existiert. Hier kommt die Wirkung des chiralen organischen Auxiliars als Chromophor auf den CD-Effekt der Metallclusterverbindungen durch. Bedingt durch die niedrigeren de-Werte ist zusätzlich die Auflösung der drei CD-Banden im kurzweligen Spektralbereich nicht mehr so gut (Modulationseffekte). Da dieses für die CD-Banden im langwelligeren Absorptionsbereich des Spektrums nicht zutrifft, sollten für weniger optisch reine Verbindungen diese Cotton-Effekte zur Bestimmung der absoluten Konfiguration des überschüssigen Diastereomers herangezogen werden.

Re₂Ag₂(+)-MNP 4a, 4b und Re₂Ag₂(-)-MMP 5a, 5b

Nach erfolgreicher diastereomerreiner Synthese camphanatsubstituierter Metallatetrahedrane mir Re₂Ag₂-Gerüst, wurde dieses Syntheseprinzip auch auf die gezielte Darstellung analoger carboxylatsubstituierter Verbindung übertragen, um vergleichbar hohe de-Werte zu erzielen. So wurde zunächst über eine entsprechende Umsetzung von Li[Re₂HC(O)Ph] mit (-)-Phthalsäuremono-(1R)-menthylester (MMPH) bzw. (+)-2-(6-Methoxy-2-naphthyl)-propionsäure (MNPH) der zugehörige Precursorkomplex Li[Re₂HOC(O)R¹] (OC(O)R¹ = MMP, MNP) generiert, der dann durch Reaktion mit dem Silberkomplex BF₄AgPPh₃ in die gewünschten Zielverbindungen überführt wurde. Nach erfolgter dickschichtchromatographischer Aufreinigung konnte der Clusterkomplex **4a** in einem diastereomeren Überschuss von 94 % und **4b** mit 95 % de isoliert werden. Die Darstellung des monomenthylphthalatsubstituierten Metallatetrahedrals ergab **5b** diastereomerrein und **5a** mit einem de-Wert von 73 %. Eine Charakterisierung der Titelverbindungen erfolgte durch IR-, ¹H- und ³¹P-NMR-Spektroskopie, die im Wesentlichen Messdaten analog denen von **1**, **2** und **3** hergaben. Daher sind lediglich die spektroskopischen Daten in der Tabelle 2.1-5 dargestellt, die eine Unterscheidung der Diastereomere ermöglichen.

Tabelle 2.1-5 Ausgewählte spektroskopische Daten der Diastereomere **4a**, **4b**, **5a** und **5b**

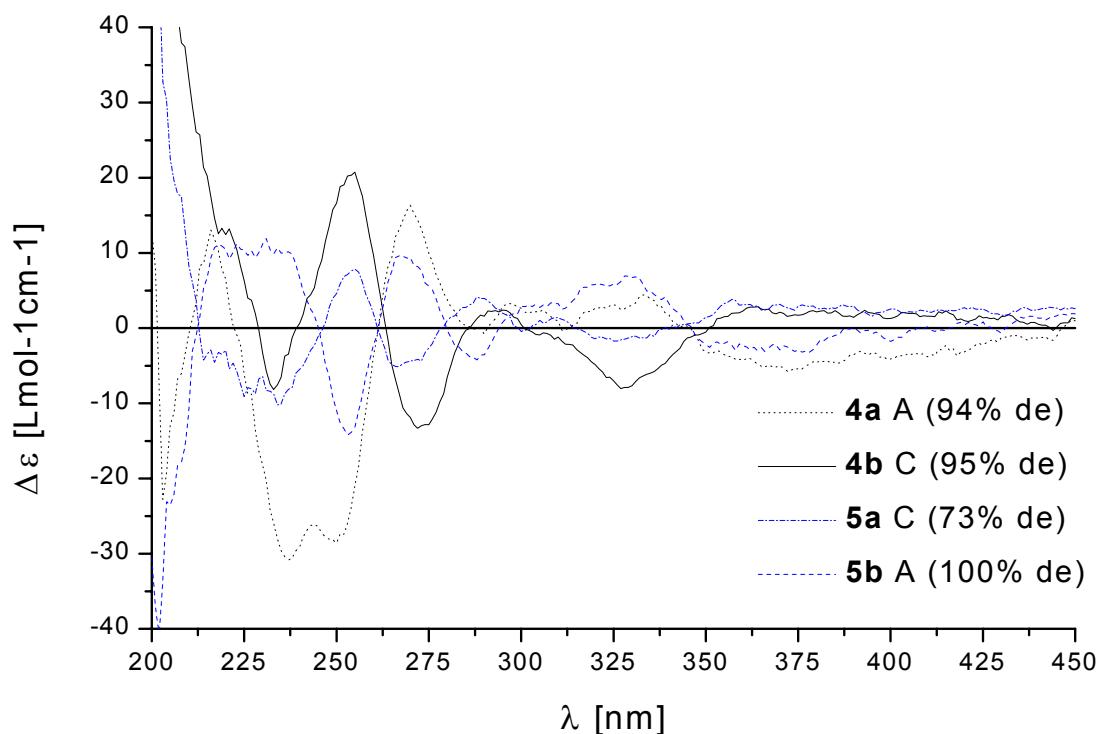
	4a	4b	5a	5b
de-Wert [%]:	94	95	73	100
³¹ P-NMR [ppm] (s, μ -P) (CDCl ₃):	127.6	130.0	130	129.5
¹ H-NMR [ppm] (CDCl ₃):	1.22 (d, 3H, CH ₃ CH, ³ J _{HH} = 7 Hz), 3.3 (q, ³ J _{HH} = 7 Hz, 1H, CH ₃ CH)	0.82 (d, 3H, CH ₃ CH, ³ J _{HH} = 7 Hz), 3.0 (q, ³ J _{HH} = 7 Hz, 1H, CH ₃ CH)	0.90 (d, 3H, Me, ³ J _{HH} = 6.4 Hz), 0.92 (d, 3H, Me, ³ J _{HH} = 6.0 Hz), 0.94 (d, 3H, Me, ³ J _{HH} = 6.4 Hz),	0.82 (d, 3H, Me, ³ J _{HH} = 7.0 Hz), 0.89 (d, 3H, Me, ³ J _{HH} = 7.0 Hz), 0.97 (d, 3H, Me, ³ J _{HH} = 6.4 Hz),
CD (λ [nm], $\Delta\epsilon$ [Lmol ⁻¹ cm ⁻¹]) (EtOH):	203 (-22.8), 216 (13), 237 (-30.9), 250 (-28.6), 270 (16.3), 297 (3.3), 333 (4.4), 372 (-5.7)	199 (86.5), 221 (13.2, sh), 233 (-8.2), 255 (20.7), 272 (-13.3), 295 (2.4), 327 (-8.0), 364 (2.8)	200 (66.9), 234 (-10.2), 255 (7.8), 267 (-5.1), 288 (4.2), 310 (1.4), 326 (-1.7), 357 (3.8)	202 (-40.6), 231 (11.9), 253 (-14.2), 267 (9.6), 288 (-4.3), 308 (3.4, sh), 328 (7.0), 378 (-3.2)

Die jeweiligen Diastereomere der Titelverbindungen zeigen jeweils unterschiedliche Resonanzlagen der Phosphidobrückensignale. Im ^1H -NMR-Spektrum sind die Diastereomere **4a** und **4b** durch die verschiedenen Signallagen der Propionatprotonen unterscheidbar, wobei die Integration des Quartetts bei 3.3 bzw. 3.0 ppm zur Bestimmung des de-Werts diente. Dieses gilt auch für die Protonen der stereochemisch unterschiedlichen Methylgruppen des Menthylsubstituenten in **5a** und **5b**. Wohingegen ihre fehlende Grundlinientrennung die Abschätzung des de-Werts durch Integration des Phosphidobrückensingulets bei 130 bzw. 129.5 ppm erforderte.

Chiroptische Eigenschaften

In Abb.2.1-7 sind sowohl die CD-Spektren der Diastereomere **4a/4b** als auch **5a/5b** dargestellt. Aus ihnen ist sehr gut der Einfluss des Liganden auf den CD-Effekts zu erkennen. Die CD-Kurven der Diastereomere **5a** und **5b** verhalten sich im gesamten aufgenommenen Spektralbereich wie Bild und Spiegelbild, wobei das diastereomerenreine Metallatetrahedran **5b** wesentlich größere Absorptionswerte ($\Delta\epsilon$) aufweist.

Abbildung 2.1-7 CD-Spektren der Diastereomerenpaare **4a/4b** und **5a/5b**



Diejenigen der beiden Diastereomere **4a** und **4b** zeigen lediglich im langwelligen Absorptionsbereich oberhalb von 250 nm spiegelbildliches Verhalten. In ebendiesem Wellenlängenbereich sind die Spektren der Verbindungen **4b** und **5a** nahezu deckungsgleich mit denjenigen der camphanatsubstituierten Clusterkomplexe **2a** und **3b**. Hieraus ergibt sich einerseits eine C-Konfiguration des Metallgerüst in **4b** und **5a** andererseits bestätigt diese Kongruenz, dass in diesem langwelligen Spektralbereich die Absorptionsbanden eindeutig durch Metallchromophore hervorgerufen werden. Im kurzwelligeren Absorptionsbereich unterhalb von 250 nm wird

ihre Deckungsgleichheit durch den Einfluss des jeweiligen Carboxylatliganden auf die Lage bzw. das Vorzeichen des CD-Effekt aufgehoben. Während die CD-Kurve des A-konfigurierten Metallatetrahedrons **5b** mit (−)-(1R)-mono-Menthylphthalat als Liganden eine breite positive CD-Bande bei 230 nm erkennen lässt, zeigen die Spektren der analog konfigurierten camphanatsubstituierten Verbindungen (**2b**, **3a**) eine negative Bande nahe 220 nm (siehe Abb. 2.1-6). Hier wird der CD-Effekt durch Anregung des achiralen Phenylchromophors bedingt. Aus dem spiegelbildlichen Verhalten der Spektren der Diastereomere **5a** und **5b** folgt jedoch, dass die CD-Aktivität hier durch die chirale Umgebung des pseudo-enantiomeren Metalltetraeders und nicht durch die des enantiomerenreinen Menthylliganden erfolgt. Demnach ist das Vorzeichen des CD-Effektes unabhängig von der absoluten Konfiguration des (−)-(1R)-mono-Menthylphthalat-Substituenten.

Im Gegensatz hierzu verhalten sich in diesem Spektralbereich die CD-Kurven der beiden Diastereomere **4a** und **4b** keineswegs wie Bild und Spiegelbild, sondern zeigen jeweils eine negative CD-Bande bei 235 nm und einen positiven Cotton-Effekt bei 220 nm auf. Daraus folgt, dass in diesem Fall die chiroptischen Eigenschaften bezüglich des Vorzeichens der CD-Effekte durchaus vom Einfluss des (+)-Methoxynaphthylpropionat-Liganden geprägt sind. Da die Naphthylgruppe des Liganden am chiralen Propionatkohlenstoffatom gebunden ist, wird ihre CD-Absorption durch diese chirale Umgebung und nicht die der weiter entfernt liegenden Metallchromophore verursacht. Hierin wird ganz allgemein die Reichweite chiraler Wechselwirkungen verdeutlicht.

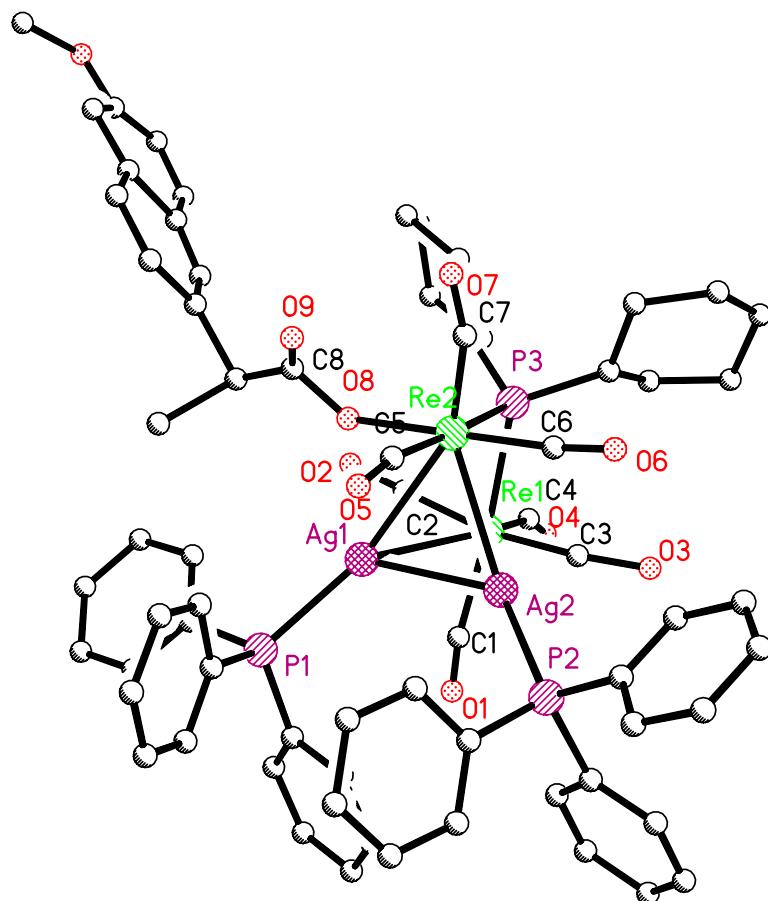
Am kurzwelligen Ende des experimentell zugänglichen Messbereichs nahe 200 nm ist in den CD-Spektren sämtlicher A-konfigurierter carboxylatsubstituierter Metallatetrahedrane eine negative CD-Bande und bei allen Derivaten mit C-Konfiguration des Re_2Ag_2 -Cores ein CD-Effekt mit positivem Vorzeichen zu erkennen.

Molekülstruktur von **4a** und **4b**

Einkristalle wurden aus einer Toluol-Lösung des Diastereomers **4a** nach der Dampfdruckausgleichsmethode in Gegenwart von n-Pantan erhalten. Die trikline Elementarzelle der Raumgruppe P1 enthielt beide Diastereomere **4a** und **4b** und kann durch nachstehende Gitterparameter beschrieben werden: $a = 13.489(4)$ Å, $b = 13.957(4)$ Å, $c = 18.476(4)$ Å, $\alpha = 97.07(2)^\circ$, $\beta = 98.94(1)^\circ$, $\gamma = 91.16(2)^\circ$. Auch hier hat sich während des Kristallisationsvorganges das eine Diastereomer **4a** in das andere **4b** umgelagert. Auf Grundlage der CD-Spektren konnte für das Diastereomer **4a** eine A-Konfiguration des Metallgerüstes bestimmt werden. Das zentrale Molekülfragment der in Abb. 2.1-8 dargestellten röntgenographisch ermittelten Struktur ist ein Re_2Ag_2 -Tetraeder mit C-Konfiguration; demnach stellt sie die Molekülstruktur des Diastereomers **4b** dar. Tab. 2.1-6 zeigt ausgesuchte Bindungslängen und -winkel von **4b**. Dessen Bindungsparameter sind vergleichbar mit denjenigen der bisher diskutierten Strukturen von **1**, **2a** und **2b**. Im Gegensatz zu den camphanatsubstituierten Metallatetrahedranen **2a** und **2b** ist keine koordinative Wechselwirkung des doppelt gebundenen Carboxylatsauerstoff-Atoms zum cisständigen Silberliganden zu erkennen, was einerseits auf die Größe des gesamten Methoxynaphthylpropionatliganden andererseits auf die rigide Naphthylgruppe des Substituenten zurückzuführen ist. Des Weiteren ist der O8-Re2-Re1-Bindungswinkel des nahezu axial koordinierten Carboxylatsubstituenten mit $83.1(10)^\circ$ um $4\text{--}6^\circ$ kleiner als der entsprechende Winkel in den Referenzsubstanzen **1**, **2a** und **2b**.

Tabelle 2.1-6 Ausgewählte Bindungslängen und –winkel von **4b**

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Re1 - Re2	3.255(5)	Re1 – Ag1 – Re2	67.20(15)
Re1 – Ag1	2.937(6)	Ag2 – Re2 – Ag1	56.10(17)
Re2 – Ag1	2.903(7)	Ag2 – Re1 – Ag1	54.62815)
Re1 – Ag2	2.973(6)	Ag2 – Ag1 – Re1	63.19(17)
Re2 – Ag2	2.892(7)	Ag1 – Ag2 – Re2	62.19(19)
Ag1 – Ag2	2.725(7)	Re1 – Ag2 – Re2	67.40(14)
Ag1 – P1	2.44(2)	Re1 – P3 – Re2	82.7(5)
Ag2 – P2	2.410(19)		
Re1 – P3	2.477(19)	O8 – Re2 – Re1	83.1(10)
Re2 – P3	2.441(16)	P3 – Re1 – Ag1	99.2(4)
Re2 – O8	2.13(3)	P3 – Re1 – Ag2	95.4(4)
O8 – C8	1.38(6)		
O9 – C8	1.27(7)		

Abbildung 2.1-8 Molekülstruktur von **4b**

2.1.2 Diastereomere carboxylatsubstituierte Metallatetrahedrane mit $\text{Re}_2(\text{AgPR}_3)_2$ -Core (R= Et, n-Bu, OMe, OEt)

Die bisher betrachteten CD-Spektren waren im kurzwelligen Absorptionsbereich größtenteils durch die hohe Absorptionskraft aromatischer Chromophore wie Phenyl- und Naphthylgruppen geprägt. Um diesen dominierenden Einfluss zu unterbinden, wurde nun die Möglichkeit einer diastereomerenreinen Synthese von Metallatetrahedranen mit Re_2Ag_2 -Tetraeder untersucht, die weder eine aromatische Gruppe im Phosphanliganden des Silberatoms noch im Carboxylatliganden aufweisen.

$\text{Re}_2(\text{AgPR}_3)_2$ Camphanat (R = Et; (n-Bu): (+)-Camphanat **7a**, **7b**; (11a, 11b); (-)-Camphanat **8a**, **8b**; (12a, 12b))

Da sich das nicht-aromatische chirale Auxiliar Camphansäure zur Auf trennung der bislang synthetisierten Metallatetrahedrane in ihre Diastereomere als sehr vorteilhaft erwies, wurde es für nachfolgende Umsetzung weiterhin als Ligand gewählt. Zunächst sollte die Darstellung analoger Clusterkomplexe untersucht werden, die über einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest als Phosphanliganden verfügen.

So wurden zunächst die diastereomeren Precursorskomplexe $\text{Li}[\text{Re}_2\text{H}]\text{Camphanat}$ sowohl mit dem (+)- als auch dem (-)-Enantiomer als Carboxylatrestes generiert und anschließend mit dem Silberkomplex BF_4AgPR_3 (R = Et, n-Bu) umgesetzt. Letztgenannter wurde *in situ* durch äquimolare Reaktion von AgBF_4 und dem entsprechenden Phosphan gebildet. Nach erfolgreicher chromatographischer Auf trennung der gebildeten Diastereomere wurden die Metallatetrahedrane **7b** und **8b** mit PEt_3 -Ligand am Silberatom diastereomerenrein erhalten. Die entsprechenden Diastereomere der Kopffaktionen **7a** und **8a** waren lediglich mit de-Werten von 96 bzw. 85 % isolierbar. Die Darstellung der Derivate mit n-Butylsubstituenten und (+)-Camphanatliganden **11a** und **11b** gelang mit diastereomeren Überschüssen von 91.5 bzw. 95 % de, während die (-)-camphanatsubstituierten Stereoisomere **12a** und **12b** de-Werte von 85 und 92 % aufwiesen. Da sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Signallagen der Methylgruppen des Camphanatliganden teilweise überlappten, war eine Bestimmung des diastereomeren Überschusses durch Integration dieser Singulets nicht möglich. Die angegebenen de-Werte wurden vielmehr durch Integration des Phosphidobrückensignals im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum berechnet. Die ermittelten spektroskopischen Daten, die eine Unterscheidung der Diastereomere ermöglichen, sind in Tab. 2.1-7 aufgeführt. Wie aus den aufgeführten Daten hervorgeht, stellen die Metallatetrahedrane **7a/8a**, **7b/8b**, **11a/12a** und **11b/12b** ebenfalls Enantiomerenpaare dar (siehe auch Abb. 2.1-2).

Tabelle 2.1-7 Ausgewählte spektroskopische Daten der Titelverbindungen

	7a	8a	7b	8b	11a	12a	11b	12b
de-Wert [%]:	96	85	100	100	91.5	85	95	92
IR, $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$:	1597		1614		1594		1589	
$^{31}\text{P-NMR}$ (s, $\mu\text{-P}$):	129.9		128.3		129.3		128.3	
$^1\text{H-NMR}$ (s, Me, Cam):	0.86, 0.92, 1.01		0.86, 1.02 (2 Me)		0.89, 0.92, 1.01		0.89, 0.92, 1.01	

	7a	8a	7b	8b	11a	12a	11b	12b
CD (λ [nm], $\Delta\epsilon$ [$\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$])	200 (15.8) 213 (-14.1) 231 (39.2) 261 (-13.7) 309 (1.3) 334 (-2.3), 380 (4.6)	200 (-12.1) 215 (12.9) 232 (-30.2) 264 (12.2) 307 (-0.7) 332 (2.6) 370 (-2.7)	200 (-27.4) 214 (23.8) 231 (-43.6) 262 (16.1) 311 (-0.9) 333 (2.9) 377 (-5.3)	200 (19.9) 212 (-24.1) 231 (45.8) 262 (-15.9) 309 (1.3) 337 (-2.1) 382 (6.0)	198 (28.7) 215 (-14.6) 232 (40.6) 262 (-15.1) 289 (-2.5sh) 310 (1.8) 332 (-2.1) 373 (4.5)	198 (-27.3) 214 (15.9) 232 (-41.0) 261 (17.0) 284 (5.0sh) 307 (-0.4) 335 (3.4) 374 (-4.5)	201 (-0.4) 215 (12.2) 232 (-19.7) 260 (11.3) 284 (5.0sh) 314 (-0.1) 334 (1.9) 376 (-2.8)	200 (21.1) 215 (-15.0) 233 (36.5) 260 (14.7) 286 (4.2sh) 316 (1.5) 331 (-1.1) 382 (5.8)
	7a / 8a				11a / 12a			
IR, $\nu(\text{CO})$:	2044 m, 1984 vs, 1961 vs, 1940 vs, 1921 sh, 1901 s, 1853 m				2044 m, 1984 vs, 1961 vs, 1942 vs, 1921 s, 1901 s, 1855 m			
^{31}P -NMR (AgPR_3):	15.2 (2dd, $^1\text{J}_{\text{P}}^{107}\text{Ag}$ = 428 Hz, $^1\text{J}_{\text{P}}^{109}\text{Ag}$ = 477 Hz, $^2\text{J}_{\text{P}}^{107/109}\text{Ag}$ = 33 Hz) 16.6 (2dt, $^1\text{J}_{\text{P}}^{107}\text{Ag}$ = 391 Hz, $^1\text{J}_{\text{P}}^{109}\text{Ag}$ = 452 Hz, $^2\text{J}_{\text{P}}^{107/109}\text{Ag}$ = 31 Hz)				6.5 (2dd, $^1\text{J}_{\text{P}}^{107}\text{Ag}$ = 430 Hz, $^1\text{J}_{\text{P}}^{109}\text{Ag}$ = 478 Hz, $^2\text{J}_{\text{P}}^{107/109}\text{Ag}$ = 32 Hz) 7.2 (2dd, $^1\text{J}_{\text{P}}^{107}\text{Ag}$ = 387 Hz, $^1\text{J}_{\text{P}}^{109}\text{Ag}$ = 445 Hz, $^2\text{J}_{\text{P}}^{107/109}\text{Ag}$ = 31 Hz),			

Während die sieben $\nu(\text{CO})$ -Schwingungen im IR-Spektrum nahezu eine identische Anregungsenergie wie diejenigen der Metallatetrahedrane **1**, **2** und **3** mit PPh_3 -Liganden erfordern, so ist doch im ^{31}P -NMR-Spektrum zu erkennen, dass die Signalgruppen der am Ag koordinierten P-Atome vom PPh_3 (nahe 20 ppm) über den PEt_3 -Liganden (15.2 und 16.6 ppm) zur $\text{P}(\text{n-Bu})_3$ -Gruppe (6.5 und 7.2 ppm) zu höherem Feld verschoben sind. Dieses findet sich auch in der bisherigen Literatur [45] bestätigt und mag im elektronenliefernden +I-Effekt der Alkylliganden, der die Elektronendichte am P-Atom erhöht, begründet sein. Die Kopplungsmuster der Doppeldoublets bzw. -tripletts lassen eine Charakterisierung einer größeren $^1\text{J}(\text{P}^{109}\text{Ag})$ -Kopplung (im Bereich von 445 bis 478 Hz) und einer kleineren $^1\text{J}(\text{P}^{107}\text{Ag})$ -Kopplung (387 – 430 Hz) zu, die in guter Übereinstimmung das natürliche Verhältnis der entsprechenden Silberisotope von 1.15 wiedergeben. Zur Unterscheidung der Diastereomere können neben der Signallage der Methylgruppen im ^1H -NMR-, der Lage des μ -P-Liganden im ^{31}P -NMR-Spektrum und der Lage der asymmetrischen Carboxylatschwingung im IR-Spektrum noch ihre unterschiedlichen chiroptischen Eigenschaften, die sich auch im CD-Spektrum niederschlagen, herangezogen werden.

Chiroptische Eigenschaften

Der Ersatz des aromatischen Chromophors (Ph) durch die alkyatische Ethyl- bzw. *n*-Butylgruppe am P-Ligand des Silberatoms bewirkt, dass sich der Extinktionskoeffizient ϵ am Absorptionsmaximum im UV-Vis-Spektrum bei 197 nm drittelt (ca. $55000 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Dieses geringere Absorptionsvermögen im kurzweligen Spektralbereich sollte auch Auswirkungen auf das Bandenmuster im CD-Spektrum haben. Die CD-Spektren der ethylsubstituierten Stereoisomere **7a**, **7b**, **8a** und **8b** sind in Abb. 2.1-9 und diejenigen der chiralen Verbindungen **11a**, **11b**, **12a** und **12b** mit *n*-Butylfunktion am Münzmetallphosphoratom in Abb. 2.1-10 gegenübergestellt. Ein Vergleich der Cotton-Effekte der Titelverbindungen mit denjenigen der Phenylderivate ergibt eine C-

Konfiguration des gerüstchiralen Re_2Ag_2 -Tetraeders für **7a**, **8b**, **11a** und **12b**, wohingegen das Metallgerüst der Tetrahedrane **7b**, **8a**, **11b** und **12a** eine A-Konfiguration aufweist.

Abbildung 2.1-9 CD-Spektren der Stereoisomere **7a**, **7b**, **8a** und **8b**

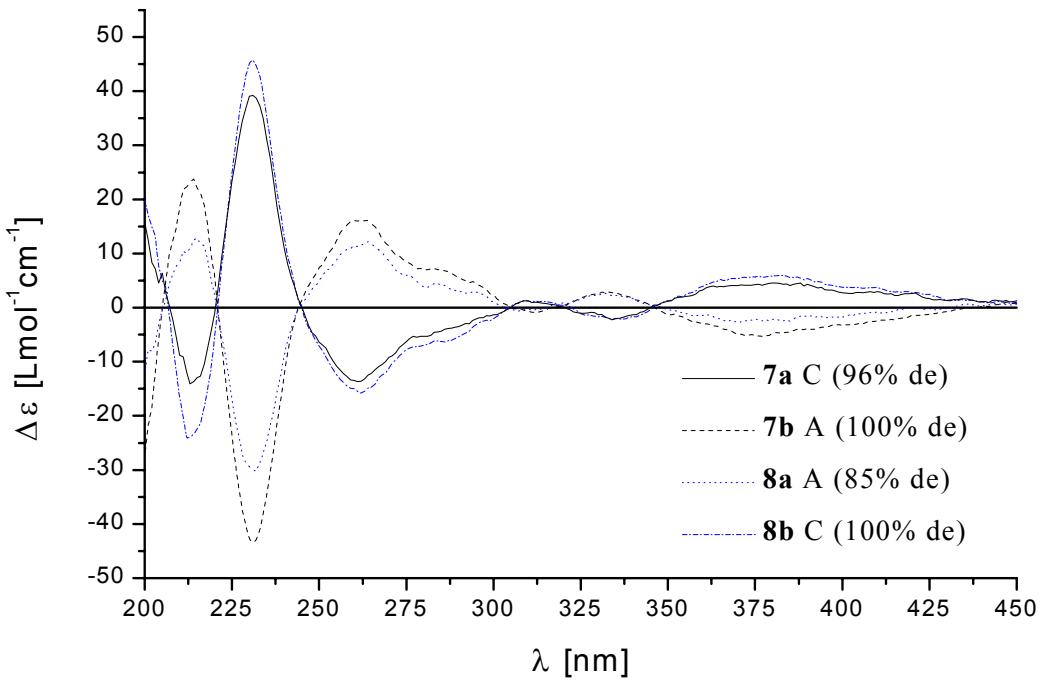
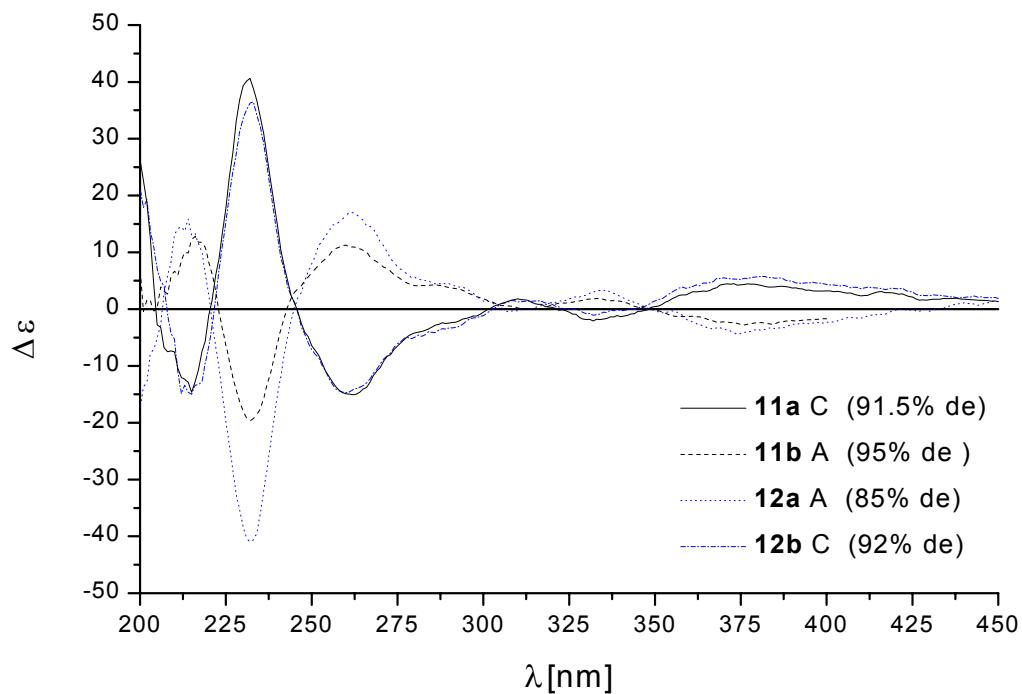


Abbildung 2.1-10 CD-Spektren der Stereoisomere **11a**, **11b**, **12a** und **12b**



Die CD-Kurven sowohl der Enantiomeren- als auch der Diastereomerenpaare mit unterschiedlicher absoluter Konfiguration im chiralen Metallgerüst (siehe auch Abb. 2.1-2) zeigen im gesamten Messbereich von 200 bis 450 nm ein stark ausgeprägtes spiegelbildliches Verhalten. Aus dieser charakteristischen Bild / Spiegelbild-Symmetrie, besonders im Hinblick auf die gute Übereinstimmung der Durchgangspunkte, ergibt sich, dass auch hier wie bei **2a-3b** keine Beeinflussung der chiroptischen Eigenschaften durch die absolute Konfiguration des jeweiligen Camphanatliganden erfolgt. Vielmehr sind sämtliche erkennbaren CD-Effekte durch die pseudo-enantiomeren Chromophore im Re_2Ag_2 -Tetraeders bedingt.

Desweiteren lässt die erkennbare Kongruenz der CD-Spektren der Ethyl- mit denen der Butylderivate den Schluss zu, dass die Art der Alkylgruppe am Phosphanliganden des Silberfragmente keinen Einfluss auf die CD-Eigenschaften solcher Verbindungen hat. Dieses sollte auch so sein, da sich die beiden achiralen Alkylsubstituenten in ihren UV-Vis-Eigenschaften nicht unterscheiden. Lediglich der Übergang von der aromatischen Phenyl- zur Alkylgruppe wirkt erwartungsgemäß aufgrund der unterschiedlichen Elektronenübergänge im UV-Bereich ($\pi \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$) beider Funktionen auf den CD-Effekt ein. Der CD-Kurvenverlauf der Alkylderivate im energetisch niedrigeren Frequenzbereich oberhalb einer Wellenlänge von 220 nm ist ähnlich dem Verlauf der Spektren der Phenyllderivate **2a-3b** im Bereich von 230 bis 450 nm (siehe vergleichende Darstellung CD-Spektren Phenyl-/Alkylderivate Anhang 2). Die CD-Effekte erstgenannter Verbindungen sind jedoch umso bathochromer verschoben je energiereicher die Wellenlänge wird. Diese Blauverschiebung wird am augenscheinlichsten bei dem Vergleich der CD-Bande bei 230 nm mit derjenigen der Phenyllderivate bei 250 nm. Diese Absorptionsbande der Alkylderivate zeigt auch vergleichend zu letzterer Bande einen mehr als 1.5fach größeren Betrag des $\Delta\epsilon$ -Werts (Alkyl- 46, Phenylderivat 27 $\text{moll}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Im höherfrequenten Spektralbereich kehrt sich bei gleicher absoluter Konfiguration des Metalltetraeders das Vorzeichen der CD-Banden der Alkylderivate bei 215 nm vergleichend mit denen der Phenyllderivate bei 225 nm um. An der kurzwelligen Absorptionskante nahe 200 nm sind die Vorzeichen entsprechender CD-Banden wieder identisch, jedoch zeigen die Phenyllderivate hier entsprechend ihrem Extinktionskoeffizienten ein größeres Absorptionsvermögen.

Gegensätzlich zu **2a-3b** sind in diesem kurzwelligen Absorptionsbereich die CD-Banden der Komponenten mit geringerem de-Wert ebenso gut aufgelöst wie diejenigen der diastereomerenreinen Verbindungen.

$\text{Re}_2(\text{AgPR}_3)_2$ Camphanat (R = OMe; OEt): (+)-Camphanat **13a, 13b; (15a, 15b); (-)-Camphanat **14a, 14b; (16a, 16b)****

An die gelungene Synthese von diastereomerenreinen bzw. -angereicherten Phosphanderivaten bezeichneter Metallatrahedrane sollte sich zunächst die Darstellung vergleichender phosphitderivatisierter Clusterkomplexe anschließen. Dieses sollte erkennen lassen, ob Faktoren wie der Austausch der Alkyl- gegen eine Alkoxygruppe am Phosphorliganden des Silberatoms den CD-Effekt solcher diastereomerer Systeme beeinflussen.

Die Darstellung der Titelverbindungen gelang analog der oben beschriebenen Verfahrensweise durch Umsetzung der entsprechenden diastereomeren Vorläuferverbindung $\text{Li}[\text{Re}_2\text{HCamphanat}]$ mit dem jeweiligen Silberkomplex $\text{BF}_4\text{AgP(OR)}_3$. Letztgenannter wurde *in situ* durch äquimolare Reaktion von AgBF_4 und dem entsprechenden Phosphit dargestellt. Nach chromatographischer Substanzauf trennung konnten die (+)-camphanatsubstituierten Titelverbindungen mit P(OMe)_3 -Ligand am Silberatome **13a** und **13b** mit einem diastereomeren Überschuss von 98 bzw. 96 % de isoliert werden. Die analogen Stereoisomere mit (-)

Camphanatligand **14a** und **14b** waren mit de-Werten von 99 bzw. 98.5 % auftrennbar. Die triethylphosphitsubstituierten Clusterkomplexe waren in ähnlich hohen de-Werten synthetisierbar: **15a** (97 %), **15b** (96.5 %), **16a** (97.5 %) und **16b** (94 %). Zur Bestimmung des de-Werts wurde aus gleichen Voraussetzungen wie bei den zuvor behandelten phosphansubstituierten Komponenten die Integration der Singulets der Phosphidobrückennatome im ^{31}P -NMR-Spektrum herangezogen, die für die jeweiligen Diastereomere unterschiedliche Signallagen ergeben. Spektroskopische Daten, die zu einer Differenzierung der Diastereomere führen, sind in Tab. 2.1-8 aufgeführt. Des Weiteren sind hier exemplarisch für die jeweiligen Enantiomerenpaare der Kopffraktionen **13a/14a** und **15a/16a** die IR-Schwingungslagen der CO und CO_2 -Gruppen sowie die ^{31}P -NMR-Signallagen der Phosphitfunktionen aufgeführt.

Tabelle 2.1-8 Ausgewählte spektroskopische Daten der Titelverbindungen **13a – 16b**

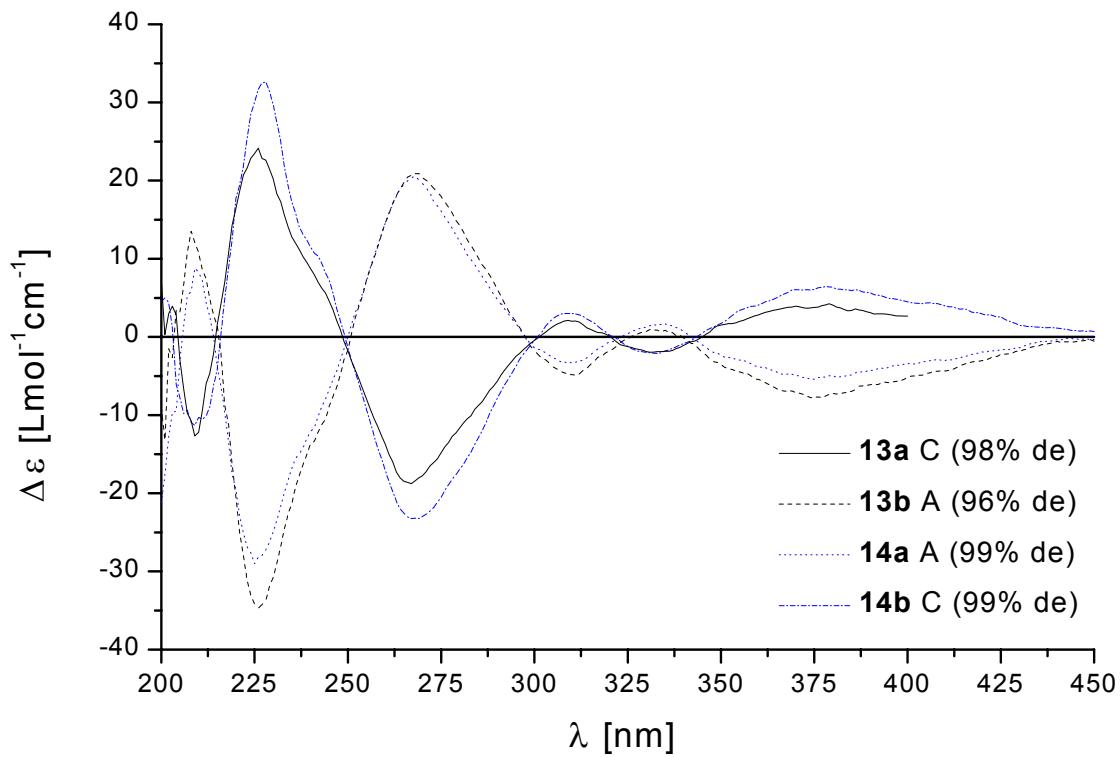
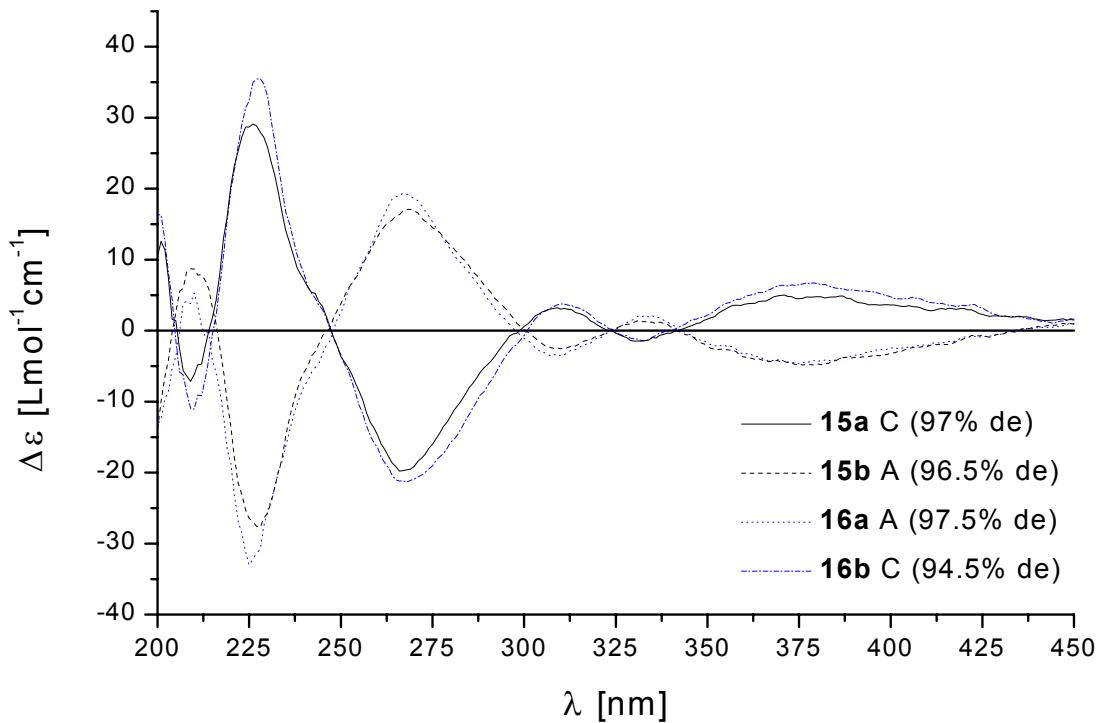
	13a	14a	13b	14b	15a	16a	15b	16b
de-Wert [%]:	98	99	96	98.5	97	97.5	96.5	94
^{31}P -NMR (s, $\mu\text{-P}$):	132.3		130.7		130.9		129.3	
^1H -NMR (s, Me, Cam):	0.87, 0.90, 1.02		0.85, 1.04, 1.05		0.88, 0.90, 1.02		0.84, 1.02, 1.03	
CD (λ [nm], $\Delta\epsilon$ [$\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$])	196 (13.8) 209 (-12.7) 226 (24.2) 267 (-18.8) 309 (2.1) 331 (-2.0) 376 (4.3)	197 (-26.0) 210 (8.8) 225 (-29.0) 268 (20.6) 310 (-3.3) 335 (1.7) 374 (-5.4)	201 (-13.2) 208 (13.5) 226 (-34.7) 269 (26.9) 311 (-4.9) 332 (0.9) 374 (-7.8)	196 (9.4) 209 (-11.4) 228 (32.6) 267 (-23.2) 309 (3.0) 333 (-2.1) 378 (6.5)	201 (12.6) 209 (-7.1) 226 (29.1) 266 (-19.8) 309 (3.2) 330 (-1.5) 371 (5.0)	199 (-13.7) 210 (5.3) 225 (-33.0) 267 (19.4) 307 (-3.5) 335 (2.1) 375 (-4.6)	196 (-10.8) 209 (8.7) 228 (-27.7) 269 (17.1) 310 (-2.5) 331 (1.4) 374 (-4.8)	196 (23.3) 210 (-11.1) 228 (35.5) 268 (-21.3) 310 (3.8) 332 (-1.4) 379 (6.7)
	13a / 14a				15a / 16a			
IR, $\nu(\text{CO}, \text{CO}_2)$:	2048 m, 1988 vs, 1963 vs, 1945 vs, 1929 sh, 1905 s, 1859 m, 1776 m, 1587 w, 1327 vw				2046 m, 1988 vs, 1965 vs, 1944 vs, 1931 sh, 1905 s, 1859 m, 1776 m, 1589 w, 1328 vw			
^{31}P -NMR (AgP(OR)_3):	141.3 (2 dd, $^1\text{J}_{\text{P}}^{107}\text{Ag}$ = 619 Hz, $^1\text{J}_{\text{P}}^{109}\text{Ag}$ = 712 Hz, $^2\text{J}_{\text{P}}^{107/109}\text{Ag}$ = 30 Hz) 148.2 (2 d, $^1\text{J}_{\text{P}}^{107}\text{Ag}$ = 529 Hz, $^1\text{J}_{\text{P}}^{109}\text{Ag}$ = 582 Hz)				138.3 (2 dd, $^1\text{J}_{\text{P}}^{107}\text{Ag}$ = 614 Hz, $^1\text{J}_{\text{P}}^{109}\text{Ag}$ = 708 Hz, $^2\text{J}_{\text{P}}^{107/109}\text{Ag}$ = 30 Hz) 145.0 (2 d, $^1\text{J}_{\text{P}}^{107}\text{Ag}$ = 529 Hz, $^1\text{J}_{\text{P}}^{109}\text{Ag}$ = 613 Hz)			

Die IR-spektroskopisch ermittelten Messdaten der Titelverbindungen zeigen im $\nu(\text{CO})$ -Schwingungsbereich in Analogie sämtlicher bisher diskutierter C_1 -symmetrischer Metallatetrahedrane ein strukturtypisches 7-Bandenmuster. Die Koordination des Camphanatliganden an stereochemisch unterschiedlichen Rheniumatomen hat für die Phosphitderivate keine Einwirkung auf die Lage der asymmetrischen Carboxylatschwingung nahe 1587 cm^{-1} . Im ^{31}P -NMR-Spektrum befinden sich die Signalgruppen der Phosphitliganden bei wesentlich tieferem Feld (138 bis 148 ppm) [46, 47] als die der Phosphansubstituenten (5-20 ppm). Jeweils eine Phosphitgruppe lässt zwei Doppeldoubletts (2dd) erkennen, wohingegen der Signalverband des zweiten Liganden lediglich zwei Doubletts (2d) darstellt. Die Analyse der jeweiligen Kopplungsmuster ergibt wie bisher eine große $^1\text{J}(\text{P}^{109}\text{Ag})$ und eine kleinere $^1\text{J}(\text{P}^{107}\text{Ag})$ -Kopplung. Deren Betrag ist mit 712 / 613 und 614 / 529 Hz (**15a/16a**) jeweils größer als die bisher registrierten $^1\text{J}(\text{P}\text{Ag})$ -Kopplungen, die sich für die Phosphanderivate stets im

Bereich von 380 bis 480 Hz bewegten. Das natürliche Silberisotopenverhältnis (1.15) ist sehr gut in diesen Kopplungskonstanten wiederzufinden. Ähnlich der bereits diskutierten Verbindungen können die Diastereomere neben dem bereits erwähnten Phosphidobrückensignal im ^{31}P -NMR-Spektrum noch durch die unterschiedliche Signallage der Methylprotonen im ^1H -NMR-Spektrum unterschieden werden.

Chiroptische Eigenschaften

Die CD-Spektren der Titelverbindungen mit $\text{P}(\text{OMe})_3$ -Substituenten sind in Abb. 2.1-11 und diejenigen der $\text{P}(\text{OEt})_3$ -Derivate in Abb. 2.1-12 dargestellt. Ein Vergleich mit bereits diskutierten CD-Aufnahmen stellt für die Camphanatcluster **13a**, **14b**, **15a** und **16b** eine C-Konfiguration des Re_2Ag_2 -Gerütes fest, wohingegen der gerüstchirale Metalltetraeder bei **13b**, **14a**, **15b** und **16a** eine Sequenzfolge der relevanten Atome entgegen des Uhrzeigersinns und damit eine A-Konfiguration ergibt. Werden die CD-Spektren beider Derivate übereinandergelegt, so ist nahezu eine Kongruenz festzustellen, was die Folgerung zulässt, dass die chiroptischen Eigenschaften erwartungsgemäß nicht von der Art der Phosphitgruppe abhängig sind. Der Vergleich mit den vorher beschriebenen Spektren lässt jedoch erkennen, dass diesen CD-Spektren die CD-Bandenschulter der Phosphanderivate bei 285 nm fehlt; die CD-Bande der Titelverbindungen bei 267 nm ist gegenüber dem korrespondierende CD-Effekt der Phosphanderivate bei 260 nm hypsochrom verschoben. Demgegenüber wird die CD-Bande der Phosphitderivate bei 225 nm von einem Signal nahe 235 nm geschultert und ist bathochrom vergleichend mit der relevanten Bande der Phosphanderivate (232 nm) verschoben. Diese leichte Blauverschiebung beim Übergang von Alkyl- zu Alkoxyderivaten setzt sich auch für die nachfolgende CD-Bande bei 214 bzw. 210 nm fort (siehe Anhang 3).

Abbildung 2.1-11 CD-Spektren der Stereoisomere **13a**, **13b**, **14a**, **14b**Abbildung 2.1-12 CD-Spektren der Stereoisomere **15a**, **15b**, **16a**, **16b**

2.2 Chirale Metallatetrahedrane mit Re_2Au_2 -Gerüst

Die frühere Synthese eines Diastereomers von Re_2Au_2 (-)-Camphanat mit hohem diastereomeren Überschuss [25] führte nun zu dem präparativen Bestreben analoge diastereomerenangereicherte Metallatetrahedrane mit unterschiedlichen Carboxylatliganden darzustellen. Zusätzlich sollten diese erstmals chiroptisch untersucht werden. Darüber hinaus sollte die Wirkungsweise der Art des Münzmetallatoms auf den CD-Effekt erkannt werden. Des Weiteren sollte durch Vergleich der Cotton-Effekte mit denen der bereits diskutierten Re_2Ag_2 -Tetrahedrane die Bestimmung der absoluten Konfiguration des Re_2Au_2 -Gerüstes gelingen.

Re_2Au_2 Camphanat ((+)-Camphanat **17a, **17b**, (-)-Camphanat **18a**, **18b**)**

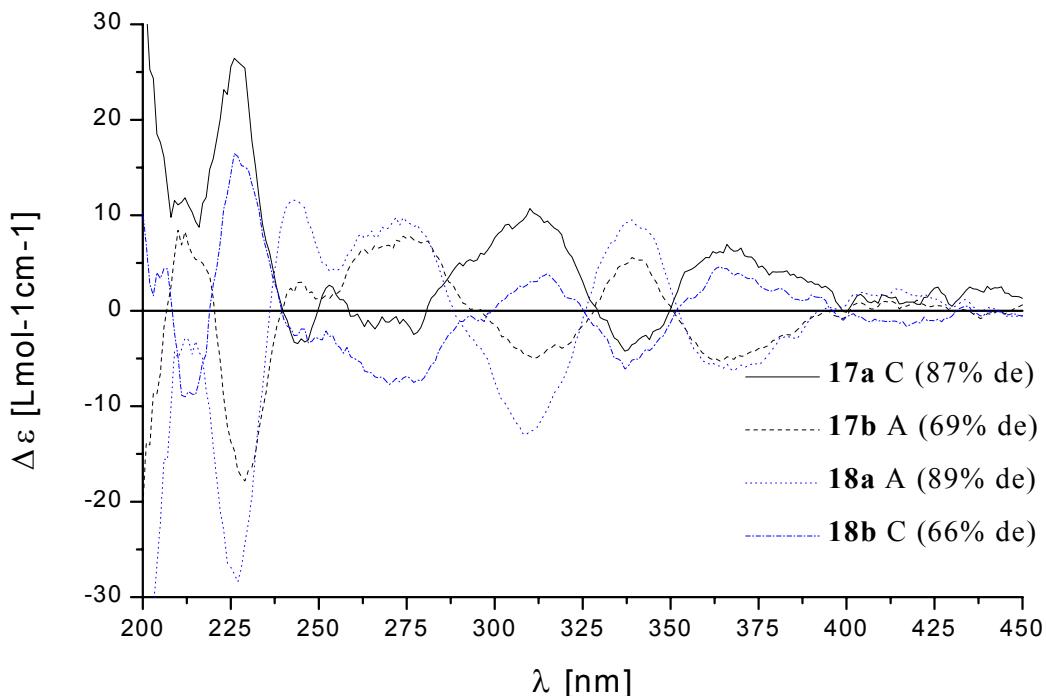
Zunächst wurde erneut durch Umsetzung des Vorläuferkomplexes $\text{Li}[\text{Re}_2\text{H}(-)\text{-Camphanat}]$ mit zwei Äquivalenten $\text{BF}_4\text{AuPPh}_3$ gemäß [25, 34] der EGOLD'sche Clusterkomplex Re_2Au_2 (-)-Camphanat synthetisiert. Da es bisher nur gelungen war, durch mehrmalige Chromatographie unter Verwendung von n-Hexan / Aceton als Elutionsmittel, das Diastereomer der Kopffaktion anzureichern, erfolgte hier die chromatographische Auf trennung der Diastereomere in gleicher Weise wie für die analogen Silberverbindungen durch Wechsel des Laufmittels zu CH_2Cl_2 / n-Hexan. Die beiden isolierten tiefgelben Fraktionen enthielten das Diastereomer **18a** mit einer optischen Reinheit von 89 % de und **18b** mit einem de-Wert von 66 %. Nach gleichartiger Verfahrensweise waren auch erstmalig die entsprechenden (+)-camphanatsubstituierten Re_2Au_2 -Verbindungen **17a** und **17b** mit diastereomeren Überschüssen von 87 bzw. 69 % de zugänglich. Ein Vergleich der spektroskopischen Daten der IR-, ^1H - und ^{31}P -NMR-Messungen dieser neuartigen Clusterkomplexe **17a** und **17b** mit den bereits diskutierten Messdaten von **18a** und **18b** [25] ergab eine enantiomere Beziehung der Paare **17a/18a** und **17b/18b**.

Chiroptische Eigenschaften

Der Wechsel des Münzmetalls von Silber zum schwereren Homologen Gold hat keinen Einfluss auf die Bandenlagen und Extinktionskoeffizienten im UV-Vis-Spektrum. Die Camphanatderivate mit Re_2Au_2 -Gerüst wurden nun vor dem oben erläuterten Hintergrund mittels der CD-Spektroskopie auf ihre chiroptischen Eigenschaften hin untersucht. Jetzt verdeutlichen die Messergebnisse beim Vergleich der CD-Spektren Unterschiede (siehe Abb. 2.2-2). In Tab. 2.2-1 sind die CD-Messdaten der Titelverbindungen und in Abb. 2.2-1 die dazugehörigen Spektren dargestellt.

Tabelle 2.2-1 CD-spektroskopische Daten der Stereoisomere **17a**, **17b**, **18a** und **18b**

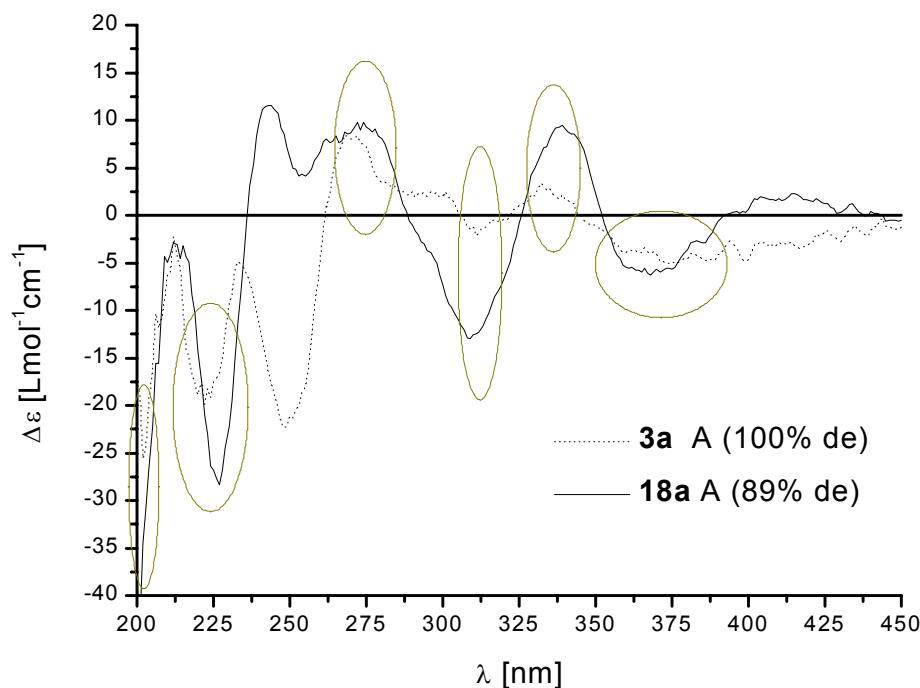
	17a	18a	17b	18b
de-Wert [%]:	87	89	69	66
CD (λ [nm], $\Delta\epsilon$ [$\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) (EtOH):	200 (39.4), 212 (11.9), 226 (26.5), 244 (-3.4), 253 (2.7), 277 (-2.5), 310 (10.7), 337 (-4.2), 370 (6.6)	201 (-45.0), 227 (-28.4), 243 (11.6), 274 (9.8), 309 (-13.0), 339 (9.5), 367 (-6.1)	200 (-20.4), 212 (8.4), 229 (-17.8), 245 (3.0), 274 (7.8), 311 (-5.0), 339 (5.6), 364 (-5.3)	200 (10.2), 212 (-9.0), 226 (16.5), 243 (-2.6), 270 (-7.8), 315 (3.9), 337 (-6.1), 364 (4.6)

Abbildung 2.2-1 CD-Spektren der Stereoisomere **17a**, **17b**, **18a** und **18b**

Im Gegensatz zu den CD-Kurven der silberanalogen Verbindungen ist das Bild / Spiegelbildverhalten der einzelnen Spektren der Goldverbindungen nicht so stark ausgeprägt, was seine Begründung zunächst in den wesentlich geringeren optischen Reinheiten dieser Verbindungen von 89 - 66 % de findet. Trotzdem ergibt ein Blick auf diese Spektren auch hier zwei Sätze von CD-Kurven, deren erster Satz aus den Diastereomeren **17a** und **18b** besteht. Für diesen Satz ergibt sich im langwelligeren Absorptionsbereich oberhalb von 220 nm folgende Vorzeichenabfolge der CD-Banden: Plus (370 nm), Minus (337 nm), Plus (~310 nm), Minus (275 nm), Minus (243 nm) und Plus (226 nm). Reziproke Vorzeichen der CD-Effekte sind für den aus den Diastereomeren **17b** und **18a** bestehenden zweiten Satz auszumachen. Im kurzwelligen Frequenzbereich unterhalb von 220 nm ist der Einfluss des chiralen Auxiliars bei den Stereoisomeren mit niedrigerem de-Wert durchaus erkennbar. So zeigt **18b** im Absorptionsbereich des (-)-Camphanatliganden einen negativen CD-Effekt während der Cotton-Effekt des optisch wesentlich reineren **17a** hier ein positives Vorzeichen hat, obgleich beide Spektren zum gleichen Satz gehören. Analoges gilt für den (+)-camphanatsubstituierten Clusterkomplex **17b** (69 % de), der im CD-Spektrum bei 212 nm entsprechend dem Vorzeichen des chiralen Auxiliars eine positive CD-Bande zeigt, während das zum gleichen Satz Kurven gehörende Spektrum des Diastereomers **18a** hier keinen erkennbaren CD-Effekt zu erkennen gibt.

Die absolute Konfiguration des gerüstchiralen Re_2Au_2 -Tetraeders der Titelverbindungen ist durch Vergleich der CD-Spektren der optisch reinsten (-)-camphanatsubstituierten Goldverbindung **18a** mit der Silberkomponente **3a** bestimmbar. Wie in Abb. 2.2-2 verdeutlicht, sind sechs CD-Effekte gleichen Vorzeichens und lediglich ein CD-

Abbildung 2.2-2 Vergleich der CD-Spektren von **3a** und **18a**



Effekt nahe 250 nm mit unterschiedlichem Vorzeichen zu erkennen.

Demnach ist der Re_2Au_2 -Teraeder von **18a** A-konfiguriert. Die Konfiguration sämtlicher Titelverbindungen ist nun auf Basis ihrer CD-Spektren für **17b** ebenso mit A und für **17a** und **18b** mit C zu beschreiben. Die Nichtkongruenz der CD-Kurven von **3a** und **18a** ist auf den Einfluss des unterschiedlichen Münzmetallfragments auf die chiroptischen Eigenschaften dieser Metallatetrahedrane zurückzuführen. Bei den äquivalenten CD-Banden sind drei Absorptionen vergleichbarer Rotationsstärke nahe 370, 275 und 227 nm auszumachen. Während der langwelligste analoge Cotton-Effekt von **18a** im Gegensatz zu dem des Silberclusterkomplexes **3a** bathochrom verschoben ist, zeigen die beiden kurzweligen CD-Banden der Digoldverbindung bei 275 und 227 nm eine Rotverschiebung gegenüber den entsprechenden CD-Effekten des Disilberderivats.

Re₂Au₂Prolinat ((+)-Prolinat 19a, 19b, (-)-Camphanat 20a, 20b)

Zur Absicherung der Einflüsse des Münzmetallfragments auf den CD-Effekt und um die Wirkung des chiralen Carboxylatauxiliars auf die chiroptischen Eigenschaften bei Re_2Au_2 -Tetrahedranen zu untersuchen, war es erstrebenswert noch mindestens eine weitere diastereomerengereicherte gerüstanaloge Verbindung darzustellen. Hierzu wurde als chirale Carbonsäure der Einsatz von (+)- und (-)-Prolin, einer γ -Aminosäure, gewählt. Nachdem in Analogie des bisher beschriebenen Synthesekonzeptes der entsprechende Precursorskomplex $\text{Li}[\text{Re}_2\text{HProlinat}]$ durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten $\text{BF}_4\text{AuPPh}_3$ in die Zielverbindung überführt wurde, diente eine dreimalige chromatographische Entwicklung des Chromatogramms (siehe 3.6.1) der Abtrennung jeweils eines Diastereomers. Ein solches chromatographisches Trennverfahren war möglich, da sich im Liganden eine sekundäre Aminofunktion befindet, die in Wechselwirkung mit der basischen Oberfläche der PLC-Platte (Gips / Kieselgel) treten kann. Dieses führte zu einer Verringerung des R_f -Werts der Titelverbindungen, was gleichzeitig eine höhere Polarität des Laufmittel n-Hexan / Aceton erforderlich machte.

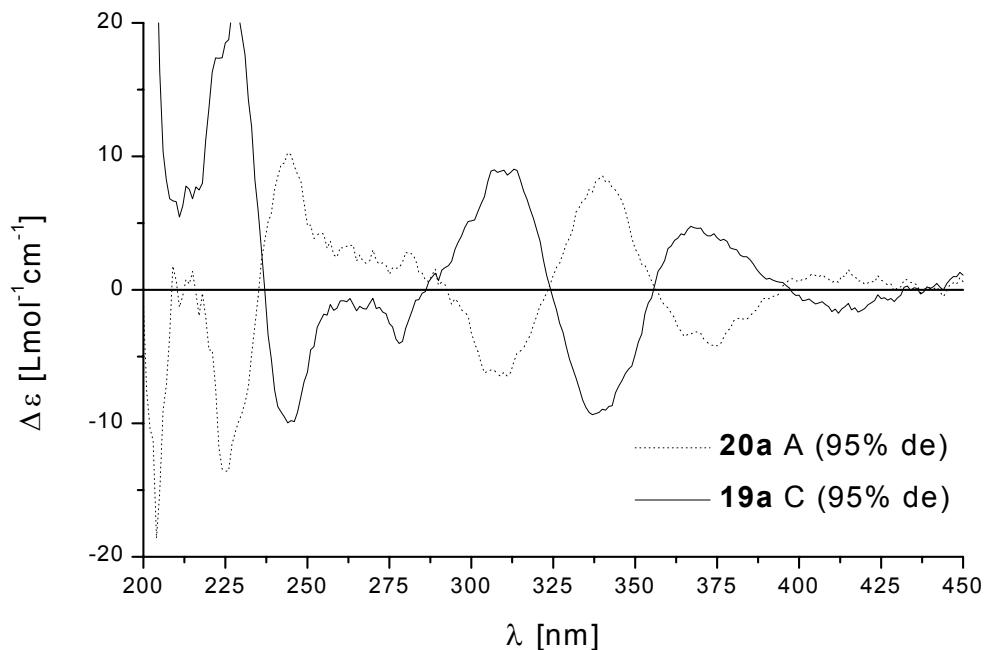
So konnten die Diastereomere **19a** und **20a** jeweils mit de-Werten von 95 % isoliert werden, was die Integration der Phosphidobrückensignale im ^{31}P -NMR-Spektrum ergab. Derartige Messungen zeigten auch, dass vor der dickschichtchromatographischen Aufreinigung im Gegensatz zur Synthese des Camphanatclusters nahezu kein Nebenprodukt $\text{Re}_2\text{Au}_2\text{Cl}$ [25, 34] gebildet wurde, da vorhandene Chloridionen im sauren Milieu durch überschüssig eingesetztes Prolin als Hydrochlorid dem Reaktionssystem unzugänglich gemacht werden. Die isolierten Verbindungen wurden ausserdem IR-, NMR- (^1H -, ^{31}P -), CD- und UV-Vis-spektroskopisch analysiert, wobei die Ergebnisse der ersten drei Messmethoden für **19a** und **20a** in der Tabelle 2.2-2 dargestellt sind. Ein Vergleich der Messdaten lässt schnell erkennen, dass es sich hierbei wiederum um ein Enantiomerenaar handelt. Das IR-Spektrum stimmt sowohl im $\nu(\text{CO})$ - (sechs Banden, die Schulter in der Nähe von 1950 cm^{-1} konnte nicht aufgelöst werden) als auch $\nu(\text{CO}_2)$ -Schwingungsbereich mit denjenigen der bereits dargestellten carboxylatsubstituierten Clusterkomplexe vom Typ $\text{Re}_2\text{Au}_2(\text{OC(O)R}^1)(\text{OC(O)R}^1 = \text{Camphanat}$ [25], $\text{R}^1 = \text{H, Me, CF}_3$, Ph, $3,4-(\text{OMe})_2\text{C}_6\text{H}_3$) [34]) überein. Gleiches gilt der Vergleich der ^{31}P -NMR-Spektren sowohl für das Phosphidobrückensignal als auch für die Lage der Signalgruppen des PPh_3 -Liganden an den jeweiligen inäquivalenten Au-Atomen wieder.

Tabelle 2.2-2 Spektroskopische Daten des Enantiomerenaars **19a/20a**

	19a	20a
de-Wert [%]:	95	95
IR, $\nu(\text{CO, CO}_2)$ [cm^{-1}] (THF) :	2056 vs, 2000 vs, 1981 m, 1938 s, 1923 vs, 1876 vs, 1649 m, 1392 w	
^{31}P -NMR [ppm] (CDCl_3) :	63.2 (dd, $^3\text{J}_{\text{pp}}=5.8\text{ Hz}$, $^3\text{J}_{\text{pp}}=22\text{ Hz}$, 1P, PPh_3), 65.0 (d, $^3\text{J}_{\text{pp}}=21.9\text{ Hz}$, 1P, PPh_3) 142.7 (d, $^3\text{J}_{\text{pp}}=5.3\text{ Hz}$, 1P, $\mu\text{-P}$)	
^1H -NMR [ppm] (CDCl_3) :	1.0-3.3 (m, 22H, Cy, 8H, Prolinat), 7.2-7.5 (m, 30H, Ph)	
CD (λ [nm], $\Delta\epsilon$ [$\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) (EtOH):	204 (-18.6), 225 (-13.6), 244 (10.3), 270 (3.0), 280 (2.8), 310 (-6.5), 340 (8.6), 375 (-4.2), 415(1.5).	200 (40.6), 227 (20.9), 244 (-10.0), 278 (-4.0), 337 (-9.4), 367 (4.8), 418 (-1.7).

Chiroptische Eigenschaften

Der spiegelbildliche Verlauf der CD-Kurven der Diastereomere **19a** und **20a** (siehe Abb. 2.2-3) bestätigt nochmals die enantiomeren Beziehungen dieser Verbindungen. Desweiteren zeigt er keinen Einfluss des chiralen Auxiliars Prolin auf chiroptische Eigenschaften dieser Metallatetrahedrane auf. Ein Vergleich des Spektrums von **20a** mit dem von **18a** lässt eine annähernde Kongruenz erkennen, so dass hieraus auch eine gleiche absolute A-Konfiguration des chiralen Re_2Au_2 -Metalltetraeders hervorgeht. Desweiteren sichert dieses die bereits bei den analogen Disilberclustern gemachte Feststellung, dass die Art des chiralen Auxiliars – wenn es keine Chromophore mit hohen Extinktionskoeffizienten wie Phenylgruppen besitzt – keinen Einfluss auf die Lage und Intensität der CD-Banden derartiger Metallatetrahedrane hat. Ihre chiroptischen Eigenschaften werden vielmehr durch die Metallchromophore bestimmt.

Abbildung 2.2-3 CD-Spektren des Enantiomerenpaares **19a/20a**

2.3 DFT-Analyse chiraler (-)-camphanatsubstituierter Metallatetrahedrane mit Re_2M_2 -Gerüst ($M = Ag, Au$)

Um die gemessenen CD-Spektren derartig komplex aufgebauter Metallatetrahedrane in Abhängigkeit von Faktoren mit Einfluss auf den CD-Effekt zu interpretieren, erschien eine erstmalige Analyse der Grenzorbitale solcher Verbindungen und die Berechnung ihrer CD-Spektren zweckmäßig.

Neben wellenfunktions-basierten Methoden wie der Hartree-Fock-Theorie [48, 50], hat sich in diesem Bereich in den letzten Jahren die Dichtefunktionaltheorie (DFT) von Hohenberg, Kohn und Sham etabliert [49, 50]. Die DFT ist ein universeller Zugang zum quantenmechanischen Vielkörperproblem, der es erlaubt, das interessierende wechselwirkende System in eindeutiger Weise auf ein effektives nichtwechselwirkendes System mit gleicher Gesamtdichte abzubilden. Die Teilchen dieses Systems bewegen sich in einem effektiven, lokalen Einteilchenpotential, das aus einem mean-field (Hartree)-Anteil und einem Austauschkorrelations-Anteil besteht, der im Prinzip die Berücksichtigung aller Korrelationseffekte erlaubt.

Der übliche Zugang zu einer mikroskopischen Beschreibung von Mehrelektronensystemen, wie z.B. Atome oder Moleküle, besteht in der Lösung der (stationären) Schrödinger Gleichung [51]:

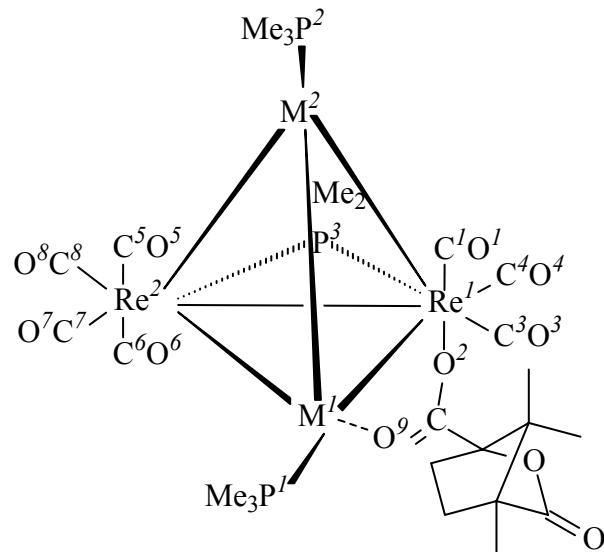
$$H\Psi = E\Psi$$

Diese Wellenfunktion Ψ kann eingesetzt werden, um beliebige experimentelle Observablen zu berechnen. Ziel der DFT ist es, für diese Wellenfunktion ein vereinfachtes Berechnungsschema ohne hohen numerischen Aufwand bereitzustellen. In ihr wird die komplizierte Vielteilchen-Wellenfunktion Ψ durch die Elektronendichte als grundlegende Systemgröße ersetzt. Die DFT ist dabei, trotz unvermeidlicher Näherungen in der praktischen

Ausführung, als exakte Theorie anzusprechen, die insbesondere die Elektronenkorrelation berücksichtigt. Auf das Problem der Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung ist die DFT in ihrer ursprünglichen Form nicht anwendbar, da sie nur Vorhersagen von Grundzustandseigenschaften elektronischer Systeme erlaubt. Eine diesbezügliche Ausweitung des Gültigkeitsbereiches wurde durch die von RUNGE und GROSS [52] weiterentwickelte zeitabhängige DFT (TDDFT) erreicht.

Zur Berechnung der optischen CD-Absorptionsspektren (-)-camphanatsubstituierter Metallatetrahedrane mit Re_2M_2 -Gerüst ($\text{M} = \text{Ag, Au}$) sollten auf Basis dieser TDDFT zweckmäßigerweise die ersten Anregungszustände im langwelligeren Absorptionsbereich, welche durch Elektronenübergänge aus den Grenzorbitalen bedingt sind, betrachtet werden. Dafür galt es zunächst auf Grundlage der Gleichungen von KOHN und SHAM, die Molekülgeometrie ausgehend von der Struktur von **3a** (siehe Abb. 2.1.2) bzw. der bereits bekannten von **18a** [25] dahingehend zu optimieren, dass das Molekül jeweils einen energieärmsten Zustand einnimmt. Um Rechenzeit zu sparen, wurde das komplexe aufgebaute Molekül vereinfacht ohne dass essentielle, charakteristische Funktionen mit Einfluss auf die chiroptischen Eigenschaften betroffen waren. Da der Ersatz der PPh_3 -Liganden am Münzmetall durch ein aliphatisches Phosphan keine großen Änderungen des CD-Effektes in dem zu betrachtenden langwelligeren Absorptionsbereich der Metallchromophore bewirkt (siehe 2.1), wurden zur Vereinfachung des Moleküls die Phenylliganden durch Methylgruppen ersetzt. Weiterhin wurde aus ähnlichen Überlegungen an Stelle der verbrückenden PCy_2 -Einheit eine PM_2 -Brücke angenommen.

Abbildung 2.3-1 Vereinfachte energieminimierte Struktur von **3a** ($\text{M}^1, \text{M}^2 = \text{Ag}$) bzw. **18a** ($\text{M}^1, \text{M}^2 = \text{Au}$)



Für diese Struktur, die in Abb. 2.3-1 dargestellt ist, wurde dann mit dem Programm TURBOMOLE (Version 5.3) [53] eine energieminimierte Konformationsgeometrie berechnet. Für die Dichtefunktionalrechnungen wurden für jedes Atom (H, C, O, P, Re, Au, Ag) jeweils der sogenannte split valence (polarisation) SV(P) Atomorbital-Basisatz herangezogen. Die kleinstmögliche Anzahl von Orbitalen ist durch die Summe der Elektronen des betrachteten Atoms vorgegeben (Minimalbasis). Bessere Ergebnisse erhält man bei einer größeren Basis. Die nächstgrößere Wahl stellt die „double-zeta“-Basis dar, wodurch ausgedrückt wird, dass für jedes Elektron zwei Basisfunktionen vorhanden sind. Polarisierte Gaussian-Atomorbital-Basisätze von valence-double-zeta Qualität wurden für die leichteren Atome benutzt, d.h. der [2s]-Satz für H, [3s2p1d] für C und O und

[4s3p1d] für das P-Atom [54]. Für die Metalle Re, Au und Ag wurden neben einem quasi-relativistischen Pseudopotential mit einem 28 (Ag) bzw. 60 Elektronencore (Au, Re) [55] ebenfalls optimierte Basissätze von double-zeta Qualität (Ag: [5s3p2d], Au und Re [6s3p2d] [56]) verwendet. Die Rechnungen erfolgten jeweils nach dem Ansatz der lokalen Dichteapproximation (LDA) mit Slater-Dirac's Austauschfunktional [57] und Vosko-Wilk-Nusair's Korrelationsfunktional [58] (s-vwn). Die Grundlage der LDA stellt die Annahme eines homogenen Elektronengases dar. Da aber in realen Systemen die Elektronendichte stets inhomogen verteilt ist, wurden für die Disilberverbindung zusätzliche Rechnungen mit Becke's Austauschterm [59] und Perdew's Korrelationsfunktional [60] (b-p) durchgeführt. Bei diesem Ansatz wird die LDA mit Korrekturfaktoren versehen, die nicht nur von der Elektronendichte sondern auch von ihrem Gradienten abhängig sind. Um zu einer näherungsweisen Lösung der Atomorbitalintegrale, die in dem Coulomb-Operator der Kohn-Sham-Gleichungen erscheinen, zu gelangen wurden sämtliche (TD)DFT-Rechnungen nach dem Ansatz der „Resolution of the identity“-Methode (RI-Methode) [61-64] durchgeführt. Dieses ermöglichte erst die Berechnungen derartiger komplex aufgebaute Systeme innerhalb einer annehmbaren Zeit auf normalen Personal-Computern.

In Tabelle 2.3-1 sind die Bindungslängen der berechneten energieärmsten Molekülkonformation den experimentell für **3a** und **18a** bestimmten gegenübergestellt. Hieraus wird ersichtlich, dass für das Disilberderivat die Rechnung mit dem Funktional s-vwn eine Molekülgeometrie ergab, die der experimentell bestimmten Molekülstruktur der Vergleichsverbindung am nahesten kommt. Dieses wird vor allem für die 3.259 Å lange Re-Re-Bindung deutlich, dessen berechnete Länge von 3.215 Å mit dem Funktional s-vwn eine bessere Übereinstimmung ergibt als diejenige mit dem Funktional b-p (3.409 Å).

Tabelle 2.3-1 Vergleich der experimentell ermittelten Bindungslängen [Å] von **3a** und **18a** mit denen aus der berechneten energieärmsten Konformation ihrer vereinfachten Molekülstruktur

	M1=M2=Ag			M1=M2=Au	
	X-ray 3a ^a	s-vwn	b-p	X-ray ^a [25]	s-vwn
Re1 – Re2 ^{b)}	3.259	3.215	3.409	3.273	3.276
Re1 – M1	2.983	2.887	2.957	2.904	2.858
Re1 – M2	2.917	2.945	3.044	2.883	2.893
Re2 – M1	2.952	2.951	3.045	2.896	2.937
Re2 – M2	2.978	2.835	2.951	3.002	3.085
M1 – M2	2.731	2.652	2.729	2.718	2.681
Re1 – O2	2.215	2.173	2.242	2.230	2.173
Re1 – P3	2.430	2.423	2.470	2.425	2.422
Re2 – P3	2.478	2.489	2.533	2.472	2.483
M1 – P1	2.444	2.377	2.482	2.291	2.331
M2 – P2	2.424	2.354	2.447	2.293	2.297

^{a)} gerundete Bindungslängen ohne Standardabweichung ^{b)} Nummerierung siehe Abb. 2.3-1

Von dieser energieminierten Molekülgeometrie ausgehend, wurden nun auf Grundlage der TDDFT mit dem escf-Modul [65, 66] des TURBOMOLE-Programmpakets die ersten 50 Übergangszustände und das daraus resultierende CD-Spektrum berechnet. Sämtliche Übergangszustände und daraus resultierende CD-Spektren

wurden mit einem shift von 0.6 eV zu kleineren Wellenlängen versehen, der für Metallkomplexe empirisch aus Vergleich mit den experimentellen Daten bestimmt wurde. Die jeweiligen Rechenergebnisse sind für die Re_2Ag_2 -Verbindung in Abb. 2.3-1 der experimentell ermittelten CD-Kurve von **3a** gegenübergestellt. Dieses berechnete CD-Spektrum zeigt für den langwelligeren Absorptionsbereich oberhalb von 290 nm eine sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentell für **3a** ermittelten Spektrum. Die nach TDDFT ermittelten CD-Banden zeigen zwar eine größere Intensität, sie sind aber in bezug auf das Vorzeichen und der Lage der Maxima durchaus den CD-Banden von **3a** vergleichbar. Die langwelligste berechnete Absorptionsbande bei 365 nm mit negativem Vorzeichen ist bathochrom gegenüber der breiten, intensitätsschwachen experimentell ermittelten CD-Bande verschoben. Demgegenüber sind die Maxima der langwelligsten positiven CD-Effekte bei 330 und 295 nm nahezu identisch. Unterhalb dieses Wellenlängenbereichs zeigt das berechnete Spektrum die Folge eines minus-plus-CD-Bandenpaares, während experimentell CD-Effekte mit umgekehrtem Vorzeichen ermittelt wurden.

Der langwelligere Absorptionsbereich gilt insgesamt als strukturtypisch für vergleichbare Metallatetrahedrane (siehe auch 2.7) und somit werden dessen Cotton-Effekte zur Bestimmung ihrer absoluten Konfiguration herangezogen. Demnach hätte auch die Bestimmung der absoluten Konfiguration von **3a** durch Vergleich der langwelligeren CD-Effekte dieser beiden Spektren erfolgen können.

Eine analoge Zuordnung der absoluten Konfiguration ist auch für das Digoldderivat durch Vergleich des berechneten und experimentellen CD-Spektrums möglich, was aus Abb. 2.3-3 zu entnehmen ist. Hier ist sowohl für die nach TDDFT errechnete als auch experimentell bestimmte CD-Kurve von **18a** die Vorzeichenabfolge der langwelligsten CD-Banden: minus – plus – minus – plus. Die beiden berechneten langwelligsten Absorptionsbanden sind hypsochrom gegenüber dem experimentell ermittelten minus-plus-CD-Bandenpaar bei 374 und 332 nm verschoben, während das nachfolgende Minimum bei 305 nm leicht bathochrom verschoben ist. Für das kurzwelligere experimentell ermittelte positive CD-Bandenpaar ergab die Rechnung der energieärmsten 50 Elektronenanregungszustände nur eine positive CD-Bande hoher Intensität.

Abbildung 2.3-2 CD Spektrenvergleich der Disilberverbindung

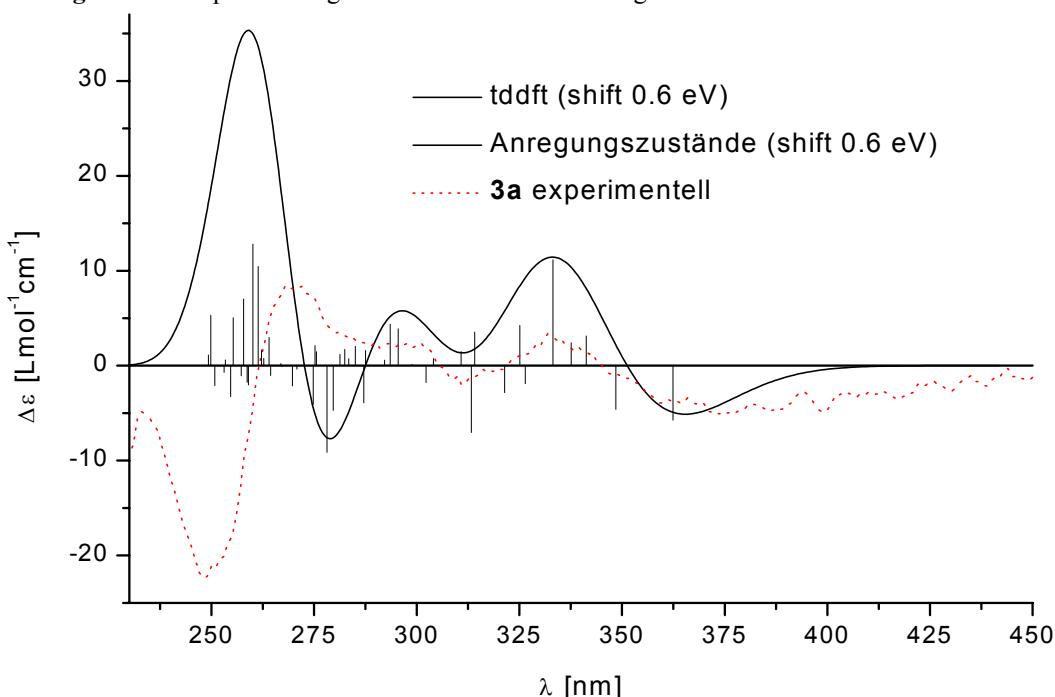
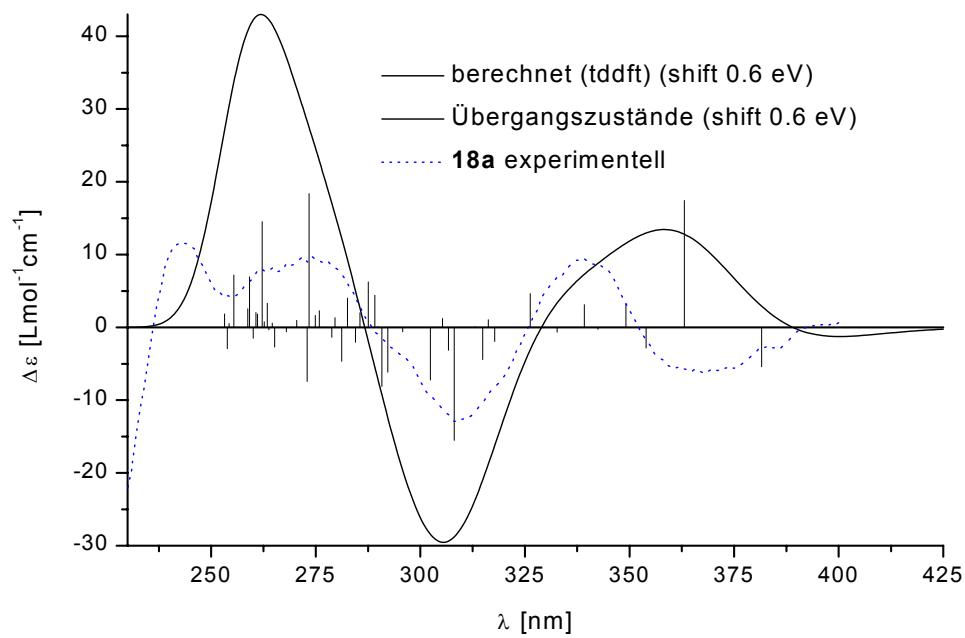
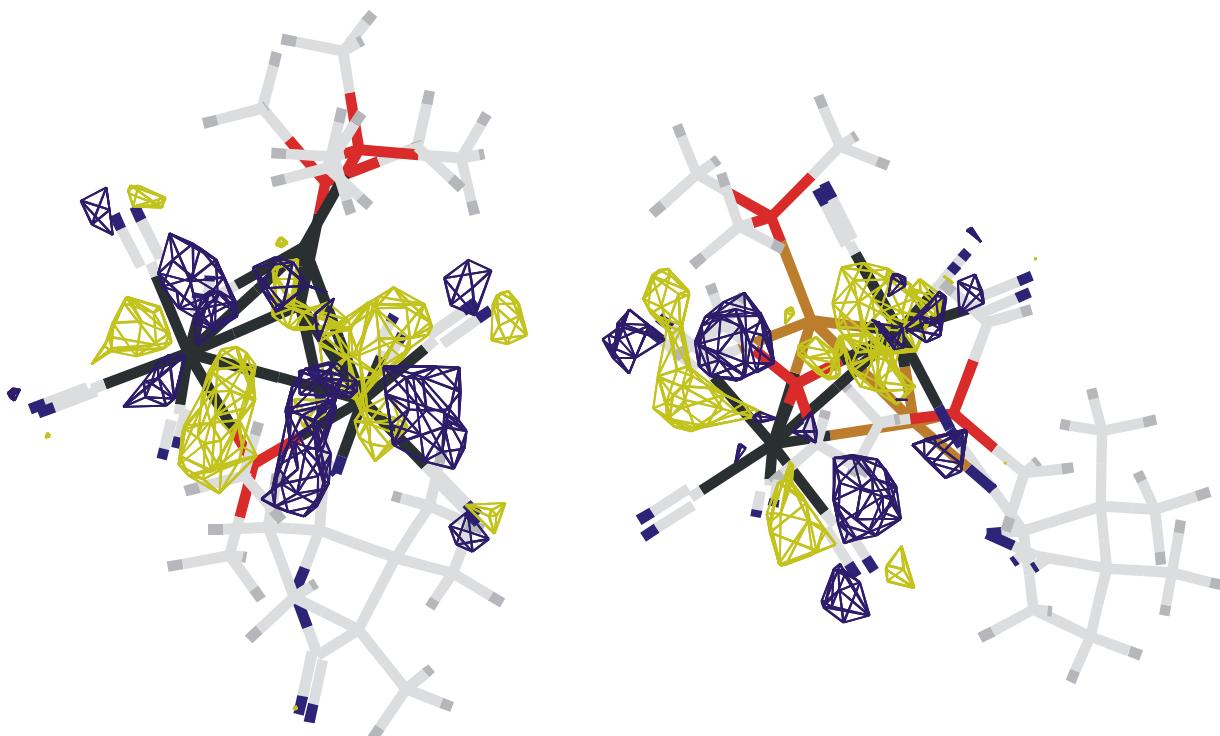


Abbildung 2.3-3 Berechnetes und experimentell ermitteltes CD-Spektrum der Digoldverbindung

Zusammenfassend ergab die CD-Rechnung der Digoldverbindung analog dem Experiment CD-Effekte gleichen Vorzeichens, die jedoch unterschiedlich stark verschoben waren. Demgegenüber waren die vorzeichengleichen (berechneten und experimentell bestimmten) CD-Effekte bei der Disilberverbindung kaum verschoben; wohl aber wurden zwei CD-Effekte mit unterschiedlichem Vorzeichen registriert.

Nun sollten die HOMO und LUMO Grenzorbitale betrachtet werden. Sie wurden ausgehend von der mit dem Funktional s-vwn optimierten Molekülgeometrie mit dem Programm Viewmol 2.3 [67] ausgewertet und sind in Abb. 2.3-4 für die Disilberverbindung dargestellt.

Abbildung 2.3-4 Berechnetes dargestelltes HOMO (links) und LUMO (rechts) für $\text{Re}_2\text{Ag}_2(-)\text{-Cam}$ 

Aus der in Tabelle 2.3-2 dargestellten Populationsanalyse ist die Zusammensetzung der berechneten Grenzorbitale zu entnehmen.

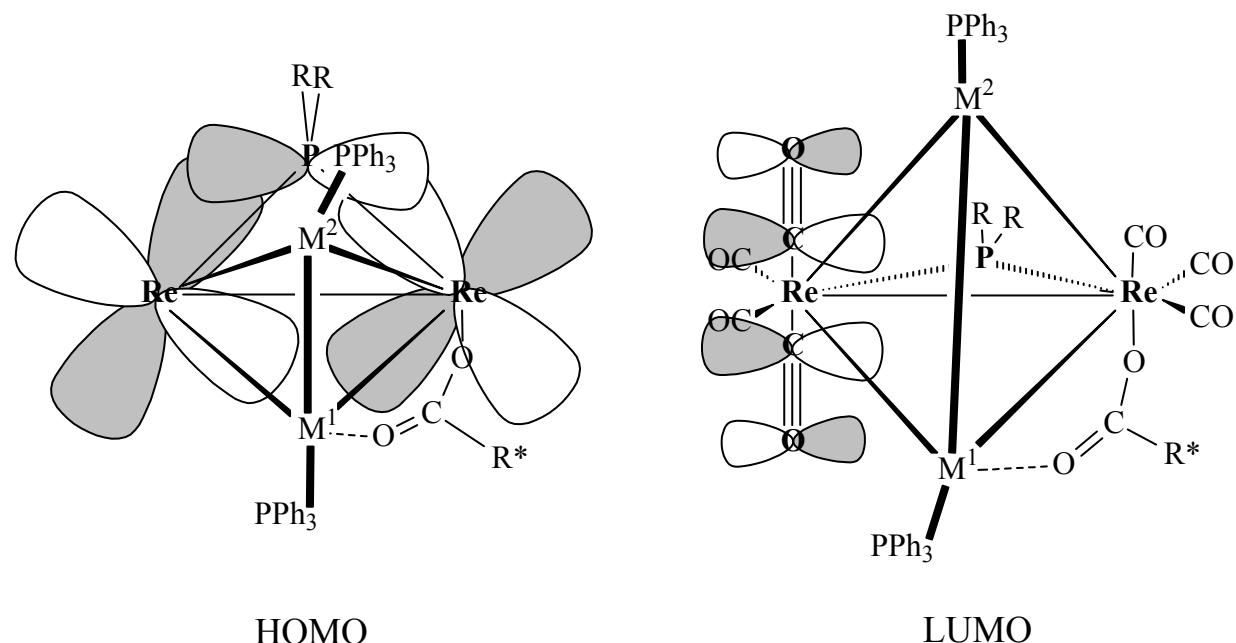
Tabelle 2.3-2 Populationsanalyse des HOMO und LUMO von **3a**

HOMO					LUMO				
	% Gesamt	%s-AO	%p-AO	%d-AO		% Gesamt	%s-AO	%p-AO	%d-AO
Re1 ^{b)}	23.8			100	C5	18.4	1.4	97.5	1.1
Re2	16.8	1	4	95	C6	13.9	1.9	96.8	1.3
P3	12.6	0.30	97.48	2.22	Ag2	10.8	36.8	59.1	4.1
Ag1	7.8			100	O5	9.2		100	
O3	5.5	1.2	98.8		O6	6.4		100	
C3	5.0	27.75	66.75	5.5	Re1	5.5	7.2	2.5	90.3
C7	3.9	41.8	53.8	4.4	C4	4.9	40.4	57.2	2.4
O9	3.8	0.7	99.1	0.2	P3	4.6		100	
Ag2	3.3	14.6	47.1	38.3	Ag1	4.5	3.6	76.1	20.3
					Re2	4.3	22.5	37	40.5
					C3	3.2	0.3	97.7	2.0

^{b)} Nummerierung siehe Abb. 2.3-1

Hier ist einerseits tabellarisch dargestellt aus welchen lokalisierten Orbitalen sich das Molekülorbital prozentual zusammensetzt (% Gesamt) andererseits wird der Typ bzw. die Mischung der lokalisierten Orbitale angezeigt (%s-, %p-, %d-AO). Das HOMO hat starken π -Charakter und wird größtenteils aus zwei d-Orbitalen der beiden Re-Atome (23.8 bzw. 16.8 %) sowie einem p-Orbital des verbrückenden P-Atoms (12.6 %) gemischt. Die Orbitallappen der d-Orbitale liegen in der Re-P-Re-Ebene, so dass diese drei Orbitale den Re-P-Re-Dreiring

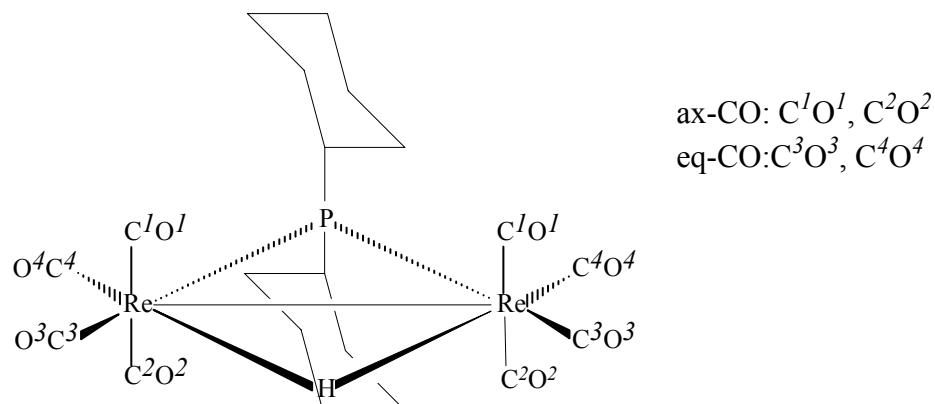
Abbildung 2.3-5 Schematische Darstellung der mehrheitlichen HOMO – LUMO - Zusammensetzung



aufspannen. Das LUMO zeigt ebenfalls π -Charakter und wird mehrheitlich von den π^* -Orbitalen der beiden axialen CO-Liganden (27.7 % C₅O₅, 20.3% C₆O₆) und einem sp²-Mischorbital am Ag1 (10.8 %) gebildet.

Ähnliche Rechnungen mit vergleichbaren Ergebnissen wurden für Re₂HP, das als Edukt zur Darstellung sämtlicher Re₂M₂-Titelverbindungen diente, durchgeführt. Sie ergaben ein ähnlich zusammengesetztes π -

Abbildung 2.3-6 Molekülstruktur von Re₂HP

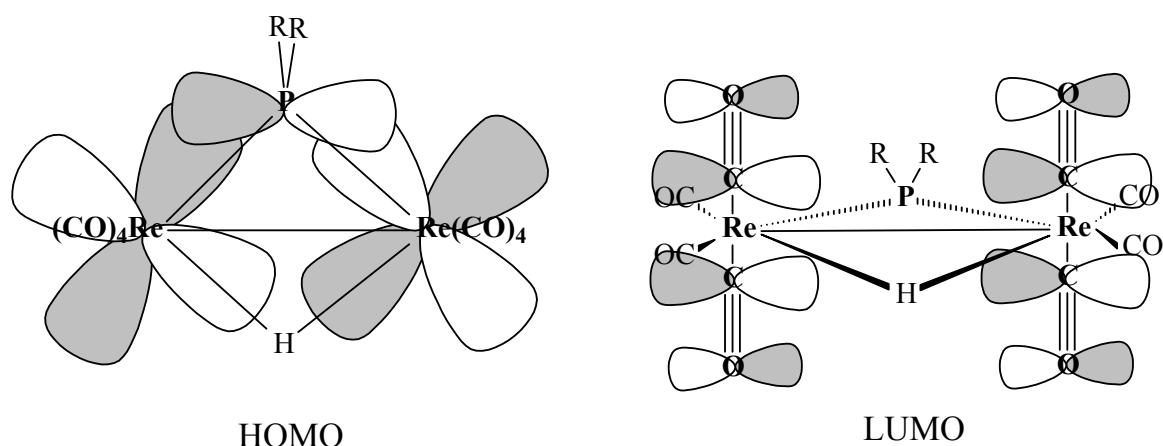


HOMO [68], welches weitestgehend aus je einem d-Orbital an jedem Re- und dem p-Orbital am P-Atom gemischt ist. Auch dieses HOMO liegt in der Re–P–Re–Ebene. Das π^* -LUMO wird von π^* -Orbitalen aller vier axialen CO-Liganden zusammengesetzt.

Tabelle 2.3-3 Populationsanalyse des HOMO und LUMO von Re₂HP

HOMO					LUMO				
	% Gesamt	%s-AO	%p-AO	%d-AO		% Gesamt	%s-AO	%p-AO	%d-AO
Re1,2	55.0	0.5		99.5	C1,2	60.7	1.4	97.6	1.0
P	13.2		97.1	2.9	O1,2	28.5	0.1	99.5	0.4
O3	9.6	1.00	99.0		P	2.5	62.9	29.2	7.9

Abbildung 2.3-7 Schematische Darstellung des HOMO – LUMO Paars von Re₂HP



2.4 Chirale Metallatetrahedrane mit $\text{Re}_2(\text{AgEPH}_3)_2$ -Gerüst (E = As, Sb)

Nachdem ein erfolgreiches Synthesekonzept zur Darstellung gerüstchiraler Metallatetrahedrane mit phosphorsubstituierten Münzmetallfragmenten entwickelt worden ist, sollte es dahingehend verallgemeinert werden, ob ein Ersatz dieses Phosphors durch seine Homologen möglich ist.

$\text{Re}_2(\text{AgEPH}_3)_2$ Benzoat (E = As 21, Sb 22)

Zunächst wurde die Synthese der racemischen Titelverbindungen mit dem achiralen Benzoatligand angestrebt. Hierzu wurde die gemäß [34] dargestellte Vorstufe $\text{Li}[\text{Re}_2\text{HBenz}]\text{O}_4$ mit zwei Äquivalenten $\text{BF}_4\text{AgEPH}_3$, die *in situ* durch äquimolare Reaktion des Silberkomplexes AgBF_4 mit der entsprechenden Triphenylverbindung dargestellt wurden, zur Reaktion gebracht. Nach erfolgter Chromatographie wurden die entsprechenden Titelverbindungen **21** und **22** isoliert. Deren spektroskopische Daten sind in Tabelle 2.4-1 dargestellt. Die Darstellung eines derartigen Bismutderivats war aufgrund des zu schwachen basischen Effektes des inerten Elektronenpaares erwartungsgemäß nicht erfolgreich.

Tabelle 2.4-1 Spektroskopische Daten von **21** und **22**

	21	22
IR [cm^{-1}], $\nu(\text{CO, CO}_2)$ (CH_2Cl_2):	2046 m, 1988 vs, 1965 vs, 1944 vs, 1928 vs, 1905 s, 1861 m, 1556 w, 1381 w	2048 m, 1988 vs, 1967 vs, 1946 vs, 1928 vs, 1905 s, 1859 m, 1552 w, 1385 w
^{31}P -NMR [ppm] (CDCl_3):	126.4 (s, 1P, μ -P)	129.6 (s, 1P, μ -P)
^1H -NMR [ppm] (CDCl_3):	0.9–2.5 (m, 22H, Cy), 7.1–7.6 (m, 35H, Ph)	0.9–2.6 (m, 22H, Cy), 7.2–7.9 (m, 35H, Ph)

Im Hinblick einerseits auf die $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{CO}_2)$ -Schwingungslagen im IR-Spektrum andererseits bezüglich der Lage des Phosphidobrückensingulets im ^{31}P -NMR-Spektrum sind die spektroskopischen Daten der Triphenylarsan- und Triphenylstibanderivate vergleichbar mit denen des entsprechenden phosphansubstituierten Clusterkomplexes **1**. Demnach sollten diese Verbindungen auch analog aufgebaut sein.

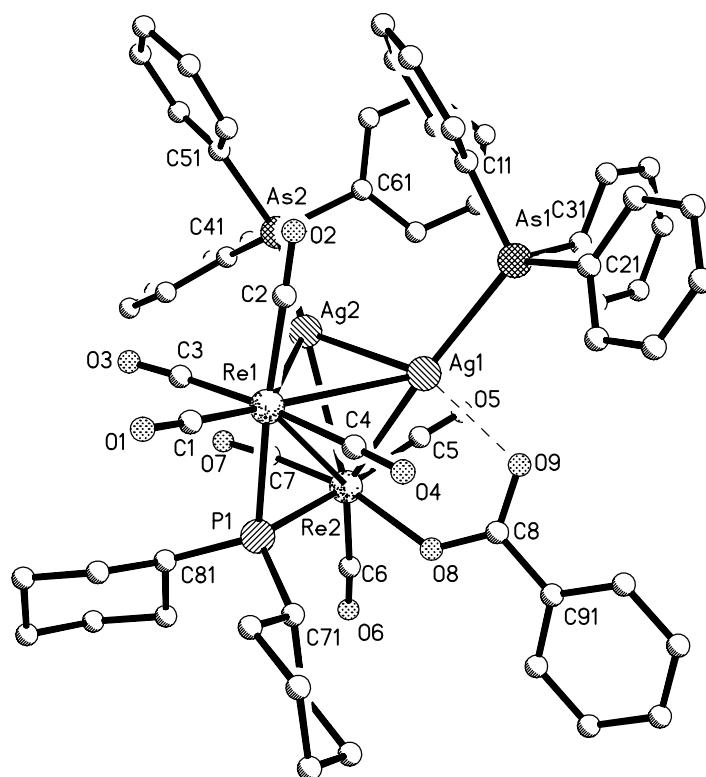
Molekülstruktur von **21**

Gelbe Einkristalle von **21** schieden sich aus einer CHCl_3 -Lösung in Gegenwart von n-Pentan nach der Dampfdruckausgleichsmethode ab. Die trikline Elementarzelle der Raumgruppe P-1 mit den Gitterparametern $a = 13.961(4)$ Å, $b = 14.131(3)$ Å, $c = 18.245(6)$ Å, $\alpha = 94.32(2)^\circ$, $\beta = 98.40(2)^\circ$ und $\gamma = 97.58(1)$ enthält zwei Moleküle **21** sowie zwei Lösemittelmoleküle CHCl_3 . Die Molekülstruktur von **21** ist in Abb. 2.4-1 und die dazugehörigen Bindungsparameter in Tabelle 2.4-2 wiedergegeben.

Tabelle 2.4-2 Ausgewählte Bindungslängen und –winkel in **21**

Bindungslängen [Å]		Bindungswinkel [°]	
Re1 – Re2	3.2841(11)	Re1 – Re2 – Ag1	56.49(3)
Re1 – Ag1	2.9629(13)	Re1 – Re2 – Ag2	55.39(3)
Re2 – Ag1	2.9443(11)	Re2 – Re1 – Ag1	55.96(3)

Re1 – Ag2	2.9085(13)	Re2 – Re1 – Ag2	56.28(3)
Re2 – Ag2	2.9392(13)	Ag1 – Ag2 – Re1	63.58(3)
Ag1 – Ag2	2.7063(13)	Ag1 – Ag2 – Re2	62.71(3)
Ag1 – As1	2.5598(15)	Re1 – Re2 – O8	94.6(2)
Ag2 – As2	2.4990(15)	As1 – Ag1 – Ag2	110.40(5)
Re1 – P1	2.475(3)	As1 – Ag1 – Re1	131.21(5)
Re2 – P1	2.427(3)	As1 – Ag1 – Re2	156.36(5)
Re2 – O8	2.199(7)	As2 – Ag2 – Ag1	136.94(5)
O8 – C8	1.260(13)	As2 – Ag2 – Re1	146.04(5)
O9 – C8	1.268(13)	As2 – Ag2 – Re2	140.76(5)
Ag1 – O9	2.325(9)		

Abbildung 2.4-1 Molekülstruktur von **21**

Das zentrale Molekülfragment von **21** ist ein Metalltetraeder mit zwei Re- und zwei Ag-Atomen. Die beiden Re-Atome sind durch den verbrückenden μ -PCy₂-Liganden verbunden. Das Re1-Atom ist von 4 CO-Gruppen und das Re2-Atom von 3 CO- und dem Benzoatliganden koordiniert. Die beiden Silberatome sind jeweils von einem AsPh₃-Liganden koordiniert, wobei das Ag1-Atom gegensätzlich zu demjenigen im PPh₃-Derivat **1** eine zusätzliche Koordination des Carboxylatsauerstoffatoms (O9) aufweist. Die Ag-O-Bindungslänge dieser koordinativen Wechselwirkung ist mit 2.325(9) Å ein wenig kürzer als diejenige in **2b** (2.425(4) Å). Diese Interaktion verursacht eine stark verzerrte Koordinationssphäre am Ag1 mit den folgenden Bindungswinkeln As1–Ag1–Ag2 110.40(5)°, As1–Ag1–Re1 131.21(5)° und As1–Ag1–Re2 156.36(5)° im Vergleich mit der

Ligandensphäre am M2, die Bindungswinkel von As2-Ag2-Ag1 136.94(5)°, As2-Ag2-Re1 146.04(5)° und As2-Ag2-Re2 140.76(5)° ergibt.

Re₂(AgEPh₃)₂(-)Camphanat (E = As 23a, 23b; Sb 24a, 24b)

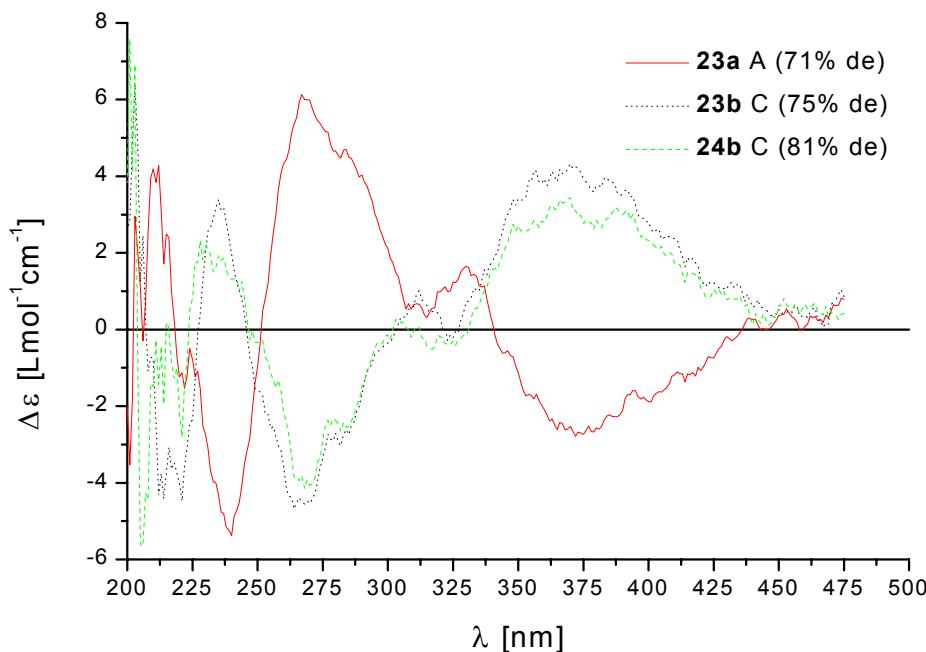
Durch analoge Umsetzung des diastereomeren Precursorkomplexes Li[Re₂H(-)Camphanat] mit BF₄AgEPh₃ sollte nun die Darstellung und Auf trennung der diastereomeren Metallatetrahedrane Re₂(AgEPh₃)₂(-)Camphanat erfolgen. Wie aus der Integration des Phosphidobrückensignals der ³¹P-NMR-Messungen der chromatographisch getrennten Fraktionen hervorging, konnten beide Diastereomere **23a** und **23b** der arsenhaltigen Titelverbindung auf 71 % bzw. 75 % de angereichert isoliert werden, während nur **24b** des Stibanderivats in einem Diastereomerenüberschuss (81 % de) abtrennbar war. Die Kopffaktion enthielt beide Diastereomere **24a** und **24b** zu gleichen Mengen. Die spektroskopischen Daten der Titelverbindungen sind vergleichbar mit denen der korrespondierenden Phenyldeivate **3a** und **3b**, so dass dieses einen entsprechenden strukturähnlichen Aufbau zur Folge hat.

Tabelle 2.4-3 Ausgewählte spektroskopische Daten der Diastereomere **23a**, **23b** und **24b**

	23a	23b	24b
de-Wert [%]:	71	75	81
IR [cm ⁻¹], v _{as} (CO ₂):	1587 m	1599 m	1593 w
³¹ P-NMR (μ-P):	126.4 (d, ³ J _{PP} = 3.9 Hz)	125.6 (d, ³ J _{PP} = 4.0 Hz)	130.2 (s).
¹ H-NMR (s, Me, Cam):	0.68, 0.87, 0.98	0.69, 0.92, 1.02	0.87, 1.05, 1.08
CD (λ [nm], Δε [Lmol ⁻¹ cm ⁻¹])	199 (-8.6), 212 (4.3), 222 (-1.5), 240 (-5.4), 267 (6.1), 284 (4.7, sh), 315 (0.3), 330 (1.7), 372 (-2.8).	199 (-8.6), 203 (6.4), 212 (-4.3), 221 (-4.5), 235 (3.4), 264 (-4.7), 282 (-3.0, sh), 312 (1.0), 323 (-0.3), 372 (4.2).	201 (7.6), 206 (-5.7), 214 (-2.0), 221 (-2.8), 228 (2.3), 268 (-4.2), 282 (-2.7), 312 (0.1), 317 (-0.5), 326 (-0.4), 370 (3.4)

Chiroptische Eigenschaften

Die geringen de-Werte der Titelverbindungen ergeben einerseits in den jeweiligen CD-Spektren (Abb. 2.4-2) entsprechend geringe Δε-Werte andererseits bedingen sie, wie bereits bei den Spektren von **2b** und **3b** besprochen, ein Verschmieren der Banden im kurzwelligen Absorptionsbereich der Phenylliganden. Als Konsequenz hieraus ergibt sich, dass selbst Aussagen über qualitative Auswirkungen des Ersatzes des Phosphoratoms am Münzmetall durch seine höheren Homologen Arsen und Antimon auf den CD-Effekt kaum möglich sind. So kann ein Vergleich des CD-Spektrums des optisch reinsten **24b** mit dem des (-)-Camphanatclusters **3b** lediglich zur Bestimmung der absoluten Konfiguration des chiralen Metallgerüstes herangezogen werden. Beide CD-Spektren zeigen übereinstimmend eine positive CD-Bande nahe 370 nm, eine negative in der Nähe von 270 nm und nochmals einen positiven CD-Effekt bei 230 nm. Diese Übereinstimmungen sollten genügen, um die absolute Konfiguration des Re₂Ag₂-Tetraeders in **24b** entsprechend der von **3b** mit C zu bestimmen (siehe Anhang 4). Daraus folgt für **23b** die gleiche Konfiguration für den Tetraeder und für die diastereomere Verbindung **23a** ein A-konfiguriertes Metallgerüst.

Abbildung 2.4-2 CD-Spektren der diastereomeren Titelverbindungen **23a**, **23b** und **24b**

Die weitläufige Kongruenz der CD-Kurven für **23b** und **24b** führt zu der Feststellung, dass ein Ersatz des Arsen durch einen Antimonliganden am Münzmetall die chiroptischen Eigenschaften derartiger Clusterverbindungen kaum beeinflusst. Eine ähnliche Aussage kann aus oben erwähnten Gründen für den Austausch des Phosphansubstituenten durch seine höheren Homologe nicht gemacht werden.

2.5 Chirale Metallatetrahedrane mit $\text{Re}_2\text{M}^1\text{M}^2$ -Gerüst ($\text{M}^1, \text{M}^2 = \text{Cu, Ag, Au}$)

Nach der gelungenen Synthese diastereomerer Clusterkomplexe mit Re_2Au_2 - und Re_2Ag_2 -Gerüst, sollte nun ausgehend vom gleichen Edukt Re_2HP eine Übertragung auf analoge Verbindungen mit drei verschiedenen Metallatomen im Gerüst gelingen. Zur gezielten Darstellung derartiger Metallatetrahedrane ist es notwendig, einen dreikernigen anionischen Precursorkomplex $[\text{Re}_2\text{M}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{ax-L})]^-$ ($[\text{Re}_2\text{ML}]^-$) zu isolieren (siehe Reaktionsschritt II in Schema 2.1-1), der dann gezielt in einer Clustererweiterungsreaktion mit einem zweiten Münzmetallkomplex zum gewünschten Metallatetrahedran aufgebaut werden kann. Ist L ein Carboxylatligand, so ist die Isolierung eines solchen Intermediat weder für M = Au noch für das entsprechende Silberderivat möglich. In früheren Umsetzungen [28] bildete $\text{Li}[\text{Re}_2\text{HC(O)Ph}]$ mit einem Äquivalent ClAuPPh_3 unter Eliminierung von Benzaldehyd das Produkt $\text{Li}[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{ax-Cl})]$, dessen Anion mit Bistriphenylphosphaniminium als Gegenkation gefällt werden kann. Ausgehend von derartigen trimetallischen Zwischenstufen wurden bisher Re_2AuAgCl , Re_2AuCuCl und Re_2AgCuCl dargestellt [27]. Ein analoges dreikerniges Reaktionsprodukt wurde auch für L = CCPh als PPh_4 -Salz isoliert, dessen Reaktionsverhalten bisher nur durch Umsetzung mit äquimolaren Mengen ClAuPPh_3 unter Bildung von $\text{Re}_2\text{Au}_2\text{CCPh}$ untersucht wurde [25].

2.5.1 Metallatetrahedrane vom Typ $\text{Re}_2(\text{M}^1\text{PPh}_3)(\text{M}^2\text{PPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{CCPh}$ ($\text{M}^1 = \text{Ag}$, $\text{M}^2 = \text{Ag}$ 25, Cu 28; $\text{M}^1 = \text{Au}$, $\text{M}^2 = \text{Ag}$ 26, Cu 27)

Die Reaktion der nach [25] dargestellten Precursorverbindung $\text{PPh}_4[\text{Re}_2\text{AuCCPh}]$ in CH_2Cl_2 mit einem Äquivalent ClMPPh_3 ergibt nach chromatographischer Reinigung **26** ($\text{M}=\text{Ag}$) in einer Ausbeute von 39 % und **27** in einer von 34 %.

Zur Darstellung des Disilberderivats **25** wurde der Chloroligand in $\text{Re}_2\text{Ag}_2\text{Cl}$ durch Umsetzung in THF-Lösung mit einer äquimolaren Menge LiCCPh gegen Phenylacetylid ausgetauscht. Aus der chromatographischen Produktreinigung resultierte **25** in einer Ausbeute von 41%.

Die Kombination der Metalle Cu und Ag konnte schließlich für **28** durch analoge Reaktion von Re_2AgCuCl mit LiCCPh und anschließender chromatographischer Aufreinigung in einer Ausbeute von 60 % dargestellt werden. Die ermittelten spektroskopischen Daten dieser Verbindungen sind in Tabelle 2.5-1 dargestellt.

Tabelle 2.5-1 Spektroskopische Daten von **25**, **26**, **27** und **28**

	25	26	27	28
IR [cm^{-1}], v(CO) (CH_2Cl_2):	2040 m, 1979 vs, 1957 s (sh), 1946 vs, 1921 s, 1898 s, 1878 m.	2046 m, 1981 vs, 1967 s, 1948 s, 1927 s, 1901 s, 1888 m	2050 w, 1982 s, 1971 vs, 1946 s, 1927 s, 1905 s, 1888 s	2038 m, 1979 vs, 1959 s, 1943 vs, 1921 s, 1900 s, 1880 m.
^{31}P -NMR [ppm] (CDCl_3):	•19.7 (2 dd, 1P, AgPPh_3 , $^1\text{J}_{\text{P}}^{107}\text{Ag} = 428$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P}}^{109}\text{Ag} = 494$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P}}^{107/109}\text{Ag} = 32$ Hz) •21.7 (2t, 1P, AgPPh_3 , $^1\text{J}_{\text{P}}^{107}\text{Ag} = 368$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P}}^{109}\text{Ag} = 414$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P}}^{107/109}\text{Ag} = 29$ Hz) •117.5 (s, 1P, $\mu\text{-P}$)	•18.3 (2 d, 1P, AgPPh_3 , $^1\text{J}_{\text{P}}^{107}\text{Ag} = 463$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P}}^{109}\text{Ag} = 535$ Hz) •78.8 (d, 1P, AuPPh_3 , $^2\text{J}_{\text{P}}^{107/109}\text{Ag} = 34$ Hz)	•9.2 (s, 1P, CuPPh_3) •80.1 (d, 1P, AuPPh_3 , $^3\text{J}_{\text{pp}} = 6$ Hz)	•10.0 (s, 1P, CuPPh_3) •22.6 (2 d, 1P, AgPPh_3 , $^1\text{J}_{\text{P}}^{107}\text{Ag} = 351$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P}}^{109}\text{Ag} = 405$ Hz) •118.8 (s, 1P, $\mu\text{-P}$)
^1H -NMR [ppm] (CDCl_3):	0.9-2.5 (m, 22H, Cy), 6.6-7.5 (m, 35H, Ph)	0.9-2.5 (m, 22H, Cy), 6.6-7.3 (m, 35H, Ph)	0.9-2.5 (m, 22H, Cy), 6.5-7.4 (m, 35H, Ph)	0.9-2.5 (m, 22H, Cy), 6.6-7.4 (m, 35H, Ph)

Der Strukturtyp dieser Verbindungen ist eindeutig durch das charakteristische v(CO)-Bandenmuster gekennzeichnet. Hier zeigen die sieben Banden eindeutig die C_1 -Symmetrie der Titelverbindungen auf. Das ^{31}P -NMR-Spektrum gibt Auskunft über die Konstitution der Clusterverbindungen, da die beiden Münzmetallfragmente aufgrund ihrer Position zum Phenylacetylidliganden unterscheidbar sind. Aus der Anzahl der Signale der Münzmetallfragmente ist für die gemischtnuklearen Clusterkomplexe **26**, **27** und **28** eine konstitutionsisomerenreine Darstellung abzulesen. Die Signalgruppen (2dd, 2dt) der chemisch inäquivalenten AgPPh_3 -Fragmente in **25** sind bei 19.7 und 21.7 ppm lokalisiert. Diese Unterscheidbarkeit ergibt sich aus ihrer Anordnung im Metalltetraeder bezüglich einer cis- oder trans-Stellung zum Phenylacetylidliganden. Sie manifestiert sich einerseits in der unterschiedlichen chemischen Verschiebung andererseits in verschiedenen

großen $^1J(\text{PAg})$ -Kopplungskonstanten (428 / 494 bzw. 368 / 414 Hz). Betrachtet man die chemischen Verschiebungen dieser Phosphorsignale und deren $^1J(\text{PAg})$ -Kopplungskonstanten in **26** und **28**, so ist das Doppeldoublett in **26** (18.3 ppm) nicht nur gegenüber dem in **28** (22.6 ppm) zu höherem Feld verschoben sondern zeigt außerdem wie in **25** größere Kopplungskonstanten (463 / 535 gegenüber 351 / 405 Hz). Demnach sollten diese betrachteten Silberfragmente in den jeweiligen Molekülstrukturen unterschiedliche Positionen einnehmen. Die vergleichbaren Resonanzlagen der AuPPh_3 -Fragmente in **26** (78.8 ppm) und **27** (80.1 ppm) deuten daraufhin, dass diese Gruppen eine gleiche Anordnung im Metalltetraeder haben.

Die Konstitution der Münzmetalle im Tetraeder wurde für ebendiese Verbindungen durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Wie aus ihr hervorgeht, ist die AgPPh_3 -Gruppe in **26** in pseudocis-Stellung in **28** jedoch in pseudotrans-Position zum Phenylacetylid-Liganden, wohingegen das AuPPh_3 -Fragment stets pseudotransständig zu diesem angeordnet ist. Das ^{31}P -NMR-Signal der AgPPh_3 -Gruppe in pseudocis-Position ist in den phenylacetylidsubstituierten Derivaten stets zu tieferem Feld verschoben und zeigt die größeren $^1J(\text{PAg})$ -Kopplungen als das pseudotransständige Fragment. Dieses ermöglicht auch eine eindeutige konstitutionelle Zuordnung der Signalgruppen für das Disilberderivat **25**: pseudocis- AgPPh_3 δ 19.7, pseudotrans- AgPPh_3 δ 21.7. Das zum axialen Phenylacetylidliganden in pseudotrans-Position stehende Münzmetallatom wird bei der Nomenklatur dieser Verbindungen zuerst genannt, woraus sich folgende Bezeichnungen ergeben: ReAuAgCCPh **26**, ReAuCuCCPh **27** und ReAgCuCCPh **28**.

Diese röntgenographisch aufgeklärte Beziehung zwischen Münzmetallanordnung und chemischer Verschiebung bzw. Kopplungskonstante widerlegt die von Schwefer angenommenen Konstitutionen der Verbindungen Re_2AuAgCl , Re_2AuCuCl und Re_2AgCuCl [27]. Für diese chlorosubstituierten Verbindungen hat er auf Grundlage der ^{31}P -NMR-Messdaten eine Struktur vorgeschlagen, bei der das leichtere Münzmetallhomologe stets in pseudotrans-Stellung zum Chloroliganden steht.

Eine denkbare, gegebenenfalls spurenweise Bildung des jeweils anderen Konstitutionsisomers, welches dann bei der Aufarbeitung der entsprechenden Reaktionslösungen aufgrund zu geringer Mengen nicht erfasst wurde, ist auszuschließen. Zum einen nämlich ist die konstitutionelle Anordnung der Münzmetalle im bereits synthetisierten $\text{Re}_2\text{M}^1\text{M}^2\text{Cl}$ ($\text{M}^1, \text{M}^2 = \text{Cu, Ag, Au}$) unabhängig von der Zugabe der Edukte CIMPPh_3 , zum anderen wird dieses durch Metallaustauschexperimente am phenylacetylidsubstituierten System belegt. So lieferte das Rühren von $\text{Re}_2\text{Au}_2\text{CCPh}$ mit überschüssigem CIMPPh_3 ($\text{M} = \text{Cu, Ag}$) in über 60 prozentiger Ausbeute stets nur das eine heterometallische Konstitutionsisomer $\text{Re}_2\text{AuAgCCPh}$ **26** und $\text{Re}_2\text{AuCuCCPh}$ **27**.

Molekülstrukturen von **26**, **27** und **28**

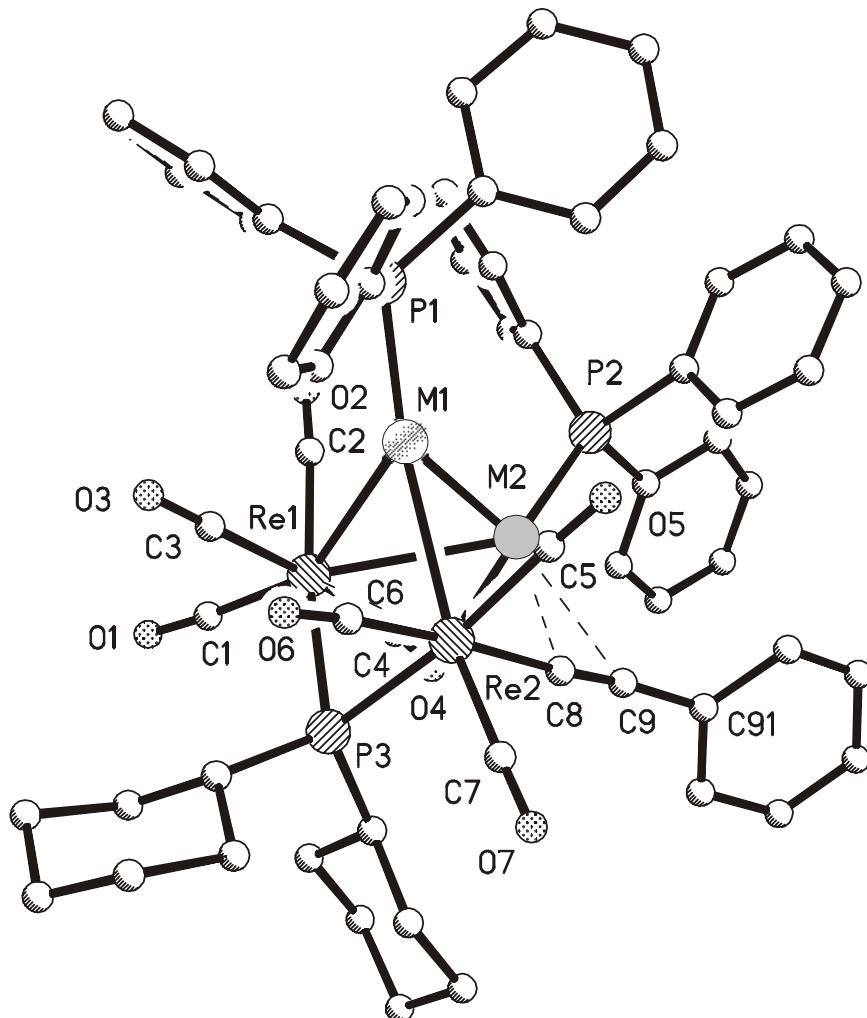
Die Titelverbindung **26** kristallisierte aus CHCl_3 über n-Pantan in Form orangefarbener Kristalle. Ein Racemat von **26** ($Z = 2$) bildeten in ihnen eine trikline Elementarzelle der Raumgruppe P-1 mit den Gitterparametern $a = 12.700(5)$ Å, $b = 14.059(3)$ Å, $c = 18.607(2)$ Å, $\alpha = 94.77(1)$ °, $\beta = 96.69(2)$ ° und $\gamma = 94.79(2)$ °.

Orangefarbene Kristalle von **27** kristallisierten aus CHCl_3 in Gegenwart von n-Pantan. Dabei sind zwei Formeleinheiten (Racemat) in einer trikline Elementarzelle der Raumgruppe P-1 angeordnet. Die Elementarzelle ist durch folgende Gitterparameter bestimmt: $a = 13.071(4)$ Å, $b = 13.892(2)$ Å, $c = 17.837(6)$ Å, $\alpha = 93.37(2)$ °, $\beta = 97.35(2)$ ° und $\gamma = 95.37(2)$ °.

Gelbe Einkristalle von **28** schieden sich aus CHCl_3 -Lösung über n-Pantan ab. Sie enthielten das racemische Gemisch **28** in einer triklinen Elementarzelle der Raumgruppe P-1. Ihre Abmessungen wurden mit $a = 13.143(2)$ Å, $b = 14.009(5)$ Å, $c = 17.964(8)$ Å, $\alpha = 93.00(2)$ °, $\beta = 97.20(2)$ ° und $\gamma = 94.45(2)$ ° ermittelt.

Die röntgenographisch ermittelten analogen Molekülstrukturen sind gemeinschaftlich in Abbildung 2.5-1 dargestellt, dessen ausgewählte Bindungslängen und –winkel in Tabelle 2.5-2 zusammengefasst sind.

Abbildung 2.5-1 Molekülstruktur von **26**



Zentrales Strukturelement dieser isostrukturellen Verbindungen ist ein aus zwei Re- und zwei Münzmetallatomen ($M1 = Au$, $M2 = Ag$ **26**, $M2 = Cu$ **27**; $M1 = Ag$, $M2 = Cu$ **28**) aufgebauter Metalltetraeder. Beide Re-Atome sind durch eine μ - PCy_2 -Gruppe verbrückt. Das Re1 wird von vier CO-Liganden und das Re2 von drei CO- und einem axialständigen Phenylacetylidliganden koordiniert. Die beiden Münzmetallatome M1 und M2 werden von je einem PPh_3 -Liganden koordiniert, wobei das jeweils leichtere Münzmetallatom M2 (Ag in **26**, Cu in **27** und **28**) eine zusätzliche koordinative Wechselwirkung mit der Acetylidfunktion ($C8-C9$) aufweist. Dieser zweizähnige Ligand bewirkt Cu-C8-Bindungslängen in **27** und **28** von 2.097(13) bzw. 2.13(3) Å, die wegen der höheren Elektronendichte am α -C8-Atom wesentlich kürzer sind als die Cu-C9-Wechselwirkungen von 2.490(15) bzw. 2.60(3) Å. Die dative Interaktion der Acetylidgruppe mit dem Silberliganden in **26** ergibt einen Ag-C8-Abstand von 2.427(15) Å, wohingegen der Ag-C9-Abstand von 2.832(15) Å keine derartige Wechselwirkung mehr anzeigt. In der Literatur beschriebene Verbindungen mit einem solchen zweizähnigen Phenylacetylidsubstituenten haben Ag-C-Bindungslängen von 2.367(7) – 2.584(7) (vgl. Ag-C8) und 2.577(8) – 2.709(7) Å (vgl. Ag-C9) [69]. Diese koordinative Interaktionen des Acetylidsubstituenten mit dem Münzmetallatom M2 bedingen auch die stark verzerrte Koordinationssphäre am

M2-Atom mit Bindungswinkeln P2-M2-Re1 (**26** 131.89(11), **27** 125.08(13), **28** 126.6(3) °), P2-M2-Re2 (**26** 160.22(10), **27** 158.25(12), **28** 157.0(3) °), P2-M2-M1 (**26** 119.12(11), **27** 107.20(12), **28** 107.0(3) °) im Gegensatz zu derjenigen am M1-Atom, die Bindungswinkel von P1-M1-Re1 (**26** 149.58(10), **27** 143.56(11), **28** 144.1(3) °), P1-M1-Re2 (**26** 136.02(10), **27** 137.43(10), **28** 137.5(2) °), P1-M2-M1 (**26** 132.79(10), **27** 142.87(12), **28** 144.3(3) °) aufweist.

Tabelle 2.5-2 Ausgewählte Bindungslängen und –winkel der Molekülstrukturen von **26**, **27** und **28**

Bindungslängen [Å] und –winkel [°]			
	26 (M1 = Au, M2 = Ag)	27 (M1 = Au, M2 = Cu)	28 (M1 = Ag, M2 = Cu)
Re1 – Re2	3.3046(11)	3.2633(12)	3.2470(19)
Re1 – M2	3.0516(12)	2.929(2)	2.923(4)
Re2 – M2	3.0116(14)	2.8563(18)	2.845(4)
Re1 – M1	2.8699(9)	2.8743(12)	2.906(3)
Re2 – M1	2.8521(14)	2.8412(12)	2.859(3)
M1 – M2	2.7567(13)	2.6439(18)	2.694(4)
M2 – P2	2.407(4)	2.246(4)	2.272(9)
M1 – P1	2.320(3)	2.326(4)	2.429(8)
Re1 – P3	2.471(4)	2.463(4)	2.478(7)
Re2 – P3	2.426(3)	2.431(4)	2.426(7)
Re2 – C8	2.126(15)	2.137(13)	2.16(3)
C8 – C9	1.198(19)	1.216(18)	1.21(4)
M2 – C8	2.427(15)	2.097(13)	2.13(3)
M2 – C9	2.832(15)	2.490(15)	2.60(3)
M1 – Re1 – Re2	54.98(2)	54.71(3)	55.04(6)
M2 – Re1 – Re2	57.56(3)	54.62(4)	54.61(7)
M2 – M2 – Re1	65.65(3)	63.95(4)	62.78(9)
M1 – M1 – Re1	58.96(3)	61.85(4)	62.17(10)
M2 – M1 – Re2	64.93(3)	62.64(4)	61.55(9)
Re2 – M1 – Re1	70.55(3)	69.63(3)	68.54(6)
Re2 – M2 – Re1	66.05(3)	68.67(4)	68.51(9)
Re1 – P3 – Re2	84.87(11)	83.64(11)	82.9(2)
C8 – Re2 – Re1	89.9(4)	87.9(4)	88.9(8)
C8 – Re2 – M2	53.0(4)	47.0(4)	48.1(8)
P1 – M1 – Re1	149.58(10)	143.56(11)	144.1(3)
P1 – M1 – Re2	136.02(10)	137.43(10)	137.5(2)
P1 – M1 – M2	132.79(10)	142.87(12)	144.3(3)
P2 – M2 – Re1	131.89(11)	125.08(13)	126.6(3)
P2 – M2 – Re2	160.22(10)	158.25(12)	157.0(3)
P2 – M2 – M1	119.12(11)	107.20(12)	107.0(3)
C9 – C8 – Re2	175.1(13)	175.9(12)	175(3)
C8 – C9 – C91	178.0(18)	167.8(16)	175(4)

Während die Koordinationssphäre des Ag-Atoms in **26** ähnlich verzerrt ist wie in dem Camphanatderivat **2a**, hat die zusätzliche Cu-C9-Wechselwirkung in **27** und **28** eine Verkleinerung des P2-M2-M1-Bindungswinkels um annähernd 12° zur Folge.

2.5.2 Metallatetrahedrane vom Typ $\text{Re}_2(\text{M}^1\text{PPh}_3)(\text{M}^2\text{PPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{SCOMe}$ ($\text{M}^1 = \text{Ag}$, $\text{M}^2 = \text{Ag}$ **29**, $\text{M}^1 = \text{Au}$, $\text{M}^2 = \text{Ag}$ **31**, Cu **32**)

Die konstitutionelle Eindeutigkeit der Metallatetrahedrane des Typs $\text{Re}_2\text{M}^1\text{M}^2\text{CCPh}$ macht sie damit zu einer idealen Leitverbindung zur Bestimmung chiroptischer Eigenschaften derartiger vierkerniger Tetraederkomplexe. Die mangelnde Vielfalt chiraler Acetylidderivate (zur Darstellung trennbarer Diastereomere) erforderte zunächst eine Übertragung des Synthesekonzeptes auf anderweitig substituierte Verbindungen. So wurde eine THF-Lösung des trimetallischen Vorläuferkomplex $\text{Li}[\text{Re}_2\text{AuCl}]$, bereitet nach [28] durch äquimolare Umsetzung von $\text{Li}[\text{Re}_2\text{HC(O)Ph}]$ mit ClAuPPh_3 , für 3 h mit NaSCOMe bei Raumtemperatur gerührt. IR- und ^{31}P -NMR-Kontrollmessungen ergaben nach dieser Rührdauer einen quantitativen Ligandenaustausch unter Bildung von $\text{Na}[\text{Re}_2\text{AuSC(O)Me}]$. Das entsprechende Anion war mit dem Salz PPh_4Cl als $\text{PPh}_4[\text{Re}_2\text{AuSC(O)Me}]$ in einer Ausbeute von 82 % isolierbar. In Tabelle 2.5-3 sind die spektroskopischen Daten von $\text{PPh}_4[\text{Re}_2\text{AuSC(O)Me}]$ zusammengefasst.

Tabelle 2.5-3 : Spektroskopische Daten von $\text{PPh}_4[\text{Re}_2\text{AuSC(O)Me}]$:

IR, $\nu(\text{CO, SCO}) [\text{cm}^{-1}]$ (THF):	2042 m, 1971 m, 1952 s, 1931 s, 1896 vs, 1882 s (sh), 1857 s, 1622 m
$^1\text{H-NMR}$ [ppm] (CDCl_3) :	0.9-2.5 (m, 25H, Me, Cy), 7.1-7.9 (m, 35H, Ph)
$^{31}\text{P-NMR}$ [ppm] (CDCl_3) :	23.8 (s, 1P, PPh_4), 83.0 (d, 1P, AuPPh_3 , $^3J_{\text{PP}} = 12$ Hz), 148.0 (d, 1P, $\mu\text{-P}$, $^3J_{\text{PP}} = 12$ Hz)

Wie das chloro- [28] und phenylacetylidsubstituierte [25] Anion hat auch dieses Salz im $\nu(\text{CO})$ -Schwingungsbereich ein charakteristisches 7-bandiges IR-Spektrum, welches bei Vergleich mit o.g. Verbindungen auf eine axiale Substitution hinweist. Des Weiteren ist die asymmetrische Valenzschwingung des Thioacetatliganden bei 1622 cm^{-1} deutlich erkennbar. Im $^{31}\text{P-NMR}$ ist das am Au-Atom gebundene PPh_3 bei einer für Re_2Au -Dreiringe typischen Lage zwischen 82 und 85 ppm zu finden. Dieses ergibt sich sowohl durch Vergleich mit den bisher dargestellten Anionen als auch mit $\text{Re}_2(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_8$ ($\delta(\text{PPh}_3) = 82.6$) und $\text{Re}_2(\mu\text{-AuPPh}_3)(\mu\text{-PPh}_2)(\text{CO})_8$ ($\delta(\text{PPh}_3) = 83.1$) [30]. Das Signal der Phosphidobrücke befindet sich bei 148 ppm.

Durch Umsetzung dieses Thioacetatderivats mit einem Äquivalent ClMPPh_3 in CH_2Cl_2 wurden die Titelverbindungen **31** ($\text{M} = \text{Ag}$) und **32** ($\text{M} = \text{Cu}$) dargestellt. Sie konnten nach chromatographischer Aufreinigung in Ausbeuten von jeweils 66 % isoliert werden.

Zur Darstellung des Disilberderivats **29** wurde, analog der Darstellung von **1**, $\text{Li}[\text{Re}_2\text{HC(O)Ph}]$ mit Thioessigsäure zur Reaktion gebracht. Die spektroskopischen Daten des dabei gebildeten Dirheniumsalzes $\text{Li}[\text{Re}_2\text{HSC(O)Me}]$ sind in Tabelle 2.5-4 aufgeführt.

Tabelle 2.5-4 : Spektroskopische Daten von $\text{Li}[\text{Re}_2\text{HSC(O)Me}]$:

IR, $\nu(\text{CO, SCO}) [\text{cm}^{-1}]$ (THF):	2079 m, 1996 vs, 1979 m, 1970 m (sh), 1930 s, 1894 vs, 1876 s
$^{31}\text{P-NMR}$ [ppm] (CDCl_3) :	61.8 (s, 1P, $\mu\text{-P}$)

Das IR- Spektrum ist sowohl für die 7 v(CO)-Schwingungsbanden als auch die Thiocarboxylatschwingung mit denen entsprechender carboxylatsubstituierter Dirheniumverbindungen vergleichbar. Demgegenüber zeigt ein Vergleich der ^{31}P -NMR-Spektren das Phosphidobrückensignal bei höherem Feld. Dieses Singulett befindet sich bei den Carboxylatderivaten in der Nähe von 74 ppm [25, 34]. $\text{Li}[\text{Re}_2\text{HSC(O)Me}]$ wurde anschließend durch Reaktion mit zwei Äquivalenten $\text{BF}_4\text{AgPPh}_3$ in **29** überführt. Die nachfolgende Chromatographie ergab **29** in einer Ausbeute von 26 %. Die spektroskopischen Daten der vierkernigen Zielverbindungen sind in Tabelle 2.5-5 zusammengefasst.

Tabelle 2.5-5 Spektroskopische Daten von **29**, **31** und **32**

	29	31	32
IR [cm^{-1}], v(CO) (CH_2Cl_2):	2046 s, 1988 vs, 1961 s (sh), 1948 vs, 1923 s, 1909 s (sh), 1874 m, 1645 w	2050 m, 1991 vs, 1967 vs, 1950 vs, 1928 vs, 1913 s (sh), 1882 m, 1651 w	2052 m, 1991 vs, 1971 vs, 1954 s, 1930 s, 1911 s (sh), 1886 s, 1664 w
^{31}P -NMR [ppm] (CDCl_3):	•19.0 (2 dd, 1P, AgPPh_3 , $^1\text{J}_{\text{P}}{}^{107}\text{Ag}$ = 428 Hz, $^1\text{J}_{\text{P}}{}^{109}\text{Ag}$ = 451 Hz, $^2\text{J}_{\text{P}}{}^{107/109}\text{Ag}$ = 32 Hz) •21.8 (2t, 1P, AgPPh_3 , $^1\text{J}_{\text{P}}{}^{107}\text{Ag}$ = 378 Hz, $^1\text{J}_{\text{P}}{}^{109}\text{Ag}$ = 428 Hz, $^2\text{J}_{\text{P}}{}^{107/109}\text{Ag}$ = 29 Hz) •106.6 (s, 1P, $\mu\text{-P}$)	•17.5 (2 d, 1P, AgPPh_3 , $^1\text{J}_{\text{P}}{}^{107}\text{Ag}$ = 453 Hz, $^1\text{J}_{\text{P}}{}^{109}\text{Ag}$ = 526 Hz) •76.9 (d, 1P, AuPPh_3 , $^2\text{J}_{\text{P}}{}^{107/109}\text{Ag}$ = 38 Hz) •127.9 (s, 1P, $\mu\text{-P}$)	•8.6 (s, 1P, CuPPh_3) •78.9 (d, 1P, AuPPh_3 , $^3\text{J}_{\text{pp}}$ = 7 Hz) •118.7 (s, 1P, $\mu\text{-P}$)
^1H -NMR [ppm] (CDCl_3):	0.9-2.6 (m, 25H, Me, Cy), 7.2- 7.7 (m, 30H, Ph)	0.9-2.4 (m, 25H, Cy, Me), 7.2- 7.5 (m, 30H, Ph)	0.9-2.4 (m, 25H, Me, Cy), 7.2- 7.4 (m, 30H, Ph)

In Analogie zum früher dargestelltem $\text{Re}_2\text{Au}_2\text{SCOMe}$ [70] zeigen sämtliche Titelverbindungen die durch die C_1 -Symmetrie des Tetraeders bedingte Anzahl von sieben IR-aktiven v(CO)-Schwingungsbanden. Daneben ist die asymmetrische Thiocarboxylatschwingung in der Nähe von 1650 cm^{-1} deutlich zu erkennen und liegt damit im Bereich derjenigen des in der Literatur beschriebenen thioacetatosubstituierten Komplexes $\text{Re}(\text{CO})_5\text{SC(O)Me}$ (1644 cm^{-1}) [71]. Im ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt die Phosphidobrücke eine Resonanz zwischen 106 und 128 ppm. Dieses Signal liegt für **29** ähnlich wie das von **25** für die Acetylidkomplexe bei höchstem Feld. Es ist sowohl gegenüber letzterem (δ = 117.5) als auch im Vergleich zu der $\mu\text{-P}$ -Resonanzlage des Benzoatderivats (δ = 129.6) bei höherem Feld lokalisiert. Die konstitutionsisomerenreine Darstellung der gemischtnuklearen Clusterkomplexe **31** und **32** wird durch die Zahl der Signale der Münzmetallfragmente unterstrichen. Der Vergleich der Signallagen und der Kopplungskonstanten mit denen der entsprechenden acetylidsubstituierten Cluster **26** und **27** gibt die konstitutionsanaloge Struktur dieser Verbindungen wieder. Demnach befindet sich das leichtere Münzmetall in pseudocis-Position zum Thioacetatoliganden und somit eine Bezeichnung dieser Verbindungen mit $\text{Re}_2\text{AuAgSCOMe}$ bzw. $\text{Re}_2\text{AuCuSCOMe}$.

2.5.3 Diastereomere Metallatetrahedrane vom Typ $\text{Re}_2(\text{M}^1\text{PPh}_3)(\text{M}^2\text{PPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7$ (-)-SCamphanat ($\text{M}^1 = \text{Au}$, $\text{M}^2 = \text{Au}$ 33, Ag 38, Cu 40; $\text{M}^1 = \text{Ag}$, $\text{M}^2 = \text{Ag}$ 35, Cu 42)

Die isomerenreine Darstellung im Hinblick auf die Münzmetallkonstitution der thioacetatsubstituierten Verbindungen macht sie für angestrebte chiroptische Untersuchungen an Metallatetrahedranen mit drei verschiedenen Metallatomen im Tetraedergerüst interessant. Zu diesem Zweck musste der entsprechende dreikernige Vorläuferkomplex $\text{PPh}_4[\text{Re}_2\text{AuSC(O)R}]$ diastereomer modifiziert werden. Dieses gelang durch Umsetzung von $\text{Li}[\text{Re}_2\text{AuCl}]$ mit dem enantiomerenreinen Salz (-)-Kaliumthiocamphanat.

Doch zunächst sollten (-)-thiocamphanatsubstituierte Metallatetrahedrane mit Re_2M_2 -Gerüst dargestellt werden. Hierzu wurden äquimolare Mengen von Re_2HP und TMNO in THF-Lösung zur Darstellung eines Gemisches von $\text{Re}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-H})(\text{CO})_7(\text{ax-THF})$ und $\text{Re}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-H})(\text{CO})_7(\text{ax-N(CH}_3)_3)$ zur Reaktion gebracht [72, 73, 95-97] (Reaktionsschritt **I** in Schema 2.5-1). Beide Intermediate wurden bei 60°C quantitativ mit 1.5 Äquivalenten (-)-Kaliumthiocamphanat in das diastereomere η^1 -substituierte Dirheniumsalz $\text{K}[\text{Re}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-H})(\text{CO})_7(\text{ax-}(-)\text{-thiocamphanat})]$ ($\text{K}[\text{Re}_2\text{HSCamphanat}]$) überführt (Reaktionsschritt **II**), dessen spektroskopische Daten in Tabelle 2.5-6 zusammengefasst sind.

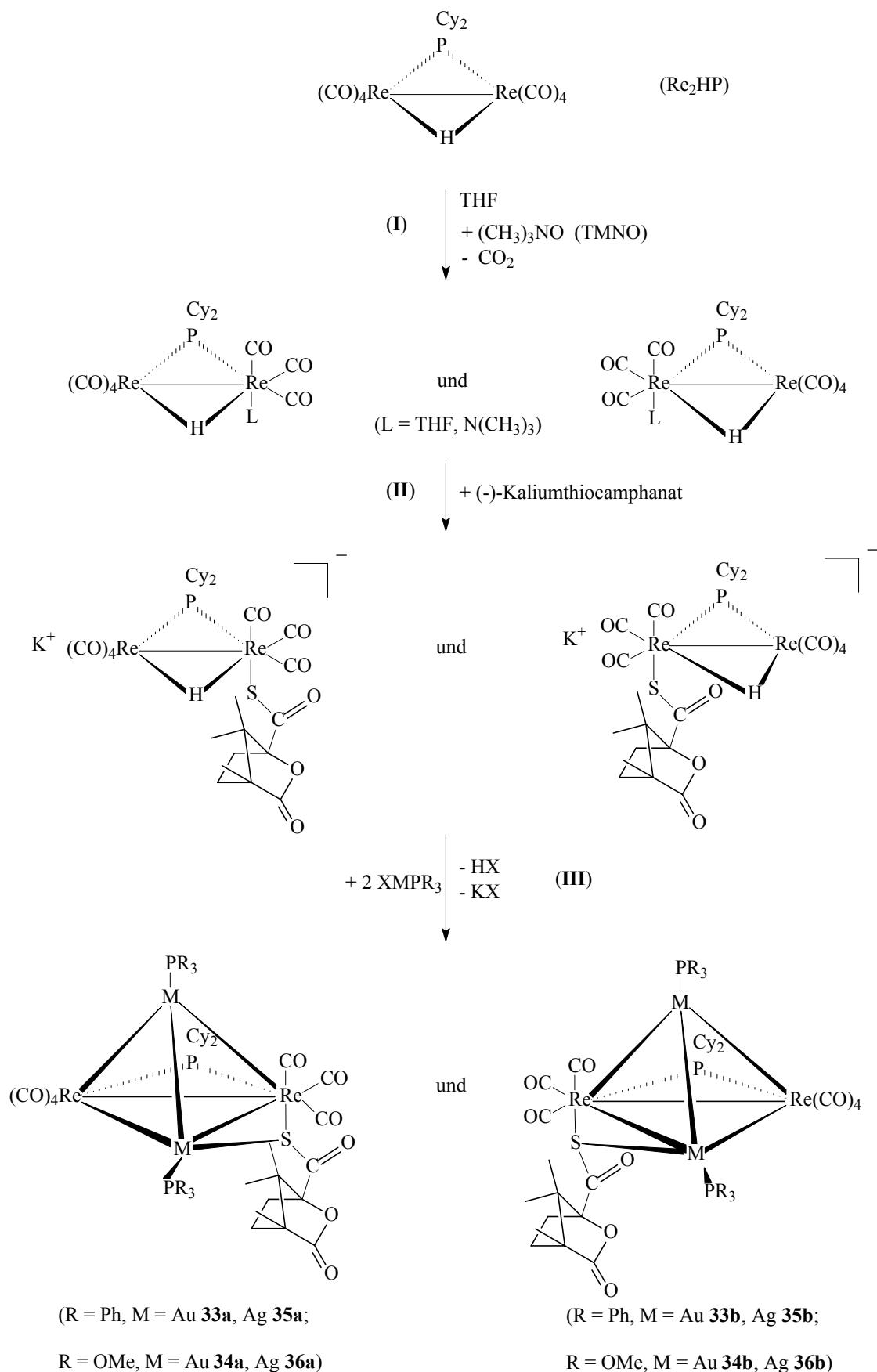
Tabelle 2.5-6: Spektroskopische Daten von $\text{K}[\text{Re}_2\text{HSCamphanat}]$:

IR, $\nu(\text{CO, CO}_2, \text{SCO}) [\text{cm}^{-1}]$ (THF): 2079 s, 2002 vs, 1986 s(sh), 1928 s, 1901 s, 1878 vs, 1871 s(sh), 1782 s,

1595 m, 1327 w

$^{31}\text{P-NMR}$ [ppm] (THF / CDCl_3): 59.3 (s, P, $\mu\text{-P}$), 59.4 (s, P, $\mu\text{-P}$)

Der identische Aufbau dieser Zwischenstufe und des thioacetat- bzw. camphanatsubstituierten Intermediats wird durch das vergleichbare IR-Spektrum im Bereich der $\nu(\text{CO})$ -Schwingungsbanden aufgezeigt. Überdies sind noch die Anregung der Lactonschwingung bei 1782 cm^{-1} sowie die asymmetrische und symmetrische $\nu(\text{SCO})$ -Schwingung des Thiocarboxylatliganden zu erkennen. Die Phosphidobrückenspezies der einzelnen Diastereomere ist im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum bei 59 ppm zu erkennen und damit gegenüber der des Camphanatderivats um 15 ppm zu höherem Feld verschoben. Eine Integration dieser beiden Signale ergibt keinen diastereomeren Überschuss. Letztlich wurde dieser zweikernige Komplex durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten ClAuPPh_3 bzw. $\text{BF}_4\text{AgPPh}_3$ in die diastereomeren vierkernigen Clusterverbindungen **33** und **35** überführt (Reaktionsschritt **III**). Aus der dickschichtchromatographischen Auf trennung mit dem Elutionsmittelgemisch $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{n-Hexan}$ resultierten jeweils diastereomerenrein die Digoldverbindungen **33a** und **33b** sowie die Disilberderivate **35a** und **35b**.

Schema 2.5-1 Darstellung von Verbindungen des Typs $\text{Re}_2(\text{M}(\text{PR}_3)_2)(\mu\text{-PCy}_2)_2(\text{CO})_7(-)\text{-SCamphanat}$ 

Zur Darstellung der monoaurierten Metallatetrahedrane **38** und **40** wurde zunächst $\text{Li}[\text{Re}_2\text{HC(O)Ph}]$ mit einer äquimolaren Menge ClAuPPh_3 unter Bildung von $\text{Li}[\text{Re}_2\text{AuCl}]$ umgesetzt (Reaktionsschritt **I** in Schema 2.5-2). Dieses racemische Gemisch wurde durch Rühren mit (-)-Kaliumthiocamphant in $\text{K}[\text{Re}_2\text{AuSCamphanat}]$ überführt. Das entsprechende diastereomere Anion konnte mit PPh_4^+ als Gegenkation gefällt werden (Reaktionsschritt **II**). Die spektroskopischen Daten des isolierten $\text{PPh}_4[\text{Re}_2\text{AuSCamphanat}]$ sind in Tabelle 2.5-7 aufgeführt.

Tabelle 2.5-7: Spektroskopische Daten von $\text{PPh}_4[\text{Re}_2\text{AuSCamphanat}]$:

IR, $\nu(\text{CO}, \text{CO}_2, \text{SCO}) [\text{cm}^{-1}]$ (THF): 2044 m, 1971 vs, 1954 vs, 1932 s (sh), 1894 s, 1880 s (sh), 1854 s (sh), 1766 m, 1598 / 1587 w (je DS), 1331 vw.

^{31}P -NMR [ppm] (CDCl_3): 23.7 (s, 1P, PPh_4), 82.6 (s, 1P, AuPPh_3 , überschüssiges DS), 82.5 (s, 1P, AuPPh_3 , unterschüssiges DS), 147.0 (s, 1P, $\mu\text{-P}$, $^3\text{J}_{\text{PP}} = 12.4$ Hz, über), 147.6 (s, 1P, $\mu\text{-P}$, $^3\text{J}_{\text{PP}} = 12.5$ Hz, unter)

^1H -NMR [ppm] (CDCl_3): 0.65 (s, 3H, Me, unter), 0.77 (s, 3H, Me, über), 0.82 (s, 3H, Me, unter), 0.93 (s, 3H, Me, unter), 0.96 (s, 6H, 2 Me, über), 1.0-2.6 (m, 26H, SCam, Cy), 7.2-7.9 (m, 45H, Ph).

Das Bandenmuster des $\nu(\text{CO})$ -Schwingungsspektrums ist identisch demjenigen von $\text{PPh}_4[\text{Re}_2\text{AuSCOMe}]$. Daneben sind noch die Lactonschwingung bei 1766 cm^{-1} sowie für die einzelnen Diastereomere die Anregung der $\nu_{\text{as}}(\text{SCO})$ -Schwingung des Thiocarboxylatliganden (1598 bzw. 1587 cm^{-1}) zu erkennen. Eine Unterscheidbarkeit der Diastereomere ermöglicht sowohl die Resonanz der Phosphidobrücke und des Goldfragmentes im ^{31}P -NMR-Spektrum als auch die unterschiedliche Lage der Methylgruppen des Thiocamphanatsubstituenten im ^1H -NMR-Spektrum. Die Integration der $\mu\text{-P}$ -Singulets ergibt einen de-Wert von 40 % für das isolierte Salz, obwohl das Spektrum der Reaktionslösung des Kaliumsalzes keinen diastereomeren Überschuss aufzeigt.

In einem letzten Reaktionsschritt (**III**) wurde das monoaurierte Komplexsalz $\text{PPh}_4[\text{Re}_2\text{AuSCamphanat}]$ in CH_2Cl_2 durch Umsetzung mit einer äquimolaren Menge ClM^2PPh_3 in die diastereomeren Metallatetrahedrane **38** ($\text{M}^2 = \text{Ag}$) und **40** ($\text{M}^2 = \text{Cu}$) überführt. Eine analoge dickschichtchromatographische Auf trennung des jeweiligen Diastereomerengemisches ermöglichte sowohl für die Goldsilberdiastereomere **38a** und **38b** als auch für die Goldkupferverbindungen **40a** und **40b** diastereomerenreine Komponenten.

Da sowohl nach bisherigen [25, 27, 29, 32] als auch nach meinen eigenen Erfahrungen die Isolierung des Monosilberanions $[\text{Re}_2\text{AgL}]^-$ weder für einen Halogenido- noch einen Thiocarboxylatliganden möglich ist, musste die Kombination der Metalle Ag und Cu schließlich über einen anderen Syntheseweg erfolgen. Eine THF-Lösung des nach [25] dargestellten Re_2AgCuCl wurde mit (-)-Kaliumthiocamphanat für 2 h gerührt. Hiernach war aus reaktionsbegleitenden IR-Kontrollmessungen ein vollständiger Austausch des Chloro- gegen den Thiocamphanatosubstituenten unter Bildung von **42** abzulesen. Die diastereomerenreine Auf trennung in **42a** und **42b** erfolgte analog der bisher dargestellten Verbindungen. Die Komponente **42b** war zusätzlich mit ClCuPPh_3 verunreinigt, dessen Abtrennung auch durch mehrmalige Chromatographie nicht gelang.

Sämtliche dargestellte Titelverbindungen wurden IR-, ^{31}P -NMR-, ^1H -NMR-, UV- und CD-spektroskopisch untersucht. Ausgewählte Messdaten der Diastereomere der Kopffraktionen sind exemplarisch in Tabelle 2.5-8 zusammengefasst. Spektroskopische Daten, die eine Unterscheidung der Diastereomere ermöglichen, sind für alle diastereomeren Titelverbindungen in Tabelle 2.5-9 aufgeführt.

Schema 2.5-2 Reaktionsweg zur Darstellung von Verbindungen des Typs $\text{Re}_2(\text{AuPR}_3)(\text{M}^2\text{PR}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7$ (-)-SCamphanat

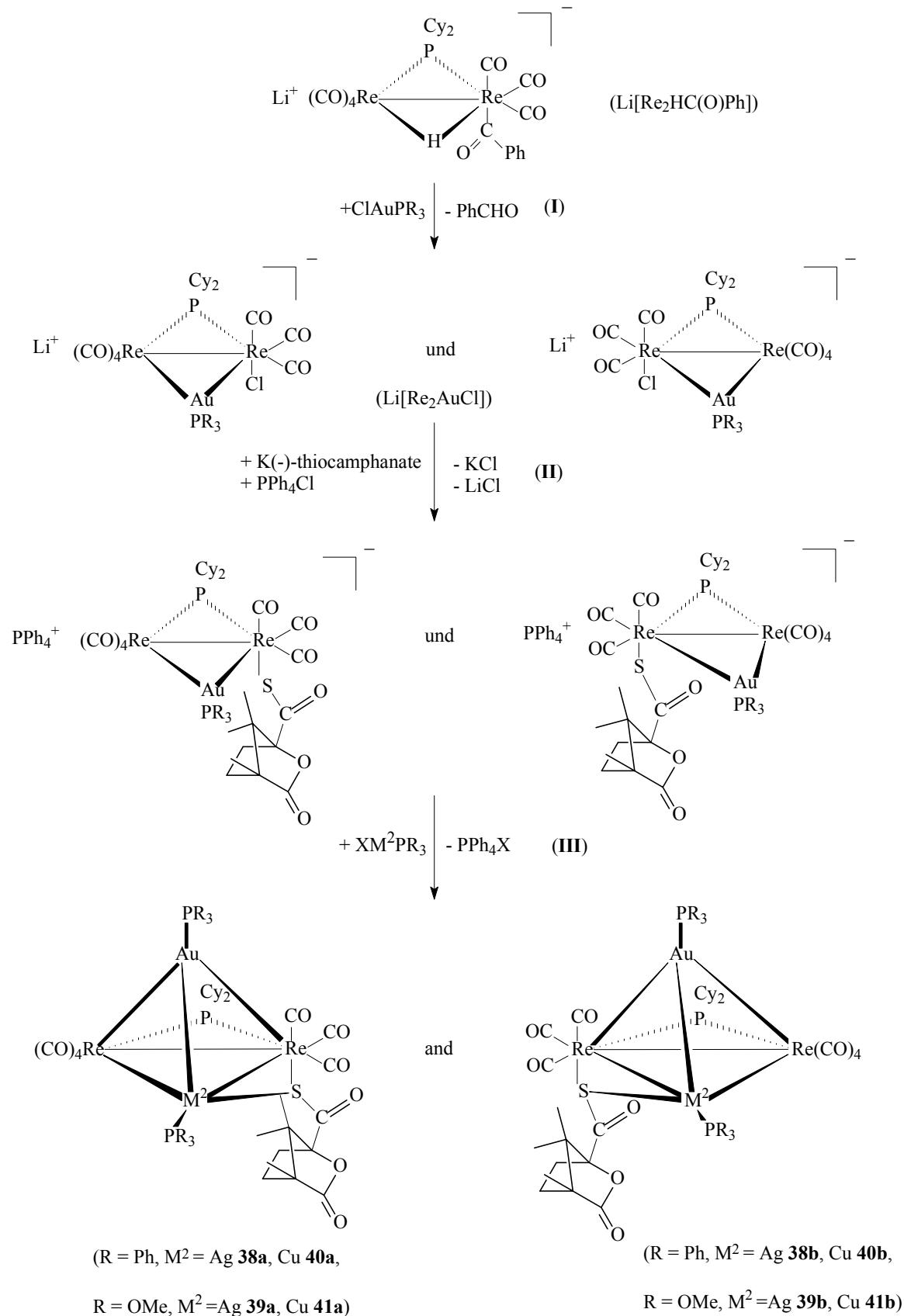


Tabelle 2.5-8 Spektroskopische Daten der diastereomerenreinen Verbindungen **33a**, **35a**, **38a**, **40a** und **42a**

	33a	35 a	38a	40a	42a
IR [cm^{-1}], v(CO, CO ₂ , SCO) (CH ₂ Cl ₂):	2056 m, 1994 vs, 1971 s (sh), 1961 vs, 1932 vs, 1886 m, 1774 m, 1608 w, 1331 vw	2046 s, 1988 vs, 1963 s (sh), 1950 vs, 1927 s, 1909 s (sh), 1876 m, 1776 m, 1616 w, 1331 vw	2052 m, 1990 vs, 1969 s, 1954 vs, 1930 s, 1913 s (sh), 1886 m, 1776 m, 1620 w, 1330 vw	2052 m, 1990 vs, 1973 s, 1948 s, 1934 s, 1913 s (sh), 1890 m, 1778 m, 1632 w, 1331 vw	2046 m, 1987 vs, 1963 s, 1947 vs, 1929 s, 1908 s, 1880 m, 1777 m, 1630 w, 1331 vw
³¹ P-NMR [ppm] (CDCl ₃):	<ul style="list-style-type: none"> •59.7 (dd, 1P, AuPPh₃, ³J_{PP} = 3.0 Hz, ³J_{PP} = 12.2 Hz) •66.4 (dd, ³J_{PP} = 4.5 Hz, ³J_{PP} = 12.1 Hz) •114.4 (s, 1P, μ-P) 	<ul style="list-style-type: none"> •20.2 (2dd, ¹J_P¹⁰⁷_{Ag} = 440 Hz, ¹J_P¹⁰⁹_{Ag} = 467 Hz, ²J_P^{107/109}_{Ag} = 32 Hz, 1P, AgPPh₃) •22.1 (2 dt, 1P, AgPPh₃, ¹J_P¹⁰⁷_{Ag} = 383 Hz, ¹J_P¹⁰⁹_{Ag} = 436 Hz, ²J_P^{107/109}_{Ag} = 31 Hz) •106.8 (s, 1P, μ-P) 	<ul style="list-style-type: none"> •18.5 (2 d, 1P, AgPPh₃, ¹J_P¹⁰⁷_{Ag} = 461 Hz, ¹J_P¹⁰⁹_{Ag} = 532 Hz) •77.0 (d, 1P, AuPPh₃, ²J_P^{107/109}_{Ag} = 42.8 Hz) •115.7 (s, 1P, μ-P) 	<ul style="list-style-type: none"> •9.1 (s, 1P, CuPPh₃) •78.6 (d, 1P, AuPPh₃, ³J_{PP} = 6.7 Hz) •118.5 (d, 1P, μ-P, ³J_{PP} = 5.7 Hz) 	<ul style="list-style-type: none"> •10.6 (s, 1P, CuPPh₃) •22.9 (2 d, 1P, AgPPh₃, ¹J_P¹⁰⁷_{Ag} = 369 Hz, ¹J_P¹⁰⁹_{Ag} = 426 Hz) •106.93 (s, 1P, μ-P)
¹ H-NMR [ppm] (CDCl ₃):	0.90 (s, 3H, Me), 0.91 (s, 3H, Me), 0.98 (s, 3H, Me), 1.1-2.4 (m, 26H, SCam, Cy), 7.2-7.65 (m, 30H, Ph)	0.89 (s, 6H, 2 Me), 0.97 (s, 3H, Me), 1.0-2.3 (m, 26H, SCam, Cy), 7.2-7.4 (m, 30H, Ph)	0.89 (s, 6H, 2 Me), 0.96 (s, 3H, Me), 1.0-2.3 (m, 26H, SCam, Cy), 7.2-7.4 (m, 30H, Ph)	0.89 (s, 3H, Me), 0.94 (s, 3H, Me), 0.98 (s, 3H, Me), 1.1-2.3 (m, 26H, SCam, Cy), 7.2-7.5 (m, 30H, Ph)	0.89 (s, 3H, Me), 0.94 (s, 3H, Me), 0.99 (s, 3H, Me), 1.1-2.3 (m, 26H, SCam, Cy), 7.2-7.7 (m, 30H, Ph)

Tabelle 2.5-9 Ausgewählte spektroskopische Daten der Diastereomere der Titelverbindungen

	de-Wert (%)	^{31}P NMR [ppm] (s, μ -P)	^1H NMR [ppm] (s, CH_3 , SCam)	IR [cm^{-1}] $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)/$	CD λ ($\Delta\epsilon$) / nm ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)
33a	100	114.4	0.90, 0.91, 0.98	1608	207 (-7.0), 229 (-43.2), 247 (14.8), 269 (-10.7), 288 (-11.6), 321 (27.3), sh, 383 (-16.2), 459 (-5.0)
33b	100	114.7	0.44, 0.91, 0.95	1626	203 (18.3), 227 (21.2), 247 (-7.4), 267 (10.5), sh, 319 (-12.2), 339 (-8.0), 382 (9.3), 455 (2.7)
35a	100	106.8	0.89 (2 CH_3), 0.97	1616	205 (-14.5), 225 (-16.9), 236 (6.3), 251 (-41.0), 269 (28.4), 304 (29.1), 358 (-20.3), 421 (-8.2)
35b	100	106.6	0.48, 0.91, 0.95	1630	203 (32.6), 235 (-14.9), 252 (28.4), 271 (-17.3), 309 (-17.4), 358 (14.7), 430 (4.1)
38a	100	115.7	0.89 (2 CH_3), 0.96	1620	203 (-7.4), 215 (12.0), 228 (-19.9), 261 (-4.7), 280 (1.7), 287 (1.0), 319 (20.7), 373 (-14.5), 424 (-6.5)
38b	100	115.2	0.51, 0.92, 0.96	1631	201 (43.9), 217 (-8.5), 228 (12.6), 241 (-2.1), 259 (17.5), 279 (0), 288 (1.7), 318 (-20.0), 370 (16.6), 433 (6.5)
40a	100	118.5	0.89, 0.94, 0.98	1632	215 (13.9), 234 (-25.7), 254 (4.5), 272 (-17.1), 319 (25.3), 378 (-14.7), 446 (-5.2)
40b	100	118.3	0.25, 0.91, 0.97	1643	217 (-14.7), 235 (27.9), 254 (2.5), 272 (18.8), 318 (-22.3), 384 (18.2), 450 (6.6)
42a	100	106.93	0.89, 0.94, 0.99	1630	202 (-14.5), 226 (-7.5), 252 (-13.2), 274 (10.3), 307 (13.5), 358 (-9.3), 421 (-3.3)
42b	100	106.97	0.29, 0.91, 0.97	1643	201 (29.1), 223 (10.8), 253 (17.1), 277 (0.9), 308 (-2.1), 354 (9.0), 417 (4.4)

Das 7-bandige $\nu(\text{CO})$ -Schwingungsspektrum ist strukturtypisch für sämtliche dargestellte thiocamphanatsubstituierte Metallatetrahedrane. Daneben sind in Analogie zu den entsprechenden Precursorkomplexen auch noch die $\nu(\text{CO}_2)$ -Schwingung der Lactonfunktion und die asymmetrische und symmetrische Thiocarboxylatschwingung des Liganden zu erkennen. Die Diastereomere sind in ihren IR-Spektren nur durch die asymmetrische $\nu(\text{SCO})$ -Schwingung unterscheidbar. Diese erfordert ähnlich wie bei den triphenylsubstituierten Carboxylatclustern **2a** - **6b** und **17a** - **20b** eine niedrigere Anregungsenergie für das jeweilige **a**-Diastereomer.

In den ^{31}P -NMR-Spektren der Titelverbindungen erfolgt die Resonanz der Phosphidobrücke für das Disilberderivat **35b** bei höchstem Feld. Entsprechend dem Vergleich der Precursorverbindungen $\text{K}[\text{Re}_2\text{HSCamphanat}] / \text{Li}[\text{Re}_2\text{HCamphanat}]$ ergibt auch die Gegenüberstellung der Paare **35b/3b** sowie **33b/17b** eine Hochfeldverschiebung dieses Signals um 20 bis 30 ppm. Eine ähnliche Tendenz ist auch beim entsprechenden Vergleich der Titelverbindungen mit unterschiedlichen Münzmetallen im Gerüst mit den entsprechenden chloro- [25] und acetylidsubstituierten Metallatetrahedranen erkennbar. Die Integration dieser Signale wurde zur Bestimmung der Diastereomerenreinheit der isolierten Produkte herangezogen und durch ^1H -NMR-Messungen (Methylgruppen des Camphanatliganden) bestätigt. Daneben ist für die Cluster mit Re_2M_2 -Gerüst die Unterscheidbarkeit der Au- bzw. Ag-Atome im Gerüst durch die unterschiedliche Resonanzlage des Triphenylphosphanliganden der Münzmetallfragmente aufgezeigt. Die resultierenden beiden Doppeldoublets der Digoldverbindung **33** (59 bzw. 66 ppm) sind sowohl in bezug auf ihre chemische Verschiebung als auch bezüglich ihrer Kopplungskonstanten vergleichbar mit den analog aufgebauten Re_2Au_2 -Verbindungen **17** - **20** sowie denen in [25-29, 70]. Gleicher ergibt ein Vergleich von **35** mit **2** - **6** für die Signalgruppen (2dd, 2dt) der AgPPh_3 -Gruppen nahe 20 ppm, die entsprechend der beiden magnetischen Nuklide des Silber eine große

$^1J(P^{109}Ag)$ und eine kleinere $^1J(P^{107}Ag)$ -Kopplung aufweisen. Im Hinblick auf die Konstitution des Metalltetraeders kann die isomerenreine Synthese der Diastereomere der gemischt nuklearen Verbindungen **38**, **40** und **42** anhand der Anzahl der Signale für die beiden Münzmetallfragmente aufgezeigt werden. Das $^{31}PPh_3$ -Fragment in **38** und **40** ergibt jeweils ein Dublett mit einer chemischen Verschiebung im Bereich von 77 ppm und erfordert demnach auch eine analoge Position im Metalltetraeder. Ein Vergleich mit **26** und **27** ergibt eine analoge pseudotrans-Anordnung in bezug auf den Thiocamphanatligand. Demgegenüber resultiert als Signalgruppe für den $^{31}PPh_3$ -Substituenten in **38** und **42** jeweils ein Doppeldublett bei 18.5 bzw. 23 ppm. Die verschiedene Resonanzlage wird durch eine entsprechend unterschiedliche Position im Metalltetraeder bedingt, die vergleichend mit **26** und **28** als pseudocis-Stellung bezüglich des Thiocarboxylatliganden in **38** und als pseudotrans-Position in **42** beschrieben werden kann. Dieses führt zu dem Schluss, dass das Doppeldublett in **35** bei tieferem Feld dem $^{31}PPh_3$ -Fragment in pseudotrans- und das bei höherem Feld dem in pseudocis-Position bezüglich des Heteroliganden stehendem Fragment zuzuordnen ist. Die unterschiedliche Anordnung dieser Fragmente im Metalltetraeder wird weiterhin noch durch die unterschiedlichen Kopplungskonstanten bestätigt. So sind die $^1J(AgP)$ -Kopplungskonstanten der pseudocis-ständigen Gruppen (440-530 Hz) stets größer als die der entsprechenden Funktionen in pseudotrans-Position (370 – 440 Hz). Für die $^{31}PCuPh_3$ -Gruppe resultiert sowohl in **40** als auch in **42** eine pseudocis-Anordnung, was auch die ähnliche Resonanzlage des Singulets nahe 10 ppm zu erkennen gibt.

Diese, durch Vergleich der ^{31}P -NMR-Daten mit denen der Acetylidcluster angenommene Konstitution des jeweiligen Metallgerüstes wird durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

Molekülstrukturen von **33a**, **35a**, **38a** und **40a**

Aus einer Toluol-Lösung des Diastereomerenpaares **33a/33b** über n-Pentan schieden sich orange Einkristalle ab. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ergab eine monokline Elementarzelle der Raumgruppe $P2(1)$, die je zwei unabhängige Diastereomere **33a** und **33b** ($Z = 4$) enthielt. Die gemessenen Gitterparametern waren $a = 5.459(1)\text{\AA}$, $b = 21.969(1)\text{\AA}$, $c = 18.712(1)\text{\AA}$, $\beta = 91.15(1)^\circ$.

Tiefgelbe Einkristalle von **35a** schieden sich bei -20°C aus $CHCl_3$ -Lösung in Gegenwart von n-Pentan ab. Die röntgenographische Untersuchung ergab eine orthorhombische Elementarzelle der Raumgruppe $P2(1)2(1)2(1)$. Sie enthielt vier Moleküle der diastereomerenreinen Verbindung **35a** neben einer undefinierten Menge Lösemittel und hatte die folgenden Gitterkonstanten: $a = 13.288(1)\text{\AA}$, $b = 18.737(3)\text{\AA}$ und $c = 30.220(8)\text{\AA}$.

Aus einer $CHCl_3$ -Lösung der diastereomerenreinen Komponente **38a** kristallisierte das Diastereomer bei -20°C über n-Pentan. Die orangen Einkristalle mit einer orthorhombischen Elementarzelle der Raumgruppe $P2(1)2(1)2(1)$ enthielten vier Diastereomere **38a** und zwei Moleküle $CHCl_3$. Ihre Dimension kann durch folgende Parameter beschrieben werden: $a = 13.1117(2)\text{\AA}$, $b = 18.5856(3)\text{\AA}$ und $c = 29.2893(7)\text{\AA}$.

Orange Einkristalle der diastereomerenreinen Verbindung **40a** schieden sich aus $CHCl_3$ -Lösung bei -20°C in Gegenwart von n-Pentan ab. Röntgenographisch wurde eine orthorhombische Elementarzelle der Raumgruppe $P2(1)2(1)2(1)$ bestimmt. Sie enthielt neben vier Diastereomeren **40a** noch vier Lösemittelmoleküle $CHCl_3$. Ihre Gitterparameter wurden mit $a = 13.227(2)\text{\AA}$, $b = 18.697(3)\text{\AA}$ und $c = 29.532(5)\text{\AA}$ bestimmt.

Die röntgenographisch ermittelten analogen Molekülstrukturen sind zusammengefasst in Abbildung 2.5-4 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 2.5-10 aufgeführt, wobei für das Diastereomerenpaar **33a/33b** jeweils der gemittelte Wert angegeben ist.

Tabelle 2.5-10 Ausgewählte Bindungslängen und -winkel

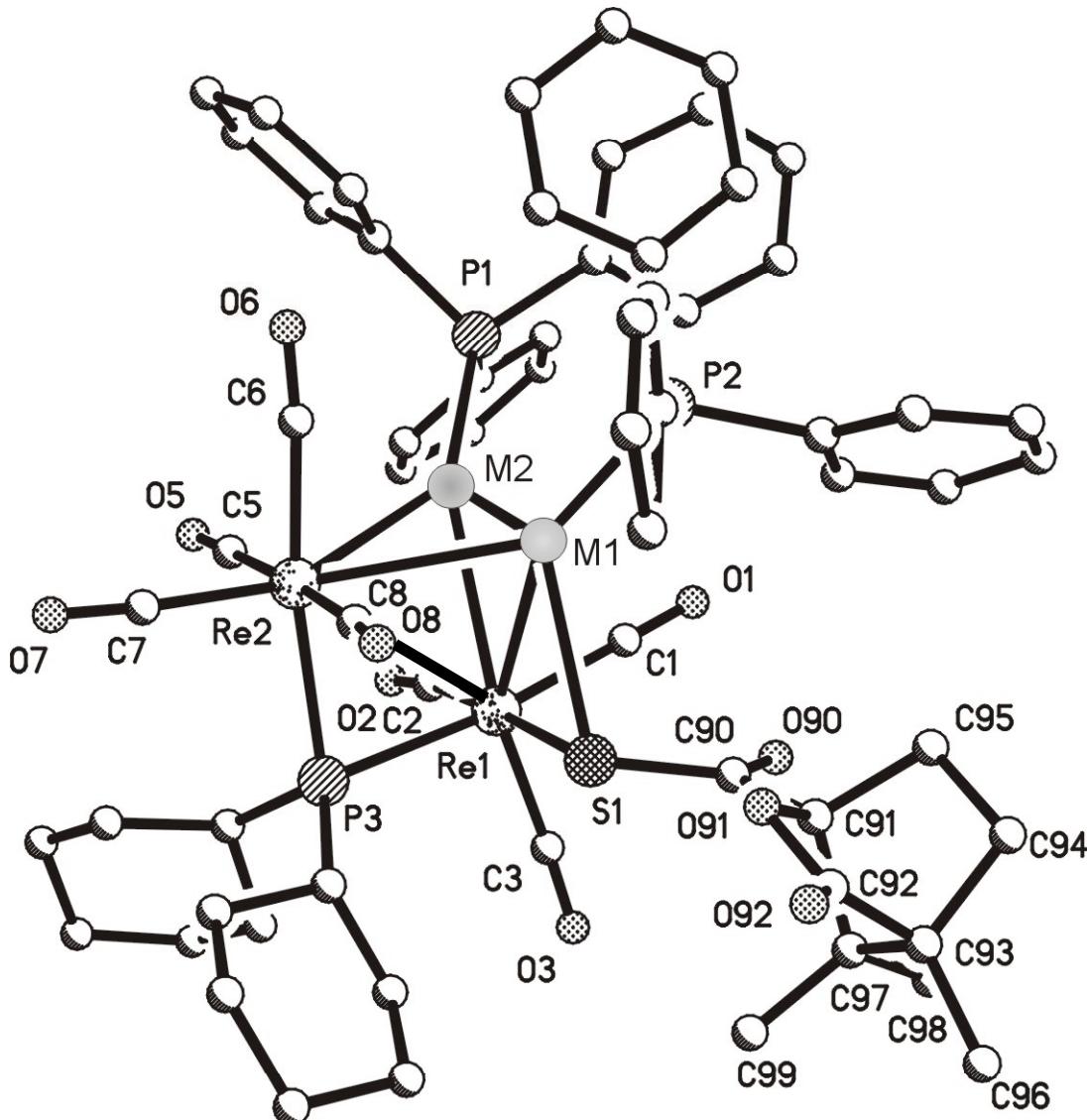
	33a / 33b	35a	38a (M1=Ag, M2 =Au)	40a (M1 = Cu, M2 = Au)
Re1-Re2	3.2537(6)	3.2707(8)	3.2767(12)	3.253(1)
Re1-M1	2.9323(6)	2.9295(12)	2.9407(18)	2.804(2)
Re1-M2	2.8966(6)	2.9067(14)	2.8958(13)	2.8873(11)
Re2-M1	3.0181(7)	3.0047(13)	3.0105(18)	2.918(2)
Re2-M2	2.9085(7)	2.9371(15)	2.8855(14)	2.8842(11)
M1-M2	2.7118(7)	2.7284(15)	2.7026(18)	2.584(2)
Re1-P3	2.431(3)	2.432(4)	2.425(6)	2.427(5)
Re2-P3	2.466(3)	2.477(4)	2.463(6)	2.485(5)
M1-S1	2.728(3)	2.650(4)	2.609(6)	2.357(5)
Re1-S1	2.500(3)	2.549(4)	2.535(6)	2.533(4)
S1-C90	1.750(11)	1.714(13)	1.70(2)	1.757(18)
C90-O90	1.193(14)	1.212(15)	1.26(2)	1.18(2)
Re1-S1-M1	68.08(6)	68.56(9)	69.72(14)	69.86(12)
Re1-P3-Re2	83.28(10)	83.54(13)	84.2(2)	82.95(15)
S1-C90-O90	126.2(9)	125.6(11)	124.5(17)	124.1(15)

Bei Anwendung der bei der Diskussion der Camphanatderivate vorgeschlagenen Nomenklatur derartiger axial substituierter Metallatetrahedrane (siehe Abb. 2.1-2) ist die absolute Konfiguration des Metalltetraeders für die Diastereomere **35a**, **38a** und **40a** mit einer A-Anordnung der relevanten Atome in der Chiralitätsebene (Re1 → Re2 → P3) festgelegt.

Die Grundstruktur des zentralen Metalltetraeders dieser Klasse von Metallatetrahedrankomplexen ist bereits bezüglich Anordnung der Carbonyl- und Phosphanliganden bei den Carboxylatderivaten mit Re_2Ag_2 -Gerüst, den phenylacetylidsubstituierten $\text{Re}_2\text{M}^1\text{M}^2$ -Tetrahedranen sowie analogen Re_2Au_2 -Clusterkomplexen en détail diskutiert worden. Während der Camphanatligand in **2a** mit seiner Carboxylatfunktion als zweizähniger Ligand eine Re-Ag-Kante des Metalltetraeders verbrückt, weisen die neuen Molekülstrukturen das Schwefelatom des Thiocamphanatliganden als μ^2 -verbrückendes Element einer Re-Au, -Ag und -Cu Bindung aus. Sowohl in der Re_2AuAg - (**38a**) als auch in der Re_2AuCu -Struktur (**40a**) bildet die μ -S-Brücke eine Bindung zum leichteren Münzmetallhomologen Ag bzw. Cu und bestimmt dadurch die konstitutionelle Eindeutigkeit dieser Verbindungen. Diese Anordnung des jeweils leichteren Münzmetallfragments in pseudocis-Stellung zum axialen Heteroliganden wurde auch für die Phenylacetylidderivate **26**, **27** und **28** ermittelt und für die Titelverbindungen bereits auf vergleichender Basis der ^{31}P -NMR-Signallagen vorgeschlagen.

Das neuartige Strukturelement dieser thiocarboxylatsubstituierten Metallatetrahedrane ist der Re1-M1-S-Dreiring, der über die Re1-S1, M1-S1, Re1-M1, S1-C90 Bindungslängen und den Re1-S1-M1-winkel beschrieben werden kann.

Abbildung 2.5-4: Struktur von **33a** ($M_1, M_2 = Au$), **35a** ($M_1, M_2 = Ag$), **38a** ($M_1 = Ag, M_2 = Au$) und **40a** ($M_1 = Cu, M_2 = Au$)



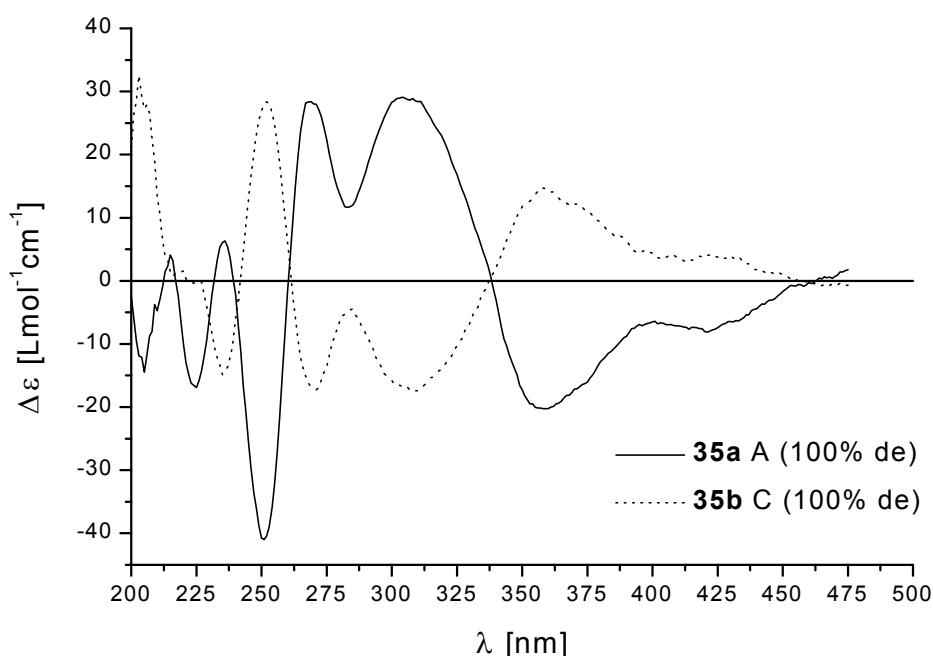
Die Ausbildung der μ -S-Brücke in diesem Dreiring hat keine Auswirkungen auf die axiale Koordination des Thiocamphanatliganden (Bindungswinkel $Re_2 - Re_1 - S$: $85.25(10) - 88.69(6)^\circ$). Die Länge der Re_1 -S-Bindung liegt zwischen $2.500(3)$ und $2.549(4)$ Å und ist damit länger als die Re -O-Bindung in den Carboxylatderivaten (**1** $2.157(9)$ **2b** $2.202(4)$ Å). Bereits dargestellte Verbindungen mit einem ähnlichen $Re(\mu$ -S-R)M-Strukturelement (mit $M = Cr, Mn, Rh$; R = organischer Rest) weisen vergleichbare Re -S-Bindungslängen zwischen 2.384 und 2.508 Å auf [74-77]. Die Länge der S-C90-Bindung im Thiocarboxylatliganden liegt zwischen $1.70(2)$ und $1.750(11)$ Å, diejenige der o.a. Verbindungen ist zwischen 1.789 und 1.849 Å lang, wohingegen der freie Thiocamphanatligand ohne M-S-Wechselwirkungen S-C-Bindungslängen von $1.72 - 1.78$ Å zeigt [78]. Die Abnahme der Länge der zweiten M1-S-Bindung folgt der Abnahme des van-der-Waal-Radius des Münzmetallatoms von Au über Ag zum Cu, wohingegen der Bindungswinkel des Re_1 -S-M1-Fragments von $68.08(7)^\circ$ in **33a/b** auf $69.86(12)^\circ$ in **40a** zunimmt. Das μ -S-Atom liegt gänzlich in der Re -M-Au(Ag) Ebene, was durch die Dihedralwinkel der Dreiringe μ -SReM / MReAu(Ag) von 1.6 (**33a**), 1.3 (**35a**), 0.1 (**38a**) und 1.2° (**40a**) dokumentiert wird.

Chiroptische Eigenschaften

Im Hinblick auf die Analyse definierter Elektronenanregungen sind die UV-Vis-Spektren der gelben und orangen Titelverbindungen ähnlich denen von **2** und **3** nicht sehr informativ. Sie besitzen am Rande des experimentell zugänglichen Messbereichs bei 196 / 197 nm ihr Extinktionsmaximum ($\varepsilon \sim 150.000 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) und zeigen im langwelligeren Bereich keine definierbaren Absorptionsbanden.

Demgegenüber waren in ihren CD-Spektren mehrere ausgeprägte Absorptionsbanden zu erkennen. Eine Gegenüberstellung der CD-Spektren des Diastereomerpaars **35a/35b** in Abb 2.5-5 ist exemplarisch für das chiroptische Verhalten sämtlicher Diastereomere der Titelcluster erfolgt. Ihre annähernde Bild / Spiegelbild-Symmetrie, besonders die gute Übereinstimmung im Hinblick auf ihre Durchgangspunkte, bestätigt nicht nur die erfolgreiche Trennung der Diastereomere, sondern auch die pseudo-enantiomere Beziehung ihrer Chromophore. Dieses symmetrische Verhalten wird jedoch im Absorptionsbereich der Chromophore des chiralen Auxiliars ($\lambda_{\max} = 227 \text{ nm}$ ($\Delta\varepsilon = -2.2 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), 283 nm ($-0.55 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) siehe Anhang 1) gebrochen. Obwohl (-)-Thiocamphansäure erst in wesentlich konzentrierteren Lösungen als 10^{-5} mol/L CD-Absorptionen zeigt, scheint in **35b** ihr Einfluss auf den CD-Effekt durchaus erkennbar, da diese Verbindung die durch seine absolute Konfiguration des chiralen Metallgerüsts geforderte positive CD-Bande bei 227 nm nicht besitzt.

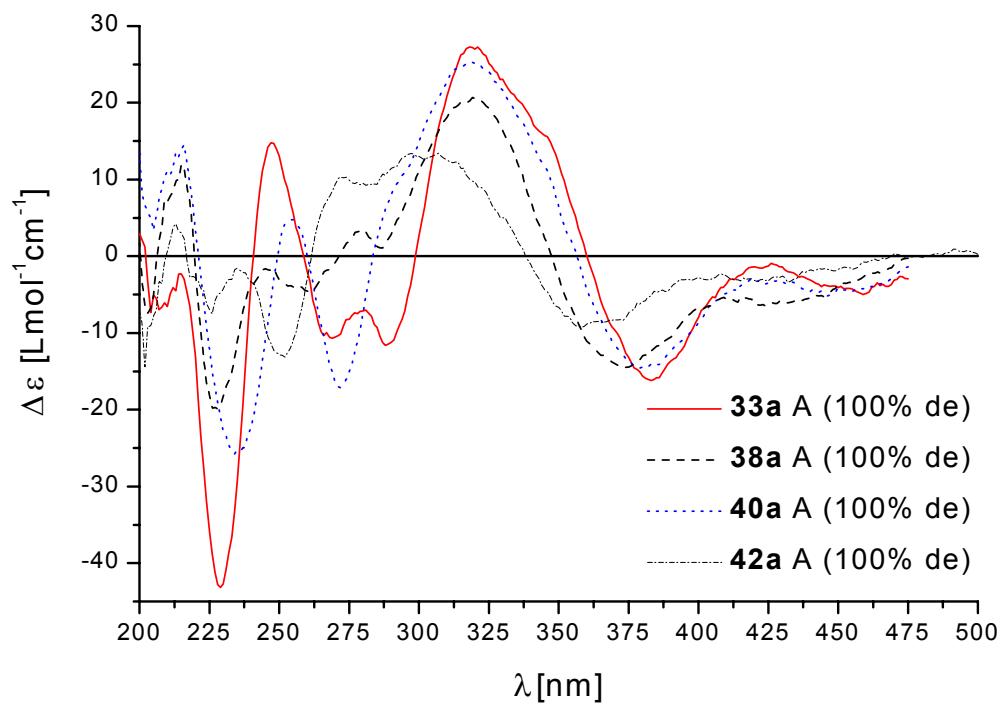
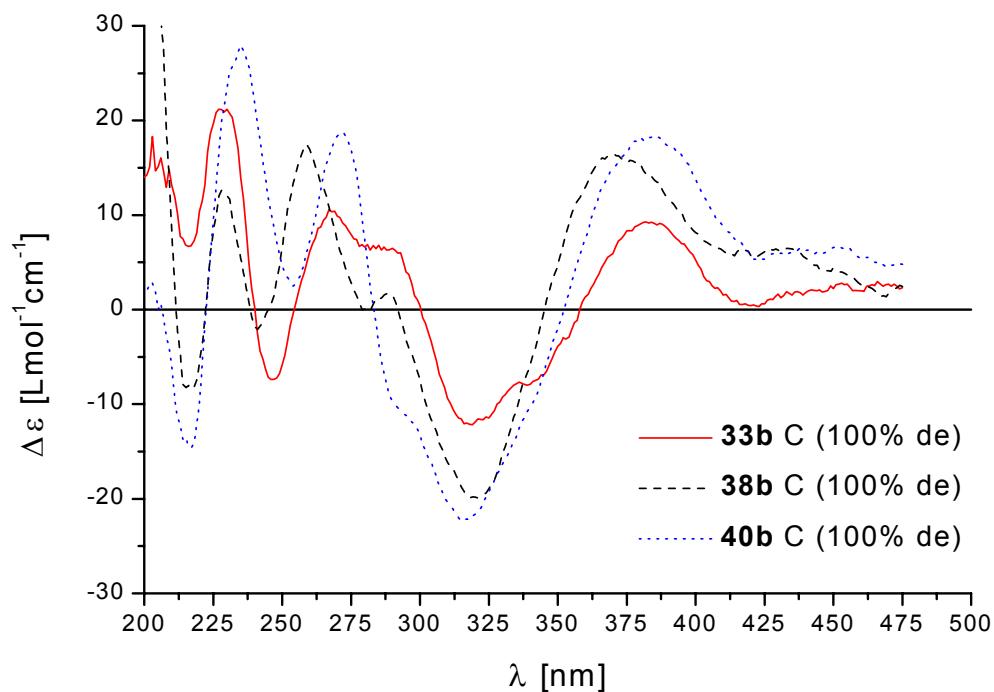
Abbildung 2.5-5 CD-Spektren des Diastereomerpaars **35a/35b**



Diese Spektren sind im langwelligen Bereich durch drei breite CD-Banden mit steigender Intensität geprägt. Die beiden langwelligsten Banden mit Absorptionsmaxima bei 440 und 360 nm haben das gleiche Vorzeichen, das negativ in **35a** und positiv in **35b** ist. Dann erfolgt ein Übergang zu der intensivsten Absorption nahe 310 nm mit positivem Cotton-Effekt in **35a** und negativem in **35b**. Die Lage und Vorzeichenabfolge dieser ersten drei CD-Banden korreliert sehr stark mit der absoluten Konfiguration des Metalltetraeders, die röntgenstrukturspektroskopisch für **35a** als A-Konfiguration bestimmt wurde. Diese Beziehung wird verdeutlicht durch den Vergleich der CD-Spektren der verbleibenden Thiocamphanatderivate. In Abb. 2.5-6 sind die CD-

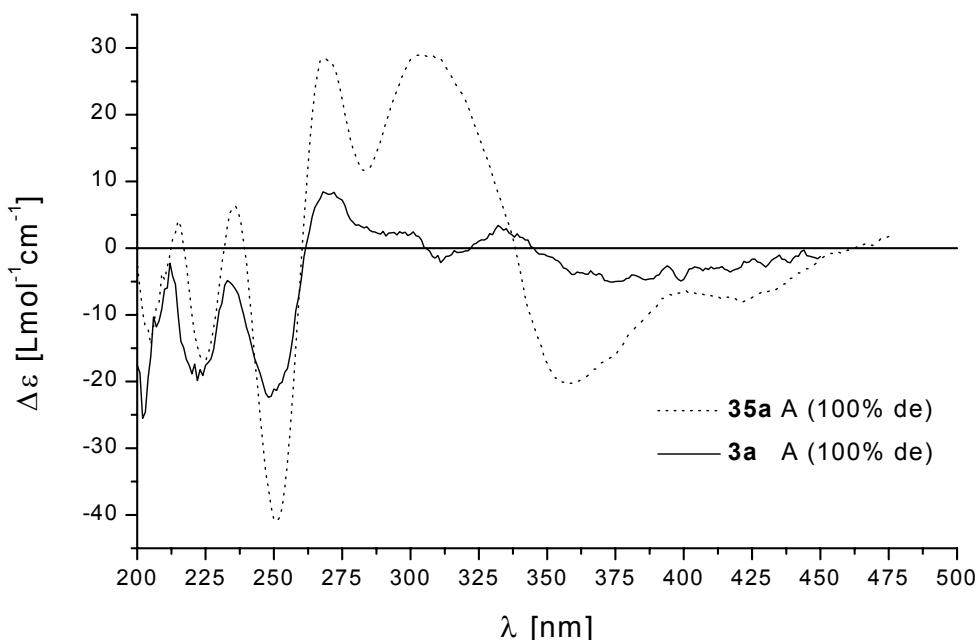
Kurven der Diastereomere **33a**, **38a**, **40a** und **42a** gegenübergestellt. Hier ist die Vorzeichenabfolge dieser ersten drei Banden mit minus - minus - plus gleich der in **35a**. Damit ist das Metallgerüst A-konfiguriert, was auch röntgenographisch für **38a** und **40a** seine Bestätigung fand. Die Abb. 2.2-7 zeigt einen Vergleich der CD-Spektren der Diastereomere **33b**, **38b** und **40b** (Das Spektrum der AgCu-Verbindung **42b** fand bei dieser Darstellung keine Berücksichtigung, da die Substanz mit ClCuPPh_3 verunreinigt war.). Aus der reziproken Vorzeichenabfolge (plus – plus – minus) dieser CD-Banden resultiert genau wie für **35b** eine C-Konfiguration des Metallgerüstes. Insgesamt gibt es in diesem Bereich leichte Variationen bezüglich der Intensität und Lage der CD-Banden als Funktion der Metallzusammensetzung des Tetraeders. So erfolgt die entsprechende Absorption der orangen Digoldverbindung stets bei längster Wellenlänge (459, 383, 321 nm), während die der gelben Disilberverbindung jeweils am bathochromsten verschoben ist (421, 358, 304 nm). Dazwischen ist für die weiteren Titelverbindungen eine Blauverschiebung in der Abfolge AuCu - (446, 378, 319 nm), AuAg - (424, 373, 319 nm) und AgCu -Derivat (421, 358, 307 nm) gegeben. An dieses Bandentriplett schließen sich beim Gang zu höherer Energie mehrere z.T. schwach ausgeprägte CD-Banden an, die in ihrer Lage und Vorzeichenabfolge keinem so klaren Muster folgen.

Im Bereich um 230 nm scheint für sämtliche A-konfigurierte Titelverbindungen wiederum eine korrespondierende CD-Bande zu erkennen zu sein. Ihre zugrundeliegende Absorption erfordert diesmal für den AuCu -Clusterkomplex ($\lambda = 234$ nm) die niedrigste Energie, wohingegen sie für die Ag_2 -Verbindung ($\lambda = 225$ nm) wiederum die höchste Energie benötigt. Eine Blauverschiebung der jeweiligen CD-Anregung für die übrigen Derivate erfolgt in der Abfolge: Au_2 - (229 nm), AuAg - (228 nm) und AgCu -Komponente (226 nm). Die wesentlich höhere Intensität dieser Absorptionsbande bei den A-Diastereomeren lässt den schon erwähnten Beitrag des chiralen (-)-Thiocamphanatliganden erkennen. So scheint der CD-Effekt des Liganden durch das A-konfigurierte chirale Metallgerüst verstärkt zu werden. Insgesamt ist jedoch eine Aussage über die Beziehungen der einzelnen CD-Banden in diesem kurzwelligeren Spektralbereich im Gegensatz zu der Korrelation des Bandentriplets an der langwelligen Absorptionskante schwieriger.

Abbildung 2.5-6 CD-Spektren der Diastereomere **33a**, **38a**, **40a** und **42a** mit A-Konfiguration**Abbildung 2.5-7** CD-Spektren der Diastereomere **33b**, **38b** und **40b** mit C-Konfiguration

Der Einfluss der Art des Auxiliars (Oxo- bzw. Thioligand) auf die chiroptischen Eigenschaften derartiger Metallatetrahedrane kann durch Vergleich des CD-Spektrums des Ag_2 -Thiocamphanatclusters und Ag_2 -Camphanatderivates abgeschätzt werden. In Abb. 2.5-8 sind die entsprechenden Spektren von **3a** und **35a** gegenübergestellt.

Abbildung 2.5-8 Vergleich der CD-Spektren von **3a** und **35a**

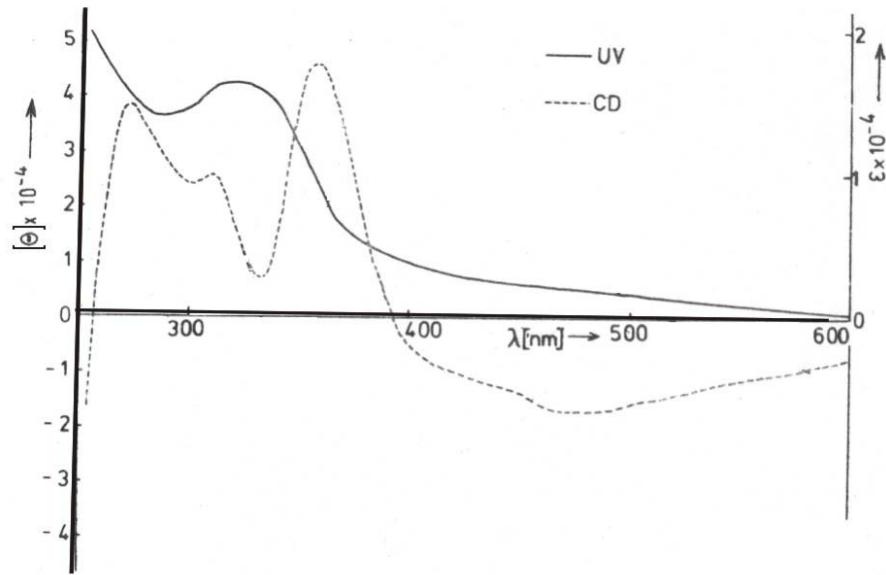


Während im kurzweligen Absorptionsbereich (unterhalb von 280 nm) zur Anregung der CD-Banden des Thioclusters **35a** im Vergleich mit dem Oxocluster **3a** eine nahezu gleiche Energie notwendig ist, so ist die Intensität dieser CD-Banden wesentlich höher. Dieser verstärkende Effekt tritt besonders im langwelligeren Absorptionsbereich in Erscheinung. Auf den diagnostischen Wert dieses Wellenlängenbereiches bei der Bestimmung der absoluten Konfiguration des Metalltetraeders ist bereits mehrfach hingewiesen worden. Hier zeigt der Oxokomplex **3a** schwache CD-Absorptionen, die jedoch weitestgehend auch vergleichbare Vorzeichen wie das charakteristische CD-Bandentriplett der Thiocluster aufzeigen. Der unterschiedliche Kurvenverlauf in diesem langweligen Absorptionsbereich ist vermutlich auf die verschiedenartigen Koordinationsmuster des jeweiligen Liganden zurückzuführen. Dies sollte durch Analyse der Grenzorbitale dieser Thiocluster, die auf Grundlage der DFT berechnet wurden, bestätigt werden (siehe 2.6).

In der Literatur ist bis auf wenige Ausnahmen kaum über CD-spektroskopische Untersuchungen an chiralen Metallclustern berichtet worden. Für die von VAHRENKAMP 1980 dargestellte enantiomerenreine Verbindung $\text{Co}(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{CO})_3\text{MoCp}(\text{CO})_2\text{S}$ wurden solche Messungen vorgenommen [9]. Ihr CD-Spektrum ist in nachfolgender Abb. 2.5-9 dargestellt. Im Gegensatz zu denen im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Metallclusterkomplexe sind im langweligen sichtbaren Bereich des Spektrums eindeutige CD-Banden zu erkennen. Die hierfür verantwortliche Wechselwirkung der Elektronen mit dem polarisierten Licht hat aufgrund der Chiralität des trimetallischen CoFeMoS-Gerüstes einen chiroptischen Effekt. Aus der Bathochromie der CD-Effekte unserer Verbindungen, die auf dem chiralen tetrametallischen $\text{Re}_2\text{M}^1\text{M}^2$ -Körper beruhen, folgt eine

höhere HOMO-LUMO-Separation der Grenzorbitale. Dieses zeigt auch höhere Stabilität einhergehend mit stabileren Metall-Metall-Bindungen an.

Abbildung 2.5-9 CD-Spektrum von $\text{Co}(\text{CO})_3\text{Fe}(\text{CO})_3\text{MoCp}(\text{CO})_2\text{S}$ [9]



2.5.4 Diastereomere Metallatetrahedrane vom Typ $\text{Re}_2(\text{M}^1\text{PR}_3)(\text{M}^2\text{PR}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7$ (-)-SCamphanat ($\text{R} = \text{OMe}$ (*n*-Bu), $\text{M}^1 = \text{Au}$, $\text{M}^2 = \text{Au}$ 34, Ag 39, Cu 41; $\text{M}^1 = \text{Ag}$, $\text{M}^2 = \text{Ag}$ 36 (37))

An die erfolgreiche diastereomerenreine Darstellung von Thiocamphanatderivaten mit MPPPh_3 -Fragmenten sollte sich in analoger Vorgehensweise wie bei den Camphanatverbindungen die Synthese von alkoxy- (bzw. alkyl-) substituierten Derivaten anschließen.

Zur Darstellung der Re_2Au_2 - 34 und Re_2Ag_2 -Derivate 36, 37 wurde dafür der Precursorkomplex $\text{K}[\text{Re}_2\text{HSCamphanat}]$ mit zwei Äquivalenten $\text{ClAuP}(\text{OMe})_3$ bzw. BF_4AgPR_3 ($\text{R} = \text{OMe}$, *n*-Bu) zur Reaktion gebracht. Aus der dickschichtchromatographischen Aufreinigung mit dem Laufmittel CH_2Cl_2 / *n*-Hexan ergaben sich jeweils diastereomerenrein die Verbindungen 34a und 34b, sowie die methoxysubstituierten Disilberkomponenten 36a und 36b und die entsprechenden Butylderivate 37a und 37b.

Der Kombination unterschiedlicher Münzmetalle im Tetraeder musste zunächst die Isolierung des benötigten diastereomeren Precursorkomplexes $\text{PPh}_4[\text{Re}_2\text{AuP}(\text{OMe})_3(-)\text{-SCamphanat}]$ voranstehen (siehe Reaktionsschema 2.5-2). Zu diesem Zweck wurde zunächst $\text{Li}[\text{Re}_2\text{HC(O)Ph}]$ in THF-Lösung mit einem Äquivalent $\text{ClAuP}(\text{OMe})_3$ umgesetzt. Das so gebildete trimetallische Intermediat $\text{Li}[\text{Re}_2\text{AuP}(\text{OMe})_3\text{Cl}]$ wurde genau wie bei der Darstellung der Phenyllderivate durch Rühren mit (-)-Kaliumthiocamphanat diastereomer modifiziert und mit PPh_4Cl als $\text{PPh}_4[\text{Re}_2\text{AuP}(\text{OMe})_3(-)\text{-SCamphanat}]$ isoliert. Dessen spektroskopischen Daten sind nachfolgend in Tab. 2.5-11 zusammengefasst.

Tabelle 2.5-11 Spektroskopische Daten von $\text{PPh}_4[\text{Re}_2\text{AuP}(\text{OMe})_3(-)\text{-SCamphanat}]$

IR [cm^{-1}], $\nu(\text{CO}, \text{CO}_2, \text{SCO}) (\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: 2046 m, 1971 vs, 1954 vs, 1944 s (sh), 1898 s, 1878 s, 1861 s, 1768 m, 1587 w, 1333 vw.

^{31}P -NMR [ppm] (CDCl_3): 23.7 (s, 1P, PPh_4), 154.3 (d, 1P, $\mu\text{-P}$, $^3\text{J}_{\text{PP}} = 18.0$ Hz, überschüssiges DS), 154.9 (d, 1P, $\mu\text{-P}$, $^3\text{J}_{\text{PP}} = 17.6$ Hz, unterschüssiges DS), 232.1 (d, 1P, AuPOMe , $^3\text{J}_{\text{PP}} = 18.1$ Hz, über), 232.4 (d, 1P, AuPOMe , $^3\text{J}_{\text{PP}} = 18.1$ Hz, unter),

^1H -NMR [ppm] (CDCl_3): 0.77 (s, 3H, Me, unter), 0.79 (s, 3H, Me, über), 0.97 (s, 6H, 2 Me, über), 1.00 (s, 6H, 2 Me, unter), 1.0-2.6 (m, 26H, SCam, Cy), 3.81 (d, 3H, OMe, $^3\text{J}_{\text{HP}} = 13.6$ Hz, über), 3.83 (d, 3H, OMe, $^3\text{J}_{\text{HP}} = 13.6$ Hz, unter) 7.3-8.0 (m, 45H, Ph).

Das IR-Spektrum ist sowohl für den $\nu(\text{CO})$ -Schwingungsbereich als auch für die Lacton- und Thiocarboxylatschwingung nahezu identisch mit dem des Phenyllderivats $\text{PPh}_4[\text{Re}_2\text{Au}(-)\text{-SCamphanat}]$. Im ^{31}P -NMR-Spektrum sind die Diastereomere durch die verschiedenartige Resonanzlage der Doublets der Phosphitliganden und der Phosphidobrücken gekennzeichnet. Beide zeigen im Gegensatz zu den Phosphorsingulets der Referenzsubstanz eine $^3\text{J}(\text{PP})$ -Kopplung von 18 Hz. Demnach unterstützen die Methoxygruppen eine Kopplung des Phosphitliganden über das Re_2Au -Metallgerüst zur Phosphidobrücke [47]. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt für die Diastereomere unterschiedliche Lagen der Methylgruppen des Camphanatliganden und der Methoxyliganden.

Die Reaktion äquimolarer Mengen dieses Intermediats mit $\text{BF}_4\text{AgP(OMe)}_3$ bzw. $\text{PF}_6\text{CuP(OMe)}_3$ ergab die Diastereomerengemische **39** und **41**. Ihre chromatographische Auftrennung in die diastereomererenreinen Komponenten **39a**, **39b** bzw. **41a**, **41b** erfolgte analog der oben beschriebenen Verfahrensweise.

Die isolierten Diastereomere wurden mit Hilfe der IR-, NMR- (^1H , ^{31}P), UV- und CD-Spektroskopie untersucht. Hinsichtlich des siebenbandigen $\nu(\text{CO})$ -Schwingungsmusters und der Lacton- und Thiocarboxylatschwingung wiesen sie im Vergleich zu den zuvor diskutierten Thiocamphanatderivaten keine Besonderheiten auf. Ähnliches gilt für ihre ^1H -NMR-Spektren, die eine Unterscheidbarkeit der Diastereomere anhand der unterschiedlichen Resonanzlagen der Methylgruppen ermöglichen (siehe Tab. 2.5-12). Lediglich die ^{31}P -NMR-Messdaten lohnen einer näheren gesonderten Betrachtung. Zu diesem Zweck sind sie in Tabelle 2.5-12 exemplarisch für die jeweiligen **b**-Diastereomere zusammengefasst.

Tabelle 2.5-12 Spektroskopische ^{31}P -NMR-Messdaten [ppm] der Diastereomere **34b**, **36b**, **37b**, **39b** und **40b**

	$\mu\text{-P}$	$\text{M}^1(\text{PR}_3)$	$\text{M}^2(\text{PR}_3)$
34b	124.1 (pseudo-t, 1P, $\mu\text{-P}$, $^3\text{J}_{\text{PP}} = 7.0$ Hz)	190.1 (dd, $^3\text{J}_{\text{PP}} = 7.3$ Hz, $^3\text{J}_{\text{PP}} = 14.3$ Hz)	174.5 (dd, $^3\text{J}_{\text{PP}} = 6.8$ Hz, $^3\text{J}_{\text{PP}} = 14.3$ Hz)
36b	112.9 (s, 1P, $\mu\text{-P}$), ,	144.0 (m, breit)	142.8 (m, breit)
37b	109.3 (s, 1P, $\mu\text{-P}$)	7.6 (2 t, $^1\text{J}_{\text{P}^{107}\text{Ag}} = 404$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P}^{109}\text{Ag}} = 461$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P}^{107/109}\text{Ag}} = 29$ Hz),	5.7 (2dd, $^1\text{J}_{\text{P}^{107}\text{Ag}} = 460$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P}^{109}\text{Ag}} = 483$ Hz, $^2\text{J}_{\text{P}^{107/109}\text{Ag}} = 31$ Hz)
39b	125.2 (d, 1P, $\mu\text{-P}$, $^3\text{J}_{\text{PP}} = 6.6$ Hz),	208.6 (dd, AuP(OMe)_3 , $^2\text{J}_{\text{P}^{107/109}\text{Ag}} = 52.3$ Hz, $^3\text{J}_{\text{PP}} = 8.3$ Hz)	139.2 (2 d, AgP(OMe)_3 , $^1\text{J}_{\text{P}^{107}\text{Ag}} = 689$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P}^{109}\text{Ag}} = 795$ Hz),
41b	130.9 (s, 1P, $\mu\text{-P}$),	208.4 (t, AuP(OMe)_3 , $^3\text{J}_{\text{PP}} = 9.0$ Hz)	128.6 (s, 1P, CuPOMe),

Gemäß der bisher angewandten Nomenklatur bezüglich der Konstitution derartiger Metallatetrahedrane ist die Position des M^1PR_3 -Fragments in trans-Stellung zum Thiocamphanatliganden. Allgemein ergibt ein Vergleich der Phosphorsignallagen der phosphitsubstituierten Liganden mit denen der Phosphanderivate eine Verschiebung zu tieferem Feld, was auch schon eine ähnliche Gegenüberstellung der entsprechenden Re_2Ag_2 -Camphanatverbindungen ergab (siehe 2.1). Übereinstimmend mit den zuvor besprochenen Phenylderivaten ist auch bei den methoxysubstituierten Titelverbindungen das $\mu\text{-}^{31}\text{P}$ -NMR-Signal für die Disilberverbindung **36b** bei höchstem Feld (112.9 ppm) lokalisiert. Jedoch sind für diese Substanz die einzelnen $\text{J}(\text{AgP})$ -Kopplungen der Signale der Silberfragmente nicht auflösbar. Diese einzelnen Kopplungen sind jedoch für das Butylderivat **37b** deutlich erkennbar und weisen im Vergleich mit dem entsprechenden Camphanatderivat **12** keine Besonderheiten auf. Auch die AgP(OMe)_3 -Gruppe in **39b** zeigt entsprechend der natürlichen Isotopenverteilung der NMR-aktiven Silbernuklide unterschiedliche $^1\text{J}(\text{P}^{109}\text{Ag})$ - und $^1\text{J}(\text{P}^{107}\text{Ag})$ -Kopplungen, die jedoch beide um 250 Hz größer sind als die entsprechenden Kopplungen im Phenylanalogon **38**. Die zuvor bei der Diskussion des dreikernigen Vorläuferkomplexes $\text{PPh}_4[\text{Re}_2\text{AuP(OMe)}_3\text{SCamphanat}]$ aufgezeigte Fähigkeit des Phosphitliganden, $^3\text{J}(\text{PP})$ -Kopplungen über das Metallgerüst hinweg zu begünstigen, ist auch der Analyse der ^{31}P -NMR-Messdaten der vierkernigen Titelverbindungen zu entnehmen. So ist das Phosphidobrückensignal in **34b** ein pseudo-Triplett und in **39b** ein Dublett, die aus einer Kopplung zum jeweiligen AuP(OMe)_3 -Fragment resultieren. Diese Kopplung hat zur Folge, dass die Signalgruppe dieses Fragments in **39b** im Gegensatz zu derjenigen im Phenylderivat **38b** ein Doppeldublett ergibt. Diese Doppeldoublets sind auch für beide

AuP(OMe)₃-Gruppen in **34b** zu erkennen. In Tab. 2.5-13 sind die spektroskopischen Daten der Titelverbindungen aufgeführt, die eine Unterscheidung der Diastereomere gewährleisten.

Tabelle 2.5-13 Ausgewählte spektroskopische Daten der diastereomeren Titelverbindungen

	De-Wert (%)	³¹ P NMR [ppm] (s, μ -P)	¹ H NMR [ppm] (s, CH ₃ , SCam)	IR [cm ⁻¹] $\nu_{as}(\text{CO}_2)$	CD λ ($\Delta\epsilon$) / nm (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)
34a	94	124.3	0.96, 0.99, 1.06	1620	201 (-18.9), 218 (-24.8), 246 (-42.5), 272 (19.8), 313 (29.1), 380 (-20.6), 448 (-6.8).
34b	92.5	124.1	0.90, 1.06, 1.11	1630	198 (16.9), 215 (13.5), 246 (30.3), 271 (-15.3), 312 (-20.3), 377 (15.5), 447 (5.1)
36a	100	112.8	0.93, 0.98, 1.06	1620	209 (-15.6), 232 (-27.0), 264 (23.9), 286 (18.8), 357 (-19.0), 420 (-8.7)
36b	100	112.9	0.90, 1.06, 1.19	1633	198 (9.0), 208 (11.4), 232 (23.5), 264 (-25.0), 282 (-18.8), 356 (19.5), 416 (9.0)
37a	100	108.6	Keine Zuordnung möglich	1610	214 (-6.7), 223 (3.2), 237 (-42.3), 265 (27.3), 303 (16.5, sh), 353 (-18.0), 416 (-5.6, sh)
37b	100	109.3		1628	212 (3.9), 223 (-9.6), 237 (44.6), 264 (-33.5), 293 (-18.9, sh), 354 (22.1), 415 (7.9, sh)
39a	100	125.5	0.95, 0.99, 1.06	1626	208 (8.0), 220 (-12.0), 238 (-24.8), 268 (15.2), 315 (19.1), 373 (-16.8), 424 (-7.6)
39b	100	125.2	0.90, 1.06, 1.11	1641	198 (5.8), 207 (-11.7), 219 (7.5), 238 (24.1), 267 (-17.1), 312 (-18.1), 371 (20.1), 425 (9.0)
41a	100	131.4	0.975, 0.984, 1.07	1637	201 (-6.1), 206 (0.8), 235 (-27.0), 255 (-18.3), 281 (19.6), 307 (26.2), 376 (-18.1), 441 (-8.6)
41b	100	130.9	0.92, 1.07, 1.14	1657	199 (10.7), 210 (-10.7), 235 (28.7), 256 (16.4), 281 (-23.7), 305 (-28.8), 376 (20.6), 439 (9.8)

Diese Differenzierung der Diastereomere kann in Übereinstimmung mit den Phenylderivaten auf Grundlage der asymmetrischen Thiocarboxylatschwingung, der Resonanzlagen der Methylgruppen, des Methoxyliganden und der Phosphidobrücke sowie der CD-Banden erfolgen.

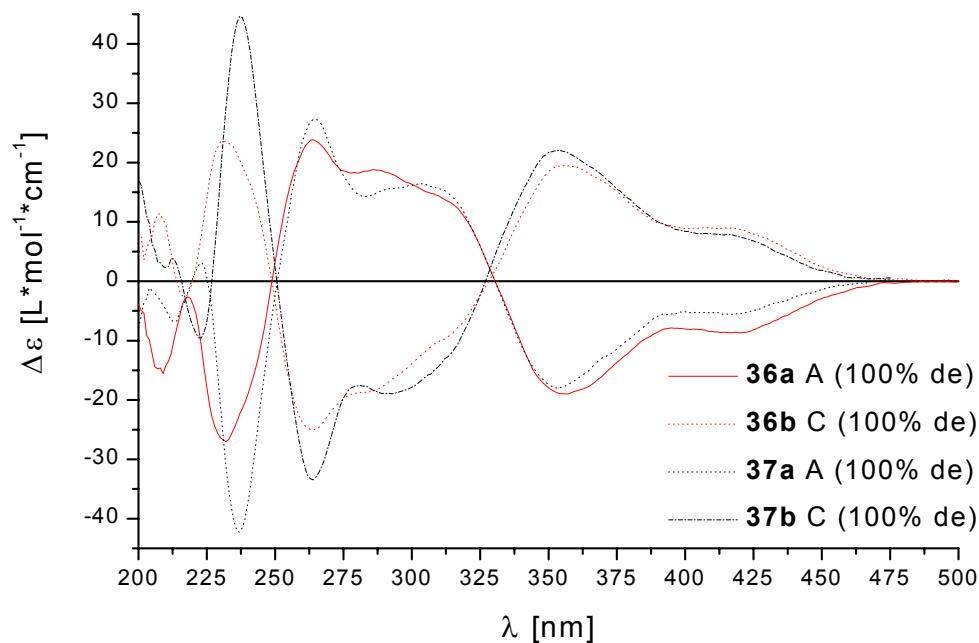
Chiroptische Eigenschaften

Neben der präparativen Herausforderung diente die Darstellung der Titelverbindungen hauptsächlich der Analyse der chiroptischen Eigenschaften hinsichtlich des Ligandenaustausches PPh₃ – P(OMe)₃. So ist eine chromophore Gruppe, die zu einer $\pi \rightarrow \pi^*$ Elektronenanregung befähigt ist, durch eine Funktion mit Elektronenübergängen vom Typ $n \rightarrow \sigma^*$ und $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ersetzt worden.

In gleicher Weise wie bei den Re₂Ag₂-Camphanatderivaten zeigen die CD-Spektren der jeweiligen Diastereomere der phosphitsubstituierten Thiocamphanatderivate eine stärker ausgeprägte Bild / Spiegelbild-Symmetrie als die zuvor diskutierten Phenylverbindungen. Zu diesem Zweck sind in Abb. 2.5-10 exemplarisch die CD-Kurven der Disilbercluster **36a** und **36b** dargestellt. Dieses bezeichnende spiegelbildliche Symmetrieverhalten ihrer Spektren, besonders im Hinblick auf die sehr gute Korrespondenz der Durchgangspunkte, bestätigt nicht nur die gelungene diastereomerenreine Trennung sondern verdeutlicht vielmehr den pseudoenantiomeren Charakter der für die CD-Absorptionen verantwortlichen Chromophore: der unterschiedlich konfigurierte Metalltetraeder mit einer Ligandensphäre von C₁-Symmetrie.

Zur Abschätzung inwieweit eine Alkoxy- oder Alkylgruppe als Substituent am Münzmetallphosphoratom unterschiedlich auf den CD-Effekt derartiger Thiocamphanatderivate einwirkt, ist in Abb. 2.5-10 den CD-Kurven der Re_2Ag_2 -Trimethoxyderivaten **36a** und **36b** die CD-Spektren der entsprechenden Tributylverbindungen gegenübergestellt.

Abbildung 2.5-10 CD-Spektren der Re_2Ag_2 -Diastereomere **36a**, **36b**, **37a** und **37b**



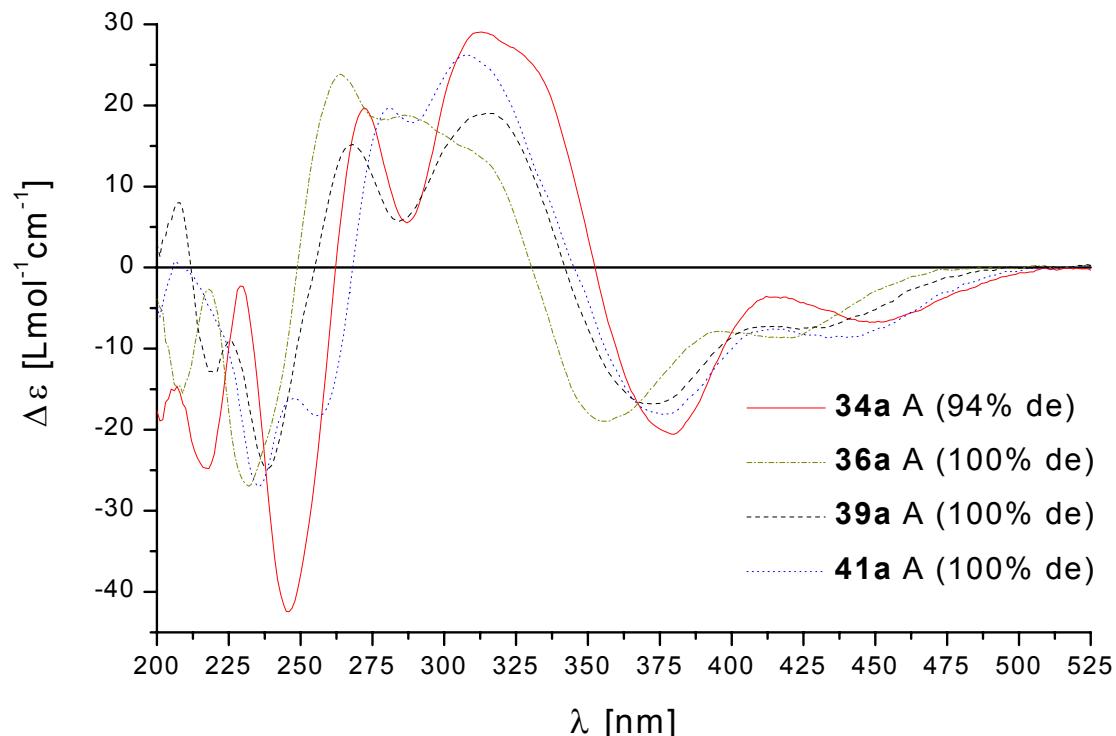
Dieser Vergleich ergibt in gleicher Weise wie bereits bei den diskutierten Oxoverbindungen mit Re_2Ag_2 -Gerüst (siehe 2.1.2), dass keine grundlegende Beeinflussung der chiroptischen Eigenschaften durch den Ersatz einer Alkyl- durch eine Alkoxygruppe am Münzmetallfragment erfolgt. Auch hier ist lediglich erkennbar, dass die Bandenschulter bei 300 nm beim Butylderivat stärker ausgeprägt ist, wohingegen die Methoxyverbindung eine zusätzliche geschulterte CD-Bande nahe 240 nm aufweist.

Der vor allem für die Phenylverbindungen derartiger Thiocamphanatverbindungen struktcharakteristische langwellige Absorptionsbereich mit seinem stark ausgeprägten Dreibandenmuster ist auch für die Titelverbindungen zu erkennen. Diese Absorptionsbanden sind für sämtliche Methoxyderivate bathochrom gegenüber denen der entsprechenden Phenylverbindungen verschoben. Durch Vergleich der Cotton-Effekte dieser CD-Banden ist die Bestimmung der absoluten Konfiguration des Metallgerüstes möglich. In Analogie zu den Phenylverbindungen ist der Metalltetraeder A-konfiguriert, wenn die Vorzeichenabfolge minus – minus – plus ist. Dieses ist für die Methoxyderivate **34a**, **36a**, **39a** und **40a** gegeben, wie in Abb. 2.5-11 verdeutlicht wird. Demgegenüber ist die absolute Konfiguration der Diastereomere **34b**, **36b**, **39b** und **41b** bei reziproker Vorzeichensequenz mit C zu beschreiben (Anhang 5). Des Weiteren ist auch in diesem kennzeichnenden Absorptionsbereich eine Abhängigkeit der CD-Absorption von der Metallsubstitution des Gerüstes zu erkennen. So erfolgt eine Blauverschiebung der Absorptionsmaxima in gleicher Abfolge wie bei den Phenylverbindungen:

oranges Re_2Au_2 - (448, 380, 313 nm), Re_2AuCu - (440, 376, 305 nm), Re_2AuAg - (424, 373, 315 nm) und gelbes Re_2Ag_2 -Derivat (420, 357, 286 nm).

Demgegenüber differieren die CD-Absorptionen im kurzwelligeren Spektralbereich bei Gegenüberstellung mit denen der entsprechenden Phenylderivate durchaus. Dabei sind um so mehr korrespondierende CD-Banden zu

Abbildung 2.5-11 CD-Spektren der A-konfigurierten Methoxyderivate **34a**, **36a**, **39a**, **41a**



erkennen, je mehr Silberfragmente im Metallgerüst vorhanden sind (Re_2AuAg , Re_2Ag_2) (Anhang 6 und 7). Aber auch diese kurzwelligeren CD-Absorptionen folgen für die Methoxyderivate im Gegensatz zu denen der bereits diskutierten Verbindungen einem bestimmten Muster. So ist ein auffallendes plus-minus-Bandenpaar im Bereich um 275 und 245 nm zu erkennen. Dessen Absorption erfordert diesmal für die AuCu -Komponente (281, 256 nm) die niedrigste Energie, ansonsten ist die Abfolge analog der obigen: Au_2 - (272, 246 nm), AuAg - (268, 238 nm), Ag_2 -Verbindung (264, 232 nm).

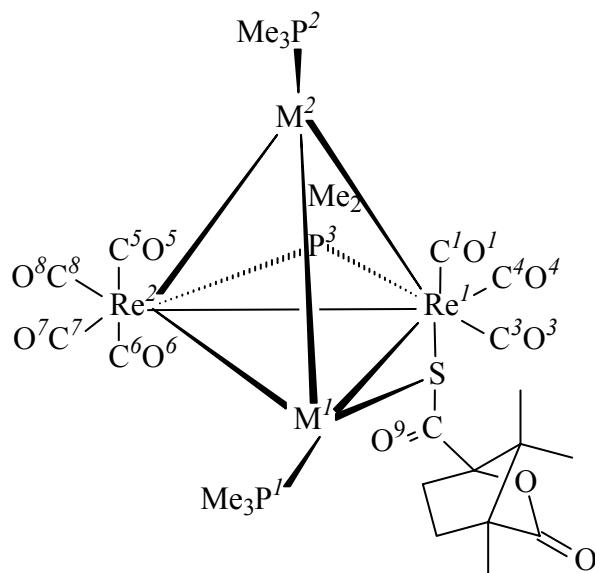
Die gleiche Beziehung zwischen Metallclusterzusammensetzung und CD-Effekt ist auch für die kurzwelligste Bande um 225 nm gegeben. Auch die Phenylderivate zeigen in diesem kurzwelligen Absorptionsbereich eine Blauverschiebung einer korrespondierenden CD-Bande als entsprechende Funktion der Substitution des Metallgerüstes.

2.6 DFT-Analyse chiraler (-)-thiocamphanatsubstituierter Metallatetrahedrane mit $\text{Re}_2\text{M}^1\text{M}^2$ -Gerüst ($\text{M}^1, \text{M}^2 = \text{Cu, Ag, Au}$)

An die erfolgreiche diastereomerenreine Darstellung (-)-thiocamphanatsubstituierten Metallatetrahedrane mit $\text{Re}_2\text{M}^1\text{M}^2$ -Gerüst sollten sich der Vorgehensweise der Behandlung camphanatsubstituierter Metallatetrahedrane folgend (TD)DFT-Rechnungen zur Analyse ihrer chiroptischen Eigenschaften und Grenzorbitale anschließen. Vergleichend mit den diskutierten Ergebnissen für die Camphanatderivate sollte der Einfluss des koordinierten Oxo- bzw. Thioliganden basierend auf dem unterschiedlichen Koordinationsmuster aufgezeigt werden.

Zu diesem Zweck wurde mit TURBOMOLE (Version 5.3) [53] eine energieminimierte Konformation der

Abbildung 2.6-1 Vereinfachte energieminimierte Struktur von $\text{Re}_2\text{M}^1\text{M}^2(-)\text{SCamphanat}$



vereinfachten Molekülstruktur (siehe Abb. 2.6-1) (analog der Camphanatderivate) errechnet. Dabei wurden für die Dichtefunktionalrechnungen polarisierte Gaussian-Atomorbital-Basisätze von valence-double-zeta Qualität für die leichteren Atome herangezogen, d.h. der [2s]-Satz für H, [3s2p1d] für C und O, [4s3p1d] für P und S sowie [5s3p2d] für das Cu-Atom [54]. Für die Metalle Re, Au und Ag wurden neben einem quasirelativistischen Pseudopotential mit einem 28 (Ag) bzw. 60 Elektronencore (Au, Re) [55] ebenfalls optimierte Basisätze von double-zeta Qualität (Ag: [5s3p2d], Au und Re [6s3p2d] [56]) verwendet. Die Rechnungen erfolgten jeweils nach dem Ansatz der lokalen Dichteapproximation (LDA) mit Slater-Dirac's Austauschfunktional [57] und Vosko-Wilk-Nusair's Korrelationsfunktional [58] (s-vwn), da sie für die energetisch günstigste Konformation der Camphanatderivate die beste Übereinstimmung der experimentell ermittelten mit den errechneten Bindungslängen ergab. Zur näherungsweisen Lösung der Atomorbitalintegrale wurden sämtliche (TD)DFT-Rechnungen auf Basis der „Resolution of the identity“-Methode [61-64] durchgeführt.

In Tabelle 2.6-1 sind die errechneten Bindungslängen der energieminimierten Konformation den röntgenographisch ermittelten Abständen gegenübergestellt.

Tabelle 2.6-1 Vergleich der experimentell ermittelten mit den berechneten Bindungslängen [Å]

	M1 = M2 = Au		M1 = M2 = Ag		M1 = Ag, M2 = Au		M1 = Cu, M2 = Au	
	X-ray ^{a)}	s-vwn						
Re – Re	3.254	3.362	3.271	3.303	3.277	3.358	3.253	3.285
Re1 – M1	2.932	2.934	2.929	2.929	2.941	2.978	2.804	2.748
Re1 – M2	2.897	2.972	2.907	2.879	2.896	2.928	2.887	2.913
Re2 – M1	3.018	2.864	3.005	2.894	2.886	2.806	2.918	2.703
Re2 – M2	2.909	2.834	2.937	2.792	3.011	2.928	2.884	2.789
M1 – M2	2.712	2.751	2.728	2.747	2.703	2.752	2.584	2.588
Re1 – S1	2.500	2.527	2.549	2.533	2.535	2.531	2.533	2.526
M1 – S1	2.728	2.889	2.650	2.523	2.609	2.493	2.357	2.265
Re1 – P3	2.431	2.420	2.432	2.423	2.425	2.424	2.427	2.428
Re2 – P3	2.466	2.498	2.477	2.493	2.463	2.494	2.485	2.482
M1 – P1	2.298	2.312	2.405	2.350	2.313	2.320	2.229	2.205
M2 – P2	2.283	2.307	2.430	2.362	2.313	2.320	2.331	2.318

^{a)} Angaben erfolgten ohne Standardabweichung gerundet auf die dritte Nachkommastelle

Ausgehend von dieser energetisch günstigsten Struktur wurden auf Grundlage der TDDFT mit dem escf-Modul [65, 66] des TURBOMOLE-Pakets die ersten 20 Übergangszustände errechnet. Das resultierende CD-Spektrum ist exemplarisch für die Verbindungen $\text{Re}_2\text{Ag}_2(-)\text{SCamphanat}$ (Abb. 2.6-1) sowie $\text{Re}_2\text{AuCu}(-)\text{SCamphanat}$ dem experimentell ermitteltem Spektrum gegenübergestellt (Re_2Au_2 - und Re_2AuAg -Derivat siehe Anhang 8 und 9).

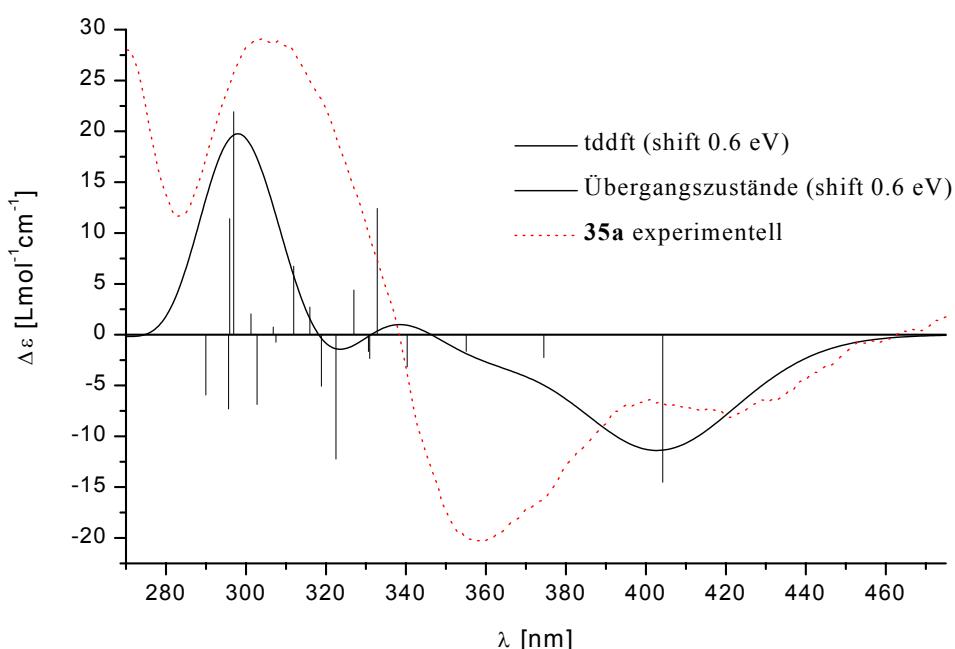
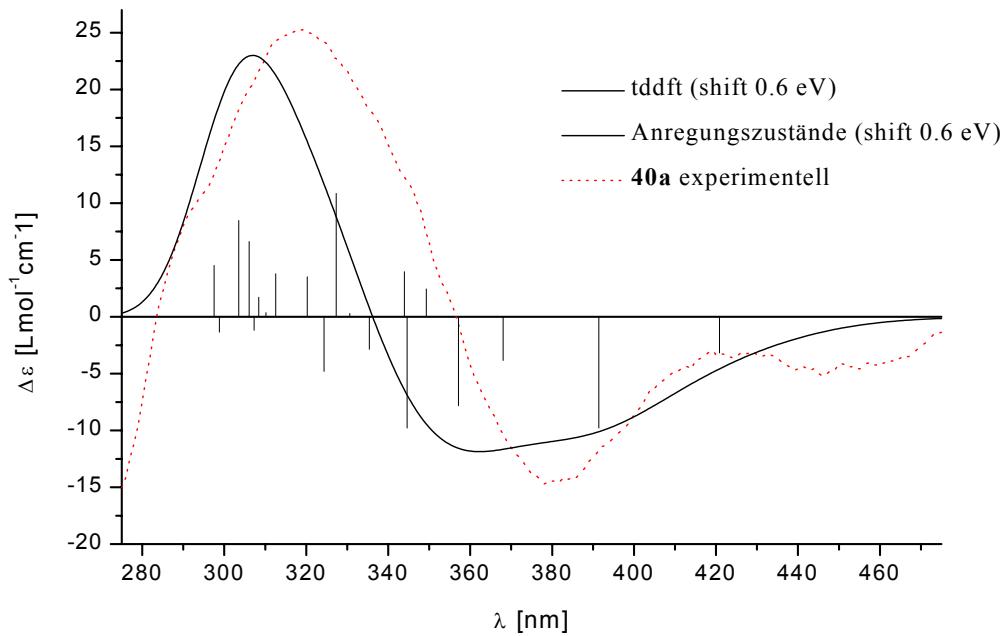
Abbildung 2.6-2 Berechnetes und experimentell bestimmtes CD Spektrum von $\text{Re}_2\text{Ag}_2(-)\text{SCamphanat}$ 

Abbildung 2.6-3 Berechnetes und experimentell bestimmtes CD Spektrum von $\text{Re}_2\text{AuCu}(-)\text{-SCamphanat}$ 

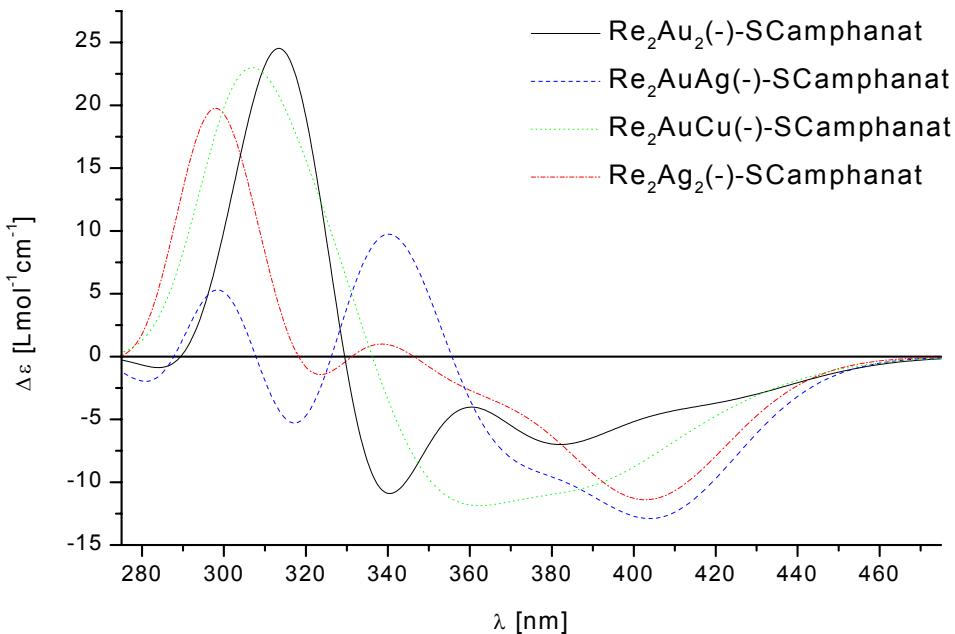
Das errechnete CD-Spektrum der Disilberverbindung zeigt zwei intensiv ausgeprägte CD-Banden bei 405 nm mit negativem und bei 295 nm mit positivem Vorzeichen. Die experimentell von **35a** bestimmte CD-Kurve hat in diesen Wellenlängenbereichen korrespondierende CD-Effekte, die in ihren Vorzeichen mit den berechneten Cotton-Effekten übereinstimmen. Beide CD-Banden sind jedoch für das berechnete Spektrum bathochrom gegenüber der experimentell aufgenommenen Kurve verschoben. Das mehrfach besprochene Dreibandenmuster im langwelligeren Absorptionsbereich wird von der Rechnung nicht angezeigt: einerseits fehlt die intensive negative CD-Bande bei 358 nm andererseits zeigt das errechnete Spektrum zwei Banden geringer Intensität bei 340 (positiv) und 325 nm (negativ). Trotzdem sollte gerade die Korrespondenz der intensivsten CD-Banden eine gleiche absolute Konfiguration des jeweiligen Metalltetraeders dokumentieren.

Demgegenüber sind für $\text{Re}_2\text{AuCu}(-)\text{-SCamphanat}$ das errechnete und experimentell bestimmte CD-Spektrum (**40a**) nahezu deckungsgleich; die errechneten CD-Maxima sind leicht bathochrom verschoben gegenüber den experimentell bestimmten CD-Effekten. Auch die Rechnung lässt das strukturtypische Dreibandenmuster erahnen, da die negative langwelligste CD-Absorptionsbande bei 445 nm im berechneten Spektrum als Bandenschulter nahe 420 nm erscheint.

Diese computergestützten Rechnungen auf Grundlage der DFT wurden einerseits durchgeführt, um zu erkennen, ob neben der röntgenographischen Strukturaufklärung bezüglich der absoluten Konfiguration des Metalltetraeders auch eine solche auf Basis der berechneten CD-Spektren erfolgen kann. Andererseits dienten sie zur Analyse des Münzmetalleinflusses auf den CD-Effekt. Zu diesem Zweck sind in der Abbildung 2.6-4 die berechneten CD-Spektren der Titelverbindungen zusammenfassend abgebildet. In sämtlichen Spektren besitzt die langwelligste CD-Absorptionsbande zwischen 415 und 360 nm ein negatives Vorzeichen. Das strukturtypische Dreibandenmuster ist für das Digollderivat deutlich zu erkennen und nicht nur für den bereits

diskutierten Goldkupfercluster sondern auch für die Goldsilberverbindung zu erahnen. Letztgenannte Verbindung zeigt jedoch gegenüber dem Experiment (siehe Anhang 9) zunächst einen intensiven negativen CD-

Abbildung 2.6-4: Berechnete CD Spektren der Titelverbindungen unter Verwendung des Funktional s-vwn



Effekt, der dann beim Gang zu einer kürzeren Wellenlänge von einer weniger intensiven Bande geschultert wird. Die positive kurzwelligere dritte CD-Bande des Musters ist für die Titelverbindungen zwischen 350 und 290 nm lokalisiert. Diese korrespondierenden Cotton-Effekte verdeutlichen zunächst einmal die gleiche absolute Konfiguration der berechneten Strukturen und ermöglichen ihre Bestimmung für die präparativ dargestellten diastereomererenreinen Verbindungen durch Vergleich mit ihren CD-Spektren.

Im Gegensatz zu den experimentell aufgenommenen CD-Kurven lässt sich aus Abb. 2.6-4 kein durchgängiger Trend bei der Abfolge der Absorptionsmaxima in bezug auf die Substitution des Metalltetraeders ausmachen. Experimentell erfolgten die Elektronenanregungen für das Dreibandemuster für das Re_2Au_2 -Derivat stets bei längster Wellenlänge gefolgt von den Absorptionsmaxima des Re_2AuCu -, Re_2AgAu - und Re_2Ag_2 -Clusterkomplexes. Eine ähnliche Sequenz ist lediglich für die positive CD-Bande zwischen 320 und 290 nm für die Derivate mit Re_2Au_2 -, Re_2AuCu - und Re_2A_2 -Gerüst festzustellen.

Nun sollten die HOMO und LUMO Grenzorbitale betrachtet werden. Sie wurden ausgehend von der mit dem Funktional s-vwn optimierten Molekülgeometrie mit dem Programm Viewmol 2.3 [67] dargestellt. Da die Rechnungen für sämtliche Titelverbindungen ähnliche HOMO- und LUMO-Zusammensetzungen ergaben, ist in Tabelle 2.6-2 exemplarisch die Populationsanalyse des HOMO-LUMO-Paars für $\text{Re}_2\text{AuCu}(-)\text{-SCamphanat}$ zusammengefasst.

Das HOMO hat ähnlich wie das der Camphanatderivate π -Charakter und setzt sich im Gegensatz zu diesen bereits diskutierten Verbindungen mehrheitlich aus dem Cu-Re-S-Dreiring zusammen, der von je einem d-Orbital am Rhenium und Kupfer sowie einem p-Orbital am Schwefelatom aufgespannt wird. Demgegenüber ist die Zusammensetzung des LUMO der Titelverbindungen durchaus mit derjenigen der Camphanatderivate

vergleichbar. Dessen π^* -Charakter wird durch die π^* -Orbitale der beiden axialen CO-Liganden (ca. 50%) am Re2 geprägt, wobei auch noch Anteile (20%) aus Mischorbitalen der beiden Münzmetalle dazu beitragen.

Tabelle 2.6-2 Populationsanalyse des HOMO und LUMO für $\text{Re}_2\text{AuCu}(\text{-})\text{SCamphanat}$

HOMO					LUMO				
	%	%s-AO	%p-AO	%d-AO		%	%s-AO	%p-AO	%d-AO
Cu	20.45	0.61	11.74	87.64	C6	19.40	1.35	97.10	1.56
Re1	15.78			100	C5	12.53	9.49	88.93	1.58
S	14.23	0.35	98.64	1.00	O6	12.29	0.43	99.31	0.25
Re2	9.01	3.3		96.7	Cu	10.83	7.78	77.81	14.41
P3	6.30	0.07	97.96	1.97	Au	8.99	36.93	57.96	5.11
Au	5.81	14.52	43.80	41.68	O5	6.30	1.22	98.50	0.28
P1	3.53	18.59	78.18	3.23	Re1	4.83	20.59	14.56	64.85
O9	2.73		100		Re2	3.31		46	54
O1	2.62		100		C4	3.27	47.57	50.06	2.38
C7	1.95	36.73	59.46	3.81	P2	2.30	19.42	68.47	12.11
					P1	1.97	3.40	95.42	1.18

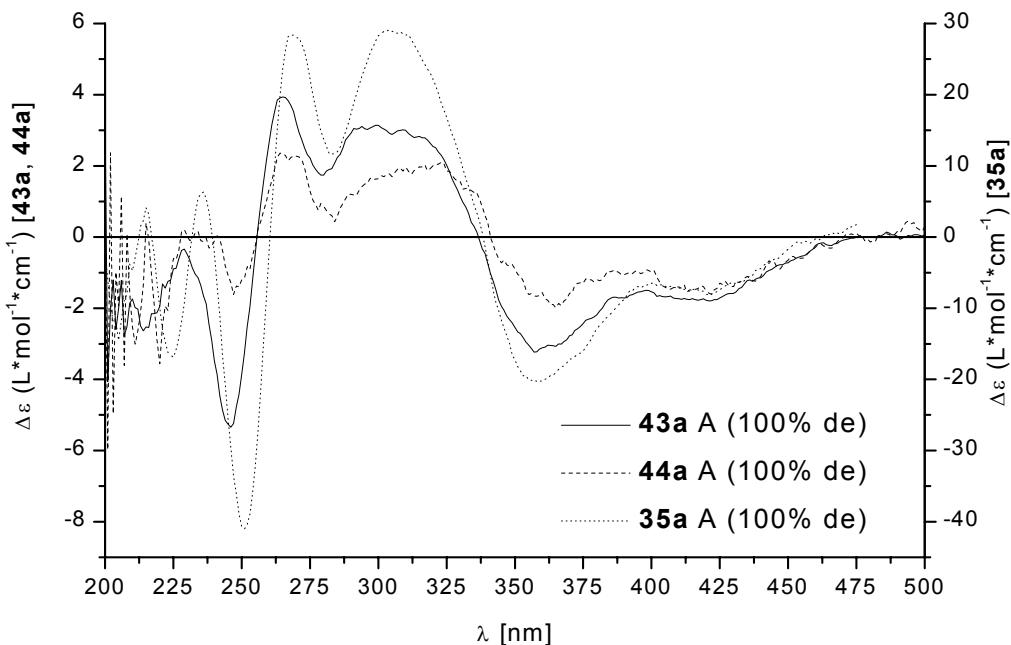
Das unterschiedliche Bindungsmuster der Camphanat- und Thiocamphanatliganden lässt demnach verschiedenartige HOMOs zu, wodurch vermutlich auch die unterschiedliche Rotationsstärke der CD-Effekte gerade im langwelligeren Absorptionsbereich geprägt ist. Wie aus einem Vergleich der berechneten CD-Spektren von $\text{Re}_2\text{Ag}_2(\text{-})\text{Cam}$ und $\text{Re}_2\text{Ag}_2(\text{-})\text{SCam}$ hervorgeht (Anhang 10), ist analog dem Experiment die Rotationsstärke des langwelligsten HOMO-LUMO-Übergangs für die Thioverbindung wesentlich größer als für den Oxokomplex. Die Rotationsstärke ist das Skalarprodukt aus dem elektrischen und magnetischen Übergangsmoment. Eine Analyse der vektoriellen Beträge dieser beiden Übergangsmomente ergab für beide Verbindungen vergleichbare Werte ($\text{Re}_2\text{Ag}_2(\text{-})\text{Cam}$: $|\mu_{\text{el}}|=0.315644$, $|\mu_{\text{magn.}}|=0.001584$; $\text{Re}_2\text{Ag}_2(\text{-})\text{SCam}$: $|\mu_{\text{el}}|=0.319830$; $|\mu_{\text{magn.}}|=0.001691$). Da sie jedoch unterschiedliche Winkel von 110.8° ($\text{Re}_2\text{Ag}_2(\text{-})\text{Cam}$) bzw. 146.9° ($\text{Re}_2\text{Ag}_2(\text{-})\text{SCam}$) einschließen, scheint diese die unterschiedliche Rotationsstärke zu bedingen.

2.7 Diastereomere Metallatetrahedrane vom Typ $\text{Re}_2(\text{AgEPH}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7$ (-)-SCamphanat) (E = As 43, Sb 44)

Der Vorgehensweise der Untersuchung der spektroskopischen und chiroptischen Eigenschaften der diastereomeren Camphanatverbindungen folgend, sollte nun das gewählte thiocamphanatsubstituierte Grundsystem bezüglich des Münzmetallsubstituenten variiert werden. Zu diesem Zweck wurden wieder AsPh_3 und SbPh_3 als Liganden gewählt, wobei sich die Synthese lediglich auf die Re_2Ag_2 -Derivate beschränken sollte. Zur Darstellung der Titelverbindungen **43** und **44** wurde $\text{K}[\text{Re}_2\text{HSCamphanat}]$ in THF-Lösung mit zwei Äquivalenten $\text{BF}_4\text{AgEPH}_3$ versetzt. Die dickschichtchromatographische Auf trennung des Rohprodukts mit CH_2Cl_2 / n-Hexan als Elutionsmittel lieferte jeweils eine gelbe Hauptfraktion. Die ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung der daraus isolierten Produkte zeigte jeweils nur ein $\mu\text{-P}$ -Signal. Eine erneute Messung mit Zusatz des chiralen Sift-Reagenzes $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ ergab, dass es sich hierbei um ein diastereomerenreines Produkt (**43a** bzw. **44a**) und kein Diastereomerengemisch mit nicht unterscheidbarer chemischer Verschiebung der Phosphidobrücke handelt. Die Identifizierung dieser Produkte erfolgte zusätzlich ^1H -NMR-, IR- und CD-spektroskopisch. Die Messdaten der beiden zuerst genannten spektroskopischen Untersuchungen weisen vergleichend mit denen bereits diskutierter Verbindungen keine Besonderheiten auf, so dass an dieser Stelle lediglich die CD-Spektren einer näheren Betrachtungsweise bedürfen.

Chiroptische Eigenschaften

Die Gegenüberstellung der CD-Spektren der Titeldiastereomere **43a**, **44a** und des Phosphanderivats **35a** (Abb. 2.7-1) ergibt nicht nur die gleiche absolute A-Konfiguration des chiralen Re_2Ag_2 -Gerüst, sondern zeigt auch die Abhängigkeit der chiroptischen Eigenschaften von der Art des Phenylsubstituenten am Silberatom auf. Mit anderen Worten: wir betrachten hier die Auswirkungen des Ersatzes eines achiralen Chromophors (EPH_3) in einer chiralen Umgebung (gerüstchiraler Re_2Ag_2 -Tetraeder). Der Übergang vom Phosphor- zum Arsenliganden bewirkt, dass sich die Intensität der CD-Effekte und damit die Rotationsstärke auf 1/5 reduziert. Jedoch hat ein Ersatz des Arsenatoms durch das nächst schwerere Homologe Antimon keinen erkennbaren Einfluss auf die zugrundeliegenden Dipolübergangsmomente. Die betrachteten CD-Kurven zeigen nicht nur im langwelligeren Absorptionsbereich, wo sich das bereits diskutierte und für derartige Thiocamphanatverbindungen strukturtypische Bandentriplett befindet, einen ähnlichen Verlauf sondern auch im daran angrenzenden kurzwelligeren Spektralbereich. Hier ist das ausgeprägte plus-minus-Bandendublett bei 265 und 245 nm leicht bathochrom gegenüber demjenigen des Phosphanderivats verschoben. Die Kongruenz der CD-Kurven gerade in diesem langwelligen Absorptionsbereich ergibt, dass der Übergang vom Phosphor zu seinen höheren Homologen nahezu keinen Einfluss auf die energetische Lage der Grenzorbitale hat. An der kurzweligen Absorptionskante unterhalb von 245 nm sind die Banden der Titelverbindungen kaum noch aufgelöst, so dass für diesen Wellenbereich ein Vergleich keine Ergebnisse liefert.

Abbildung 2.7-1 CD-Spektren der Derivate **35a**, **43a** und **44a**

2.8 Diastereomere Metallatetrahedrane vom Typ $Re_2(M^1PPh_3)(M^2PPh_3)(\mu-PCy_2)(CO)_6$ (μ -(--)-SCamphanat) ($M^1 = Au$, $M^2 = Au$ **45**, Ag **47**, Cu **48**; $M^1 = Ag$, $M^2 = Ag$ **46**)

Es war bekannt, dass sich der terminale Carboxylatligand (am Re1) in Re_2Au_2 -Metallatetrahedrankomplexen durch UV-Bestrahlung unter CO-Abspaltung (am Re2) in einen verbrückenden Liganden überführen lässt [29, 34, 70]. Dieses bewirkt bei einer symmetrischen O-C(R)-O-Verbrückung der Re-Re-Bindung eine Änderung der lokalen Symmetrie des Metalltetraeders von C_1 nach C_s . Die Ausbildung einer asymmetrischen Verbrückung hingegen würde unter Erhalt der C_1 -Symmetrie erfolgen. Durch Bestrahlung der diastereomerenreinen Thiocamphanatcluster sollte ein derart doppelt verbrücktes Metallatetrahedran dargestellt werden. Hierbei bestünde die Möglichkeit der Ausbildung einer asymmetrischen $-S-C(R)-O-$ oder einer symmetrischen μ -S-Verbrückung. Es sollte untersucht werden, ob der Brückenschlag unter Erhalt des de-Werts erfolgt, oder ob bei einer gegebenen Epimerisierungsreaktion eine Auf trennung der Diastereomere möglich ist. Sollte dieses möglich sein, so schien eine chiroptische Untersuchung hinsichtlich der Änderung der Grenzorbitale bezüglich ihrer Zusammensetzung und ihrer energetischen Lage lohnenswert.

Zu diesem Zweck wurden zunächst sowohl eine THF-Lösung der diastereomerenreinen Verbindung **33a** als auch eine solche von **33b** mit UV-Licht bestrahlt. Die Bestrahlung wurde beendet, als reaktionsbegleitende IR-Messungen ein vollständiges Abreagieren des Edukts anzeigen. Aus der dickschichtchromatographischen Produktauf trennung der jeweiligen Lösung resultierte für beide Umsetzungen ein Diastereomerengemisch gleicher Zusammensetzung (33% de), welches **45** in Ausbeuten von 16 bzw. 36% enthielt. Dieses Gemisch konnte auch durch mehrmaliges Chromatographieren nicht in die einzelnen Diastereomere aufgetrennt werden.

Demnach erfolgt die CO-Eliminierung mit anschließender Brückenbildung durch den Thiocamphanatliganden nicht unter Erhalt der optischen Reinheit der Edukte, sondern sie ist vielmehr mit einer Epimerisierungsreaktion der Diastereomere am chiralen Metalltetraeder verbunden. Da für beide Reaktionen jeweils ein Diastereomerengemisch mit dem gleichen überschüssigen Diastereomer isoliert wurde, mündet diese Epimerisierung in einem Gleichgewichtszustand.

Daher wurden zur Darstellung der phosphido- und thiocamphanatverbrückten Derivate mit Re_2Ag_2 - **46**, ReAuAg - **47** und ReAuCu -Gerüst **48** Diastereomerengemische (0% de) der entsprechenden terminal koordinierten Edukte **35**, **39** und **41** mit UV-Licht bestrahlt. Die Bestrahlung wurde bei der Darstellung von **48** analog der von **45** beendet, als aus reaktionsbegleitenden IR-Messungen ein vollständiges Abreagieren des Edukts abgeleitet werden konnte. Zur Darstellung der Titelverbindungen mit Silberkomponenten **46** und **47** war die Abscheidung eines Metallspiegels von Ag^0 das Zeichen für die Beendigung der Bestrahlung. Diese photoinduzierte Überführung von $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$ bedingt auch die geringen Ausbeuten dieser Derivate. Insgesamt konnten die Titelverbindungen nach der chromatographischen Aufreinigung der Bestrahlungslösung in folgenden Ausbeuten und de-Werten isoliert werden: 8% **46** (34 % de), 8 % **47** (43 % de) und 32% **48** (42% de).

Tabelle 2.8-1 Ausgewählte spektroskopische Daten der Titelverbindungen

	45	46	47	48
IR [cm^{-1}], $\nu(\text{CO}, \text{CO}_2)$ (CH_2Cl_2)	1998 m, 1977 vs, 1911 s, 1884 s, 1782 m, 1605 vw, 1333 vw	1994 m (sh), 1971 vs, 1902 s, 1874 s, 1782, m, 1604 vw, 1331 vw	1996 m (sh), 1975 vs, 1909 s, 1875 s, 1782, m, 1604 vw, 1331 vw	1998 m (sh), 1975 vs, 1911 s, 1871 s, 1782, m, 1605 vw, 1331 vw
^{31}P -NMR [ppm] (CDCl_3):	130.5 (dd, 1P, μ -P, $^3J_{\text{PP}} = 5$ Hz, $^3J_{\text{PP}} = 10$ Hz), 67.8 (dd, 1P, AuPPh_3 , $^3J_{\text{PP}} = 10$ Hz, $^3J_{\text{PP}} = 23$ Hz), 62.0 (m)	118.1 (s, 1P, μ -P), 20.0 (2 m, 2P, AgPPh_3)	130.5 (s, 1P, μ -P), 74.9 (d, 1P, AuPPh_3 , $^2J_{\text{P}}^{107/109} \text{Ag} = 50$ Hz), 20.0 (d, P, AgPPh_3 , $^1J_{\text{P}}^{107} \text{Ag} = 468$ Hz, $^1J_{\text{P}}^{109} \text{Ag} = 526$ Hz)	133.2 (d, 1P, μ -P, $^3J_{\text{PP}} = 9.9$ Hz), 75.8 (t, 1P, AuPPh_3 , $^3J_{\text{PP}} =$ 16.2, $^3J_{\text{PP}} = 8.0$ Hz), 6.2 (s, 1P, CuPPh_3)
^1H -NMR [ppm] (CDCl_3):	0.03 (s, 3H, Me), 0.61 (s, 3H, Me), 0.84 (s, 3H, Me), 0.9–2.4 (m, 26H, SCam), 7.1–7.8 (m, 30H, Ph)	0.05 (s, 3H, Me), 0.65 (s, 3H, Me), 0.84 (s, 3H, Me), 0.8–2.5 (m, 26H, SCam, Cy), 7.1–7.8 (m, 30H, Ph)	0.01 (s, 3H, Me), 0.60 (s, 3H, Me), 0.83 (s, 3H, Me), 0.8–2.6 (m, 26H, SCam, Cy), 7.2–7.4 (m, 30H, Ph)	-0.02 (s, 3H, Me), 0.66 (s, 3H, Me), 0.84 (s, 3H, Me), 0.9–2.3 (m, 26H, SCam, Cy), 7.2–7.5 (m, 30H, Ph)

In der Tabelle sind die spektroskopischen Daten des jeweils überschüssigen Diastereomers aufgeführt. Die durch eine zweite Re-Re-Verbrückung erzwungene Erniedrigung der Symmetrie des Metalltetraeders von C_1 zu C_s ergibt nur noch vier IR-aktive $\nu(\text{CO})$ -Valenzschwingungen (lokale C_{3v} -Anordnung der CO-Liganden an jedem Re-Atom). Neben diesen vier Schwingungen sind im IR-Spektrum weiterhin die Lactonschwingung bei 1780 cm^{-1} sowie die asymmetrische (1605 cm^{-1}) und die symmetrische Thiocarboxylatschwingung (1330 cm^{-1}) zu erkennen. Die diastereomeren Komponenten der Verbindungen sind aufgrund der unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Phosphidobrücke im ^{31}P -NMR- sowie derjenigen der Methylgruppen des

Thiocamphanatliganden im ^1H -NMR-Spektrum unterscheidbar. Für das jeweilige überschüssige Diastereomer folgt aus der Analogie der letztgenannten Resonanzlagen der Methylgruppen bei 0.0, 0.6 und 0.8 ppm eine gleiche absolute Konfiguration im Metallgerüst.

2.9 Diastereomere Metallatetrahedrane vom Typ $\text{MnRe}(\text{M}^1\text{PPh}_3)(\text{M}^2\text{PPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7$ (-)-SCamphanat ($\text{M}^1 = \text{Au}$, $\text{M}^2 = \text{Au}$ **49**, Ag **51**, Cu **52**; $\text{M}^1 = \text{Ag}$, $\text{M}^2 = \text{Ag}$ **50**)

Letztendlich sollte ein vierter unterschiedliches Metallatom in das Tetraedergerüst eingebracht werden. Ein Gelingen dieses Vorhabens schien möglich, da bereits früher die erfolgreiche Synthese eines Metallatetrahedrals mit vier verschiedenen Metallatomen $\text{MnRe}(\text{AuPR}_3)(\text{HgMoCp}(\text{CO})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-C}(n\text{-Bu})\text{O})(\text{CO})_6$ beschrieben wurde [32]. Hierzu wurde zunächst MnReHP mit zwei Äquivalenten $\text{Li}(n\text{-Bu})$ umgesetzt und anschließend nacheinander äquimolar mit Au - und Hg -Metallkomplexen vereinigt. Aufgrund der photoinduzierten chemischen Zersetzung von Anionen des Edukts MnReHP gelang die Darstellung nur unter Lichtausschluss. Die MnRe -Kante wurde bei diesem System sowohl von einem Phosphido- als auch einem Acylliganden verbrückt. Es gelang jedoch bis heute keine konstitutionsisomerenreine Darstellung. In Abhängigkeit des organischen Restes R am Goldfragment wurde stets ein Isomerengemisch isoliert, dessen Konstitution bezüglich der Position des AuPR_3 -Restes zur Phosphidobrücke unterschiedlich war. Hinsichtlich der stereochemisch unterschiedlichen Mn - und Re -Atome war die Acylbrücke so ausgebildet, dass sie eine Re-C - und Mn-O -Bindung ausbildete.

Auf diesem Wissen aufbauend wurde zunächst eine auf -90°C abgekühlte THF-Lösung von MnReHP unter Lichtausschluss mit einer äquimolaren Menge $\text{Li}(n\text{-Bu})$ -Lösung zur Reaktion gebracht. Die Lichtempfindlichkeit der gebildeten Zwischenstufe ermöglichte keine eindeutige spektroskopische Analyse. Die Feststellung, dass der oben erwähnte Clusterkomplex lediglich eine C-Bindung des Acylliganden zum Re aufweist, legt die Vermutung nahe, dass der nukleophile Angriff des Butylid-Ions an einer axial substituierten Carbonylfunktion des Rheniums erfolgt (thermodynamisch determiniert). Demnach wird hypothetisch ein ähnlicher Reaktionsablauf, wie für die Dirheniumkomponenten (in Schema 2.5-2 verdeutlicht), angenommen. Nach Erwärmung auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung mit einem Äquivalent ClAuPPh_3 umgesetzt. Ein Ligandenaustausch im so gebildeten chlorierten MnReAu -Anion und damit eine Überführung in Diastereomere wird durch Röhren dieser Lösung mit (-)-Kaliumthiocamphanat erreicht. Eine Reaktion mit ClMPPh_3 ($\text{M} = \text{Ag}$, Cu) ermöglicht letztendlich die Darstellung der jeweiligen Diastereomerengemische **51** und **52**. Nach dickschichtchromatographischer Aufreinigung konnte diastereomerenrein die ReMnAuCu -Verbindung **52a** in einer geringen Ausbeute von 16% isoliert werden, demgegenüber wurde die Bildung eines Diastereomers **52b** nicht beobachtet. Die Auftrennung der diastereomeren ReMnAuAg -Komponenten gelang diastereomerenrein für **51a** und **51b**, jedoch waren die Fraktionen jeweils mit $\sim 10\%$ der entsprechenden Disilberverbindung verunreinigt.

Die gezielte Darstellung des MnReAg_2 - und des MnReAu_2 -Derivats erfolgte nach analoger Syntheseweise der Dirheniumderivate (Schema 2.5-1). Zunächst wurden äquimolare Mengen MnReHP und TMNO in THF-Lösung zur Reaktion gebracht und anschließend mit (-)-Kaliumthiocamphanat in die MnRe -Verbindung $\text{K}[\text{MnReHSCamphanat}]$ überführt. Der letzte Reaktionsschritt zur Darstellung der Zielverbindungen **49** und **50** war die Umsetzung dieses Intermediats mit zwei Äquivalenten ClAuPPh_3 bzw. $\text{BF}_4\text{AgPPh}_3$. Nach chromatographischer Diastereomerenauftrennung konnten die diastereomerenreinen ReMnAg_2 -Komponenten

50a und **50b** isoliert werden. Ihre Ausbeuten waren jedoch mit 13 % bzw. 18 % jeweils nur halb so groß wie die der entsprechenden Re_2Ag_2 -Verbindung (26%, 35%). Das Diastereomer **49a** konnte diastereomerenrein in 13%iger Ausbeute (Re_2Au_2 29%) abgetrennt werden, wohingegen eine Isolierung von nebenproduktfreiem **49b** nicht gelang. Eine Zusammenfassung der spektroskopisch ermittelten Daten der **a**-Diastereomere der Titelverbindungen findet sich in Tab. 2.9-1.

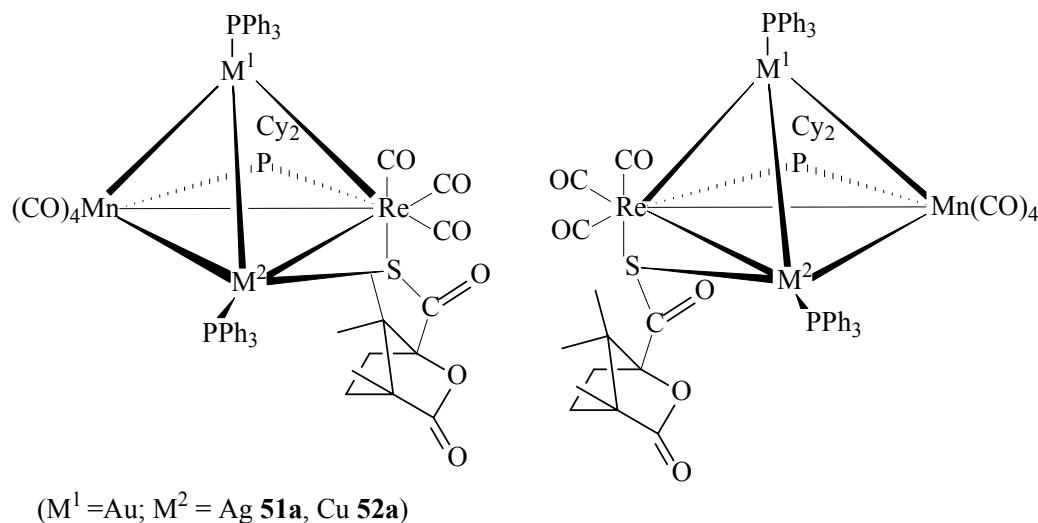
Tabelle 2.9-1 Spektroskopische Daten der Diastereomere **49a**, **50a**, **51a** und **52a**

	49a	50a (50b ^{31}P-NMR)	51a	52a
de-Wert:	100	100	100	100
IR [cm^{-1}], v(CO, CO ₂ , SCO) (CH ₂ Cl ₂)	2021 m, 1992 vs, 1979 s (sh), 1968 vs, 1927 s, 1878 s, 1778 s, 1606 w, 1332 vw	2021 m, 1986 vs, 1961 s, 1947 m, 1930 vs, 1915 s (sh), 1874 s, 1776 m, 1618 w, 1331 vw	2025 m, 1988 vs, 1965 s, 1955 s (sh), 1932 vs, 1920 s (sh), 1884 m, 1776 m, 1620 w, 1331 vw	2027 m, 1988 vs, 1965 s (sh), 1959 s, 1928 vs, 1886 m (sh), 1778 m, 1606 w, 1331 vw
^{31}P -NMR [ppm] (CHCl ₃):	•55.1 (d, 1P, AuPPh ₃ , $^3J_{\text{PP}} = 11.8$ Hz) •61.5 (d, 1P, AuPPh ₃ , $^3J_{\text{PP}} = 11.8$ Hz) •163.4 (s, 1P, μ -P)	•16.4 (2dd, 1P, AgPPh ₃ , $^1J_{\text{P}}^{107}\text{Ag} = 450$ Hz, $^1J_{\text{P}}^{109}\text{Ag}$ = 471 Hz, $^2J_{\text{P}}^{107/109}\text{Ag} = 32$ Hz), •16.8 (2 dd, 1P, AgPPh ₃ , $^1J_{\text{P}}^{107}\text{Ag} = 397$ Hz, $^1J_{\text{P}}^{109}\text{Ag}$ = 439 Hz, $^2J_{\text{P}}^{107/109}\text{Ag} = 30.5$ Hz) •156.6 (s, 1P, μ -P)	•16.3 (2 d, 1P, AgPPh ₃ , $^1J_{\text{P}}^{107}\text{Ag} = 468$ Hz, $^1J_{\text{P}}^{109}\text{Ag}$ = 542 Hz) •70.3 (d, 1P, AuPPh ₃ , $^2J_{\text{P}}^{107/109}\text{Ag} = 35.3$ Hz) •164.6 (s, 1P, μ -P)	•6.4 (s, 1P, CuPPh ₃) •72.2 (s, 1P, AuPPh ₃) •168.0 (s, 1P, μ -P)
^1H -NMR [ppm] (CHCl ₃):	0.91 (s, 3H, Me), 0.92 (s, 3H, Me), 0.98 (s, 3H, Me), 0.3-2.4 (m, 26H, SCam, Cy), 7.2-7.7 (m, 30H, Ph)	0.89 (s, 3H, Me), 0.90 (s, 3H, Me), 0.98 (s, 3H, Me), 1.1-2.0 (m, 26H, SCam, Cy), 7.2-7.4 (m, 30H, Ph)	0.89 (s, 6H, 2 Me), 0.97 (s, 3H, Me), 0.8-2.3 (m, 26H, SCam, Cy), 7.2-7.5 (m, 30H, Ph)	0.90 (s, 3H, Me), 0.94 (s, 3H, Me), 0.98 (s, 3H, Me), 0.8-2.4 (m, 26H, SCam, Cy), 7.2-7.5 (m, 30H, Ph)
CD (λ [nm], $\Delta\epsilon$ [Lmol ⁻¹ cm ⁻¹])	200 (-21.6), 240 (12.0), 291 (-8.9), 333 (7.1), 456 (-4.2)	202 (-9.8), 223 (8.0), 227 (7.7), 240 (0.2), 262 (7.8), 286 (-3.9), 322 (6.8), 405 (-3.0)	200 (-19.0), 215 (3.9), 254 (8.2), 291 (-7.8), 323 (15.2), 410 (-5.6), 428 (-5.9), 452 (-5.9)	204 (-15.6), 227 (-7.2), 248 (4.3), 276 (-8.9), 346 (10.2), 388 (-6.7), 468 (-4.2)

Aus ihr kann für **50a** und **51a** das strukturtypische siebenbandige v(CO)-Bandenmuster derartiger Metallatetrahedrankomplexe mit einer CO-Ligandensphäre von C₁-Symmetrie abgelesen werden. Die IR-Spektren der Verbindungen **49a** und **52a** zeigen für diesen Schwingungsbereich nur sechs Banden; die siebte im Wellenzahlbereich um 1920 cm^{-1} konnte auch mittels „fourier self deconvolution“ nicht aufgelöst werden. Erwartungsgemäß sind diese v(CO)-IR-Banden im Vergleich mit denen der Re_2 -Komplexe zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben. Die ^{31}P -NMR-Messdaten unterscheiden sich vor allem in bezug auf die chemische

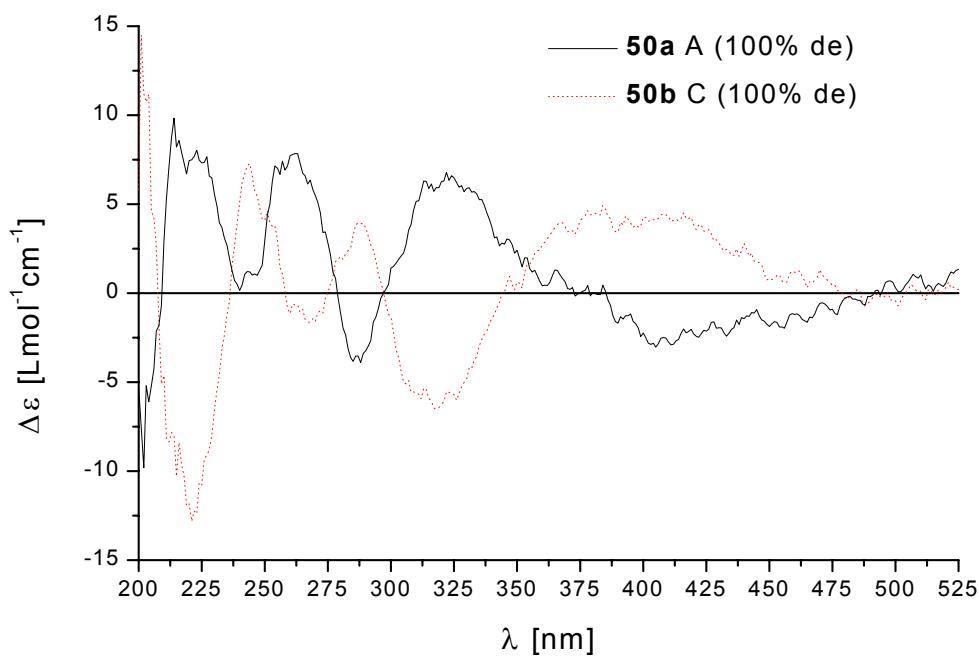
Verschiebung des μ -PCy₂-Liganden. Ihre Resonanz erfolgt bei einem um 40 - 50 ppm tieferem Feld. Demgegenüber sind die Signallagen der entsprechenden Münzmetallfragmente vergleichbar. Dieser Effekt sollte auf der hohen Polarität der Mn-Re-Bindung beruhen, die sich stärker auf verbrückende als auf terminale Liganden auswirken sollte. Die Anzahl der Signale im ³¹P-NMR-Spektren verdeutlicht die konstitutionelle Reinheit dieser Verbindungen. Insgesamt bestünde bei derartigen Metallatetrahedranen mit vier verschiedenen Metallatomen im Gerüst eine größere konstitutionelle Vielfalt als bei den zuvor diskutierten Dirheniumverbindungen. So ist zunächst die Ausbildung analoger Diastereomere und Isomere bezüglich der Konstitution der Münzmetallfragmente (in bezug auf ihre Lage zum axialen Thiocamphanatliganden) möglich; hieraus ergeben sich vier Isomere. Des Weiteren kann der Heteroligand sowohl am Rhenium als auch am Mangan koordiniert sein, was zwei weitere isomere Strukturen zur Folge hätte. Anhand der Re-C- und Mn-O-Acylverbrückung im ähnlich dargestellten MnRe(AuPR₃)(HgMoCp(CO)₃)(μ -PCy₂)(μ -C(*n*-Bu)O)(CO)₆ sollte der Thiocamphanatligand axial am Rhenium koordiniert sein. Da bisher bei der Synthese von Re₂M¹M²-Verbindungen mit unterschiedlichen Münzmetallfragmenten stets das leichtere Homologe die cis-Position zum Heteroliganden (Acetylid, Thiocarboxylat) einnahm und eine Bildung des anderen Konstitutionsisomers auch in Spuren nie nachgewiesen werden konnte, wird auch für die MnReM¹M²-Derivate eine ähnliche Konstitution des Metalltetraeders postuliert. Die vorgeschlagenen Strukturen der Diastereomere sind in Abb. 2.5-12 dargestellt.

Abbildung 2.9-1 Hypothetische Strukturen der Diastereomere mit MnReM¹M²-Gerüst.



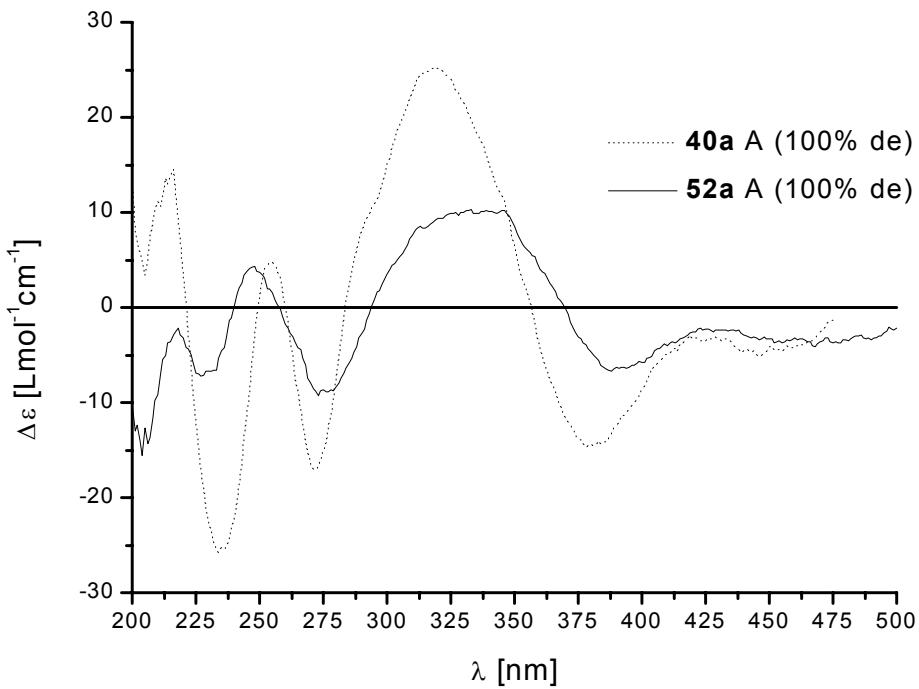
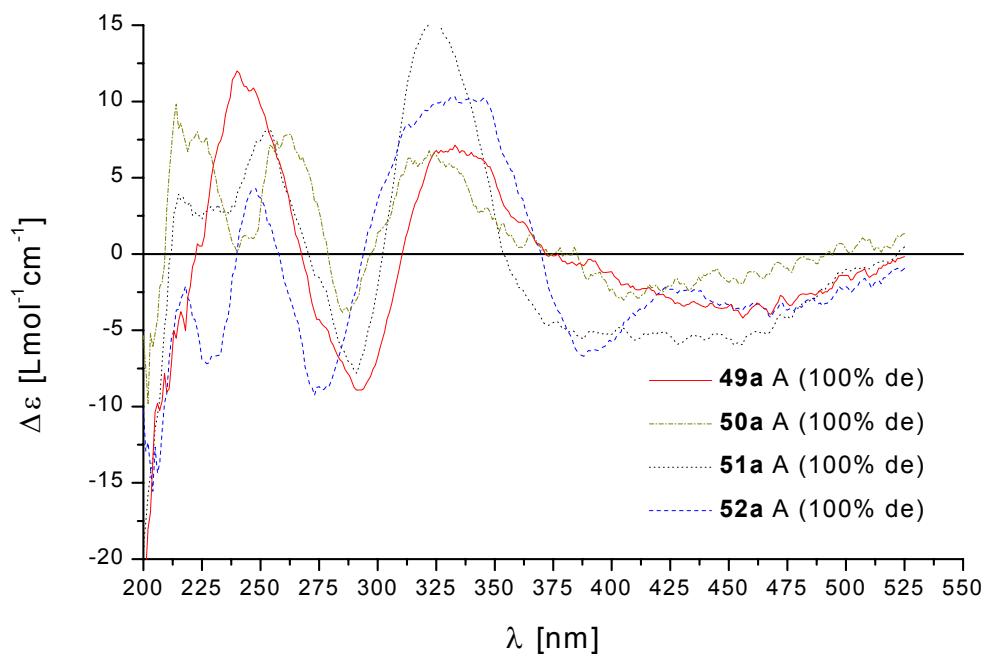
Chiroptische Eigenschaften

Wie aus den spektroskopischen Daten hervorgeht, ist es gelungen, zum ersten Mal diastereomerenreine und zugleich konstitutionsisomerenreine Metallatetrahedrane mit vier verschiedenen Metallatomen im Gerüst zu isolieren. Jedoch ist kein Beweis der hypothetischen Molekülstruktur durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse möglich gewesen. Demnach sollten ihre CD-spektroskopisch ermittelten Daten nicht nur zur Untersuchung ihrer chiroptischen Eigenschaften sondern auch als möglicher Beweis auf ihre angenommene Struktur dienen. In Abb. 2.9-2 sind die CD-Spektren der Diastereomere **50a** und **50b** vergleichend dargestellt.

Abbildung 2.9-2 CD-Spektren der Diastereomere **50a** und **50b**

Ihr annähernd spiegelbildlicher Verlauf zeigt, dass es sich bei diesen Verbindungen um Diastereomere handelt, deren chiroptische Eigenschaften größtenteils auf den enantiomeren Charakter des Metallgerüsts (siehe Abb. 2.9-1) zurückzuführen sind. Dieser Charakter wird durch die jeweilige Koordination des Thioliganden am Re-Atom hervorgerufen.

Eine Gegenüberstellung der CD-Spektren des MnReAuCu-Derivats **52a** und der vergleichbaren Re_2AuCu -Verbindung **40a** ergibt einen ähnlichen Kurvenverlauf (siehe Abb. 2.9-3). Dieser ist nicht nur im langwelligen Absorptionsbereich - wo sich das für derartig substituierte Metallatetrahedrankomplexe strukturtypische Bandentriplett befindet - analog, sondern auch im gesamten Messbereich von 500 – 200 nm vergleichbar. Jedoch sind die Intensitäten ($\Delta\epsilon$) der CD-Banden der neuartigen Verbindung geringer. Daher kann die Bestimmung der absoluten Konfiguration als A nicht nur auf Grundlage dieses charakteristischen Bandentriplets, sondern auch durch Vorzeichenvergleich jedes korrespondierenden Cotton-Effekts erfolgen. Diese Kongruenz der Spektren sollte ihre Ursache darin haben, dass die für die Elektronenanregungen verantwortlichen Grenzorbitale eine ähnliche energetische Lage im MO-Diagramm einnehmen. Demnach sollte die Zusammensetzung dieser Orbitale für **40a** und **52a** ähnlich sein. Eine DFT-Analyse des HOMO des Re_2AuCu -Clusterkomplexes ergab, dass es zu großen Teilen aus je einem d-Orbital des Re und Cu sowie einem p-Orbital des Thioliganden gemischt ist, die zusammen einen Dreiring bilden (siehe 2.6). Daraus folgt für die Konstitution des Metalltetraeders in **52a** analog zu der in **40a** sowohl eine cis-Position des Cu-Fragment zum Thioliganden als auch eine Koordination dieses Liganden am Re. Dieses untermauert die Richtigkeit der prognostizierten Struktur in Abb. 2.9-1. Der Austausch eines Re- durch ein Mn-Atom macht sich in den chiroptischen Eigenschaften der Cluster dahingehend bemerkbar, dass die vier langwelligen ausgeprägten Absorptionsbanden (oberhalb 270 nm) des MnRe-Derivats hypsochrom, die kurzwelligeren CD-Absorptionen aber bathochrom verschoben sind.

Abbildung 2.9-3 CD-Spektren der Re_2AuCu - und MnReAuCu -Derivate **40a** und **52a****Abbildung 2.9-4** CD-Spektren der Diastereomere **49a**, **50a**, **51a** und **52a**

In Abb. 2.9-4 sind die CD-Kurven sämtlicher neuartiger Verbindungen mit A-Konfiguration des Metallgerüsts vergleichend dargestellt. Gegenüber der AuCu -Verbindung sind die beiden langwelligsten Absorptionsbanden der übrigen Derivate nicht so gut aufgelöst, dennoch ist eine Vergleichbarkeit der Kurven gegeben. Dieses wird

am augenscheinlichsten bei den intensivsten CD-Banden nahe 320, 280 und 255 nm. Jedoch zeigen sie im Gegensatz zu den bisher diskutierten Re_2 -Derivaten keine eindeutige Abhängigkeit der Lage der Absorptionsmaxima als Funktion des Münzmetallfragments. So erfolgt eine Blauverschiebung des ersten betrachteten Absorptionsmaximums in der Reihenfolge AuCu- (346 nm), Au_2- (333 nm), AuAg- (323 nm) und Ag_2 -Verbindung (322 nm), wohingegen sich diese Verschiebung für das nächste Absorptionsmaximum in der Abfolge Au_2- (291 nm), AuAg- (291 nm), Ag_2- (286 nm) und AuCu -Derivat (276 nm) vollzieht. Auch für die kurzwelligste korrespondierende CD-Bande kann die Blauverschiebung nicht nach ähnlicher Sequenz ausgemacht werden. Sie erfolgt vielmehr in folgender Abfolge: Ag_2- (262 nm), AuAg- (254 nm), AuCu- (248 nm) und Au_2 -Clusterkomplex (240 nm).

Die insgesamt geringere Rotationsstärke bei den MnRe -Derivaten sollte durch die stärker differenzierte Polarisierbarkeit der Elektronenhüllen des Mn- und Re-Atoms bedingt sein, wodurch unterschiedliche magnetische und elektrische Übergangsmomente resultieren.

2.10 Darstellungsversuche zu enantiomerenreinen Metallatetrahedranen

Nach der erfolgreichen Isolierung mehrerer konfigurationsstabilier, diastereomerer (thio)carboxylatsubstituierter Metallatetrahedrane mit Re_2Ag_2- , $\text{Re}_2\text{M}^1\text{M}^2-$ und MnReM^1M^2 -Gerüst wäre es noch wünschenswert das chirale Auxiliar wieder abzuspalten, um so letztlich erstmalig zu enantiomerenreinen Metallatetrahedranen zu gelangen. Dieses kann prinzipiell auf zwei verschiedenen Wegen geschehen:

- 1.) Die chirale Thio- bzw. Carboxylatgruppe (Camphanat, Prolinat, Methoxynaphthylpropionat bzw. Thiocamphanat) kann in einer nukleophilen Ligandenaustauschreaktion durch einen achiralen Substituenten ersetzt werden.
- 2.) Es müsste ein derartiger chiraler Ligand gewählt werden, der ohne dessen koordinative Bindung zum Rhenium zu spalten seine chirale Information verlieren kann.

Zu 1.) Da Thiocarboxylatsalze einen Ersatz des Chloroliganden in $[\text{Re}_2\text{AuCl}]^-$ unter Bildung von $[\text{Re}_2\text{AuSCOR}]^-$ ermöglichen (siehe 2.5.2, 2.5.3), die Nukleophilie von Carboxylatanionen aber nicht ausreicht, um eine analoge Bildung von $[\text{Re}_2\text{AuOCOR}]^-$ nach Verdrängung des Chlorosubstituenten zu erwirken, sollte prinzipiell auch ein Ligandenaustausch im carboxylatsubstituierten Metallatetrahedran durch Röhren mit Chlorid- oder Thiocarboxylatsalzen möglich sein. Gleichermaßen lässt sich unter thermodynamischen Gesichtspunkten eine wesentlich stabilere Re-S- als Re-Cl-Bindung feststellen, wobei letztere wiederum stabiler als die Re-O-Bindung ist. Zu diesem Zweck wurde diastereomerenreines **3a** in THF mit 1.5 Äquivalenten NaSCOMe bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer Rührdauer von 1 h war auf Grundlage von IR- und ^{31}P -NMR-Kontrollmessungen ein quantitativer Ligandenaustausch unter Bildung von **29** zu beobachten. Aus der dickschichtchromatographischen Aufreinigung des Reaktionsansatzes ging **29** in einer Ausbeute von 50% hervor. Zur Bestimmung des ee-Werts wurde das isolierte Produkt **29** zusätzlich mit dem chiralen Shiftreagenz $\text{Eu}(\text{Hfc})_3$ ^{31}P -NMR-spektroskopisch vermessen. Im ^{31}P -NMR-Spektrum waren zwei Signale für die Phosphidobrücke mit chemischen Verschiebungen bei 107.83 und 107.73 ppm in einem Intensitätsverhältnis von 1:1 (ee-Wert = 0%) zu erkennen. Demnach erfolgte der nukleophile Ligandenaustausch unter Racemisierung des gerüstchiralen Metalltetraeders. Der entscheidende Reaktionsschritt sollte, analog einem $\text{S}_{\text{N}1}$ -Mechanismus, nach Elimination des Carboxylatnukleofugs und vor Eintritt des Thiocarboxylatnukleophils die Ausbildung einer

zwischenzeitlichen μ -CO-verbrückten Zwischenstufe (Punktgruppe C_s) sein. Dass **29** selbst infolge fluxionalen Verhaltens, wie dies schon bei anderen Systemen beobachtet worden war [27, 79, 80], einer permanenten Racemisierung unterliegt, kann ausgeschlossen werden, da die analogen diastereomerenreinen thiocamphanatsubstituierten Derivate über Wochen keine Veränderung des de-Werts aufzeigen und somit stabil gegenüber einem Epimerisierungsprozess sind. Ein ähnlicher Racemisierungsvorgang wurde auch schon bei der Synthese von Re_2Au_2X ($X = Cl, CCPh$) ausgehend von einer diastereomerenreinen Vorstufe $Re_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(CO)_7(ax\text{-m-(C}_6H_4PPhMenBn)$, die anschließend mit 2 Äquivalenten $XAuPPh_3$ in die Zielverbindung überführt wurde, beobachtet [25]. Im Hinblick auf den präparativen Aspekt ergibt sich daraus, dass enantiomerenreine Metallatetrahedrane vom Typ $M^I M^{II} (M^I ER_3)(M^2 ER_3)(\mu\text{-PCy}_2)(CO)_7(ax\text{-L})$ (M^I, M^{II} : Mn, Re; M^1, M^2 : Cu, Ag, Au; E: P, As, Sb; R: organischer Rest; L: achiraler organischer Ligand) nur dann erfolgreich darstellbar sind, wenn auf dem Syntheseweg kein koordinativ ungesättigtes Intermediat entsteht. Solche Intermediate durchlaufen Isomerisierungsreaktionen, in deren Verlauf durch Ausbildung einer Spiegelebene im Molekül immer ein Racemat entsteht.

Zu 2.) Als gangbaren Lösungsweg erscheint deshalb die diastereomerenreine Darstellung eines Thio- bzw. Carboxylatclusters mit einem enantiomerenreinen Dicarbonsäuremonoester, der seine chirale Information in der veresterten Alkoholatfunktion enthält. Aus diesem Anlass ist in 2.1.1 die Darstellung des diastereomerenreinen $Re_2Ag_2(-)\text{-mono-(1R)\text{-Menthyl-phthalat 5b}$ beschrieben worden. In **5b** sollte der chirale Mentholrest in einer Umesterungsreaktion durch einen achiralen Alkohol ersetzt werden. Dieses ist für den freien Liganden (-)-Phthalsäure-mono-(1R)-Menthylester basisch katalysiert durch Umsetzung mit $NaOMe / MeOH, K_2CO_3 / MeOH$ bzw. $KOH / MeOH$ möglich. Eine derartige Umsetzung des Clusterderivats **5b** erfolgte stets unter Bildung von Re_2Ag_2Cl als Hauptreaktionsprodukt. Folglich ist die labile Re-O-Bindung zuerst von den entsprechenden Nukleophilen gebrochen worden. Dieses kann sterisch oder thermodynamisch kontrolliert erfolgt sein. Um sterische Faktoren wie der sperrige PPh_3 -Rest am Münzmetallatom und die schlechte Zugänglichkeit der Mentholatfunktion in ortho-Stellung zu der am Re koordinierten Carboxylatgruppe des Liganden auszuschließen, wurden einerseits das mono-(1R)-Menthyl-phthalatsubstituierte $(PEt)_3$ -Derivat **9** andererseits der (PPh_3) -Clusterkomplex mit mono-(1R)-Menthyl-glutaratsubstituenten **6** dargestellt. Entsprechende Umsetzungen des diastereomerenreinen **9b** mit den oben aufgeführten Reaktanden führten unter Bildung von $Re_2(AgPEt_3)_2Cl$ zu analogen Ergebnissen. Die Darstellung von **6** ergab lediglich ein nicht weiter auftrennbares Diastereomerengemisch und keine diastereomerenreine Darstellung von **6a** bzw. **6b**. Auch die analogen Umsetzungen von **6** ergaben Re_2Ag_2Cl als Hauptprodukt.

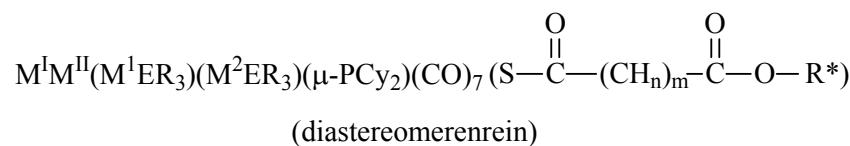
Nicht nur die basisch katalysierte Umesterungsreaktion sondern auch eine säurekatalysierte Esterspaltung war erfolglos. Aus der Umsetzung von **5b** mit verdünnter Schwefelsäure ging ein schwarzes, heterogenes, nicht charakterisierbares Reaktionsgemisch hervor.

Schließlich sollte noch die Möglichkeit einer enzymatischen Katalyse mit Lipasen bzw. Esterasen erkundet werden. Hierzu wurde eine Lösung **9** in Isopropylether / Methanol mit der Lipase *Candida cylindracea*, *Pseudomonas cepacia* bzw. Schweineleber-Esterase versetzt. Die Farbe der zunächst trübgelben Reaktionslösung färbte sich jeweils nach einer Rührdauer von ca. 2h grün/blau. Ein ^{31}P -NMR-Kontrollspektrum ergab zu diesem Zeitpunkt schon die komplette Zersetzung des Edukts; es waren jeweils Singulets mit chemischen Verschiebungen von 34.3, 62.4 und 114.1 ppm zu erkennen. Wurde die Rührdauer auf 18 h ausgeweitet, entfärbte sich die Reaktionslösung vollständig und eine ^{31}P -NMR-Messung ergab Singulets bei 61.1, 62.5 und 114.1 ppm. Diese resultierende farblose Lösung impliziert, dass funktionelle Gruppen innerhalb des

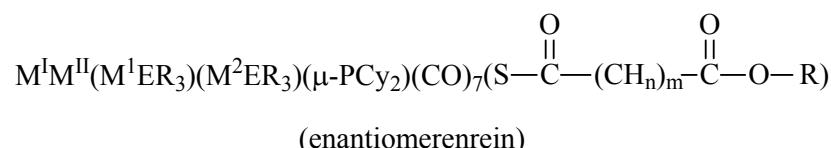
Enzymmoleküls in der Lage sein müssen, in einem Redoxprozess Elektronen des Clusterkomplexes aufzunehmen und somit die Metallkomponenten Re (Formale Oxidationsstufe +I) und Ag (Formale Oxidationsstufe 0) in stabilere höhere Oxidationsstufen zu überführen.

Auf Grundlage der diskutierten unterschiedlichen Bindungsstärken derartiger Metallatetrahedrane scheint der einzige gangbare Weg bei der Darstellung von enantiomerenreinen Metallatetrahedranen die Bildung von Thiocarbonsäuremonoester-substituierten Clusterkomplexen. Bei der Synthese von $\text{Re}_2\text{Ag}_2(-)\text{-mono-(1R)-Menthyl-thiophthalat}$ wurde die labile Re-O-Bindung der Carboxylatderivate durch die wesentlich stabilere Re-S-Bindung ersetzt. Unglücklicherweise konnte kein Diastereomer, sondern lediglich ein nicht weiter auftrennbares Diastereomerengemisch isoliert werden. Gelingt für ein passendes Tiocarboxylatderivat die Trennung in die Diastereomere, so ergäbe sich im letzten Reaktionsschritt durch Abspaltung des chiralen Alkohols unter milden basischen Bedingungen ein enantiomerenreines gerüstchirales Metallatetrahedran.

Schema 2.10-1 Syntheseprinzip zur Darstellung enantiomerenreiner Metallatetrahedrane ausgehend von diastereomerenreinen Derivaten ($n, m = \text{ganze Zahlen}$)



↓ Umesterung



3 Experimenteller Teil

3.1 Analysen- und Messmethoden

NMR-Spektroskopie: Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden mit dem Kernresonanzspektrometer AMX 300 der Firma Bruker aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf folgende Substanzen als Standard: TMS für ^1H -NMR- und 85%ige Phosphorsäure für ^{31}P -NMR-Spektren. Die ^{31}P -NMR-Messungen wurden breitband-entkoppelt aufgenommen. Zur Auswertung der Spektren (Fourier-Transformation, Peaklagen, Integration) wurde das Programm WIN-NMR der Firma Bruker verwendet.

IR-Spektroskopie: Die Infrarotspektren wurden mit dem FT-IR-Spektrometer P510 der Firma Nicolet aufgenommen. Die Bearbeitung der Spektren wurde unter Anwendung der PC/IR-Software der Firma Nicolet durchgeführt. Es wurde eine Messküvette mit CaF_2 -Fenstern benutzt.

UV/VIS-Spektroskopie: Die UV/VIS-Spektren wurden mit dem Spektrometer Lambda 5 UV der Firma Perkin-Elmer mit PC-Steuerung unter Verwendung der Software PECSS aufgenommen.

Zirkulardichroismus: CD-Spektren wurden auf einem Aviv 624 DS CD Spektrometer bei 25°C unter Verwendung einer QS Küvette mit einer Dicke von 1 mm aufgenommen. Die Spektren wurden anschließend mit Microcal Origin 5.0 unter Anwendung der Funktion „Adjacent Averaging (5 points)“ geglättet.

Elementaranalysen: Die quantitative C- und H-Bestimmung erfolgte mit dem Universalverbrennungsautomaten PE 240 der Firma Perkin Elmer.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen: Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden mit einem Diffraktometer des Typs AXS P4 der Firma Bruker bei Raumtemperatur durchgeführt. Messbedingungen, Lagekoordinaten und Temperaturfaktoren sowie sämtliche Bindungsabstände und Bindungswinkel sind im *Fach für Anorganische und Analytische Chemie der Universität-GH Paderborn* erhältlich.

3.2 Chemikalien und Reaktionsapparaturen

Nachstehende Substanzen wurden über den Chemikalienhandel bezogen :

Fa. Fluka : 1.6 M LiPh-Lösung in Cyclohexan/Ether, 1.6 M Li(*n*-Bu)-Lösung in Cyclohexan/Ether, (+)-Camphansäure (optische Reinheit $\geq 98\%$), (-)-Camphansäure ($\geq 98\%$), (-)-Phthalsäuremonomethylester ($\geq 99\%$), (-)-Prolin ($\geq 99\%$), (+)-Prolin ($\geq 99\%$), (+)-2-(6-Methoxy-2-naphthyl)-propionsäure ($\geq 98\%$), AgBF_4 , AgCl , CuI , AsPh_3 , SbPh_3 , P(OMe)_3 , P(OEt)_3 , PEt_3 , $\text{P}(n\text{-Bu})_3$, TiPF_6 , Thioessigsäure, Schweineleber-Esterase. Fa. Sigma-

Aldrich: 2 M LiCCPh-Lösung in Hexan/Ether. Fa. Degussa : HAuCl₄. Fa. Janssen Chimica : Re₂(CO)₁₀ Fa. Strem: HPCy₂. Fa. Deutero-GmbH: CDCl₃. Fa. Merck: Gips-Kieselgel 60 PF₂₅₄-Gemisch. Fa. Amano-Enzyme: Lipase Pseudomonas Cepacia, Lipase Candida Cylindria

Folgende Chemikalien wurden nach den zitierten Verfahren dargestellt :

Re₂(μ-H)(μ-PCy₂)(CO)₈ [81], MnRe(μ-H)(μ-PCy₂)(CO)₈ [82, 83], ClAuPPh₃ [84], BF₄AuPPh₃ [85], ClAgPPh₃ [86], BF₄AgPPh₃ [85], ClCuPPh₃ [87], BF₄AgPEt₃ [88], ClAuP(OMe)₃ [89], BF₄AgP(OMe)₃ [88], ICuP(OMe)₃ [90], Li[Re₂(μ-H)(μ-PCy)(CO)₇(ax-OC(O)Ph)] [28], Li[Re₂(μ-H)(μ-PCy)(CO)₇(ax-OC(O)CH₃)][34], Li[Re₂(μ-PCy₂)(μ-AuPPh₃)(CO)₇(ax-Cl)] [28], Re₂(AgPPh₃)(CuPPh₃)(μ-PCy₂)(CO)₇Cl [27], (-)-Thiocamphansäure [91], Natriumthioacetat [70], Glutarsäuremono-(1R)-mentylester [91].

Die handelsüblichen Lösemittel wurden nach Literaturangaben [92] getrocknet und unter Argonatmosphäre destilliert.

Alle Reaktionen in betrachteten Reaktionssystemen wurden unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die verwendeten ausgeheizten Reaktionsgefäße wurden ebenfalls unter Argon abgekühlt und dann mit den Chemikalien befüllt. Die Umsetzung mit Organolithium-Verbindungen erfolgte in einem Schlenkrohr bei einer Temperatur von -90°C (Ethanol / flüssig N₂ Kältebad).

Die Produktausbeuten werden in Molprozente bezogen auf die jeweils stöchiometrisch begrenzende Komponente Angegeben.

Die dickschichtchromatographischen Auf trennungen von Stoffgemischen erfolgten mittels selbstgefertigten PLC-Platten (preparative layer chromatography), die in 1.5 mm Dicke mit einem Gips-Kieselgel 60 PF₂₅₄-Gemisch beschichtet wurden.

Die UV-Licht-Bestrahlungen wurden mit einer Tauchlampe Modell TQ150 der Firma Heraeus vorgenommen. Es wurden Quarzglas-Schlenkgefäße verwendet, die während der Bestrahlung mittels Wasserkühlung auf 18°C temperiert wurden.

Der de-Wert der Diastereomerenanreicherung wurde, soweit nicht anders angegeben, durch Integration der Phosphidobrückensignale der beiden Diastereomere im ³¹P-NMR-Spektrum bestimmt. Waren sowohl im ¹H- als auch im ³¹P-NMR-Spektrum integrierbare Peaks vorhanden, so führte ein Vergleich der sich daraus ergebenden de-Werte zu einer Abweichung von 0-5 % de.

3.3 *In situ Synthesen der Reaktionskomponenten*

3.3.1 **Li[Re₂(μ-H)(μ-PCy₂)(CO)₇(ax-C(Ph)O)] (Li[Re₂HacPh])**

150 mg (0,19 mmol) Re₂HP wurden in einem Schlenkrohr in 10 ml abs. THF unter Argonatmosphäre gelöst. Zu dieser Lösung wurden bei -90°C unter Rühren 150 µl einer 1.6 molaren Phenyllithiumlösung zugetropft [28].

Die zuvor farblose Lösung färbte sich dabei gelb. Das Reaktionsgemisch wurde noch 15 min in der Kälte gerührt. Nach Beendigung der Reaktion erfolgte eine Erwärmung auf Raumtemperatur.

3.3.2 Synthese des carboxylatsubstituierten Precursorkomplexes $\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{ax-OC(O)R}^1)]$ ($\text{OC(O)R}^1 = (+)-, (-)\text{-Camphanat}; (+)-, (-)\text{-Prolinat}; (+)\text{-2-(6-Methoxy-2-naphthyl)-propionat}; (-)\text{-mono-(1R)-Menthyl-phthalat}; (-)\text{-mono-(1R)-Menthyl-glutarat, Phthalat}$)

Die vorgelegte $\text{Li}[\text{Re}_2\text{HacPh}]\text{-Lösung}$ wurde jeweils mit 1.5 Äquivalenten (0.29 mmol) Carbonsäure R^1COOH (58 mg (+)- bzw. (-)-Camphansäure; 33mg (+)- bzw. (-)-Prolin; 67 mg (+)-2-(6-Methoxy-2-naphthyl)-propionsäure; 88 mg (-)-Phthalsäure-mono-(1R)-mentylester, 82 mg (-)-Glutarsäure-mono-(1R)-mentylester, 47 mg Phthalsäure) vereinigt und für 12 h auf 60 °C erwärmt. Der Umsatz des bezeichneten Edukts wurde IR-spektroskopisch anhand der Bande des entstandenen Benzaldehydes bei 1704 cm^{-1} verfolgt. Nach einem vollständigen Umsatz lagen im IR-Spektrum keine $\nu(\text{CO})$ -Banden des Dirheniumeduks mehr neben den $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{CO}_2)$ -Bandenlagen der Titelverbindungen vor. Die Umsetzung ergab für die eingesetzten chiralen Carbonsäuren zwei diastereomere carboxylatsubstituierte Precursorkomplexe, deren Bildung auch durch ^{31}P -NMR-Messungen eindeutig bestätigt wurde. Als Maß für den Diastereomerenüberschuss wurde das Intensitätsverhältnis der Phosphidobrückensignale im ^{31}P -NMR-Spektrum jeweils nach einer Reaktionsdauer von 12 h angegeben.

Tabelle 3.1 Spektroskopische Daten der Precursorkomplexe:

	IR, $\nu(\text{CO, CO}_2)$ [cm^{-1}] (THF)	$^{31}\text{P-NMR}$ [ppm] (THF/CDCl ₃) :
$\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{PCy}_2)(\text{CO})_7$ (+)- bzw. (-)-Camphanat]	2079 s, 2004 vs, 1984 s, 1967 m, 1932 s, 1903 vs, 1876 vs, 1786 s, 1630 s	74.2 (s, P, μ -P, übersch. DS) 73.2 (s, P, μ -P) Intensitätsverhältnis 1.4:1
$\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{PCy}_2)(\text{CO})_7$ (+)-2-(6-Methoxy-2-naphthyl)-propionat]	2079 s, 2002 vs, 1984 s (sh), 1967 m (sh), 1930 s, 1898 vs, 1873 vs, 1604 s, 1394 w	73.8 (s, 1P, μ -P) 74.7 (s, 1P, μ -P) Intensitätsverhältnis 1:1.
$\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{PCy}_2)(\text{CO})_7$ (+)- bzw. (-)-Prolinat]	2079 s, 2004 vs, 1984 s (sh), 1930 vs, 1902 vs, 1873 vs, 1608 vs, 1398 w	74.2 (s, 1P, μ -P, übersch. DS) 74.1 (s, 1P, μ -P) Intensitätsverhältnis 1.4:1
$\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{PCy}_2)(\text{CO})_7$ (-)-mono-(1R)-Menthyl-phthalat]	2077 s, 2004 vs, 1992 m (sh), 1954 m, 1930 s, 1902 vs, 1875 vs, 1720 m, 1614 m	74.2 (s, 1P, μ -P) keine Signalaufspaltung der beiden Diastereomeren
$\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{PCy}_2)(\text{CO})_7$	2077 s, 2004 vs, 1990 m (sh),	74.1 (s, 1P, μ -P)

(-)-mono-(1R)-Menthyl-glutarat]	1954 m, 1930 s, 1902 vs, 1875 vs, 1720 m, 1614 m	Beide Diastereomeren ohne Signalaufspaltung
Li[Re₂(μ-H)(μ-PCy₂)(CO)₇	2079 s, 2009 vs, 1990 m (sh), 1927 s, 1915 s (sh), 1869 (sh), 1876 vs, 1610 m, 1583 m	74.0 (s, 1P, μ-P)
Phthalat]		

3.3.3 Darstellung des Precursorkomplexes $\text{PPh}_4[\text{Re}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-AuPPh}_3)(\text{CO})_7(\text{ax-SCOR}^1)]$ ($\text{SCOR}^1 = \text{SCOCH}_3$, (-)-SCamphanat)

Eine gelbe Lösung von 0.19 mmol $\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-AuPPh}_3)(\text{CO})_7(\text{ax-Cl})]$, bereitet gemäß [28], in 10 mL THF wurde mit 37 mg (0.38 mmol) NaSCOCH_3 bzw. 72 mg (0.29 mmol) (-)-Kaliumthiocamphanat für 3h gerührt. Reaktionsbegleitende IR-Messungen ließen die quantitative Bildung von $\text{M}[\text{Re}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-AuPPh}_3)(\text{CO})_7(\text{ax-SCOR}^1)]$ erkennen. Die thiocarboxylatsubstituierte Zwischenstufe wurde anhand der folgenden IR- und ^{31}P -NMR-Daten charakterisiert.

$\text{R}^1 = \text{CH}_3$: IR [cm^{-1}], $\nu(\text{CO, CO}_2)$ (THF): 2042 m, 1972 m, 1952 s, 1933 s, 1898 vs, 1882 s (sh), 1857 s, 1622 m. ^{31}P -NMR (CDCl_3): δ 82.9 (d, 1 P, AuPPh_3 , $^3\text{J}_{\text{PP}} = 12$ Hz), 148.0 (d, 1P, $\mu\text{-P}$, $^3\text{J}_{\text{PP}} = 12$ Hz).

$\text{SCOR}^1 = \text{(-)-SCamphanat}$: IR [cm^{-1}], $\nu(\text{CO, CO}_2)$ (THF): 2046 m, 1973 m, 1954 s, 1938 vs, 1901 vs, 1874 vs, 1776 m, 1585 / 1525 w (je DS). ^{31}P -NMR (CDCl_3): δ 83.3 (s, 1 P, AuPPh_3 , je DS), 149.0 (s, 1P, $\mu\text{-P}$), 147.6 (s, 1P, $\mu\text{-P}$).

Das diastereomere Intermediat ($\text{SCOR}^1 = \text{(-)-SCamphanat}$) ließ im ^{31}P -NMR-Spektrum keinen Diastereomerenüberschuss erkennen. Nach Zugabe von 80 mg (0.22 mmol) PPh_4Cl wurde der Reaktionsansatz im Hochvakuum bis zur Trockne eingeengt und der gelbe Rückstand in 10 mL Methanol aufgenommen. Die gelbe Lösung wurde nun unter Rühren tropfenweise mit argongesättigtem dest. Wasser versetzt. Es bildete sich eine gelbe, flockige Fällung. Als keine weitere Fällung mehr zu beobachten war, wurde die Wasserzugabe beendet und der Niederschlag über eine Fritte abgetrennt. Das Reaktionsprodukt wurde jeweils dreimal mit dest. Wasser und n-Hexan gewaschen und dann im Vakuum getrocknet. Es konnten 211 mg (82%) ($\text{R}^1 = \text{CH}_3$) bzw. 253 mg (75 %) ($\text{SCOR}^1 = \text{(-)-SCamphanat}$, 40% de) Titelverbindung isoliert werden.

Spektroskopische Daten der Titelverbindungen:

$\text{R}^1 = \text{CH}_3$: IR [cm^{-1}], $\nu(\text{CO, CO}_2)$ (CH_2Cl_2): 2042 m, 1971 m, 1952 s, 1931 s, 1896 vs, 1882 s (sh), 1857 s, 1622 m. ^{31}P -NMR (CDCl_3): δ 23.8 (s, 1P, PPh_4), 83.0 (d, 1 P, AuPPh_3 , $^3\text{J}_{\text{PP}} = 12$ Hz), 148.0 (d, 1P, $\mu\text{-P}$, $^3\text{J}_{\text{PP}} = 12$ Hz). ^1H -NMR (CDCl_3): δ 0.9-2.5 (m, 25H, Me, Cy), 7.1-7.9 (m, 35H, Ph).

$\text{SCOR}^1 = \text{(-)-SCamphanat}$: IR [cm^{-1}], $\nu(\text{CO, CO}_2)$ (CH_2Cl_2): 2044 m, 1971 vs, 1954 vs, 1932 s (sh), 1894 s, 1854 s (sh), 1766 m, 1598 / 1587 w (je DS), 1331 vw. ^{31}P -NMR (CDCl_3): δ 23.7 (s, 1P, PPh_4), 82.6 (s, 1 P, AuPPh_3 , überschüssiges DS), 82.5 (s, 1 P, AuPPh_3 , unterschüssiges DS), 147.0 (s, 1P, $\mu\text{-P}$, $^3\text{J}_{\text{PP}} = 12.4$ Hz, über), 147.6 (s, 1P, $\mu\text{-P}$, $^3\text{J}_{\text{PP}} = 12.5$ Hz, unter), ^1H -NMR (CDCl_3): δ 0.65 (s, 3H, Me, unter), 0.77 (s, 3H, Me, über),

0.82 (s, 3H, Me, unter), 0.93 (s, 3H, Me, unter), 0.96 (s, 6H, 2 Me, über), 1.0-2.6 (m, 26H, SCam, Cy), 7.2-7.9 (m, 45H, Ph).

3.3.4 Synthese des diastereomeren Precursorkomplexes $\text{PPh}_4[\text{Re}_2(\text{AuP}(\text{OMe})_3)(\mu-\text{PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{-SCamphanat}]$

Eine nach 3.1.1 hergestellte gelbe Lösung von 0.19 mmol $\text{Li}[\text{Re}_2\text{HacPh}]$ in THF wurde tropfenweise unter kräftigem Rühren mit 67 mg einer äquimolaren Menge $\text{ClAuP}(\text{OMe})_3$ in 15 mL THF versetzt. Nach einer Rührdauer von 30 min wurde die Bildung von $\text{Li}[\text{Re}_2(\mu-\text{PCy}_2)(\mu-\text{AuP}(\text{OMe})_3)(\text{CO})_7(\text{ax-Cl})]$ durch IR und ^{31}P -NMR Messungen angezeigt: IR [cm^{-1}], $\nu(\text{CO, CO}_2)$ (THF): 2046 m, 1970 vs, 1954 vs, 1943 s (sh), 1898 s, 1878 s, 1860 s, 1768 m, 1586 w, 1333 vw. ^{31}P -NMR (THF / CDCl_3): δ 144.2 (s, 1P, μ -P), 232.1 (d, 1 P, AuPOMe, $^3J_{\text{PP}} = 18.1$).

Das dargestellte diastereomere Intermediat wurde analog der in 3.3.3 beschriebenen Vorgehensweise umgesetzt, so dass letztendlich 200 mg (64 %) Titelverbindung (25 % de) isoliert wurden.

Spektroskopische Daten:

$\text{K}[\text{Re}_2(\text{AuP}(\text{OMe})_3)(\mu-\text{PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{-SCamphanat}]$

IR [cm^{-1}], $\nu(\text{CO, CO}_2)$ (THF): 2046 m, 1970 vs, 1954 vs, 1943 s (sh), 1898 s, 1878 s, 1860 s, 1768 m, 1586 w, 1333 vw. ^{31}P -NMR (THF / CDCl_3): δ 154.2 (s, 1P, μ -P), 154.8 (s, 1P, μ -P), 232.1 (d, 1 P, AuPOMe, $^3J_{\text{PP}} = 18.1$), 232.4 (d, 1 P, AuPOMe, $^3J_{\text{PP}} = 18.1$).

$\text{PPh}_4[\text{Re}_2(\text{AuP}(\text{OMe})_3)(\mu-\text{PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{-SCamphanat}]$

IR [cm^{-1}], $\nu(\text{CO, CO}_2)$ (CH_2Cl_2): 2046 m, 1971 vs, 1954 vs, 1944 s (sh), 1898 s, 1878 s, 1861 s, 1768 m, 1587 w, 1333 vw. ^{31}P -NMR (CDCl_3): δ 23.7 (s, 1P, PPh_4), 154.3 (d, 1P, μ -P, $^3J_{\text{PP}} = 18.0$ Hz, überschüssiges DS), 154.9 (d, 1P, μ -P, $^3J_{\text{PP}} = 17.6$ Hz, unterschüssiges DS), 232.1 (d, 1 P, AuPOMe, $^3J_{\text{PP}} = 18.1$, über), 232.4 (d, 1 P, AuPOMe, $^3J_{\text{PP}} = 18.1$, unter), ^1H -NMR (CDCl_3): δ 0.77 (s, 3H, Me, unter), 0.79 (s, 3H, Me, über), 0.97 (s, 6H, 2 Me, über), 1.00 (s, 6H, 2 Me, unter), 1.0-2.6 (m, 26H, SCam, Cy), 3.81 (d, 3H, OMe, $^3J_{\text{HP}} = 13.6$ Hz, über), 3.83 (d, 3H, OMe, $^3J_{\text{HP}} = 13.6$ Hz, unter) 7.3-8.0 (m, 45H, Ph).

3.3.5 BF_4AgPR_3 ($\text{R} = \text{Ph, Et, } n\text{-Bu, OMe, OEt}$)

66.2 mg (0.34 mmol) AgBF_4 wurden unter Argonatmosphäre in ein Rollrandgläschen eingewogen, in 1 mL Methanol gelöst und in einen ausgeheizten 50 mL Rundhalskolben mit Gasansatz, der mit 10 mL THF befüllt war, überführt. Anschließend wurden zu dieser Lösung 0.34 mmol PR_3 hinzugegeben (Stoffmengen für $\text{R} = \text{Et}$ (53 μL), n -Butyl (75 μL), OMe (43 μL), OEt (61 μL)), das Reaktionsgemisch 15 min. gerührt und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt.

Für $\text{R} = \text{Ph}$ wurde das entsprechende Komplexsalz durch die Umsetzung von 138 mg (0.34 mmol) ClAgPPh_3 mit der äquimolaren Menge an AgBF_4 in CH_2Cl_2 dargestellt. Der entstandene AgCl Niederschlag wurde nach 10 minütigem Rühren durch einen doppelten Faltenfilter abfiltriert. Die gemessenen ^{31}P -NMR-Daten bestätigten jeweils die quantitative Darstellung der Titelverbindungen.

**3.4 Darstellung von enantiomeren $Re_2(AgPR_3)_2(\mu-PCy_2)(CO)_7(OC(O)R^1)$
($R = Ph$, $OC(O)R^1 = Benzoat$ 1, $Phthalat$ 53, $R = Et$, $OC(O)R^1 = Phthalat$ 54)**

Zu einer Lösung von 0.19 mmol $Li[Re_2HOC(O)R^1]$ in THF, bereitet für $OC(O)R^1 = Benzoat$ nach [34], wurden 0.34 mmol einer dichlormethanischen BF_4AgPR_3 -Lösung (siehe 3.3.5) zugetropft. Hierbei vertiefte sich die Farbe der Lösung von gelb nach dunkelgelb. Nach einer Rührdauer von 10 Minuten wurde das Lösemittel entfernt, der Rückstand im Hochvakuum getrocknet, letzterer in ca. 1.5 mL THF gelöst und in seine Komponenten mit Aceton / n-Hexan (1/3) als Elutionsmittel chromatographisch aufgetrennt. Die gelbe Produktfraktion wurde von der DC-Platte entfernt, mit Diethylether eluiert, am Rotationsverdampfer eingeengt und anschließend im Hochvakuum getrocknet. So konnten 189 mg (64%) 1, 150 mg (47%) 53 bzw. 129 mg (49%) 54 isoliert werden.

Tabelle 3.2 Spektroskopische Daten von 1, 53 und 54:

	1	53	54
IR [cm^{-1}], $\nu(CO, CO_2)$ (CH_2Cl_2):	2044 s, 1990 s, 1961 m (sh), 1940 s (sh), 1925 vs, 1903 vs, 1865 vs, 1560 m, 1379 m	2044 s, 1992 s, 1963 m (sh), 1939 s (sh), 1921 vs, 1901 vs, 1865 vs, 1568 m, 1379 m	2046 m, 1992 vs, 1963 s, 1946 vs, 1927 vs, 1900 s (sh), 1873 s, 1529 m, 1360 w
^{31}P -NMR [ppm] ($CDCl_3$):	18.9 (2 dd, $^{1}J_P^{107}Ag=409$ Hz, $^{1}J_P^{109}Ag=456$ Hz, $^{2}J_P^{107/109}Ag=$ 31.5 Hz, 1P, PPh_3), 21.2 (2 dd, $^{1}J_P^{107}Ag$ konnte im Spektrum nicht aufgelöst werden, $^{1}J_P^{109}Ag=438$ Hz, $^{2}J_P^{107/109}Ag=30$ Hz, 1P, PPh_3), 129.6 (s, 1P, μ -P)	18.8 (2 dd, $^{1}J_P^{107}Ag=411$ Hz, $^{1}J_P^{109}Ag=455$ Hz, $^{2}J_P^{107/109}Ag=$ 31.0 Hz, 1P, PPh_3), 21.1 (2 dd, $^{1}J_P^{107}Ag$ konnte im Spektrum nicht aufgelöst werden, $^{1}J_P^{109}Ag=437$ Hz, $^{2}J_P^{107/109}Ag=30$ Hz, 1P, PPh_3), 129.8 (s, 1P, μ -P)	16.2 (2 dd, $^{1}J_P^{107}Ag=428$ Hz, $^{1}J_P^{109}Ag=461$ Hz, $^{2}J_P^{107/109}Ag=$ 31 Hz, 1P, PPh_3), 16.9 (2 dd, $^{1}J_P^{107}Ag=400$ Hz, $^{1}J_P^{109}Ag=460$ Hz, $^{2}J_P^{107/109}Ag=32$ Hz, 1P, PPh_3), 133.0 (s, 1 P, μ -P)
1H -NMR [ppm] ($CDCl_3$):	0.9-2.4 (m, 22H, Cy), 7.0 (t, $^3J=7.5$ Hz, 2H, Benzoat); 7.1- 7.4 (m, 30 H, Ph, 1H, Benzoat); 7.5 (d, $^3J=7.0$ Hz, 2H, Benzoat)	0.9-2.4 (m, 22H, Cy), 7.0 (t, $^3J=7.5$ Hz, 2H, Benzoat); 7.1- 7.4 (m, 30 H, Ph, 1H, Benzoat); 7.5 (d, $^3J=7.0$ Hz, 2H, Benzoat)	1.0-2.3 (m, 52 H, Cy, Et), 8.36 (d, $^3J=7.8$ Hz, 1H, Phth), 7.78 (d, $^3J=7.8$ Hz, 1H, Phth), 7.4 (m, 2H, Phth)

Element. Anal. für 1 $C_{62}H_{57}Ag_2O_9P_3Re_2$ ($M = 1627.2$ g mol^{-1}) C, 45.76; H, 3.53%. Exp.: C, 45.10; H, 3.40%.

Element. Anal. für 53 $C_{63}H_{57}Ag_2O_{11}P_3Re_2$ ($M = 1671.2$ g mol^{-1}) C, 45.25; H, 3.50%. Exp.: C, 45.48; H, 3.38%.

Element. Anal. für 54 $C_{39}H_{57}Ag_2O_{11}P_3Re_2$ ($M = 1382.9$ g mol^{-1}) C, 33.87; H, 4.15%. Exp.: C, 39.29; H 4.40%.

3.5 Darstellung diastereomerenangereicherter Metallatetrahedrane vom Typ
 $\text{Re}_2(\text{AgPR}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{OC(O)R}^1)$ ($\text{R} = \text{Ph, Et, n-Bu, OMe, OEt; OC(O)R}^1$
= (+)- bzw. (-)-Camphanat, (+)-2-(6-Methoxy-2-naphthyl)-propionat;
(-)-mono-(1R)-Menthyl-phthalat, (-)-mono-(1R)-Menthyl-glutarat)

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Eine nach 3.3.2 bereitete Lösung der jeweiligen Precursorverbindung in THF wurde mit 0.34 mmol einer nach 3.3.5 synthetisierten Lösung des BF_4AgPR_3 Komplexes in CH_2Cl_2 tropfenweise versetzt. Dabei vertiefte sich die Farbe der anfangs gelben Lösung zunehmend. Nach 10 minütigem Rühren wurde im Hochvakuum bis zur Trockne eingeengt, das zurückbleibende Feststoffgemisch anschließend in wenig THF aufgenommen und dickschichtchromatographisch aufgetrennt.

3.5.1 Verfahren zur Diastereomerenanreicherung

Zur Trennung bzw. Anreicherung der dargestellten Diastereomeren und zur Abtrennung von entstandenen Nebenprodukten wurde der Rückstand zunächst dickschichtchromatographisch mit dem Elutionsmittel *n*-Hexan / Aceton (3/1) behandelt. Es war eine breite gelbe Fraktion erkennbar. Hatte diese Produktfraktion einen R_f -Wert von 0.5 erreicht, wurden die DC-Platten aus dem Chromatographiegefäß herausgenommen und an der Luft getrocknet. Nach Wechsel des Elutionsmittels (Hexan / CH_2Cl_2 (1/3)) erfolgte nun die Auf trennung der Produktfraktionen in ihre Komponenten. Dabei wurden zwei gelbe Hauptfraktionen erhalten, welche von der Platte gekratzt, mit Diethylether eluiert, am Rotationsverdampfer eingeengt und anschließend im Hochvakuum getrocknet wurden. Die resultierenden beiden Fraktionen lieferten jeweils ein angereichertes bzw. reines Diastereomer, wobei die Komponenten der Fraktion mit dem größeren R_f -Wert (Kopfffraktion) im weiteren Verlauf mit **a** und die mit dem kleineren R_f -Wert (Schwanzfraktion) mit **b** bezeichnet werden.

Da die jeweiligen Kopfffraktionen der (+)- bzw. (-)-Camphanatderivate ein Enantiomerenpaar darstellen, sind die spektroskopischen Daten der IR, ^{31}P - und ^1H -NMR Messungen jeweils identisch. Selbiges gilt für die jeweiligen Schwanzfraktionen. Dieses fand sowohl in der tabellarischen Darstellung der spektroskopischen Daten Berücksichtigung als auch bei der Ermittlung des de-Werts Anwendung.

3.5.2 Diastereomere mit $\text{R} = \text{Ph: } \text{Re}_2(\text{AgPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{OC(O)R}^1)$
 $(\text{OC(O)R}^1 = (+)\text{-Camphanat } 2\text{a, } 2\text{b; } (-)\text{-Camphanat } 3\text{a, } 3\text{b; }$
 $(+)\text{-2-(6-Methoxy-2-naphthyl)propionat } 4\text{a, } 4\text{b; } (-)\text{-mono-(1R)- Menthyl-}\text{R}^2$
 $(\text{R}^2 = \text{Phthalat } 5\text{a, } 5\text{b; Glutarat } 6\text{a, } 6\text{b})$

$\text{Re}_2(\text{AgPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{OC(O)R})$ ($\text{OC(O)R} = (+)\text{-Camphanat } 2\text{a, } 2\text{b}$)

Die Trennung der Diastereomere der Titelverbindung ergab **2a** diastereomerenrein in der Kopfffraktion. Die isolierte Schwanzfraktion enthielt **2b** in einem diastereomeren Überschuss von 95%. Die Ermittlung des de-

Werts erfolgte im ^1H -NMR-Spektrum durch Integration der Methylgruppensignale des Camphanatliganden bei 0.67 bzw. 0.52 ppm. **2a** wurde in einer Ausbeute von 50 mg (15%) erhalten, wohingegen 142 mg (44%) **2b** isoliert werden konnten.

Re₂(AgPPh₃)₂(μ-PCy₂)(CO)₇(OC(O)R) (OC(O)R = (-) –Camphanat 3a, 3b)

Es gelang, nach Trennung des Substanzgemisches **3a** diastereomerenrein in einer Ausbeute von 40 mg (13%) zu gewinnen. **3b** wurde mit einem de-Wert von 95% und einer Ausbeute von 97 mg (29%) isoliert.

Tabelle 3.3 Spektroskopische Daten der Stereoisomere 2a, 2b, 3a, 3b:

	2a	3a	2b	3b
de-Wert [%]:	100	100	95	95
IR [cm ⁻¹], v(CO, CO ₂) (CH ₂ Cl ₂):	2046 m, 1988 vs, 1965 vs, 1943 vs, 1927 vs, 1905 s, 1863 s, 1776 m, 1593 m, 1329 w		2046 m, 1988 vs, 1967 vs, 1944 vs, 1927 vs, 1903 s, 1863 s, 1776 m, 1608 w, 1329 w	
^{31}P -NMR [ppm] (CDCl ₃):	19.6 (m, 1P, AgPPh ₃), 20.0 (2dd, $^1\text{J}_{\text{P}}^{107}\text{Ag}$ = 416 Hz, $^1\text{J}_{\text{P}}^{109}\text{Ag}$ = 458 Hz, $^2\text{J}_{\text{P}}^{107/109}\text{Ag}$ = 31 Hz, 1P, AgPPh ₃), 126.7 (s, 1P, μ -P).		19.8 (2d, broad, 1P, AgPPh ₃), 20.2 (2dd, $^1\text{J}_{\text{P}}^{107}\text{Ag}$ = 416 Hz, $^1\text{J}_{\text{P}}^{109}\text{Ag}$ = 458 Hz, $^2\text{J}_{\text{P}}^{107/109}\text{Ag}$ = 31 Hz, 1P, AgPPh ₃), 126.3 (s, 1P, μ -P).	
^1H -NMR [ppm] (CDCl ₃):	0.67 (s, 3H, Me), 0.84 (s, 3H, Me), 0.96 (s, 3H, Me), 0.88-2.4 (m, 26H, Cam, Cy), 7.1-7.4 (m, 30H, Ph)		0.52 (s, 3H, Me), 0.83 (s, 3H, Me), 0.97 (s, 3H, Me), 0.85-2.4 (m, 26H, Cam, Cy), 7.2-7.4 (m, 30H, Ph)	
CD (λ [nm], $\Delta\epsilon$ [Lmol ⁻¹ cm ⁻¹]) (EtOH):	202 (27.8), 223 (23.9), 251 (26.8), 270 (-12.7), 295 (-5.0), 313 (0.4), 335 (-4.6), 380 (4.8)	202 (-25.5), 222 (-19.9), 248 (-22.4), 268 (8.4), 296 (2.5), 311 (-2.2), 332 (3.4), 374 (-5.1)	202 (-15.9), 213 (2.8), 224 (-13.8), 247 (-16.2), 272 (10.2), 297 (3.3), 312 (-3.2), 332 (1.2), 378 (-5.9)	200 (21.8), 214 (-4.4), 226 (10.5), 244 (12.0), 270 (-11.7), 294 (-4.7), 315 (1.2), 331 (-2.9), 373 (3.8)
UV-vis (λ_{max} [nm] ε [L mol ⁻¹ cm ⁻¹]) (EtOH):	(c=8.6*10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) 197.5 (165000)	(c=4.7*10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) 197 (158000)	(c=5.1*10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) 197 (143000)	(c=5.2*10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) 197.5 (146000)

Element. Anal. für C₆₅H₆₅Ag₂O₁₁P₃Re₂: C, 45.84; H, 3.85. Exp.: **2a** C, 45.82; H, 3.75. **2b** C, 45.45; H, 3.62. **3a** C, 46.02; H, 3.76. **3b** C, 45.49; H, 3.69 %.

Re₂(AgPPh₃)₂(μ-PCy₂)(CO)₇(+)-2-(6-Methoxy-2-naphthyl)propionat 4a, 4b

Die Abtrennung von Nebenprodukten und die Anreicherung der Diastereomere erfolgte durch eine dickschichtchromatographische Behandlung mit dem Elutionsmittel Hexan / Aceton (4/1). Dabei wurden zwei Produktfraktionen erhalten. Das Diastereomer **4a** wurde aus der Kopffaktion in einer Ausbeute von 68 mg (21%) und einem de-Wert von 94% isoliert. **4b** wies in der Schwanzfraktion einen de-Wert von 95% auf und

konnte in einer Ausbeute von 50 mg (15%) isoliert werden. Der de-Wert wurde im ^1H -NMR Spektrum durch Integration des Quartetts eines Propianatprotons bei 3.3 bzw. 3.0 ppm bestimmt.

Tabelle 3.4 Spektroskopische Daten der Diastereomere **4a und **4b**:**

	4a	4b
IR [cm^{-1}], $\nu(\text{CO, CO}_2)$ (CH_2Cl_2):	2046 m, 1988 vs, 1963 vs, 1944 vs, 1927 vs, 1905 s, 1861 s, 1605 m, 1329 vw	2046 m, 1988 vs, 1963 vs, 1944 vs, 1927 vs, 1905 s, 1861 s, 1605 m, 1329 vw.
^{31}P -NMR [ppm] (CDCl_3):	19.3 (2d, $^1\text{J}_{\text{P}}^{107}\text{Ag}$ = 380 Hz, $^1\text{J}_{\text{P}}^{109}\text{Ag}$ = 433 Hz, $^2\text{J}_{\text{P}}^{107/109}\text{Ag}$ = 31 Hz, 1P, AgPPh_3), 20.4 (2dd, $^1\text{J}_{\text{P}}^{107}\text{Ag}$ = 410 Hz, $^1\text{J}_{\text{P}}^{109}\text{Ag}$ = 455 Hz, $^2\text{J}_{\text{P}}^{107/109}\text{Ag}$ = 32 Hz, 1P, AgPPh_3), 127.6 (s, 1P, $\mu\text{-P}$).	18.6 (2dd, $^1\text{J}_{\text{P}}^{107}\text{Ag}$ = 405 Hz, $^1\text{J}_{\text{P}}^{109}\text{Ag}$ = 438 Hz, $^2\text{J}_{\text{P}}^{107/109}\text{Ag}$ = 31 Hz, 1P, AgPPh_3), 20.7 (2dd, $^1\text{J}_{\text{P}}^{107}\text{Ag}$ = 406 Hz, $^1\text{J}_{\text{P}}^{109}\text{Ag}$ = 453 Hz, $^2\text{J}_{\text{P}}^{107/109}\text{Ag}$ = 31 Hz, 1P, AgPPh_3), 130.0 (s, 1P, $\mu\text{-P}$)
^1H -NMR [ppm] (CDCl_3):	1.22 (d, 3H, CH_3CH , $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7$ Hz), 0.9-2.5 (m, 22H, Cy), 3.3 (q, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7$ Hz, 1H, CH_3CH), 3.9 (s, 3H, OCH ₃), 7.0-7.6 (m, 36H, Ph, Naph).	0.82 (d, 3H, CH_3CH , $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7$ Hz), 0.9-2.3 (m, 22H, Cy), 3.0 (q, $^3\text{J}_{\text{HH}} = 7$ Hz, 1H, CH_3CH), 3.9 (s, 3H, OCH ₃), 7.0-7.6 (m, 36H, Ph, Naph)
CD (λ [nm], $\Delta\epsilon$ [$\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) (EtOH):	203 (-22.8), 216 (13.0), 237 (-30.9), 250 (-28.6), 270 (16.3), 297 (3.3), 333 (4.4), 372 (-5.7)	199 (86.5), 221 (13.2, sh), 233 (-8.2), 255 (20.7), 272 (-13.3), 295 (2.4), 327 (-8.0), 364 (2.8)

Element. Anal. für $\text{C}_{69}\text{H}_{65}\text{Ag}_2\text{O}_{10}\text{P}_3\text{Re}_2$ (1735.3 g mol⁻¹): C, 47.80; H, 3.78. Exp.: **4a** C, 47.18; H, 3.56; **4b** C, 47.89; H, 3.24 %.

$\text{Re}_2(\text{AgPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7$ (-)-mono-(1R)-Menthyl-R² (R² = Phthalat **5a, 5b, Glutarat **6a, 6b**)**

Abweichend von obiger Vorschrift zur Diastereomerenauf trennung wurde das Rohprodukt zunächst mit Hexan / Aceton als Elutionsmittel chromatographiert. Die resultierende gelbe Hauptfraktion lieferte das Diastereomerengemisch der Titelverbindung in einer Ausbeute von 193 mg (63 %) (**5a, 5b**) bzw. 160 mg (47 %) (**6a, 6b**). Diastereomerangereicherte Produkte wurden für R² = phthalat durch erneute Chromatographie mit dem Laufmittel CH_2Cl_2 / n-Hexan (2/1) isoliert. Dazu wurde sowohl der obere als auch der untere Rand der erhaltenen Fraktion abgetrennt. Auf diese Weise konnte das Diastereomer der Kopffaktion (**5a**) mit einem de-Wert von 73%, dasjenige der Schwanzfraktion diastereomerenrein gewonnen werden. Für R² = Glutarat war im ^{31}P -NMR-Spektrum für die jeweilige Kopf- und Schwanzfraktion (**6a, 6b**) keine Diastereomeranreicherung ersichtlich.

Tabelle 3.5 Spektroskopische Daten der Diastereomere **5a**, **5b** und des Diastereomerengemisches **6**:

	5a	5b	6
de-Wert [%]:	73	100	0
IR [cm^{-1}], $\nu(\text{CO, CO}_2)$ (CH_2Cl_2):	2044 s, 1990 vs, 1961 vs, 1944 vs, 1925 vs, 1903 s (sh), 1861 s, 1716 m, 1633 w, 1325 vw	2044 s, 1990 vs, 1961 vs, 1944 vs, 1925 vs, 1903 s (sh), 1861 s, 1716 m, 1633 w, 1325 w	2044 s, 1990 vs, 1961 vs, 1944 vs, 1925 vs, 1903 s (sh), 1861 s, 1716 m, 1630 w, 1325 vw
^{31}P -NMR [ppm] (CDCl_3):	18.9 (2m, 1P, AgPPh_3 , breit), 21.2 (2dd, $^{1}\text{J}_{\text{P}}^{107}\text{Ag}$ = 410 Hz, $^{1}\text{J}_{\text{P}}^{109}\text{Ag}$ = 456 Hz, $^{2}\text{J}_{\text{P}}^{107/109}\text{Ag}$ = 31 Hz, 1P, AgPPh_3), 130.0 (s, 1P, μ -P)	19.0 (2dd, $^{1}\text{J}_{\text{P}}^{107}\text{Ag}$ = 408 Hz, $^{1}\text{J}_{\text{P}}^{109}\text{Ag}$ = 436 Hz, $^{2}\text{J}_{\text{P}}^{107/109}\text{Ag}$ = 30 Hz, 1P, AgPPh_3), 21.2 (2dd, $^{1}\text{J}_{\text{P}}^{107}\text{Ag}$ = 410 Hz, $^{1}\text{J}_{\text{P}}^{109}\text{Ag}$ = 459 Hz, $^{2}\text{J}_{\text{P}}^{107/109}\text{Ag}$ = 30 Hz, 1P, AgPPh_3), 129.5 (s, 1P, μ -P)	18.4 (2 dd, $^{1}\text{J}_{\text{P}}^{107}\text{Ag}$ = 400 Hz, $^{1}\text{J}_{\text{P}}^{109}\text{Ag}$ = 453 Hz, $^{2}\text{J}_{\text{P}}^{107/109}\text{Ag}$ = 30 Hz, 1P, AgPPh_3), 21.1 (2 dt, $^{1}\text{J}_{\text{P}}^{107}\text{Ag}$ = 415 Hz, $^{1}\text{J}_{\text{P}}^{109}\text{Ag}$ = 476 Hz, $^{2}\text{J}_{\text{P}}^{107/109}\text{Ag}$ = 30 Hz, 1P, AgPPh_3), 130.6 (s, 1P, μ -P, 1 DS), 130.7 (s, 1P, μ -P, 1 DS)
^1H -NMR [ppm] (CDCl_3):	0.90 (d, 3H, Me, $^{3}\text{J}_{\text{HH}}$ = 6.4 Hz), 0.92 (d, 3H, Me, $^{3}\text{J}_{\text{HH}}$ = 6.0 Hz), 0.94 (d, 3H, Me, $^{3}\text{J}_{\text{HH}}$ = 6.4 Hz), 1.0-2.5 (m, 31H, Menthyl, Cy), 5.0 (m, 1 H, Menthyl), 6.7 - 7.4 (m, 34H, Aryl, Ph).	0.82 (d, 3H, Me, $^{3}\text{J}_{\text{HH}}$ = 7.0 Hz), 0.89 (d, 3H, Me, $^{3}\text{J}_{\text{HH}}$ = 7.0 Hz), 0.97 (d, 3H, Me, $^{3}\text{J}_{\text{HH}}$ = 6.4 Hz), 1.0-2.5 (m, 31H, Menthyl, Cy), 5.0 (m, 1 H, Menthyl), 6.7 - 7.4 (m, 34H, Aryl, Ph).	0.7 – 2.4 (m, 46 H, Glutarat, Cy, Menthyl), 4.6 m (1H, Menthyl), 7.2-7.4 (m, 30 H, Ph)
CD (λ [nm], $\Delta\epsilon$ [$\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) (EtOH) :	200 (66.9), 234 (-10.2), 255 (7.8), 267 (-5.1), 288 (4.2), 310 (1.4), 326 (-1.7), 357 (3.8)	202 (-40.6), 231 (11.9), 253 (-14.2), 267 (9.6), 288 (-4.3), 308 (3.4, sh), 328 (7.0), 378 (-3.2)	-

Element. Anal. für **5** $\text{C}_{73}\text{H}_{75}\text{Ag}_2\text{O}_{11}\text{P}_3\text{Re}_2$ (1809.4 g mol⁻¹): C 48.46, H 4.18. Exp.: **5a** C 48.05, H 3.96; **5b** C 48.62, H 4.27%.

Element. Anal. für **6** $\text{C}_{71}\text{H}_{77}\text{Ag}_2\text{O}_{11}\text{P}_3\text{Re}_2$ (1787.4 g mol⁻¹): C, 47.72; H, 4.34. Exp.: **6a** C, 47.32; H, 4.01 ; **6b** C, 47.39; H, 4.45%.

3.5.3 Diastereomere mit R = Et: $\text{Re}_2(\text{AgPEt}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{OC(O)R}^1)$ (OC(O)R^1 = (+)-Camphanat **7a**, **7b**; (-)-Camphanat **8a**, **8b**; (-)-mono-(1R)-Menthyl-phthalat **9a**, **9b**; (+)-2-(6-Methoxy-2-naphthyl)propionat **10a**, **10b**;

Re₂(AgPEt₃)₂(μ-PCy₂)(CO)₇(+)-Camphanat 7a, 7b

Nach erfolgter dickschichtchromatographischer Trennung gelang es, **7b** diastereomerenrein in einer Ausbeute von 70 mg (26%) zu isolieren. Das andere Diastereomer **7a** reicherte sich in der Kopffaktion zu 96% de an und war in einer Ausbeute von 41 mg (15%) zugänglich.

Re₂(AgPEt₃)₂(μ-PCy₂)(CO)₇(-)-Camphanat 8a, 8b

Die Substanzauftrennung lieferte das **8b** diastereomerenrein in einer Ausbeute von 61 mg (23%). Die Kopffaktion enthielt **8a** lediglich in einem de-Wert von 85% und einer Ausbeute von 37 mg (14%).

Tabelle 3.6 Spektroskopische Daten der Stereoisomere 7a, 7b, 8a und 8b:

	7a	8a	7b	8b
de-Wert [%]:	96	85	100	100
IR [cm ⁻¹], v(CO, CO ₂) (CH ₂ Cl ₂):	2044 m, 1984 vs, 1961 vs, 1942 vs, 1921 s, 1901 s, 1855 m, 1774 m, 1597 w, 1329 vw		2044 m, 1984 vs, 1961 vs, 1942 vs, 1923 vs, 1901 s, 1855 m, 1774 m, 1614 w, 1329 vw	
³¹ P-NMR [ppm] (CDCl ₃):	15.2 (2dd, ¹ J _P ¹⁰⁷ _{Ag} = 428 Hz, ¹ J _P ¹⁰⁹ _{Ag} = 477 Hz, ² J _P ^{107/109} _{Ag} = 33 Hz, 1P, AgPPh ₃), 16.6 (2dt, ¹ J _P ¹⁰⁷ _{Ag} = 391 Hz, ¹ J _P ¹⁰⁹ _{Ag} = 452 Hz, ² J _P ^{107/109} _{Ag} = 31 Hz, 1P, AgPPh ₃), 129.9 (s, 1P, μ-P)		15.1 (2dd, ¹ J _P ¹⁰⁷ _{Ag} = 429 Hz, ¹ J _P ¹⁰⁹ _{Ag} = 478 Hz, ² J _P ^{107/109} _{Ag} = 32 Hz, 1P, AgPPh ₃), 16.7 (2dt, ¹ J _P ¹⁰⁷ _{Ag} = 397 Hz, ¹ J _P ¹⁰⁹ _{Ag} = 458 Hz, ² J _P ^{107/109} _{Ag} = 31 Hz, 1P, AgPPh ₃), 128.3 (s, 1P, μ-P)	
¹ H-NMR [ppm] (CDCl ₃):	0.86 (s, 3H, Me), 0.92 (s, 3H, Me), 1.01 (s, 3H, Me), 1.1-2.4 (m, 68H, Cam, Cy, Et)		0.86 (s, 3H, Me), 1.02 (s, 6H, 2 Me), 1.1-2.4 (m, 68H, Cam, Cy, Et).	
CD (λ [nm], Δε [Lmol ⁻¹ cm ⁻¹]) (EtOH):	200 (15.8), 213 (-14.1), 231 (39.2), 261 (-13.7), 309 (1.3), 334 (-2.3), 380 (4.6)	200 (-12.1), 215 (12.9), 232 (-30.2), 264 (12.2), 307 (-0.7), 332 (2.6), 370 (-2.7).	200 (-27.4), 214 (23.8), 231 (-43.6), 262 (16.1), 311 (-0.9), 333 (2.9), 377 (-5.3)	200 (19.9), 212 (-24.1), 231 (45.8), 262 (-15.9), 309 (1.3), 337 (-2.1), 382 (6.0)
UV-vis (λ _{max} [nm] ε [L mol ⁻¹ cm ⁻¹]) (EtOH) :	(c=1.39*10 ⁻⁴ mol L ⁻¹) 197.5 (46500)	(c=1.21*10 ⁻⁴ mol L ⁻¹) 198 (54900)	(c=1.41*10 ⁻⁴ mol L ⁻¹) 197 (59700)	(c=1.34*10 ⁻⁴ mol L ⁻¹) 197 (63500)

Element. Anal. für C₄₁H₆₅Ag₂O₁₁P₃Re₂ (1415.1 g mol⁻¹): C, 35.05; H, 4.66. Exp.: **7a** C, 35.57; H, 4.46; **7b** C, 35.13; H, 4.60; **8a** C, 35.8; H, 4.45; **8b** C, 35.7; H, 4.48 %.

Re₂(AgPEt₃)₂(μ-PCy₂)(CO)₇(-)mono-(1R)-Menthylphthalat 9a, 9b

Die chromatographische Trennung in Kopf- und Schwanzfraktion führte zu folgender Produktisolierung: Für **9a** ergab sich ein de-Wert von 84% bei einer Ausbeute von 77 mg (14%), wohingegen für **9b**, das in einer Ausbeute von 58 mg (10%) isoliert werden konnte, der diastereomere Überschuss 92% betrug.

Tabelle 3.7 Spektroskopische Daten für 9a, 9b:

	9a	9b
de-Wert [%]:	84	92
IR [cm ⁻¹], v(CO, CO ₂) (CH ₂ Cl ₂):	2042 m, 1988 vs, 1957 vs, 1944 vs, 1921 s, 1905 sh, 1859 m, 1712 m, 1633 w, 1382 vw	2042 m, 1988 vs, 1959 sh, 1942 vs, 1921 s, 1905 s, 1861 sh, 1714 m, 1633 w, 1382 vw
³¹ P-NMR [ppm] (CDCl ₃):	14.4 (2 dd, ¹ J _P ¹⁰⁷ _{Ag} = 443 Hz, ¹ J _P ¹⁰⁹ _{Ag} = 472 Hz, ² J _P ^{107/109} _{Ag} = 32 Hz, 1P, AgPEt ₃), 16.4 (2 t, ¹ J _P ¹⁰⁷ _{Ag} = 418 Hz, ¹ J _P ¹⁰⁹ _{Ag} = 478 Hz, ² J _P ^{107/109} _{Ag} = 30 Hz, 1P, AgPEt ₃), 132.4 (s, 1P, μ-P)	15.2 (2 dd, ¹ J _P ¹⁰⁷ _{Ag} = 436 Hz, ¹ J _P ¹⁰⁹ _{Ag} = 465 Hz, ² J _P ^{107/109} _{Ag} = 33 Hz, 1P, AgPEt ₃), 16.1 (2 t, ¹ J _P ¹⁰⁷ _{Ag} = 419 Hz, ¹ J _P ¹⁰⁹ _{Ag} = 478 Hz, ² J _P ^{107/109} _{Ag} = 33 Hz, 1P, AgPEt ₃), 131.1 (s, 1P, μ-P)
¹ H-NMR [ppm] (CDCl ₃):	0.82-2.9 (m, 48H, Phthment, Cy, Et) 5.0 (m, 1 H, Menthyl)	0.82-2.9 (m, 48H, Phthment, Cy, Et) 5.0 (m, 1 H, Menthyl)
CD (λ [nm], Δε [Lmol ⁻¹ cm ⁻¹]) (EtOH):	-	197 (-34.0), 213 (31.8), 230 (-25.2), 261 (9.5), 297 (sh, 4.0), 366 (-3.3), 380 (-5.7),
UV-vis (λ _{max} [nm] ε [L mol ⁻¹ cm ⁻¹]) (EtOH):	-	198.5 (46180)

Element. Anal. für C₄₉H₇₅O₁₁Ag₂P₃Re₂ (1521.2 g mol⁻¹): C, 38.95; H, 4.33. Exp.: **9a** C, 38.21; H, 4.88; **9b** C, 38.13; H, 4.56 %.

Re₂(AgPEt₃)₂(μ-PCy₂)(CO)₇(+)-2-(6-Methoxy-2-naphthyl)propionat 10a, 10b

Eine Diastereomerenanreicherung der Titelverbindung konnte nicht erzielt werden. Auch nach erneutem Chromatographieren, sowohl mit Aceton / n-Hexan als auch CH₂Cl₂ / n-Hexan als Elutionsmittel, war keine Diastereomerenanreicherung zu erkennen. Die Ausbeute für das Diastereomerengemisch **10** betrug 148 mg (30%).

Spektroskopische Daten:

IR (CH₂Cl₂), v(CO, CO₂) [cm⁻¹]: 2044 m, 1984 vs, 1961 vs, 1940 vs, 1921 sh, 1901 s, 1853 m, 1774 m, 1594 w, 1328 vw. ³¹P-NMR (CDCl₃): δ 15.7 (4 m, 4P, AgPEt₃, je DS), 130.0 (s, 1P, μ-P, 1 DS), 132.0 (s, 1P, μ-P, 1 DS). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.7-2.6 (m, 55H je DS, Cy, Et, CH₃CH), 3.4 (q, 1H je DS, CH₃CH), 3.887 (s, 3H, OMe, 1 DS), 3.892 (s, 3H, OMe, 1 DS), 7.0-7.7 (m, 36H je DS, Ph, Naphth). Element. Anal. von C₄₅H₅₅Ag₂O₁₀P₃Re₂ (M = 1436.97 g·mol⁻¹) C, 37.60; H, 3.86%. Exp.: C, 37.71; H, 4.28 %.

3.5.4 Diastereomere mit R = n-Bu: Re₂(AgP(n-Bu)₃)₂(μ-PCy₂)(CO)₇(OC(O)R¹) (OC(O)R¹ = (+)-Camphanat 11a, 11b; (-)-Camphanat 12a, 12b)

Für **11a-b** lieferte die Trennung des Substanzgemisches in seine einzelnen Komponenten **11a** mit einem de-Wert von 91.5% und einer Ausbeute von 31 mg (11%). Das andere Diastereomer **11b** reicherte sich zu 95% de an und konnte in einer Ausbeute von 44 mg (15%) isoliert werden.

Im Falle von **12a-b** konnte nach der Trennung der Titelverbindung in ihre Diastereomere **12a** mit einem de-Wert von 85% und einer Ausbeute von 33 mg (11%) isoliert werden. **12b** hingegen besaß einen de-Wert von 92% bei einer Ausbeute von 42 mg (14%).

Tabelle 3.8 Spektroskopische Daten der Stereoisomere 11a, 11b, 12a und 12b:

	11a	12a	11b	12b
de-Wert [%]:	91.5	85	95	92
IR [cm ⁻¹], v(CO, CO ₂) (CH ₂ Cl ₂):	2044 m, 1984 vs, 1961 vs, 1940 vs, 1921 sh, 1901 s, 1853 m, 1774 m, 1594 w, 1328 vw		2044 m, 1986 vs, 1961 sh, 1947 vs, 1916 sh, 1897 s, 1857 m, 1776 m, 1589 w, 1328 vw	
³¹ P-NMR [ppm] (CDCl ₃):	6.5 (2 dd, ¹ J _P ¹⁰⁷ Ag = 430 Hz, ¹ J _P ¹⁰⁹ Ag = 478 Hz, ² J _P ^{107/109} Ag = 32 Hz, 1P, AgP(n-Bu) ₃), 7.2 (dd, ¹ J _P ¹⁰⁷ Ag = 387 Hz, ¹ J _P ¹⁰⁹ Ag = 445 Hz, 1P, AgP(n-Bu) ₃), 129.3 (s, 1P, μ-P)		6.3 (2 dd, ¹ J _P ¹⁰⁷ Ag = 430 Hz, ¹ J _P ¹⁰⁹ Ag = 479 Hz, ² J _P ^{107/109} Ag = 32 Hz, 1P, AgP(-n-Butyl) ₃), 7.5 (2 d, ¹ J _P ¹⁰⁷ Ag = 387 Hz, ¹ J _P ¹⁰⁹ Ag = 453 Hz, 1P, AgP(n-Bu) ₃), 128.3 (s, 1P, μ-P)	
¹ H-NMR [ppm] (CDCl ₃):	0.89 (s, 3H, Me), 0.92 (s, 3H, Me), 1.01 (s, 3H, Me), 1.1-2.5 (m, 80H, Cam, Cy, n-Bu)		0.89 (s, 3H, Me), 0.92 (s, 3H, Me), 1.01 (s, 3H, Me), 1.1-2.5 (m, 80H, Cam, Cy, n-Bu)	
CD (λ [nm], Δε [Lmol ⁻¹ cm ⁻¹]) (EtOH):	198 (28.7), 215 (- 14.6), 232 (40.6), 262 (- 15.1), 289 (sh - 2.5), 310 (1.8), 332 (- 2.1), 373 (4.5)	198 (-27.3), 214 (15.9), 232 (-41.0), 261 (17.0), 284 (sh 5.0), 307 (-0.4), 335 (3.4), 374 (-4.5),	201 (-0.4), 215 (12.2), 232 (-19.7), 260 (11.3), 284 (sh 5.0), 314 (-0.1), 334 (1.9), 376 (-2.8)	200 (21.1), 215 (-15.0), 233 (36.5), 260 (14.7), 286 (sh 4.2), 316 (1.5), 331 (-1.1), 382 (5.8)
UV-vis (λ _{max} [nm] ε [L mol ⁻¹ cm ⁻¹]) (EtOH) :		198 (44250)	198 (45200)	198 (47480)
				198 (46300)

Element. Anal. für $C_{53}H_{89}O_{11}Ag_2P_3Re_2$ (1583.4 g mol⁻¹): C, 40.50; H, 5.67. Exp.: **12a** C, 39.50; H, 5.22; **12b** C, 40.69; H, 5.55; **12a** C, 39.78; H, 5.51; **12b** C, 40.06; H, 45.67%.

3.5.5 Diastereomere mit R = OMe: $Re_2(AgP(OMe)_3)_2(\mu-PCy_2)(CO)_7(OC(O)R^1)$ (OC(O)R¹ = (+)-Camphanat **13a**, **13b**; (-)-Camphanat **14a** **14b**)

Während der chromatographischen Substanzauf trennung von **13a-b** reicherte sich **13a** zu einem de-Wert von 98% in einer Ausbeute von 69 mg (13%) an. **13b** wurde mit einem diastereomeren Überschuss von 96% de in einer Ausbeute von 112 mg (27%) erhalten.

Die Trennung der Titelverbindung **14a-b** in ihre Diastereomere lieferte für **14a** einen de-Wert von 99% und für **14b** einen von 98.5%. Die Ausbeute betrug für **14a** 57 mg (11%) und für **14b** 62 mg (12%).

Tabelle 3.9 Spektroskopische Daten der stereoisomeren Verbindungen **13a, **13b**, **14a** und **14b**:**

	13a	14a	13b	14b
de-Wert [%]:	98	99	96	98.5
IR [cm ⁻¹], v(CO, CO ₂) (CH ₂ Cl ₂):	2048 m, 1988 vs, 1963 vs, 1945 vs, 1929 sh, 1905 s, 1859 m, 1776 m, 1587 w, 1327 vw		2048 m, 1988 vs, 1967 sh, 1944 vs, 1929 sh, 1905 s, 1861 m, 1778 m, 1589 w, 1329 vw	
³¹ P-NMR [ppm] (CDCl ₃):	141.3 (2 dd, ¹ J _P ¹⁰⁷ _{Ag} = 619 Hz, ¹ J _P ¹⁰⁹ _{Ag} = 712 Hz, ² J _P ^{107/109} _{Ag} = 30 Hz, 1P, AgP(OMe) ₃), 148.2 (2 d, ¹ J _P ¹⁰⁷ _{Ag} = 529 Hz, ¹ J _P ¹⁰⁹ _{Ag} = 582 Hz, 1P, AgP(OMe) ₃), 132.3 (s, 1P, μ -P)		141.2 (2 dd, ¹ J _P ¹⁰⁷ _{Ag} = 618 Hz, ¹ J _P ¹⁰⁹ _{Ag} = 710 Hz, ² J _P ^{107/109} _{Ag} = 30 Hz, 1P, AgP(OMe) ₃), 148.2 (2 d, ¹ J _P ¹⁰⁷ _{Ag} = 529 Hz, ¹ J _P ¹⁰⁹ _{Ag} = 582 Hz, 1P, AgP(OMe) ₃), 130.7 (s, 1P, μ -P). ¹ H-NMR (CDCl ₃)	
¹ H-NMR [ppm] (CDCl ₃):	0.87 (s, 3H, Me), 0.90 (s, 3H, Me), 1.02 (s, 3H, Me), 1.1-2.4 (m, 35H, Cam, Cy), 3.70 (s, 9H, OMe), 3.75 (s, 9H, OMe)		0.85 (s, 3H, Me), 1.04 (s, 3H, Me), 1.05 (s, 3H, Me), 1.1-2.4 (m, 35H, Cam, Cy), 3.70 (s, 9H, OMe), 3.75 (s, 9H, OMe)	
CD (λ [nm], $\Delta\epsilon$ [Lmol ⁻¹ cm ⁻¹]) (EtOH):	196 (13.8), 209 (-12.7), 226 (24.2), 267 (-18.8), 309 (2.1), 331 (-2.0), 376 (4.3)	197 (-26.0), 210 (8.8), 225 (-29.0), 268 (20.6), 310 (-3.3), 335 (1.7), 374 (-5.4)	201 (-13.2), 208 (13.5), 226 (-34.7), 269 (26.9), 311 (-4.9), 332 (0.9), 374 (-7.8)	196 (9.4), 209 (-11.4), 228 (32.6), 267 (-23.2), 309 (3.0), 333 (-2.1), 378 (6.5)
UV-vis (λ_{max} [nm] ε [L mol ⁻¹ cm ⁻¹]) (EtOH):	198 (51800)	198 (50500)	198 (45200)	198 (48400)

Element. Anal. für $C_{35}H_{53}O_{17}Ag_2P_3Re_2$ (M = 1414 g·mol⁻¹): C, 29.70; H, 3.65%. Exp.: **13a** C, 29.50; H, 3.42; **13b** C, 29.67; H, 3.63; **14a** C, 29.72; H, 3.46; **14b** C, 29.85; H, 3.40%.

**3.5.6 Diastereomere mit R = OEt: $\text{Re}_2(\text{AgP(OEt)}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{OC(O)R}^1)$
(OC(O)R¹ = (+)-Camphanat 15a, 15b; (-)-Camphanat 16a, 16b)**

Nach erfolgter Diastereomerenauf trennung des Substanzgemisches **15a-b** konnten 33 mg (12%) **15a** mit einem de-Wert von 97% isoliert werden. Dem standen 88 mg (31%) des anderen Diastereomers **15b** bei einem de-Wert von 96.5 % gegenüber.

Die Trennung der Diastereomeren **16a-b** ergab für **16a** einen de-Wert von 97.5 und für **16b** einen von 94.5%. Es gelang, 58 mg (14%) **16a** und 69 mg (17%) **16b** zu isolieren.

Tabelle 3.10 Spektroskopische Daten der stereoisomeren Verbindungen 15a, 15b, 16a und 16b:

	15a	16a	15b	16b
de-Wert [%]:	97	97.5	96.5	94
IR [cm ⁻¹], v(CO, CO ₂) (CH ₂ Cl ₂):	2046 m, 1988 vs, 1965 vs, 1944 vs, 1931 sh, 1905 s, 1859 m, 1776 m, 1589 w, 1328 vw		2048 m, 1986 vs, 1967 sh, 1944 vs, 1930 sh, 1903 s, 1861 m, 1776 m, 1589 w, 1328 vw	
³¹ P-NMR [ppm] (CDCl ₃):	138.3 (2 dd, ¹ J _P ¹⁰⁷ _{Ag} = 614 Hz, ¹ J _P ¹⁰⁹ _{Ag} = 708 Hz, ² J _P ^{107/109} _{Ag} = 30 Hz, 1P, AgP(OEt) ₃), 145 (2 d, ¹ J _P ¹⁰⁷ _{Ag} = 529 Hz, ¹ J _P ¹⁰⁹ _{Ag} = 613 Hz, 1P, AgP(OEt) ₃), 130.9 (s, 1P, μ -P)		137.8 (2 dd, ¹ J _P ¹⁰⁷ _{Ag} = 617 Hz, ¹ J _P ¹⁰⁹ _{Ag} = 713 Hz, ² J _P ^{107/109} _{Ag} = 30 Hz, 1P, AgP(OEt) ₃), 144.3 (2 d, ¹ J _P ¹⁰⁷ _{Ag} = 534 Hz, ¹ J _P ¹⁰⁹ _{Ag} = 612 Hz, 1P, AgP(OEt) ₃), 129.3 (s, 1P, μ -P)	
¹ H-NMR [ppm] (CDCl ₃):	0.88 (s, 3H, Me), 0.90 (s, 3H, Me), 1.02 (s, 3H, Me), 1.1-2.4 (m, 41H, Cam, Cy), 4.5 (m, 15H, OEt)		0.84 (s, 3H, Me), 1.02 (s, 3H, Me), 1.03 (s, 3H, Me), 1.1-2.4 (m, 41H, Cam, Cy), 4.5 (m, 15H, OEt)	
CD (λ [nm], $\Delta\epsilon$ [Lmol ⁻¹ cm ⁻¹]) (EtOH):	201 (12.6), 209 (-7.1), 226 (29.1), 266 (-19.8), 309 (3.2), 330 (-1.5), 371 (5.0)	199 (-13.7), 210 (5.3), 225 (-33.0), 267 (19.4), 307 (-3.5), 335 (2.1), 375 (-4.6)	196 (-10.8), 209 (8.7), 228 (-27.7), 269 (17.1), 310 (-2.5), 331 (1.4), 374 (-4.8),	196 (23.3), 210 (-11.1), 228 (35.5), 268 (-21.3), 310 (3.8), 332 (-1.4), 379 (6.7)
UV-vis (λ_{max} [nm] ε [L mol ⁻¹ cm ⁻¹]) (EtOH):	198 (45600)	198 (46100)	198 (45300)	198 (44900)

Element. Anal. für C₄₁H₆₅O₁₇Ag₂P₃Re₂ (M = 1498 g·mol⁻¹) C, 32.80; H, 4.30%. Exp.: **15a** C, 33.11; H, 4.12; **15b** C, 32.57; H, 4.15; **16a** C, 33.60; H, 4.18; **16b** C, 32.94; H, 4.15%.

3.6 Darstellung diastereomerenangereicherter Metallatetrahedrane vom Typ $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{OC(O)R}^1)$ ($\text{OC(O)R}^1 = (+)\text{- bzw. (-)-Camphanat, (+)- bzw. (-)-Prolinat}$)

Allgemeine Arbeitsvorschrift

180 mg (0.364 mmol) ClAuPPh_3 wurden mit 73 mg (0.375 mmol) AgBF_4 in einem Rundhalskolben in 12 ml Dichlormethan 15 min bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß gerührt. Die erhaltene $\text{BF}_4\text{AuPPh}_3$ -Lösung wurde durch einen doppelten Faltenfilter filtriert und somit vom entstandenen weiß/violetten AgCl -Rückstand abgetrennt.

Die filtrierte dichlormethanische $\text{BF}_4\text{AuPPh}_3$ -Lösung wurde anschließend zu der nach 3.1.2 synthetisierten vorgelegten $\text{Li}[\text{Re}_2\text{HOC(O)R}^1]$ -Lösung ($\text{OC(O)R}^1 = (+)\text{- bzw. (-)-Camphanat, (+)- bzw. (-)-Prolinat}$) getropft. Nach zehnminütiger Rührdauer wurde die Reaktionslösung im Vakuum eingeengt. Dabei änderte sich die Lösungsfarbe von gelb zu braungelb. Die zurückbleibenden Feststoffgemische wurden in wenig THF gelöst und einer chromatographischen Trennung unterworfen.

3.6.1 Verfahren zur Diastereomeranreicherung von $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{OC(O)R}^1)$ ($\text{OC(O)R}^1 = (+)\text{-Camphanat 17a, 17b; (-)-Camphanat 18a, 18b; (+)-Prolinat 19a, 19b; (-)-Prolinat 20a, 20b}$)

$\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Camphanat } ((+)\text{-Camphanat 17a, 17b; (-)-Camphanat 18a, 18b)}$

Zur Trennung der erhaltenen Diastereomeren und zur Abtrennung von entstandenen Nebenprodukten wurde der Rückstand dickschichtchromatographisch mit dem Elutionsmittel *n*-Hexan / Aceton (3/1) behandelt. Nach erfolgter Chromatographie bildeten sich zwei gelbe Fraktionen aus. Die mit dem höchsten R_f -Wert beinhaltete ein entstandenes Nebenprodukt, welches anhand seiner spektroskopischen Daten als $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}$ [27] identifiziert werden konnte. Die zweite breitere gelbe Fraktion lieferte das gewünschte diastereomere Metallatetrahedran. Zur Gewinnung der genannten Produkte wurden beide Fraktionen abgekratzt, jeweils mit Diethylether eluiert, die Lösung eingeengt und der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Die Substanzen konnten in nachstehenden Ausbeuten isoliert werden: $\text{OC(O)R}^1 = (+)\text{-Camphanat} : 40 \text{ mg (10 \%)} \text{ Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}, 210 \text{ mg (57 \%)} \text{ Diastereomerengemisch; OC(O)R}^1 = (-)\text{-Camphanat} : 42 \text{ mg (10 \%)} \text{ Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Cl}, 200 \text{ mg (56 \%)} \text{ diastereomere Titelverbindung.}$ Die Auftrennung des Diastereomerengemisches in seine Komponenten erfolgte in einem abschließenden zweiten Chromatographieschritt. Hierzu wurde ein CH_2Cl_2 / Hexan Gemisch (3/1) als Elutionsmittel verwendet. Die resultierenden zwei gelben Fraktionen enthielten jeweils ein angereichertes Diastereomer. Die Bestimmung des Diastereomerenverhältnis der Titelverbindung erfolgte im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum durch eine Integration der Methylgruppen der Camphanatreste.

Tabelle 3.11 Spektroskopische Daten :

IR, ^1H - und ^{31}P -NMR Daten siehe für **17a**, **17b** [26] und **18a**, **18b** [25].

	17a	18a	17b	18b
de-Wert [%]:	87	89	69	66
CD (λ [nm], $\Delta\epsilon$ [$\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) (EtOH):	200 (39.4), 226 (26.5), 244 (-3.4), 253 (2.7), 277 (-2.5), 310 (10.7), 337 (-4.2), 370 (6.6)	201 (-45.0), 227 (-28.4), 243 (11.6), 274 (9.8), 309 (-13.0), 339 (9.5), 367 (-6.1)	200 (-20.4), 210 (8.4), 229 (-17.8), 245 (3.0), 274 (7.8), 311 (-5.0), 339 (5.6), 364 (-5.3)	200 (10.2), 212 (-9.0), 226 (16.5), 243 (-2.6), 270 (-7.8), 315 (3.9), 337 (-6.1), 364 (4.6)

Re₂(AuPPh₃)₂(μ-PCy₂)(CO)₇Prolinat ((+)-Prolinat **19a, **19b**, (-)-Prolinat **20a**, **20b**)**

Die Produktauf trennung erfolgte zunächst mit dem Elutionsmittel Hexan / Aceton im Verhältnis von 1.2/1. Wurde nach dem Erreichen des DC-Plattenendes des Elutionsmittels die resultierende breite gelbe Fraktion in Kopf- und Schwanzfraktion getrennt, so lag nach der Integration der beiden μ -P-Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum ein de- Wert von 75 % de für **19a** bzw. **20a** in der Kopffaktion vor. Eine dreifache chromatographische Entwicklung der Produktfraktion führte zu einem verbesserten de-Wert von zumindest 95 % de in der isolierten Kopffaktion (**19a**, **20a**), während sich in der Schwanzfraktion kein Diastereomer überschüssig anreicherte. Bei dieser Produktauf trennung wird die Substanz nicht von der DC-Platte gekratzt sobald die Laufmittelfront das Plattenende erreicht hatte, sondern die Platte wurde zunächst an der Luft getrocknet und anschließend erneut chromatographiert. Dieses Elutionsverfahren wurde insgesamt zweimal wiederholt. Die Schwanzfraktion war zusätzlich mit einer unbekannten Verbindung (^{31}P -NMR-Spektrum $\delta=46$ ppm) verunreinigt.

Tabelle 3.12 Spektroskopische Daten :

IR, ^1H - und ^{31}P -NMR Daten siehe für **20a**, **20b** [26]:

	19a	20a	19b	20b
de-Wert [%]:	95	95	0	0
IR, $\nu(\text{CO, CO}_2)$ [cm^{-1}] (THF) :	2056 vs, 2000 vs, 1981 m, 1938 s, 1923 vs, 1876 vs, 1649 m, 1392 w		nicht auswertbar	
^{31}P -NMR [ppm] (CDCl_3) :	63.2 (dd, $^3\text{J}_{\text{pp}}=5.8$ Hz, $^3\text{J}_{\text{pp}}=22$ Hz, 1P, PPh ₃); 65.0 (d, $^3\text{J}_{\text{pp}}=21.9$ Hz, 1P, PPh ₃); 142.7 (d, $^3\text{J}_{\text{pp}}=5.3$ Hz, 1P, μ -P)		62.5 (dd, $^3\text{J}_{\text{pp}}=4.9$ Hz, $^3\text{J}_{\text{pp}}=21.3$ Hz, 1P, PPh ₃); 64.1 (d, $^3\text{J}_{\text{pp}}=20.9$ Hz, 1P, PPh ₃); 146.4 (d, $^3\text{J}_{\text{pp}}=6.3$ Hz, 1P, μ -P)	

¹ H-NMR [ppm] (CDCl ₃):	1.0-3.3 (m, 22H, Cy, 8H, Prolinat); 7.2-7.5 (m, 30H, Ph)	1.0-3.3 (m, 22H, Cy, 8H, Prolinat); 7.2-7.5 (m, 30H, Ph)
CD (λ [nm], $\Delta\epsilon$ [Lmol ⁻¹ cm ⁻¹]) (EtOH):	204 (-18.6), 225 (-13.6), 244 (10.3), 270 (3.0), 280 (2.8), 310 (-6.5), 340 (8.6), 375 (-4.2), 415(1.5).	200 (40.6), 227 (20.9), 244 (-10.0), 278 (-4.0), 337 (-9.4), 367 (4.8), 418 (-1.7).

3.7 Darstellung von Metallatetrahedranen des Types $\text{Re}_2(\text{AgEPH}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{OC(O)R}^1)$ ($\text{E} = \text{As}$: $\text{OC(O)R}^1 = \text{Benzoat 21, (-)-Camphanat} 23\text{a, 23b}$; $\text{E} = \text{Sb}$: $\text{OC(O)R}^1 = \text{Benzoat 22, (-)-Camphanat} 24\text{a, 24b}$)

0.19 mmol einer nach 3.3.2 bereiteten Lösung des entsprechenden Precursorkomplexes $\text{Li}[\text{Re}_2\text{HOC(O)R}^1]$ wurden in THF mit 0.34 mmol einer $\text{BF}_4\text{AgEPH}_3$ Lösung, bereitet aus 66.2 mg (0.34 mmol) AgBF_4 und einer äquimolaren Menge SbPh_3 (120 mg) bzw. AsPh_3 (104 mg) in THF, tropfenweise versetzt. Dabei trat eine Farbvertiefung der Lösung von gelb nach dunkelgelb auf. Nach 10 minütigem Rühren wurde die Reaktionslösung im Hochvakuum zur Trockne eingeengt.

Zur Isolierung der Produkte wurde der getrocknete Reaktionsansatz in wenig THF aufgenommen und dickschichtchromatographisch mit dem Elutionsmittel Aceton / n-Hexan (1/3) gereinigt. Es resultierte eine breite gelbe Hauptfraktion, welche von der Platte gekratzt, mit Diethylether eluiert, am Rotationsverdampfer eingeengt und im Hochvakuum getrocknet wurde.

$\text{Re}_2(\text{AgEPH}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Benzoat}$ ($\text{E} = \text{As 21, Sb 22}$)

Es wurden 80 mg (24 %) **21** und 70 mg (20 %) **22** isoliert.

Tabelle 3.13 Spektroskopische Daten von 21 und 22:

	21	22
IR [cm ⁻¹], v(CO, CO ₂) (CH ₂ Cl ₂):	2046 m, 1988 vs, 1965 vs, 1944 vs, 1928 vs, 1905 s, 1861 m, 1556 w, 1381 w	2048 m, 1988 vs, 1967 vs, 1946 vs, 1928 vs, 1905 s, 1859 m, 1552 w, 1385 w
³¹ P-NMR [ppm] (CDCl ₃):	126.4 (s, 1P, $\mu\text{-P}$)	129.6 (s, 1P, $\mu\text{-P}$)
¹ H-NMR [ppm] (CDCl ₃):	0.9–2.5 (m, 22H, Cy), 7.1–7.6 (m, 35H, Ph)	0.9–2.6 (m, 22H, Cy), 7.2–7.9 (m, 35H, Ph)
Element. Anal.	$\text{C}_{62}\text{H}_{57}\text{Ag}_2\text{As}_2\text{O}_9\text{PRe}_2\text{*CHCl}_3$ (1834.39 g/mol) : C, 41.24; H, 3.19. Exp. : C, 41.11; H, 3.15 %	$\text{C}_{62}\text{H}_{57}\text{Ag}_2\text{O}_9\text{PRe}_2\text{Sb}_2$ (1808.75 g/mol) C 41.17, H 3.18 %. Exp. : C 41.87, H 3.25 %.

Re₂(AgPh₃)₂(μ-PCy₂)(CO)₇(-)Camphanat (E = As 23a, 23b; Sb = 24a, 24b)

Die isolierte Produktfraktion ließ keinen Diastereomerenüberschuss erkennen und wurde zur Diastereomerenanreicherung einem weiteren Chromatographieschritt mit CH₂Cl₂ / n-Hexan (3/1) als Elutionsmittel unterzogen. Es resultierten zwei gelbe Hauptfraktionen, die isoliert wurden. Für E = As war in beiden Fraktionen jeweils ein Diastereomer der Titelverbindung (**23a**, **23b**) enthalten. 30 mg (9 %) **23a** konnten mit einem de-Wert von 71% und 35 mg (10 %) **23b**, angereichert auf 75% de, gewonnen werden. War E = Sb, so wurde lediglich eine diastereomerenangereicherte (81 % de) Schwanzfraktion (**24b**) festgestellt, welche in einer Ausbeute von 40 mg (11 %) isoliert wurde. Die Kopffraktion wies keinen erkennbaren Diastereomerenüberschuss auf und war zusätzlich mit nicht identifizierbaren Nebenprodukten verunreinigt, was aus ³¹P-NMR-und IR-Messungen hervorging.

Tabelle 3.14 Spektroskopische Daten der diastereomeren Derivate **23a, **23b** und **24a**, **24b**:**

	23a	23b	24a	24b
de-Wert [%]:	71	75		81
IR [cm ⁻¹], v(CO, CO ₂) (CH ₂ Cl ₂):	2046 m, 1988 vs, 1965 s, 1946 vs, 1928 s, 1905 s, 1861 m, 1776 m, 1587 m, 1329 vw	2048 m, 1988 vs, 1967 s, 1946 vs, 1928 s (sh), 1905 s, 1861 m, 1776 m, 1599 m, 1329 w	nicht auswertbar	2048 m, 1988 vs, 1967 s, 1946 vs, 1930 s, 1905 s (sh), 1859 m, 1778 m, 1593 w, 1329 vw
³¹ P-NMR [ppm] (CDCl ₃):	126.4 (d, 1P, μ-P, ³ J _{PP} = 3.9 Hz)	125.6 (d, 1P, μ-P, ³ J _{PP} = 4.0 Hz)	131.0 (s, 1P, μ-P)	130.2 (s, 1P, μ-P).
¹ H-NMR [ppm] (CDCl ₃):	0.68 (s, sH, Me), 0.87 (s, 3H, Me), 0.98 (s, 3H, Me), 0.9–2.5 (m, 26H, Cam, Cy), 7.2–7.3 (m, 30H, Ph).	0.69 (s, sH, Me), 0.92 (s, 3H, Me), 1.02 (s, 3H, Me), 0.9–2.5 (m, 26H, Cam, Cy), 7.2–7.4 (m, 30H, Ph)	nicht auswertbar	0.87 (s, sH, Me), 1.05 (s, 3H, Me), 1.08 (s, 3H, Me), 0.8–2.5 (m, 26H, Cam, Cy), 7.2–7.6 (m, 30H, Ph)
CD (λ [nm], Δε [Lmol ⁻¹ cm ⁻¹]) (EtOH):	199 (-8.6), 212 (4.3), 222 (-1.5), 240 (-5.4), 267 (6.1), 284 (4.7, sh), 315 (0.3), 330 (1.7), 372 (-2.8).	199 (-8.6), 203 (6.4), 212 (-4.3), 221 (-4.5), 235 (3.4), 264 (-4.7), 282 (-3.0, sh), 312 (1.0), 323 (-0.3), 372 (4.2).	nicht aufgenommen	201 (7.6), 206 (-5.7), 214 (-2.0), 221 (-2.8), 228 (2.3), 268 (-4.2), 282 (-2.7), 312 (0.1), 317 (-0.5), 326 (-0.4), 370 (3.4)

Element. Anal. für **23** C₆₅H₆₅Ag₂As₂O₁₁PR₂ (1791.2 g/mol): C, 43.6; H, 3.66. Exp.: **23a** C, 44.37; H, 3.42; **23b** C, 44.04; H, 3.72%.

Element. Anal. für **24** C₆₅H₆₅Ag₂O₁₁PR₂Sb₂ (1884.85 g/mol): C, 41.42; H, 3.48 %. Exp.: **24b** C, 41.02; H, 3.30%.

3.8 Synthese von Metallatetrahedranen des Typs $\text{Re}_2(\text{M}^1\text{PPh}_3)(\text{M}^2\text{PPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{CCPh}$ ($\text{M}^1 = \text{Ag}$, $\text{M}^2 = \text{Ag}$ 25, Cu 28; $\text{M}^1 = \text{Au}$, $\text{M}^2 = \text{Ag}$ 26, Cu 27)

3.8.1 Darstellung von $\text{Re}_2(\text{AgPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{CCPh}$ 25

Eine nach 3.3.1 bereitete $\text{Li}[\text{Re}_2\text{HacPh}]\text{-Lösung}$ in 20 mL THF wurde bei Raumtemperatur mit 154 mg (0.38 mmol) ClAgPPh_3 für 90 min gerührt. Reaktionsbegleitende IR- und ^{31}P -NMR-Messungen zeigten die Bildung von $\text{Re}_2\text{Ag}_2\text{Cl}$ an. Die Reaktionslösung wurde auf -60°C abgekühlt und mit 410 μL einer 2M LiCCPh -Lösung umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde für 30 min bei tiefer Temperatur gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Zur Produktabtrennung wurde nach der Entfernung des Lösemittels im Hochvakuum der feste Rückstand in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und seine Komponenten dickschichtchromatographisch mit Aceton / n-Hexan (1/3) isoliert. Es resultierte eine gelbe Produktfraktion, die 25 in einer Ausbeute von 125 mg (41%) enthielt.

Spektroskopische Daten von 25:

IR [cm^{-1}], $\nu(\text{CO, CO}_2)$ (CH_2Cl_2): 2040 m, 1979 vs, 1957 s (sh), 1946 vs, 1921 s, 1898 s, 1878 m. ^{31}P -NMR (CDCl_3): δ 19.7 (2 dd, 1P, AgPPh_3 , $^{1}\text{J}_{\text{P}}{}^{107}\text{Ag} = 428$ Hz, $^{1}\text{J}_{\text{P}}{}^{109}\text{Ag} = 494$ Hz, $^{2}\text{J}_{\text{P}}{}^{107/109}\text{Ag} = 32$ Hz), 21.7 (2t, 1P, AgPPh_3 , $^{1}\text{J}_{\text{P}}{}^{107}\text{Ag} = 368$ Hz, $^{1}\text{J}_{\text{P}}{}^{109}\text{Ag} = 414$ Hz, $^{2}\text{J}_{\text{P}}{}^{107/109}\text{Ag} = 29$ Hz), 117.5 (s, 1P, $\mu\text{-P}$). ^1H -NMR (CDCl_3): δ 0.9-2.5 (m, 22H, Cy), 6.6-7.5 (m, 35H, Ph).

Element. Anal. $\text{C}_{63}\text{H}_{57}\text{Ag}_2\text{O}_7\text{P}_3\text{Re}_2$ ($M = 1607.21$ g/mol) C, 47.08; H, 3.57. Exp.: C, 46.52; H, 3.25 %.

3.8.2 Darstellung von $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\text{M}^2\text{PPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{CCPh}$ ($\text{M}^2 = \text{Ag}$ 26, Cu 27)

100 mg (0.06 mmol) $\text{PPh}_4[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{CCPh}]$, bereitet wie in [25] beschrieben, wurden in 10 mL CH_2Cl_2 gelöst und mit einer äquimolaren Menge ClM^2PPh_3 umgesetzt. Die gelborange Farbe der Reaktionslösung intensivierte sich während der 10 minütigen Rührdauer. Zur Produktabtrennung wurde die Reaktionslösung im Hochvakuum zur Trockne eingeengt, der Rückstand in wenig CH_2Cl_2 gelöst und dickschichtchromatographisch mit CH_2Cl_2 / n-Hexan (2/1) eine gelborange Hauptfraktion erhalten. Sie enthielt 40mg (39%) 26 bzw. 34 mg (34 %) 27 enthielt.

Tabelle 3.15 Spektroskopische Daten von 26 und 27:

	26	27
IR [cm^{-1}], $\nu(\text{CO, CO}_2)$ (CH_2Cl_2):	2046 m, 1981 vs, 1967 s, 1948 s, 1927 s, 1901 s, 1888 m	2050 w, 1982 s, 1971 vs, 1946 s, 1927 s, 1905 s, 1888 s
^{31}P -NMR [ppm] (CDCl_3):	18.3 (2 d, 1P, AgPPh_3 , $^{1}\text{J}_{\text{P}}{}^{107}\text{Ag} = 463$)	9.2 (s, 1P, CuPPh_3), 80.1 (d, 1P,

	Hz, $^1J_{P^{109}Ag} = 535$ Hz), 78.8 (d, 1P, AuPPh ₃ , $^2J_{P^{107/109}Ag} = 34$ Hz), 127.9 (s, 1P, μ -P)	AuPPh ₃ , $^3J_{pp} = 6$ Hz), 131.0 (s, 1P, μ -P)
¹ H-NMR [ppm] (CDCl ₃):	0.9-2.5 (m, 22H, Cy), 6.6-7.3 (m, 35H, Ph)	0.9-2.5 (m, 22H, Cy), 6.5-7.4 (m, 35H, Ph)
Element. Anal.	C ₆₃ H ₅₇ AgAuO ₇ P ₃ Re ₂ (M = 1696.31 g/mol) C 44.61, H 3.39, Exp.: 44.01, H 3.58 %	C ₆₃ H ₅₇ AuCuO ₇ P ₃ Re ₂ (M = 1651.99 g/mol) C 45.81, H 3.48, Exp.: 45.98, H 3.18 %.

3.8.3 Darstellung von Re₂(AgPPh₃)(CuPPh₃)(μ -PCy₂)(CO)₇CCPh 28

100mg (0.063 mmol) **25** wurden in 15 mL THF gelöst, mit 45 mg (0.12 mmol) ClCuPPh₃ vereinigt und für 2h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abdestilliert und der Rückstand in 10 mL CHCl₃ aufgenommen. Nach einer Rührdauer von weiteren 2h zeigten reaktionsbegleitende IR- und ³¹P-NMR-Messungen die nahezu quantitative Bildung der Titelverbindung **28** an. Daraufhin wurde die Reaktionslösung zur Trockne eingeengt, der feste Rückstand in wenig CH₂Cl₂ aufgenommen und mit CH₂Cl₂ / n-Hexan (1/1) chromatographisch gereinigt. Die resultierende gelbe Hauptfraktion enthielt **28** in einer Ausbeute von 60 mg (60 %).

Spektroskopische Daten von **28**:

IR [cm⁻¹], ν (CO, CO₂) (CH₂Cl₂): 2038 m, 1979 vs, 1959 s, 1943 vs, 1921 s, 1900 s, 1880 m. ³¹P-NMR (CDCl₃): δ 10.0 (s, 1P, CuPPh₃), 22.6 (2 d, 1P, AgPPh₃, $^1J_{P^{107}Ag} = 351$ Hz, $^1J_{P^{109}Ag} = 405$ Hz), 118.8 (s, 1P, μ -P). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.9-2.5 (m, 22H, Cy), 6.6-7.4 (m, 35H, Ph). Element. Anal. C₆₃H₅₇AgCuO₇P₃Re₂ (M = 1562.81 g/mol) C, 48.42; H, 3.68. Exp.: C, 48.07; H, 3.49 %.

3.8.4 Synthese von **26** und **27** via Metallaustauschreaktion

80 mg (0.045 mmol) oranges Re₂(AuPPh₃)₂(μ -PCy₂)(CO)₇CCPh, dargestellt gemäß [25], wurde in 10 mL CHCl₃ gelöst und a) mit 30 mg (0.074 mmol) ClAgPPh₃ bzw. b) 33 mg (0.091 mmol) ClCuPPh₃ vereinigt. Nach einer Rührdauer von 24 h konnte IR- und ³¹P-NMR-spektroskopisch ein nahezu quantitativer Reaktionsumsatz festgestellt werden. Daraufhin wurde die Lösung zur Trockne eingeengt, der gelborange Rückstand in wenig CH₂Cl₂ aufgenommen und chromatographiert (Laufmittel CH₂Cl₂ / n-Hexan (3/2)).

Für Reaktion a) konnte **26** in einer Ausbeute von 47 mg (62%) aus der resultierenden tiefgelben Hauptfraktion isoliert werden. Das Chromatogramm der Reaktion b) zeigte zwei gelbe Fraktionen (geordnet nach fallendem R_f-Wert), die 57 mg (78 %) **27** und 6 mg (7 %) Edukt enthielten.

3.9 Synthese von Metallatetrahedrane des Typs $Re_2(M^1PR_3)(M^2PR_3)(\mu-PCy_2)(CO)_7SCOMe$ ($M^1 = Ag$, $M^2 = Ag$; $M^1 = Au$, $M^2 = Ag$, Cu ; $R = Ph$, Et)

3.9.1 Darstellung von $Re_2(AgPR_3)_2(\mu-PCy_2)(CO)_7SCOMe$ (R=Ph 29, Et 30)

0.19 mmol einer nach 3.3.1 dargestellten $Li[Re_2HacPh]$ -Lösung in THF wurden mit 15 μL (0.22 mmol) Thioessigsäure vereinigt und 6 h unter Rückfluss (Ölbadtemperatur 60°C) erhitzt. Dabei vertiefte sich zunächst die gelbe Farbe der Reaktionslösung bis sie schließlich tief orange wurde. IR- und ^{31}P -NMR-Messungen dokumentierten zu diesem Zeitpunkt die Bildung von $Li[Re_2HSCOMe]$: IR [cm^{-1}], v(CO, CO_2) (THF): 2079 m, 1996 vs, 1979 m, 1970 m (sh), 1930 s, 1894 vs, 1876 s; ^{31}P -NMR [ppm] (THF / $CDCl_3$): (61.8, 1 P, μ -P). Anschließend wurden bei Raumtemperatur 0.34 mmol einer Lösung von BF_4AgPR_3 (R = Ph, Et) in CH_2Cl_2 langsam zugetropft, wobei sich die Farbe der Lösung vertiefte. Nach vollständiger Zugabe wurde das Lösemittel des Reaktionsansatzes im Hochvakuum abdestilliert, der gelbe Rückstand in wenig THF aufgenommen und zur Substanzauf trennung mit Hexan / Aceton als Elutionsmittel (4/1) chromatographiert. Die resultierende gelbe Hauptfraktion enthielt 70 mg (26 %) **29** bzw. 60 mg (27 %) **30**.

Tabelle 3.16 Spektroskopische Daten der Titelverbindungen 29 und 30:

	29	30
IR [cm^{-1}], v(CO, CO_2) (CH_2Cl_2)	2046 s, 1988 vs, 1961 s (sh), 1948 vs, 1923 s, 1909 s (sh), 1874 m, 1645 w	2042 s, 1984 vs, 1955 s (sh), 1946 vs, 1919 s, 1905 s (sh), 1641 w, 1346 vw
^{31}P -NMR [ppm] ($CDCl_3$):	19.0 (2 dd, 1P, $AgPPh_3$, $^1J_{P-Ag} = 428$ Hz, $^1J_{P-Ag} = 451$ Hz, $^2J_{P-Ag} = 32$ Hz), 21.8 (2t, 1P, $AgPPh_3$, $^1J_{P-Ag} = 378$ Hz, $^1J_{P-Ag} = 428$ Hz, $^2J_{P-Ag} = 29$ Hz), 106.6 (s, 1P, μ -P)	16.0 (2 t, 1P, $AgPPh_3$, $^1J_{P-Ag} = 398$ Hz, $^1J_{P-Ag} = 453$ Hz, $^2J_{P-Ag} = 30$ Hz), 14.6 (2dd, 1P, $AgPPh_3$, $^1J_{P-Ag} = 453$ Hz, $^1J_{P-Ag} = 476$ Hz, $^2J_{P-Ag} = 30$ Hz), 109.4 (s, 1P, μ -P)
1H -NMR [ppm] ($CDCl_3$):	0.9-2.6 (m, 25H, Me, Cy), 7.2-7.7 (m, 30H, Ph)	0.9-2.6 (m, 55H, Me, Cy, Et)
Element. Anal. :	$C_{57}H_{55}Ag_2O_8P_3Re_2S$ ($M = 1581.2$ g mol^{-1}): C 43.30, H 3.51%. Exp.: C 43.81, H 3.71%.	$C_{34}H_{55}Ag_2O_8P_3Re_2S$ ($M = 1304.9$ g mol^{-1}): C 31.30, H 4.25 %. Exp.: C 31.80, H 4.53 %.

3.9.2 Darstellung von $Re_2(AuPPh_3)(M^2PPh_3)(\mu-PCy_2)(CO)_7SCOMe$ ($M^2 = Ag$ 31, Cu 32)

Eine gelbe Lösung von 100 mg (0.06 mmol) $PPh_4[Re_2(\mu-PCy_2)(\mu-AuPPh_3)(CO)_7SCOCH_3]$ (siehe 3.3.3) in 10 mL CH_2Cl_2 wurde mit einer äquimolaren Menge ClM^2PPh_3 ($M^2 = Ag$ (24.7 mg), Cu (21.7 mg)) umgesetzt. Die

Reaktionslösung wurde für $M^2=Ag$ lediglich 2 min, für den Kupferkomplex 10 Minuten gerührt. Während des Rührens setzte eine Farbvertiefung der jeweiligen Lösung ein. Der Reaktionsansatz wurde zur Entfernung des Lösemittels im Vakuum bis zur Trockne eingeengt, das Rohprodukt anschließend in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und chromatographisch (Elutionsmittel CH_2Cl_2 / n-Hexan (1.5/1)) gereinigt. Aus der resultierenden gelborangen Hauptfraktion war **31** in einer Ausbeute von 68 mg (66 %) bzw. **32** in einer von 65 mg (66 %) zugänglich.

Tabelle 3.17 Spektroskopische Daten von 31 und 32:

	31	32
IR [cm^{-1}], v(CO, CO ₂) (CH_2Cl_2)	2050 m, 1991 vs, 1967 vs, 1950 vs, 1928 vs, 1913 s (sh), 1882 m, 1651 w	2052 m, 1991 vs, 1971 vs, 1954 s, 1930 s, 1911 s (sh), 1886 s, 1664 w
³¹ P-NMR [ppm] ($CDCl_3$):	17.5 (2 d, 1P, AgPPh ₃ , ¹ J _P ¹⁰⁷ _{Ag} = 453 Hz, ¹ J _P ¹⁰⁹ _{Ag} = 526 Hz), 76.9 (d, 1P, AuPPh ₃ , ² J _P ^{107/109} _{Ag} = 38 Hz), 127.9 (s, 1P, μ -P)	8.6 (s, 1P, CuPPh ₃), 78.9 (d, 1P, AuPPh ₃ , ³ J _{pp} = 7 Hz), 118.7 (s, 1P, μ -P)
¹ H-NMR [ppm] ($CDCl_3$):	0.9-2.4 (m, 25H, Cy, Me), 7.2-7.5 (m, 30H, Ph)	0.9-2.4 (m, 25H, Me, Cy), 7.2-7.4 (m, 30H, Ph)
Element. Anal. :	$C_{57}H_{55}AgAuO_8P_3Re_2S$ (M = 1670.29 g/mol) C 40.99, H 3.32, Exp.: C 41.91, H 2.94 %	$C_{57}H_{55}AuCuO_8P_3Re_2S^*C_7H_8$ (M = 1718.1 g/mol) C 44.74, H 3.70, Exp.: C 44.98, H 4.02 %

3.10 Synthese diastereomerenangereicherter Metallatetrahedrane vom Typ $Re_2(M^1PR_3)(M^2PR_3)(\mu-PCy_2)(CO)_7(-)-SCamphanat$ ($M^1 = Au$, $M^2 = Au$, Ag , Cu ; $M^1 = Ag$, $M^2 = Ag$, Cu ; $R = Ph$, OMe , n -Bu)

3.10.1 Allgemeine Synthesevorschrift von Diastereomeren des Typs $Re_2(M^1PR_3)_2(\mu-PCy_2)(CO)_7(-)-SCamphanat$ ($M^1 = Au$: $R = Ph$ **33a, **33b**; OMe **34a**, **34b**; $M^1 = Ag$: $R = Ph$ **35a**, **35b**; OMe **36a**, **36b**; n -Bu **37a**, **37b**)**

Eine Lösung von 150 mg (0.19 mmol) Re_2HP in 10 mL THF wurde bei 0°C mit 16 mg (0.21 mmol) TMNO portionsweise vereinigt. Nach 30 minütigem Rühren wurde das Eisbad entfernt und das entstandene blassgelbe Gemisch von $Re_2(\mu-PCy_2)(\mu-H)(CO)_7(ax-THF)$ und $Re_2(\mu-PCy_2)(\mu-H)(CO)_7(ax-N(CH_3)_3)$ durch die folgenden spektroskopischen Daten charakterisiert: IR [cm^{-1}] v(CO, CO₂) (THF): 2085 m, 2013 vs, 1992 s, 1946 m, 1915 s, 1898 s, 1878 s (sh). ³¹P-NMR (THF/CDCl₃): δ 77.3 (s, P, μ -P), 77.4 (s, P, μ -P).

Die Reaktionslösung wurde anschließend mit 70 mg (0.29 mmol) (-)-Kaliumthiocamphanat (dargestellt gemäß [91] mit anschließender Deprotonierung der (-)-Thiocamphansäure mit 1.5 Äquivalenten K_2CO_3 in MeOH) umgesetzt und für 12 h auf 60°C erhitzt. Hiernach konnte eine quantitative Bildung des diastereomeren

Intermediats $K[Re_2(\mu-PCy_2)(\mu-H)(CO)_7(ax-(-)-SCamphanat)]$ anhand der folgenden spektroskopischen Daten festgestellt werden: IR [cm^{-1}] $\nu(\text{CO, CO}_2)$ (THF) : 2079 s, 2002 vs, 1986 s(sh), 1928 s, 1901 s, 1878 vs, 1871 s(sh), 1782 s, 1595 m, 1327 w. $^{31}\text{P-NMR}$ (THF/CDCl₃): δ 59.3 (s, P, μ -P), 59.4 (s, P, μ -P). Die integrierten μ - ^{31}P -Singulets zeigten keinen diastereomeren Überschuss an. Zur Darstellung der vierkernigen Titelverbindung wurde die Zwischenstufe abschließend tropfenweise mit einer Lösung von 0.38 mmol ClAuPR₃ (R = Ph (188 mg), OMe (135.5 mg)) bzw. 0.36 mmol BF₄AgPR₃ (bereitet gemäß 3.3.5) in 10 mL CH₂Cl₂ versetzt. Die dabei entstandene tiefgelbe Lösung wurde 5 Minuten gerührt und anschließend im Vakuum getrocknet.

Zur Substanzauftrennung und Diastereomerenreicherung wurde das Rohprodukt in wenig CH₂Cl₂ aufgenommen und dickschichtchromatographisch mit CH₂Cl₂ / n-Hexan (3/1, für R = OMe: 5/1) als Elutionsmittel gereinigt. Die zwei resultierenden Hauptfraktionen enthielten die jeweiligen Diastereomere der Titelverbindungen.

Re₂(AuPR₃)₂(μ-PCy₂)(CO)₇(-)-SCamphanat (R = Ph 33a, 33b, OMe 34a, 34b)

Die Diastereomerenreinheit der Produkte für **33a** und **33b** wurde aufgrund von ¹H- und ³¹P-NMR-Messungen (Methylgruppen des Thiocamphanatliganden, Phosphidobrücke) festgestellt. Für **34a** und **34b** wurde der de-Wert durch Integration des μ -P-Signals im ³¹P-NMR-Spektrum berechnet. Die diastereomeren Titelverbindungen wurden in folgenden Ausbeuten dargestellt: **33a** 105 mg (29%), **33b** 150 mg (42%); **34a** 75 mg (12%), **34b** 125 mg (21%).

Element. Anal. für **33** C₆₅H₆₅Au₂O₁₀P₃Re₂S (1897.56 g/mol): C, 41.14; H, 3.45; Exp.: **33a** C, 41.84; H, 3.24; **33b** C, 41.30; H, 3.22%. Element. Anal. für **34** C₃₅H₅₃Au₂O₁₆P₃Re₂S (1621.13 g/mol): C, 25.93; H, 3.30. Exp.: **34a** C, 26.28; H, 3.18; **34b** C, 26.55; H, 3.22

Re₂(AgPR₃)₂(μ-PCy₂)(CO)₇(-)-SCamphanat (R = Ph 35a, 35b, OMe 36a, 36b, n-Bu 37a, 37b)

Sämtliche Diastereomere der Titelverbindungen konnten diastereomerenrein isoliert werden. Die Ausbeuten sind nachfolgend aufgeführt: **35a** 83 mg (26 %), **35b** 112 mg (35 %), **36a** 40 mg (15 %), **36b** 60 mg (23 %), **37a** 75 mg (28 %), **37b** 46 mg (17 %).

Element. Anal. für **35** C₆₅H₆₅Ag₂O₁₀P₃Re₂S (1719.36 g/mol): C, 45.40; H, 3.81. Exp.: **35a** C, 46.55; H, 3.97; **35b** C, 46.4; H, 3.59 %. Element. Anal. für **36** C₃₅H₅₃Ag₂O₁₆P₃Re₂S (1442.93 g/mol): C, 29.10; H, 3.70. Exp.: **36a** C, 29.30; H, 3.29; **36b** C, 28.63; H, 3.41 %. Element. Anal. für **37** C₅₃H₈₉Ag₂O₁₀P₃Re₂S (1551.4 g/mol): C, 41.0; H, 5.78. Exp.: **37a** C, 40.61; H, 5.15; **37b** C, 40.48; H, 5.31 %.

Tabelle 3.18 Spektroskopische Daten der Diastereomere 33a, 33b, 34a und 34b:

	33a	33b	34a	34b
de-Wert [%]:	100	100	94	92.5
IR [cm^{-1}], v(CO, CO ₂) (CH ₂ Cl ₂)	2056 m, 1994 vs, 1971 s (sh), 1961 vs, 1932 vs, 1886 m, 1774 m, 1608 w, 1331 vw	2054 m, 1996 vs, 1971 s (sh), 1959 vs, 1934 vs, 1886 m, 1776 m, 1626 w, 1331 vw	2058 m, 1996 vs, 1975 s (sh), 1963 vs, 1938 vs, 1888 m, 1778 m, 1620 w, 1333 vw	2058 s, 1998 vs, 1975 s (sh), 1961 vs, 1938 vs, 1888 s, 1776 s, 1630 w, 1331 vw
³¹ P-NMR [ppm] (CDCl ₃):	59.7 (dd, 1P, AuPPh ₃ , ³ J _{PP} = 3.0 Hz, ³ J _{PP} = 12.2 Hz), 66.4 (dd, ³ J _{PP} = 4.5 Hz, ³ J _{PP} = 12.1 Hz), 114.4 (s, 1P, μ -P)	59.6 (d, 1P, AuPPh ₃ , ³ J _{PP} = 11.2 Hz), 65.7 (d, 1P, AuPPh ₃ , ³ J _{PP} = 11.6 Hz), 114.7 (s, 1P, μ -P)	124.3 (t, 1P, μ -P, ³ J _{PP} = 6.7 Hz), 175.6 (dd, 1P, AuPOMe, ³ J _{PP} = 7.6 Hz, ³ J _{PP} = 13.7 Hz), 190.7 (dd, ³ J _{PP} = 6.1 Hz, ³ J _{PP} = 13.7 Hz)	124.1 (t, 1P, μ -P, ³ J _{PP} = 7.0 Hz), 174.5 (dd, 1P, AuPOMe, ³ J _{PP} = 6.8 Hz, ³ J _{PP} = 14.3 Hz), 190.1 (dd, ³ J _{PP} = 7.3 Hz, ³ J _{PP} = 14.3 Hz)
¹ H-NMR [ppm] (CDCl ₃):	0.90 (s, 3H, Me), 0.91 (s, 3H, Me), 0.98 (s, 3H, Me), 1.1-2.4 (m, 26H, SCam, Cy), 7.2-7.65 (m, 30H, Ph)	0.44 (s, 3H, Me), 0.91 (s, 3H, Me), 0.95 (s, 3H, Me), 1.0-2.4 (m, 26H, SCam, Cy), 7.2-7.6 (m, 30H, Ph)	0.96 (s, 3H, Me), 0.99 (s, 3H, Me), 1.06 (s, 3H, Me), 0.9-2.3 (m, 26H, SCam, Cy), 3.70 (d, ³ J _{HP} = 14.2 Hz, 3H, AuPOMe), 3.75 (d, ³ J _{HP} = 13.9 Hz, 3H, AuPOMe)	0.90 (s, 3H, Me), 1.06 (s, 3H, Me), 1.11 (s, 3H, Me), 0.9-2.6 (m, 26H, SCam, Cy), 3.71 (d, ³ J _{HP} = 12.1 Hz, 3H, AuPOMe), 3.75 (d, ³ J _{HP} = 12.0 Hz, 3H, AuPOMe)
CD (λ [nm], $\Delta\epsilon$ [Lmol ⁻¹ cm ⁻¹]) (EtOH):	207 (-7.0), 229 (-43.2), 247 (14.8), 269 (-10.7), 288 (-11.6), 321 (27.3), sh, 383 (-16.2), 459 (-5.0)	203 (18.3), 227 (21.2), 247 (-7.4), 267 (10.5), sh, 319 (-12.2), 339 (-8.0), 382 (9.3), 455 (2.7)	201 (-18.9), 218 (-24.8), 246 (-42.5), 272 (19.8), 313 (29.1), 380 (-20.6), 448 (-6.8)	198 (16.9), 215 (13.5), 246 (30.3), 271 (-15.3), 312 (-20.3), 377 (15.5), 447 (5.1)

Tabelle 3.19 Spektroskopische Daten der Diastereomere 35a, 35b, 36a, 36b, 37a und 37b:

	R = Ph		R = OMe		R = n-Bu	
	Kopffaktion a	Schwanzfraktion b	Kopffaktion a	Schwanzfraktion b	Kopffaktion a	Schwanzfraktion b
IR [cm ⁻¹], v(CO, CO ₂) (CH ₂ Cl ₂)	2046 s, 1988 vs, 1963 s (sh), 1950 vs, 1927 s, 1909 s (sh), 1876 m, 1776 m, 1616 w, 1331 vw	2046 s, 1990 vs, 1963 s (sh), 1948 vs, 1928 s, 1909 s (sh), 1878 m, 1776 m, 1630 w, 1331 vw	2048 s, 1990 vs, 1965 s (sh), 1950 vs, 1928 s, 1915 s (sh), 1878 m, 1778 m, 1620 w, 1331 vw	2048 s, 1990 vs, 1965 s, 1950 vs, 1930 vs, 1913 s (sh), 1878 s, 1776 m, 1633 m, 1331 w	2044 s, 1986 vs, 1963 s (sh), 1948 vs, 1921 s, 1907 s (sh), 1873 m, 1776 m, 1610 w, 1331 vw	2044 s, 1986 vs, 1957 s (sh), 1948 vs, 1921 s, 1909 s (sh), 1875 m, 1776 m, 1628 w, 1331 vw
³¹ P-NMR [ppm] (CDCl ₃):	20.2 (2dd, ¹ J _P ¹⁰⁷ Ag = 440 Hz, ¹ J _P ¹⁰⁹ Ag = 467 Hz, ² J _P ^{107/109} Ag = 32 Hz, 1P, AgPPh ₃), 22.1 (2 dt, 1P, AgPPh ₃ , ¹ J _P ¹⁰⁷ Ag = 383 Hz, ¹ J _P ¹⁰⁹ Ag = 436 Hz, Hz), 106.8 (s, 1P, μ-P)	19.8 (2dd, ¹ J _P ¹⁰⁷ Ag = 435 Hz, ¹ J _P ¹⁰⁹ Ag = 465 Hz, ² J _P ^{107/109} Ag = 31 Hz, 1P, AgPPh ₃), 21.7 (2 dt, 1P, AgPPh ₃ , ¹ J _P ¹⁰⁷ Ag = 387 Hz, ¹ J _P ¹⁰⁹ Ag = 440 Hz, Hz), 106.6 (s, 1P, μ-P)	112.8 (s, 1P, μ-P), 144.3 (2m, 2P, AgPOMe, breit)	112.9 (s, 1P, μ-P), 142.8 (m, P, AgPOMe, breit), 144.0 (m, P, AgPOMe, breit)	5.2 (2dd, ¹ J _P ¹⁰⁷ Ag = 456 Hz, ¹ J _P ¹⁰⁹ Ag = 482 Hz, ² J _P ^{107/109} Ag = 33 Hz, 1P, AgPPh ₃), 7.8 (2 t, 1P, AgPPh ₃ , ¹ J _P ¹⁰⁷ Ag = 404 Hz, ¹ J _P ¹⁰⁹ Ag = 459 Hz, ² J _P ^{107/109} Ag = 29 Hz), 108.6 (s, 1P, μ-P)	5.7 (2dd, ¹ J _P ¹⁰⁷ Ag = 460 Hz, ¹ J _P ¹⁰⁹ Ag = 483 Hz, ² J _P ^{107/109} Ag = 31 Hz, 1P, AgPPh ₃), 7.6 (2 t, 1P, AgPPh ₃ , ¹ J _P ¹⁰⁷ Ag = 404 Hz, ¹ J _P ¹⁰⁹ Ag = 461 Hz, ² J _P ^{107/109} Ag = 29 Hz), 109.3 (s, 1P, μ-P)
¹ H-NMR [ppm] (CDCl ₃):	0.89 (s, 6H, 2 Me), 0.97 (s, 3H, Me), 1.0-2.3 (m, 26H, SCam, Cy), 7.2-7.4 (m, 30H, Ph)	0.48 (s, 3H, Me), 0.91 (s, 3H, Me), 0.95 (s, 3H, Me), 0.8-2.4 (m, 26H, SCam, Cy), 7.2-7.4 (m, 30H, Ph)	0.93 (s, 3H, Me), 0.98 (s, 3H, Me), 1.06 (s, 3H, Me), 0.8-2.6 (m, 26H, SCam, Cy), 3.70 (d, 6H, 2AgPOMe, ³ J _{HP} =13.9Hz)	0.90 (s, 3H, Me), 1.06 (s, 3H, Me), 1.19 (s, 3H, Me), 0.85-2.7 (m, 26H, SCam, Cy), 3.70 (d, 6H, 2 AgPOMe, ³ J _{HP} =12.5Hz)	0.9-2.6 (m, 89H, SCam, Cy, Bu)	0.9-2.7 (m, 89H, SCam, Cy, Bu)
CD (λ [nm], Δε [Lmol ⁻¹ cm ⁻¹]) (EtOH):	205 (-14.5), 225 (-16.9), 236 (6.3), 251 (-41.0), 269 (28.4), 304 (29.1), 358 (-20.3), 421 (-8.2)	203 (32.6), 235 (-14.9), 252 (28.4), 271 (-17.3), 309 (-17.4), 358 (14.7), 430 (4.1)	209 (-15.6), 232 (-27.0), 264 (23.9), 286 (18.8), 357 (-19.0), 420 (-8.7)	198 (9.0), 208 (11.4), 232 (23.5), 264 (-25.0), 282 (-18.8), 356 (19.5), 416 (9.0)	214 (-6.7), 223 (3.2), 237 (-42.3), 265 (27.3), 303 (16.5, sh), 353 (-18.0), 416 (-5.6, sh)	: 212 (3.9), 223 (-9.6), 237 (44.6), 264 (-33.5), 293 (-18.9, sh), 354 (22.1), 415 (7.9, sh)

**3.10.2 Darstellung von Diastereomeren des Typs $\text{Re}_2(\text{AuPR}_3)(\text{M}^2\text{PR}_3)$
 $(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{-SCamphanat}$ ($\text{M}^2 = \text{Ag}$: $\text{R} = \text{Ph}$ **38a, 38b; OMe 39a, 39b;**
 $\text{M} = \text{Cu}$: $\text{R} = \text{Ph}$ **40a, 40b; OMe 41a, 41b)****

0.084 mmol $\text{PPh}_4[\text{Re}_2(\text{AuPR}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{-SCamphanat}]$ ($\text{R} = \text{Ph}$ (150 mg), OMe (137 mg)), bereitet wie in 3.3.3 bzw. 3.3.4 beschrieben, wurden in 10 mL CH_2Cl_2 für 15 min mit einer äquimolaren Menge ClM^2PR_3 umgesetzt. Für $\text{M}^2 = \text{Cu}$ und $\text{R} = \text{OMe}$ erfolgte die Reaktion des thiocamphanatsubstituierten Precursorkomplexes mit einer THF-Lösung einer äquimolaren Menge $\text{PF}_6\text{CuP}(\text{OMe})_3$, die durch stöchiometrische Umsetzung von 26.4 mg $\text{ICuP}(\text{OMe})_3$ mit 29.3 mg TiPF_6 und nachfolgender Abtrennung des entstandenen TII Niederschlages durch einen doppelten Faltenfilter hergestellt wurde. Das Lösemittel der jeweiligen orangefarbigen Reaktionslösung wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand zur Diastereomerenauf trennung mit einem CH_2Cl_2 / n-Hexan Gemisch (4/1 für $\text{R} = \text{OMe}$: 5/1) als Laufmittel chromatographiert.

$\text{Re}_2(\text{AuPR}_3)(\text{AgPR}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{-SCamphanat}$ ($\text{R} = \text{Ph}$ **38a, 38b, OMe 39a, 39b)**

Nach erfolgter Chromatographie wurden zwei orange Produktfraktionen erhalten, aus der die beiden Diastereomere der entsprechenden Titelverbindung jeweils diastereomerenrein in folgenden Ausbeuten isoliert wurden: **38a** 34 mg (22 %), **38b** 80 mg (53 %), **39a** 24 mg (19 %), **39b** 39 mg (30 %).

Tabelle 3.20 Spektroskopische Daten von 38a, 38b, 39a und 39b:

	38a	38b	39a	39b
IR [cm^{-1}], $\nu(\text{CO}, \text{CO}_2)$ (CH_2Cl_2)	2052 m, 1990 vs, 1969 s, 1954 vs, 1930 s, 1913 s (sh), 1886 m, 1776 m, 1620 w, 1330 vw	2050 m, 1992 vs, 1969 s, 1950 vs, 1932 s, 1919 s (sh), 1886 m, 1774 m, 1631 w, 1331 vw	2054 m, 1994 vs, 1973 s, 1952 vs, 1938 s, 1919 s (sh), 1888 m, 1780 m, 1626 w, 1331 vw	2054 m, 1996 vs, 1973 s, 1952 vs, 1938 s, 1921 m (sh), 1888 m, 1778 m, 1641 w, 1331 vw
^{31}P -NMR [ppm] (CDCl_3):	18.5 (2 d, 1P, AgPPh_3 , $^1\text{J}_{\text{P}}{}^{107}\text{Ag} =$ 461 Hz, $^1\text{J}_{\text{P}}{}^{109}\text{Ag} =$ 532 Hz), 77.0 (d, 1P, AuPPh_3 , $^2\text{J}_{\text{P}}{}^{107/109}\text{Ag} =$ 42.8 Hz), 115.7 (s, 1P, $\mu\text{-P}$)	18.2 (2 d, 1P, AgPPh_3 , $^1\text{J}_{\text{P}}{}^{107}\text{Ag} =$ 459 Hz, $^1\text{J}_{\text{P}}{}^{109}\text{Ag} =$ 530 Hz), 76.4 (d, 1P, AuPPh_3 , $^2\text{J}_{\text{P}}{}^{107/109}\text{Ag} =$ 39.1 Hz), 115.2 (s, 1P, $\mu\text{-P}$)	125.5 (d, 1P, $\mu\text{-P}$, $^3\text{J}_{\text{PP}} = 6.1$ Hz), 139.1 (2 d, 1P, AgPOMe , $^1\text{J}_{\text{P}}{}^{107}\text{Ag} = 685$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P}}{}^{109}\text{Ag} = 791$ Hz), 209.0 (dd, 1P, AuPPh_3 , $^2\text{J}_{\text{P}}{}^{107/109}\text{Ag} =$ 51.9 Hz, $^3\text{J}_{\text{PP}} = 9.1$ Hz)	125.2 (d, 1P, $\mu\text{-P}$, $^3\text{J}_{\text{PP}} = 6.6$ Hz), 139.2 (2 d, 1P, AgPOMe , $^1\text{J}_{\text{P}}{}^{107}\text{Ag} = 689$ Hz, $^1\text{J}_{\text{P}}{}^{109}\text{Ag} = 795$ Hz), 208.6 (dd, 1P, AuPPh_3 , $^2\text{J}_{\text{P}}{}^{107/109}\text{Ag} =$ 52.3 Hz, $^3\text{J}_{\text{PP}} = 8.3$ Hz)

¹ H-NMR [ppm] (CDCl ₃):	0.89 (s, 6H, 2 Me), 0.96 (s, 3H, Me), 1.0- 2.3 (m, 26H, SCam, Cy), 7.2-7.4 (m, 30H, Ph)	0.51 (s, 3H, Me), 0.92 (s, 3H, Me) 0.96 (s, 3H, Me), 1.0-2.4 (m, 26H, SCam, Cy), 7.2-7.4 (m, 30H, Ph)	0.95 (s, 3H, Me), 0.99 (s, 3H, Me), 1.06 (s, 3H, Me), 0.9- 2.6 (m, 26H, SCam, Cy), 3.67 (d, ³ J _{HP} = 12.6 Hz, 3H, AgPOMe), 3.78 (d, ³ J _{HP} = 13.7 Hz, 3H, AuPOMe)	0.90 (s, 3H, Me), 1.06 (s, 3H, Me), 1.11 (s, 3H, Me), 0.9- 2.6 (m, 26H, SCam, Cy), 3.68 (d, ³ J _{HP} = 13.3 Hz, 3H, AgPOMe), 3.78 (d, ³ J _{HP} = 14.7 Hz, 3H, AuPOMe)
CD (λ [nm], $\Delta\epsilon$ [Lmol ⁻¹ cm ⁻¹]) (EtOH):	203 (-7.4), 215 (12.0), 228 (-19.9), 261 (-4.7), 280 (1.7), 287 (1.0), 319 (20.7), 373 (-14.5), 424 (-6.5)	201 (43.9), 217 (-8.5), 228 (12.6), 241 (-2.1), 259 (17.5), 279 (0), 288 (1.7), 318 (-20.0), 370 (16.6), 433 (6.5)	208 (8.0), 220 (-12.0), 238 (-24.8), 268 (15.2), 315 (19.1), 373 (-16.8), 424 (-7.6)	198 (5.8), 207 (-11.7), 219 (7.5), 238 (24.1), 267 (-17.1), 312 (-18.1), 371 (20.1), 425 (9.0)

Element. Anal. für **38** C₆₅H₆₅AgAuO₁₀P₃Re₂S (1808.46 g/mol): C, 43.17; H, 3.62. Exp.: **38a** C, 43.71; H, 3.42; **38b** C, 43.92; H, 3.46 %.

Element. Anal. für **39** C₃₅H₅₃AgAuO₁₆P₃Re₂S (1532.03 g/mol): C, 27.44; H, 3.49. Exp.: **39a** C, 28.15; H, 3.21; **39b** C, 28.02; H, 3.35 %.

Re₂(AuPR₃)(CuPR₃)(μ-PCy₂)(CO)₇(-)SCamphanat (R = Ph **40a**, **40b**, OMe **41a**, **41b**)

Nach erfolgreicher chromatographischen Substanzauftrennung wurden ebenfalls zwei orangegelbe Produktfraktionen mit jeweils diastereomerenreinen Titelverbindungen in folgenden Ausbeuten isoliert: **40a** 20 mg (13 %), **40b** 55 mg (35 %), **41a** 12 mg (10 %) und **41b** 20 mg (16 %).

Tabelle 3.21 Spektroskopische Daten:

	40a	40b	41a	41b
IR [cm ⁻¹], v(CO, CO ₂) (CH ₂ Cl ₂)	2052 m, 1990 vs, 1973 s, 1948 s, 1934 s, 1913 s (sh), 1890 m, 1778 m, 1632 w, 1331 vw	2052 m, 1992 vs, 1973 s, 1950 s, 1936 s, 1915 s (sh), 1890 m, 1778 m, 1643 w, 1331 vw	2054 m, 1994 vs, 1977 vs, 1946 vs, 1940 s, 1921 s (sh), 1892 s, 1786 s, 1637 w, 1331 vw	2054 m, 1994 vs, 1977 vs, 1946 vs, 1940 s, 1921 s (sh), 1894 s, 1786 s, 1657 w, 1331 vw
³¹ P-NMR [ppm] (CDCl ₃):	9.1 (s, 1P, CuPPh ₃), 78.6 (d, 1P, AuPPh ₃ , ³ J _{pp} = 6.7 Hz), 118.5 (d, 1P, μ-P, ³ J _{pp} = 5.7 Hz)	9.6 (s, 1P, CuPPh ₃), 78.6 (d, 1P, AuPPh ₃ , ³ J _{pp} = 6.3 Hz), 118.3 (d, 1P, μ-P, ³ J _{pp} = 6.0 Hz)	129.8 (s, 1P, CuPOMe), 131.4 (s, 1P, μ-P), 208.6 (t, AuPOMe, ³ J _{pp} = 9.6 Hz)	128.6 (s, 1P, CuPOMe), 130.9 (s, 1P, μ-P), 208.4 (t, AuPOMe, ³ J _{pp} = 9.0 Hz)

¹ H-NMR [ppm] (CDCl ₃):	0.89 (s, 3H, Me), 0.94 (s, 3H, Me), 0.98 (s, 3H, Me), 1.1- 2.3 (m, 26H, SCam, Cy), 7.2-7.5 (m, 30H, Ph)	0.25 (s, 3H, Me), 0.91 (s, 3H, Me), 0.97 (s, 3H, Me), 1.2- 2.4 (m, 26H, SCam, Cy), 7.2-7.5 (m, 30H, Ph)	0.975 (s, 3H, Me), 0.984 (s, 3H, Me), 1.07 (s, 3H, Me), 0.9- 2.5 (m, 26H, SCam, Cy), 3.62 (d, ³ J _{HP} = 12.5 Hz, 3H, CuPOMe), 3.79 (d, ³ J _{HP} = 13.6 Hz, 3H, AuPOMe)	0.92 (s, 3H, Me), 1.07 (s, 3H, Me), 1.14 (s, 3H, Me), 1.2- 2.6 (m, 26H, SCam, Cy), 3.65 (d, ³ J _{HP} = 12.5 Hz, 3H, CuPOMe), 3.80 (d, ³ J _{HP} = 13.6 Hz, 3H, AuPOMe)
CD (λ [nm], Δε [Lmol ⁻¹ cm ⁻¹]) (EtOH):	215 (13.9), 234 (-25.7), 254 (4.5), 272 (-17.1), 319 (25.3), 378 (-14.7), 446 (-5.2)	217 (-14.7), 235 (27.9), 254 (2.5), 272 (18.8), 318 (-22.3), 384 (18.2), 450 (6.6)	201 (-6.1), 206 (0.8), 235 (-27.0), 255 (-18.3), 281 (19.6), 307 (26.2), 376 (-18.1), 441 (-8.6)	199 (10.7), 210 (-10.7), 235 (28.7), 256 (16.4), 281 (-23.7), 305 (-28.8), 376 (20.6), 439 (9.8)

Element. Anal. für **40** C₆₅H₆₅AuCuO₁₀P₃Re₂S (1764.14 g/mol): C, 44.25; H, 3.71. Exp.: **40a** C, 45.07; H, 3.88; **40b** C, 44.63; H, 3.65 %.

Element. Anal. für **41** C₃₅H₅₃AuCuO₁₆P₃Re₂S (1487.22 g/mol): C, 28.27; H, 3.59. Exp.: **41a** C, 28.07; H, 3.26; **41b** C, 29.01; H, 3.18%.

3.10.3 Darstellung von Re₂(AgPPh₃)(CuPPh₃)(μ-PCy₂)(CO)₇(-) -SCamphanat **42a**, **42b**

250 mg (0.166 mmol) Re₂(AgPPh₃)(CuPPh₃)(μ-PCy₂)(CO)₇Cl, bereitet gemäß [27], wurden für 2 h in THF mit 65 mg (0.3 mmol) (-)-Kaliumthiocamphanat umgesetzt. Reaktionsbegleitende IR-Messungen ließen einen quantitativen Ligandenaustausch erkennen. Die gelbe Reaktionslösung wurde zur Entfernung des Lösemittels im Ölpumpenvakuum bis zur Trockne eingeengt, der Rückstand in wenig CH₂Cl₂ aufgenommen und anschließend dickschichtchromatographisch aufgetrennt (Laufmittel CH₂Cl₂ / n-Hexan 3/1). Es wurden folgende gelbe Fraktionen isoliert, die anhand ihrer spektroskopischen Daten identifiziert werden konnten (geordnet nach fallendem R_f-Wert): **42a** 30 mg (11%); **35a** 15 mg (5%); **42b** und **35b** 60 mg.

Durch eine erneute Chromatographie der dritten isolierten Fraktion (**42b** und **35b**) (Laufmittel CH₂Cl₂ / n-Hexan 3/1) konnte eine Auftrennung des Substanzgemisches erreicht werden. So wurden 14 mg **42b** und 24 mg **35b** erhalten (geordnet nach fallendem R_f-Wert der resultierenden Fraktionen), wobei beide Produkte jedoch mit ClCuPPh₃ verunreinigt waren. Bezuglich ihrer optischen Reinheit konnten beide Diastereomere der Titelverbindung (**42a** und **42b**) diastereomerenrein isoliert werden.

Tabelle 3.22 Spektroskopische Daten der Diastereomere 42a und 42b:

	42a	42b
de-Wert [%]:	100	100
IR [cm^{-1}], $\nu(\text{CO}, \text{CO}_2)$ (CH_2Cl_2)	2046 m, 1987 vs, 1963 s, 1947 vs, 1929 s, 1908 s, 1880 m, 1777 m, 1630 w, 1331 vw	2046 m, 1988 vs, 1964 s, 1946 vs, 1928 s, 1909 s, 1882 m, 1777 m, 1643 w, 1331 vw
^{31}P -NMR [ppm] (CDCl_3):	10.6 (s, 1P, CuPPh ₃), 22.9 (2 d, 1P, AgPPh ₃ , $^{1}\text{J}_{\text{P}}^{107}\text{Ag}$ = 369 Hz, $^{1}\text{J}_{\text{P}}^{109}\text{Ag}$ = 426 Hz), 106.93 (s, 1P, μ -P)	10.9 (s, 1P, CuPPh ₃), 22.6 (2 d, 1P, AgPPh ₃ , $^{1}\text{J}_{\text{P}}^{107}\text{Ag}$ = 368 Hz, $^{1}\text{J}_{\text{P}}^{109}\text{Ag}$ = 424 Hz), 106.97 (s, 1P, μ -P)
^1H -NMR [ppm] (CDCl_3):	0.89 (s, 3H, Me), 0.94 (s, 3H, Me), 0.99 (s, 3H, Me), 1.1-2.3 (m, 26H, SCam, Cy), 7.2-7.7 (m, 30H, Ph)	10.9 (s, 1P, CuPPh ₃), 22.6 (2 d, 1P, AgPPh ₃ , $^{1}\text{J}_{\text{P}}^{107}\text{Ag}$ = 369 Hz, $^{1}\text{J}_{\text{P}}^{109}\text{Ag}$ = 424 Hz), 106.97 (s, 1P, μ -P)
CD (λ [nm], $\Delta\epsilon$ [$\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) (EtOH):	202 (-14.5), 226 (-7.5), 252 (-13.2), 274 (10.3), 307 (13.5), 358 (-9.3), 421 (-3.3)	201 (29.1), 223 (10.8), 253 (17.1), 277 (0.9), 308 (-2.1), 354 (9.0), 417 (4.4)

Element. Anal. für $\text{C}_{65}\text{H}_{65}\text{AgCuO}_{10}\text{P}_3\text{Re}_2\text{S}$ (1675.0 g/mol): C, 46.60; H, 3.91. Exp.: **42a** C, 47.24; H, 3.71 %.

3.11 Synthese diastereomerangereicherter Metallatetrahedrane vom Typ $\text{Re}_2(\text{AgEPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{-})\text{-SCamphanat}$ ($\text{E} = \text{As}$ **43a**, **43b**, Sb **44a**, **44b**)

Eine gelbe Lösung von 0.19 mmol $\text{K}[\text{Re}_2(\mu\text{-PCy}_2)(\mu\text{-H})(\text{CO})_7(\text{-})\text{-SCamphanat}]$ (siehe 3.10.1.1) wurde mit zwei Äquivalenten einer nach 3.7.1 bereiteten Lösung von $\text{BF}_4\text{AgEPPh}_3$ in THF tropfenweise versetzt. Nach kurzer Zeit trat eine Verdunklung der Reaktionslösung auf, die daraufhin sofort bis zur Trockne eingeengt wurde. Der dunkle Rückstand wurde in wenig CH_2Cl_2 aufgenommen und mit CH_2Cl_2 / n-Hexan (3/1) als Elutionsmittel chromatographiert. Es resultierten jeweils zwei Hauptfraktionen, die mit dem höheren R_f -Wert war gelb wohingegen die zweite eine braungelbe Farbe zeigte. Aus beiden wurden Feststoffe isoliert, wobei die letztgenannte Fraktion kein identifizierbares Produkt hergab. IR- und ^{31}P -NMR-Messungen ließen in der gelben Fraktion ein Diastereomer der Titelverbindung mit nicht identifizierbaren Nebenprodukten erkennen, so dass sie einem weiteren Chromatographieschritt (gleiches Laufmittel (5/1)) unterzogen wurde. Eine gelbe Hauptfraktion wurde isoliert, die im ^{31}P -NMR-Spektrum jeweils nur ein Phosphidobrückensignal zeigte. Zur Absicherung, dass es sich hierbei jeweils um diastereomerreine Verbindungen handelt, wurde eine erneute ^{31}P -NMR Messung mit dem Zusatz eines chiralen Shift-Reagenzes (1.1 eq. $\text{Eu}(\text{Hfc})_3$) vorgenommen. Da keine Aufspaltung des $\mu\text{-P}$ -Signals zu erkennen war, wurde je ein Titeldiastereomer diastereomerenrein in folgenden Ausbeuten synthetisiert: **43a** 40 mg (12 %), **44a** 32 mg (9%). Aus vergleichenden CD-Spektren ist zu entnehmen, dass es sich beim jeweils isolierten Diastereomer um jenes handelt, welches sich beim Chromatographieren immer in der Kopffaktion anreichert.

Tabelle 3.23 Spektroskopische Daten von **43a** und **44a**:

	43a	44a
IR [cm^{-1}], $\nu(\text{CO, CO}_2)$ (CH_2Cl_2)	2048 m, 1990 vs, 1965 s (sh), 1950 vs, 1928 s, 1911 s (sh), 1878 m, 1776 m, 1622 w, 1331 vw	2048 m, 1990 vs, 1965 s (sh), 1950 vs, 1928 s, 1911 s (sh), 1880 m, 1778 m, 1622 w, 1333 vw
^{31}P -NMR [ppm] (CDCl_3):	107.8 (s, 1P, μ -P)	112.2 (s, 1P, μ -P)
^1H -NMR [ppm] (CDCl_3):	0.88 (s, sH, Me), 0.89 (s, 3H, Me), 0.97 (s, 3H, Me), 0.9–2.3 (m, 26H, SCam, Cy), 7.3–7.4 (m, 30H, Ph)	0.88 (s, sH, Me), 0.92 (s, 3H, Me), 0.99 (s, 3H, Me), 0.9–2.3 (m, 26H, SCam, Cy), 7.3–7.4 (m, 30H, Ph)
CD (λ [nm], $\Delta\epsilon$ [$\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$]) (EtOH):	214 (-2.6), 245 (-5.3), 265 (3.9), 300 (3.1), 357 (-3.2), 365 (sh, -3.1), 421 (-1.8)	245 (-1.6), 264 (2.4), 323 (2.1), 355 (-1.6), 365 (-2.0), 422 (-1.86)

Element. Anal. für $\text{C}_{65}\text{H}_{65}\text{Ag}_2\text{As}_2\text{O}_{10}\text{PRe}_2\text{S}$ (1807.2 g/mol): C, 43.21; H 3.84. Exp.: **43a** C 42.81, H 3.52.; Element. Anal. für $\text{C}_{65}\text{H}_{65}\text{Ag}_2\text{O}_{10}\text{PRe}_2\text{SSb}_2$ (1900.94 g/mol): C, 41.07; H, 3.45. Exp.: **44a** C, 40.6; H, 3.1 %.

3.12 Synthese von Metallatetrahedranen des Typs $\text{Re}_2(\text{M}^1\text{PPh}_3)(\text{M}^2\text{PPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6(\mu\text{-(}-\text{SCamphanat})$ ($\text{M}^1 = \text{Au, M}^2 = \text{Au, Ag, Cu; M}^1 = \text{M}^2 = \text{Ag}$)

3.12.1 $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6(\mu\text{-(}-\text{SCamphanat})$ 45

290 mg (0.153 mmol) diastereomerenreines **33b** wurde in 30 mL THF gelöst und mit UV Licht bestrahlt. Nach einer Bestrahlungsdauer von 100 min war aus IR-Messungen das vollständige Abreagieren des Edukts zu erkennen (Verschwinden der Frontbande bei 2056 cm^{-1}). Das Lösemittel wurde im Vakuum abdestilliert und der orangefarbene Rückstand in wenig CH_2Cl_2 zur PLC-Reinigung (Laufmittel CH_2Cl_2 / n-Hexan (1/4)) aufgenommen. Die Chromatographie lieferte eine gelb-orange Hauptfraktion, die in eine Kopf- und eine Schwanzfraktion aufgeteilt wurde. Beide Fraktionen enthielten ein Diastereomerengemisch der Titelverbindung im Verhältnis 2:1 (33 % de). Es konnten somit in der Summe 47 mg (16 %) Diastereomerengemisch **45** isoliert werden.

Selbe Reaktion wurde analog für 200 mg (0.105 mmol) diastereomerenreines **33a** durchgeführt. Beide isolierten Fraktionen ergaben ebenso ein Diastereomerengemisch gleicher Zusammensetzung summiert in einer Ausbeute von 60 mg (36 %).

3.12.2 $\text{Re}_2(\text{M}^1\text{PPh}_3)(\text{M}^2\text{PPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_6(\mu\text{-(})\text{-SCamphanat})$ ($\text{M}^1 = \text{M}^2 = \text{Ag}$ **46;
M¹ = **Au**, **M**² = **Ag** **47** **Cu** **48**)**

Eine Lösung des Diastereomerengemisches nachfolgend aufgeführter Edukte in 30 mL THF wurde für 45 Minuten mit UV Licht bestrahlt: 180 mg (0.104 mmol) **35**, 150 mg (0.083 mmol) **38** und 180 mg (0.102 mmol) **40**. Die Bestrahlung wurde beendet, als IR-Messungen für **40** einen vollständigen Umsatz des Edukts anzeigen. Für beide eingesetzten Silbercluster war die Abscheidung eines Metallspiegels (Ag^0) an der Wand des verwendeten Quarzglasses das Maß für die Beendigung der UV-Bestrahlung. Nach Produktreinigung wie unter 3.12.1 beschrieben, wurde für **35** und **40** eine orangegelbe Produktfraktion isoliert, wohingegen für **38** zwei orangegelbe Fraktionen resultierten. Die Titelverbindungen wurden in folgenden de-Werten und Ausbeuten isoliert:

46 : 34 % de, 15 mg (8%); **47** : 43 % de, 14 mg (8 %) und 30 mg (16 %) Edukt in der Fraktion mit niedrigerem R_f -Wert; **48**: 42% de, 58 mg (32 %).

Tabelle 3.24 Spektroskopische Daten der thiocamphanatverbrückten Verbindungen **45, **46**, **48** und **49**:**

	45	46	47	48
IR [cm ⁻¹], v(CO, CO ₂) (CH ₂ Cl ₂)	1998 m, 1977 vs, 1911 s, 1884 s, 1782 m, 1605 vw, 1333 vw	1994 m (sh), 1971 vs, 1902 s, 1874 s, 1782, m, 1604 vw, 1331 vw	1996 m (sh), 1975 vs, 1909 s, 1875 s, 1782, m, 1604 vw, 1331 vw	1998 m (sh), 1975 vs, 1911 s, 1871 s, 1782, m, 1605 vw, 1331 vw
³¹ P-NMR [ppm] (CDCl ₃):	130.5 (dd, 1P, μ -P, ³ J _{PP} = 5 Hz, ³ J _{PP} = 10 Hz, über), 128.6 (dd, 1P, μ -P, ³ J _{PP} = 5 Hz, ³ J _{PP} = 10 Hz, unter), 67.8 (dd, 1P, AuPPh ₃ , ³ J _{PP} = 10 Hz, ³ J _{PP} = 23 Hz, über), 65.2 (dd, ³ J _{PP} = 10 Hz, ³ J _{PP} = 24 Hz, unter), 62.0 (m, je DS, Signale fallen zusammen)	118.1 (s, 1P, μ -P, überschüssiges DS), 116.6 (s, 1P, μ -P, unter), 20.0 (4 m, 4P, AgPPh ₃ , 2 je DS, Signale fallen zusammen)	130.5 (s, 1P, μ -P, über), 128.5 (s, 1P, μ -P, unter), 74.9 (d, 1P, AuPPh ₃ , ² J _P ^{107/109} _{Ag} = 50 Hz, über), 72.4 (d, 1P, AuPPh ₃ , ² J _P ^{107/109} _{Ag} = 50 Hz, unter), 20.0 (2 d, 2P, AgPPh ₃ , ¹ J _P ¹⁰⁷ _{Ag} = 468 Hz, ¹ J _P ¹⁰⁹ _{Ag} = 526 Hz, je DS)	133.2 (d, 1P, μ -P, ³ J _{PP} = 9.9 Hz, über), 132.2 (d, 1P, μ -P, ³ J _{PP} = 9.4 Hz, unter), 75.8 (t, 1P, AuPPh ₃ , ³ J _{PP} = 16.2, ³ J _{PP} = 8.0 Hz, über), 74.1 (t, 1P, AuPPh ₃ , ³ J _{PP} = 16.5, ³ J _{PP} = 8.0 Hz, unter), 6.2 (s, 2P, CuPPh ₃ , je DS)

¹ H-NMR [ppm] (CDCl ₃):	0.03 (s, 3H, Me, über), 0.61 (s, 3H, Me, über), 0.61 (s, 3H, unter), 0.84 (s, 3H, Me, über), 0.88 (s, 3H, Me, unter), 0.90 (s, 3H, Me, unter), 0.9-2.4 (m, 26H, SCam, Cy, je DS), 7.1-7.8 (m, 30H, Ph, je DS)	0.05 (s, 3H, Me, über), 0.60 (s, 3H, Me, unter), 0.61 (s, 3H, Me, unter), 0.65 (s, 3H, Me, über), 0.84 (s, 3H, Me, über), 0.88 (s, 3H, Me, unter), 0.90 (s, 3H, Me, unter), 0.9-2.4 (m, 26H, SCam, Cy, je DS), 7.1-7.8 (m, 30H, Ph, je DS)	0.01 (s, 3H, Me, über), 0.59 (s, 6H, 2 Me, unter), 0.60 (s, 3H, Me, über), 0.83 (s, 3H, Me, unter), 0.88 (s, 3H, Me, unter), 1.07 (s, 3H, Me, unter), 0.8-2.6 (m, 26H, SCam, Cy, je DS), 7.2-7.4 (m, 30H, Ph, je DS)	-0.02 (s, 3H, Me, über), 0.57 (s, 3H, Me, unter), 0.60 (s, 3H, Me, unter), 0.66 (s, 3H, Me, über), 0.84 (s, 3H, Me, über), 0.90 (s, 3H, Me, unter), 0.9-2.3 (m, 26H, SCam, Cy, je DS), 7.2-7.5 (m, 30H, Ph, je DS)
--	---	--	--	--

3.13 Synthese diastereomerenangereicherter Metallatetrahedrane vom Typ MnRe(M¹PPh₃)(M²PPh₃)(μ-PCy₂)(CO)₇(-) -SCamphanat (M¹ = Au, M² = Au 49a, 49b; Ag 51a, 51b; Cu 52a, 52b; M¹ = M² = Ag 50a, 50b)

3.13.1 Darstellung von MnRe(MPPh₃)₂(μ-PCy₂)(CO)₇(-) -SCamphanat (M = Au 49a, 49b, Ag 50a, 50b)

125 mg MnReHP, gelöst in 10 mL THF, wurden bei 0°C mit 16 mg (0.21 mmol) TMNO portionsweise vereinigt. Nach 30 minütigem Rühren wurde das Eisbad entfernt, die Reaktionslösung mit 70 mg (0.29 mmol) (-)-Kaliumthiocamphanat umgesetzt und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das gebildete diastereomere Intermediat K[MnRe(μ-PCy₂)(μ-H)(CO)₇(-) -SCamphanat] wurde anhand der folgenden spektroskopischen Daten charakterisiert: IR [cm⁻¹] ν(CO, CO₂) (THF): 2075 s, 1996 s, 1927 s, 1909 s, 1882 vs, 1778 s, 1585 m. Hiernach wurde die Zwischenstufe tropfenweise mit einer Lösung von 188 mg (0.38 mmol) ClAuPPh₃ bzw. 164.5 mg (0.36 mmol) BF₄AgPPh₃ (bereitet gemäß 3.3.5) in 10 mL CH₂Cl₂ versetzt. Die dabei entstandene orange Lösung wurde 5 Minuten gerührt und anschließend im Vakuum getrocknet.

Zur Produktauf trennung und Diastereomerenreicherung wurde das Rohprodukt in wenig CH₂Cl₂ aufgenommen und dickschichtchromatographisch mit CH₂Cl₂ / n-Hexan (3/1) als Elutionsmittel gereinigt. Die zwei resultierenden orangefarbenen Hauptfraktionen enthielten die jeweiligen diastereomeren Titelverbindungen in folgenden Ausbeuten: **49a** 45 mg (13 %), **49b** 90 mg, verunreinigt (Hauptprodukt ³¹P-NMR: δ 38.5), **50a** 40 mg (13 %), **50b** 53 mg (18 %).

Tabelle 3.25 Spektroskopische Daten von **50a**, **50b**, **51a**, **51b**:

	49a	49b	50a	50b
IR [cm ⁻¹], v(CO, CO ₂) (CH ₂ Cl ₂)	2021 m, 1992 vs, 1979 s (sh), 1968 vs, 1927 s, 1878 s, 1778 s, 1606 w, 1332 vw	nicht auswertbar	2021 m, 1986 vs, 1961 s, 1947 m, 1930 vs, 1915 s (sh), 1874 s, 1776 m, 1618 w, 1331 vw	2021 m, 1986 vs, 1959 s, 1948 s (sh), 1928 vs, 1919 m (sh), 1878 s, 1776 m, 1630 w, 1331 vw
³¹ P-NMR [ppm] (CDCl ₃):	55.1 (d, 1P, AuPPh ₃ , ³ J _{PP} = 11.8 Hz), 61.5 (d, 1P, AuPPh ₃ , ³ J _{PP} = 11.8 Hz), 163.4 (s, 1P, μ -P)	55.1 (d, 1P, AuPPh ₃ , ³ J _{PP} = 12.0 Hz), 61.5 (d, 1P, AuPPh ₃ , ³ J _{PP} = 11.6 Hz), 163.3 (s, 1P, μ -P)	16.8 (2m, 2P, 2 AgPPh ₃ , breit), 157.14 (s, 1P, μ -P)	16.4 (2dd, 1P, AgPPh ₃ , ¹ J _P ¹⁰⁷ _{Ag} = 450 Hz, ¹ J _P ¹⁰⁹ _{Ag} = 471 Hz, ² J _P ^{107/109} _{Ag} = 32 Hz), 16.8 (2 dd, 1P, AgPPh ₃ , ¹ J _P ¹⁰⁷ _{Ag} = 397 Hz, ¹ J _P ¹⁰⁹ _{Ag} = 439 Hz, ² J _P ^{107/109} _{Ag} = 30.5 Hz), 156.6 (s, 1P, μ -P)
¹ H-NMR [ppm] (CDCl ₃):	0.91 (s, 3H, Me), 0.92 (s, 3H, Me), 0.98 (s, 3H, Me), 0.3-2.4 (m, 26H, SCam, Cy), 7.2-7.7 (m, 30H, Ph)	1.04 (s, 3H, Me), 1.09 (s, 3H, Me), 1.10 (s, 3H, Me), 0.9-2.6 (m, 26H, SCam, Cy), 7.2-7.6 (m, 30H, Ph)	0.89 (s, 3H, Me), 0.90 (s, 3H, Me), 0.98 (s, 3H, Me), 1.1-2.0 (m, 26H, SCam, Cy), 7.2-7.4 (m, 30H, Ph)	0.52 (s, 3H, Me), 0.7-2.4 (m, 32H, 2 Me, SCam, Cy), 7.1-7.4 (m, 30H, Ph)
CD (λ [nm], $\Delta\epsilon$ [Lmol ⁻¹ cm ⁻¹]) (EtOH):	200 (-21.6), 240 (12.0), 291 (-8.9), 333 (7.1), 456 (-4.2)	nicht gemessen	202 (-9.8), 223 (8.0), 227 (7.7), 240 (0.2), 262 (7.8), 286 (-3.9), 322 (6.8), 405 (-3.0)	201 (14.4), 221 (-12.8), 244 (7.3), 268 (-1.6), 287 (3.9), 318 8-6.5) 401 (4.3)

Element. Anal. für C₆₅H₆₅Au₂MnO₁₀P₃ReS (1766.3 g/mol): C, 44.20; H, 3.71%. Exp.: **49a** C, 44.45; H, 3.89 %.

Element. Anal. für **50** C₆₅H₆₅Ag₂MnO₁₀P₃ReS (1588.0 g/mol): C, 49.16; H, 4.13%. Exp.: **50a** C, 48.39; H, 3.92; **50b** C, 49.51; H, 4.22%.

3.13.2 Darstellung von MnRe(AuPPh₃)(M²PPh₃)(μ -PCy₂)(CO)₇(-)SCamphanat (M² = Ag **51a**, **51b**, Cu **52a**, **52b**)

125 mg (0,19 mmol) MnReHP wurden unter Argonatmosphäre in einem Schlenkrohr in 10 mL abs. THF gelöst. Nachfolgende Umsetzungen wurde gänzlich unter Lichtausschluss durchgeführt. Zu der bereiteten Lösung

wurden bei -90°C unter Rühren 150 μ l einer 1.6 molaren Butyllithiumlösung zugetropft. Nach einer Rührdauer von 30 min wurde die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und mit 94 mg (0.19 mmol) ClAuPPh₃ gelöst in 15 mL THF tropfenweise vereinigt. Es wurde für zunächst für 30 min gerührt und nach Zugabe von 72 mg (0.29 mmol) (-)-Kaliumthiocamphanat für weitere 3 h. Abschließend wurden in 3 Portionen 77 mg (0.19 mmol) ClAgPPh₃ bzw. 74 mg (0.22 mmol) ClCuPPh₃ hinzugefügt. Nach 15 minütigem Rühren wurde der Reaktionsansatz im Vakuum getrocknet, das orangebraune Rohprodukt in wenig CH₂Cl₂ aufgenommen und zur Substanzauf trennung mit CH₂Cl₂ / n-Hexan (4/1) als Laufmittel chromatographiert. Für M² = Ag resultierten vier für M² = Cu drei jeweils gelbe Produktfraktionen (geordnet nach fallendem R_f-Wert):

M² = Ag: 35 mg gelbes nicht identifizierbares Substanzgemisch, 10 mg oranges MnRe(AuPPh₃)₂(μ -PCy₂)(μ -OCBu)(CO)₆, 45 mg **51a** (u.a. verunreinigt mit **50a**), 80 mg **51b** (u.a. mit **49b** und **50b** verunreinigt).

M² = Cu: 34 mg gelbes nicht identifizierbares Substanzgemisch, 11 mg (4 %) oranges MnRe(AuPPh₃)₂(μ -PCy₂)(μ -OCBu)(CO)₆, 135 mg diastereomerenreine verunreinigte Titelverbindung **52a**.

Die jeweiligen isolierten Zielverbindungen wurden zur Abtrennung der Nebenprodukte erneut chromatographisch gereinigt (Laufmittel Aceton / n-Hexan (1/3) bis Laufmittelfront bei R_f = 0.5, dann Elutionsmittelwechsel CH₂Cl₂ / n-Hexan (4/1). Auf diese Weise konnten die Titelverbindungen in folgenden Ausbeuten isoliert werden:

51a 30 mg diastereomerenrein (mit ca. 10 % diastereomerenreinem **50a** verunreinigt); **51b** 40 mg (mit ca. 10 % **50b** (jeweils 100% de) und zusätzlich einer nicht identifizierbaren Verbindung (³¹P-NMR: δ 35.0) verunreinigt).

52a 50 mg (16 %) diastereomerenrein.

Spektroskopische Daten des Nebenprodukts:

MnRe(AuPPh₃)₂(μ -PCy₂)(μ -OCBu)(CO)₆: IR [cm⁻¹], v(CO, CO₂) (CH₂Cl₂): 2004 w, 1990 vs, 1920 s, 1880 m.

³¹P-NMR [ppm] (CDCl₃): 56.1 (s, 1 P, AuPPh₃), 63.6 (s, 1 P, AuPPh₃), 196.0 (s, 1 P, μ -P). ¹H-NMR [ppm] (CDCl₃): 0.8-2.4 (m, 31 H, Cy, Bu), 7.1 – 7.6 (m, 30 H, Ph).

Tabelle 3.26 Spektroskopische Daten der Titelverbindungen **51a, **51b** und **52a**:**

	51a	51b	52a
de-Wert[%]:	100	100	100
IR [cm ⁻¹], v(CO, CO ₂) (CH ₂ Cl ₂):	2025 m, 1988 vs, 1965 s, 1955 s (sh), 1932 vs, 1920 s (sh), 1884 m, 1776 m, 1620 w, 1331 vw	nicht auswertbar	2027 m, 1988 vs, 1965 s (sh), 1959 s, 1928 vs, 1886 m (sh), 1778 m, 1606 w, 1331 vw
³¹ P-NMR [ppm] (CDCl ₃):	16.3 (2 d, 1P, AgPPh ₃ , ¹ J _P ¹⁰⁷ _{Ag} = 468 Hz, ¹ J _P ¹⁰⁹ _{Ag} = 542 Hz), 70.3 (d, 1P, AuPPh ₃ , ² J _P ^{107/109} _{Ag} = 35.3 Hz), 164.6 (s, 1P, μ -P)	15.9 (2 d, 1P, AgPPh ₃ , ¹ J _P ¹⁰⁷ _{Ag} = 467 Hz, ¹ J _P ¹⁰⁹ _{Ag} = 538 Hz), 69.6 (d, 1P, AuPPh ₃ , ² J _P ^{107/109} _{Ag} = 35.1 Hz), 163.8 (s, 1P, μ -P)	6.4 (s, 1P, CuPPh ₃), 72.2 (s, 1P, AuPPh ₃), 168.0 (s, 1P, μ -P)

¹ H-NMR [ppm] (CDCl ₃):	0.89 (s, 6H, 2 Me), 0.97 (s, 3H, Me), 0.8-2.3 (m, 26H, SCam, Cy), 7.2-7.5 (m, 30H, Ph)	0.53 (s, 3H, Me), 0.8-2.4 (m, 32H, 2 Me, SCam, Cy), 7.2-7.6 (m, 30H, Ph)	0.90 (s, 3H, Me), 0.94 (s, 3H, Me), 0.98 (s, 3H, Me), 0.8-2.4 (m, 26H, SCam, Cy), 7.2-7.5 (m, 30H, Ph)
CD (λ [nm], $\Delta\epsilon$ [Lmol ⁻¹ cm ⁻¹] (EtOH):	200 (-19.0), 215 (3.9), 254 (8.2), 291 (-7.8), 323 (15.2), 410 (-5.6), 428 (-5.9), 452 (-5.9)	200 (8.0), 221 (-4.1), 269 (-1.3), 295 (1.0), 326 (-2.6), 393 (1.4), 402 (1.0)	204 (-15.6), 227 (-7.2), 248 (4.3), 276 (-8.9), 346 (10.2), 388 (-6.7), 468 (-4.2)

Element. Anal. für C₆₅H₆₅AuCuMnO₁₀P₃ReS (M = 1632.8 g mol⁻¹): C, 47.81; H, 4.01. Exp.: **52a** C, 48.12; H, 4.28 %.

3.14 Versuche zur Darstellung enantiomerenreiner Metallatetrahedrane

3.14.1 Darstellung von **29** aus **3a** durch nukleophile Substitution des chiralen Liganden

265 mg (0.156 mmol) diastereomerenreines **3a** wurde in 20 mL THF gelöst und mit 21 mg (0.214 mmol) NaSCOMe vereinigt. Aus IR Messungen war nach einer Rührdauer von 1 h ein quantitativer Ligandenaustausch ersichtlich. Der Reaktionsansatz wurde im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und zur dickschichtchromatographischen Reinigung (Laufmittel: Hexan / CH₂Cl₂ (1/3)) in wenig CH₂Cl₂ aufgenommen. Es konnte eine gelbe Hauptfraktion isoliert werden, die das Zielprodukt **29** (siehe 3.9.1) in einer Ausbeute von 29 mg (12 %) enthielt.

Zur Bestimmung des ee-Werts wurden 11mg (0.007 mmol) Produkt mit 10 mg (0.009 mmol) Eu(Hfc)₃ in 0.5 mL CDCl₃ für 15 min gerührt und anschließend ³¹P-NMR-spektroskopisch vermessen. Im ³¹P-NMR-Spektrum waren zwei Signale für die Phosphidobrücke bei δ = 107.83 und 107.73 in einem Intensitätsverhältnis von 1:1 (ee-Wert = 0%) zu erkennen.

3.14.2 Experimente zur Abspaltung des chiralen Alkohols in **6** bzw. **9** zur geplanten Synthese von **53** bzw. **54**

3.14.2.1 Basenkatalyse

Katalysiert mit MeOH / MeO⁻:

300 mg (0.2 mmol) **9**, in 15 mL MeOH gelöst, wurden tropfenweise mit einer 15 mL einer selbst bereiteten MeO⁻ / MeOH Lösung vereinigt. Reaktionsbegleitende ³¹P-NMR-Messungen (MeOH / CDCl₃) signalisierten nach einer Rührdauer von 24 h eine leichte Abnahme an Edukt (δ μ -P 135.6 / 136.1), dafür eine zunehmende

Konzentration eines nicht identifizierbaren Produkts (δ 139.1). Anschließend wurde die Lösung für 1 h auf 60°C erhitzt, wobei eine zunehmende Bildung besagten Produktes neben der von $\text{Re}_2(\text{AgPEt}_3)\text{Cl}$ festgestellt werden konnte. Hiernach wurde das Lösemittel im Vakuum abdestilliert, der dreckig gelbe Rückstand in wenig Aceton aufgenommen und mit Hexan / Aceton als Elutionsmittel dickschichtchromatographisch gereinigt. Die erhaltenen zwei gelben Fraktionen wurden isoliert und deren Feststoffe IR- und ^{31}P -NMR-spektroskopisch charakterisiert (nachfolgend nach fallendem R_f -Wert aufgeführt).

46 mg nicht identifizierbare Substanz: IR [cm⁻¹], $\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2): 2042 m, 1984 m, 1952 vs, 1894 s. ^{31}P -NMR [ppm] (CDCl_3): 112.0 (s), ~18 (m), -8.7 (s).

36 mg $\text{Re}_2(\text{AgPEt}_3)_2\text{Cl}$ (verunreinigt mit Edukt **9**): IR [cm⁻¹], $\nu(\text{CO})$ (CH_2Cl_2): 2044 m, 1986 s, 1950 vs, 1921 s, 1901 s, 1865 m. ^{31}P -NMR [ppm] (CDCl_3): 14.2 (2dd, 1P, AgPPh_3 , $^1\text{J}_{\text{P}}{}^{107}\text{Ag}$ = 460 Hz, $^1\text{J}_{\text{P}}{}^{109}\text{Ag}$ = 490 Hz, $^2\text{J}_{\text{P}}{}^{107/109}\text{Ag}$ = 35 Hz), 16.6 (2 dt, 1P, AgPPh_3 , $^1\text{J}_{\text{P}}{}^{107}\text{Ag}$ = 401 Hz, $^1\text{J}_{\text{P}}{}^{109}\text{Ag}$ = 460 Hz, $^2\text{J}_{\text{P}}{}^{107/109}\text{Ag}$ = 30.5 Hz), 127.6 (s, 1 P, $\mu\text{-P}$).

Katalyse mit K_2CO_3 / MeOH:

350 mg (0.19 mmol) **6** wurden in 20 mL MeOH gelöst und mit 30 mg (0.22 mmol) K_2CO_3 versetzt. Nach einer Rührdauer von 2 d dokumentierten ^{31}P -NMR-Messungen die zunehmende Bildung von $\text{Re}_2\text{Ag}_2\text{Cl}$ [27], die durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 50°C für 2 h noch beschleunigt werden konnte. Die dickschichtchromatographische Aufreinigung des getrockneten gelbschwarzen Rohproduktes ergab zwei Fraktionen, wobei die mit dem höheren R_f -Wert $\text{Re}_2\text{Ag}_2\text{Cl}$ und die andere **6** enthielt.

Katalysiert mit KOH:

350 mg (0.19 mmol) **6**, gelöst in 20 mL MeOH, wurden mit 15 mg (0.29 mmol) KOH vereinigt und für 24 h gerührt. Aus reaktionsbegleitend angefertigten ^{31}P -NMR-Spektren ging Umsatz von **6** zu $\text{Re}_2\text{Ag}_2\text{Cl}$ (δ 125.5) hervor; gleichzeitig war auch die Bildung eines nicht identifizierbaren Produktes (δ 135.7) zu erkennen. Der gelbe Reaktionsansatz wurde im Hochvakuum vom Lösemittel befreit, in wenig THF aufgenommen und dickschichtchromatographisch (Aceton / Hexan (1/3)) gereinigt. Die resultierende gelbe Produktfraktion (50 mg) enthielt **6** und $\text{Re}_2\text{Ag}_2\text{Cl}$ in nahezu äquimolarem Verhältnis. Wurde die bereitete Reaktionslösung auf 50°C für 2 h erhitzt, so war nach analoger Aufarbeitung nur $\text{Re}_2\text{Ag}_2\text{Cl}$ als Produkt isolierbar.

3.14.2.2 Katalysiert mit Schwefelsäure

Eine gelbe Lösung von 210 mg (0.14 mmol) **9** in 15 mL Et_2O wurden mit 1 mL einer wässrigen 10 % H_2SO_4 -Lösung versetzt und für 5 h gerührt. Hiernach zeigte das IR Spektrum, dass keine Abspaltung des chiralen Alkohols erfolgte (unveränderte Esterschwingung des Edukts bei 1724 cm⁻¹). Nach weiteren 5 h Rührzeit war anhand aufgenommener IR- und ^{31}P -NMR Reaktionskontrollspektren eine Fragmentierung des Metalltetraeders zu erkennen. Daraufhin wurde der Reaktionsansatz im Vakuum vom Lösemittel befreit. Der tiefschwarze

Rückstand wurde in wenig THF aufgenommen und chromatographiert (Hexan / Aceton (3/1)). Das erhaltene Chromatogramm ließ keine isolierbare gelbe Fraktion des Zielprodukts erkennen.

3.14.2.3 Enzymatische Katalyse mit Lipasen und Esterasen

200 mg (0.13 mmol) **9** wurden in 25 mL eines Isopropylether / Metanolgemisches (1/1) gelöst und mit einer Spatelspitze Lipase (*Candida cylindracea*, bzw. *Pseudomonas Cepacia*) bzw. Esterase (Schweineleber-Esterase 3.1.1) versetzt. Die trübe gelbe Lösung wurde anschließend bei Raumtemperatur gerührt, wobei nach ca. 2h eine Farbveränderung zu grün/blau auftrat. Ein ^{31}P -NMR-Reaktionskontrollspektrum ergab zu diesem Zeitpunkt schon die komplette Zersetzung des Edukts: ^{31}P -NMR [ppm] (CDCl_3): 34.3 (s), 62.4 (s), 114.1 (s). Wurde die Rührdauer auf 18 h ausgeweitet, so wurde die Reaktionslösung farblos und ergab folgende ^{31}P -NMR-Daten [ppm] (CDCl_3): 61.1 (s), 62.5 (s), 114.1 (s).

4 Zusammenfassung und Ausblick

Die Reaktion von $\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\text{ax-OC(O)R}^1)]$ ($\text{OC(O)R}^1 = \text{Benzoat, (+)-, (-)-Camphanat, (-)-mono-(1R)-menthylphthalat, (+)-2-(6-Methoxy-2-naphthyl)-propionat, (-) mono-(1R)-menthylglutarat}$) mit zwei Äquivalenten $\text{BF}_4\text{AgPPh}_3$ ergab in THF-Lösung bei Raumtemperatur die gerüstchiralen, carboxylatsubstituierten Metallatetrahedrane $\text{Re}_2(\text{AgPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{OC(O)R}$, die durch eine Ligandensphäre von C_1 -Symmetrie gekennzeichnet sind. Ihr struktureller Aufbau konnte durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Benzoat-, Camphanat- und Propionatderivats gesichert werden, wobei einzig die camphanatsubstituierte Verbindung eine zusätzliche koordinative Wechselwirkung des Carboxylatsauerstoffatoms des axialen Camphanatliganden zum Silberfragment des Re_2Ag_2 -Gerüsts zeigte. Bei Koordination eines chiralen Carboxylatliganden ergaben sich zwei Diastereomere, die sowohl für das (+)- als auch das (-)-camphanatsubstituierte Metallatetrahedran diastereomerenrein aufgetrennt und isoliert werden konnten (Kopf- und Schwanzfraktion). Aus $^1\text{H-NMR}$ -, $^{31}\text{P-NMR}$ - und IR-spektroskopischen Daten ging hervor, dass die beiden Diastereomere der jeweiligen Kopf- bzw. Schwanzfraktion zueinander enantiomer sind. Die absolute Konfiguration des gerüstchiralen Metalltetraeders wurde durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eines racemischen Gemisches beider Kopffraktionen mit C für das (+)- und A für das (-)-Camphanatderivat bestimmt. Dieses ermöglichte eine Bestimmung der Metallgerüstkonfiguration sämtlicher substituierter Metallatetrahedrane durch Vorzeichenvergleich ihrer Cotton-Effekte. Aus chiroptischen Messungen aller vier Derivate gingen CD-Kurven mit spiegelbildlichem Verhalten nicht nur für bezeichnete Enantiomerenpaare sondern auch für die beiden Diastereomere mit gleichem Camphanatliganden hervor. Diese Bild/Spiegelbildsymmetrie impliziert, dass deren chiroptische Fähigkeiten durch Chromophore des pseudoenantiomeren tetraedrischen Metallgerüsts und nicht des chiralen Camphanatliganden dominiert werden. Im Gegensatz dazu war beim Methoxynaphthylpropionatderivat, dessen A- bzw. C-Diastereomer in optischen Reinheiten von 94 bzw. 95% de isoliert werden konnten, im kurzweligen Absorptionsbereich der Einfluss des chiralen Liganden (Naphthylchromophor) deutlich zu erkennen.

Da die CD-Spektren der PPh_3 -substituierten Metallatetrahedrane im kurzweligen Absorptionsbereich stark durch das Absorptionsvermögen der aromatischen Phenylgruppen (bzw. Naphthyl beim Naphthylpropionatderivat) geprägt waren, wurden (+)- und (-)-camphanatsubstituierte Trialkyl- und Trialkoxy-Derivate durch Umsetzung von $\text{Li}[\text{Re}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(+)(-)\text{-Camphanat}]$ mit zwei Äquivalenten BF_4AgPR_3 ($\text{R} = \text{Et, Bu, OMe, OEt}$) generiert. Diastereomerenrein isoliert wurde für das PEt_3 -Derivat das (-)-camphanatsubstituierte C- und das (+)-camphanatsubstituierte A-Isomer. Demgegenüber wiesen die restlichen bezeichneten Verbindungen de-Werte im Bereich von 85 – 99% auf. Ihre CD-Spektren waren bei gleicher absoluter Konfiguration des Metallgerüsts nahezu kongruent, so dass die Art des Phosphanliganden kaum einen Einfluss auf den CD-Effekt ausübt. Lediglich der Übergang von der aromatischen zur aliphatischen Gruppe wirkt erwartungsgemäß aufgrund der unterschiedlichen Elektronenübergänge im UV-Bereich ($\pi \rightarrow \pi^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$, Alkoxyderivate $n \rightarrow \sigma^*$) beider Funktionen auf den CD-Effekt ein. Der CD-Kurvenverlauf der letztgenannten Verbindungen ist im langwelligeren Absorptionsbereich ähnlich dem Verlauf der PhenylDerivate, wobei ihre CD-Effekte umso bathochromer verschoben sind, je kurzweliger die Wellenlänge wird. Im höherfrequenten

Spektralbereich kehrt sich bei gleicher Konfiguration des Metalltetraeders das Vorzeichen der CD-Bande der Alkyl- bzw. Alkoxy-Derivate (215 nm) im Vergleich zu der Bande der Phenylderivate (225 nm) um.

Zur Analyse des Münzmetalleinflusses auf die chiroptischen Eigenschaften carboxylatsubstituierter Metallatetrahedrane wurden $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{OC(O)R}$ ($\text{OC(O)R} = (+)-, (-)\text{-Camphanat}, (+)-, (-)\text{-Prolinat}$) dargestellt. Die CD-Spektren des (+)-Prolinat-A- sowie des (-)-Prolinat-C-Diastereomers, die jeweils mit einem de-Wert von 95% isoliert wurden, zeigten spiegelsymmetrisches Verhalten. Dieses konnte für die Camphanatderivate nur erahnt werden, da ihre CD-Spektren aufgrund wesentlich geringerer optischer Reinheiten (66 - 89 % de) schwächer ausgeprägte Banden hergaben. Dadurch wurde auch eine Untersuchung des Einflusses des Münzmetalls auf die CD-Effekte durch Spektrenvergleich mit den analogen Re_2Ag_2 -Tetrahedranen erschwert.

Eine Betrachtung der Grenzorbitale auf Grundlage der Dichtefunktionaltheorie (DFT) ergab sowohl für das camphanatsubstituierte Re_2Ag_2 - als auch das Re_2Au_2 -Derivat ein HOMO vom π -Typ, welches sich größtenteils aus einem d-Orbital jedes Re- sowie einem p-Orbital des Brückenphosphoratoms mischt. Dabei spannen besagte Orbitale den Re-P-Re-Dreiring auf. Die π^* -Orbitale der beiden axialen CO-Liganden des nicht carboxylatsubstituierten Re-Atoms bilden mehrheitlich das LUMO. Die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie bildete die Basis zur Berechnung der Übergangszustände und CD-Spektren dieser Verbindungen. Vergleiche der berechneten mit den gemessenen Spektren ergaben für das Disilberderivat eine wesentlich bessere Übereinstimmung als für die Digoldverbindung, wobei jeweils die ähnlichen Kurvenverläufe zur Bestimmung der absoluten Konfiguration des entsprechenden Metallgerüst hätten herangezogen werden können.

Entsprechende Re_2Ag_2 -Verbindungen mit Arsan- bzw. Stibanliganden wurden mit der Darstellung von $\text{Re}_2(\text{AuEPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{OC(O)R}$ ($\text{E} = \text{As, Sb; OC(O)R} = \text{Benzoat, (-)-Camphanat}$) realisiert. Die Molekülstruktur wurde röntgenographisch für die arsansubstituierte Benzoatverbindung bestimmt. Das C-Diastereomer des entsprechenden Camphanatderivats wurde mit 75% de und das A-Isomer mit 71% de dargestellt, wohingegen für die analoge Stibanverbindung lediglich das C-Diastereomer in einem diastereomeren Überschuss von 81% zugänglich war. Die Kongruenz ihrer CD-Spektren ergibt keinen grundlegenden Unterschied zwischen einem Arsan- und Stibanliganden hinsichtlich der chiroptischen Eigenschaften derartiger Verbindungen. Die geringen de-Werten dieser Substanzen in Verbindung mit den daraus resultierenden wesentlich niedrigeren Rotationsstärken der CD-Effekte lässt eine derartige Aussage für den Ersatz eines Phosphansubstituenten durch eines seiner höheren Homologen nicht zu.

Mit der Synthese von $\text{Re}_2(\text{M}^1\text{PPh}_3)(\text{M}^2\text{PPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{CCPh}$ ($\text{M}^1 = \text{Au, M}^2 = \text{Ag, Cu; M}^1 = \text{Ag, M}^2 = \text{Ag, Cu}$) gelang die Einführung zweier unterschiedlicher Münzmetallfragmente in das Tetraedergerüst. Ihre konstitutionsisomerenreine Darstellung konnte sowohl anhand der ^{31}P -NMR-Messdaten als auch durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der Re_2AuAg -, Re_2AuCu - und Re_2AgCu -Verbindung aufgezeigt werden. Die sich daraus ergebende Molekülstruktur weist jeweils das leichtere Münzmetallhomologe in pseudocis-Position zum axialen Phenylacetylidliganden aus.

Zur Darstellung diastereomerer Metallatetrahedrane mit bis zu drei verschiedenen Metallatomen im chiralen Gerüst musste wegen mangelnder Vielfalt an chiralen Acetylidverbindungen ein anderer Ligandtyp koordiniert werden. Dieses gelang durch Wahl von (-)-Thiocamphanat mit der Darstellung von $\text{Re}_2(\text{M}^1\text{PPh}_3)(\text{M}^2\text{PPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{-SCamphanat}$ ($\text{M}^1 = \text{Au, M}^2 = \text{Au, Ag, Cu; M}^1 = \text{Ag, M}^2 = \text{Ag, Cu}$). Der diastereomere dreikernige Vorläuferkomplex $\text{PPh}_4[\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{-SCamphanat}]$ konnte isoliert und

anschließend gezielt durch Umsetzung mit einem Äquivalent ClM^2PPh_3 in die Zielprodukte überführt werden. Aus sämtlichen Reaktionen konnten stets die beiden Diastereomere diastereomerenrein isoliert werden. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der diastereomerenreinen Re_2AuAg -, Re_2AuCu - und Re_2Ag_2 -Kopffaktionen sicherte nicht nur ihre Konfigurationsisomerenreinheit, sondern ergab auch eine A-Konfiguration des betrachteten Metalltetraeders. Während in dem Re_2Ag_2 -Camphanatderivat der Substituent mit seiner Carboxylatfunktion als zweizähniger Ligand eine Re-Ag-Kante des Metalltetraeders verbrückte, zeigten diese neuen Molekülstrukturen das Schwefelatom des Thiocamphanatliganden als μ^2 -verbrückendes Element der ReM^2 -Bindung. Sowohl in der Re_2AuAg - als auch in der Re_2AuCu -Struktur bildete die μ -S-Brücke eine Bindung zum leichteren Münzmetallhomologen Ag bzw. Cu und bestimmte dadurch die konstitutionelle Eindeutigkeit dieser Verbindungen. Ihre chiroptische Untersuchung ergab CD-Spektren, die für die jeweiligen Diastereomerenpaare spiegelsymmetrische Kurvenverläufe zeigten, womit eine Rückführung ihrer chiroptischen Eigenschaften auf den pseudoenantiomeren Charakter des Metalltetraeders gelang. Die Spektren waren im langwelligeren Absorptionsbereich durch ein strukturtypisches Dreibanden-Muster geprägt, mit einer Vorzeichenabfolge von minus-minus-plus für die A- und plus-plus-minus für die C-Derivate. Die energetische Lage ihrer Absorptionsmaxima korrelierte stark mit der Zusammensetzung ihres Metalltetraeders, so dass stets eine Blauverschiebung in der Sequenz Re_2Au_2 -, Re_2AuCu -, Re_2AuAg -, Re_2AgCu - und Re_2Ag_2 -Derivat ausgemacht werden konnte. Ein Vergleich der CD-Kurven der Thiocamphanatderivate mit denjenigen der Camphanatverbindungen ergab speziell in diesem Spektralbereich nicht nur differierende Kurvenläufe sondern auch für die Thioderivate wesentlich größere Rotationsstärken.

Mit DFT und TDDFT-Rechnungen konnte das unterschiedliche Bindungsmuster des jeweiligen Liganden dafür verantwortlich gemacht werden. Das π -HOMO der Thiocluster wird mehrheitlich von Orbitalen des neuartigen ReM^2S -Dreiringes gebildet (d-Orbital am Re- und M^2 - sowie p-Orbital am S-Atom). Demgegenüber ist das π^* -LUMO in seiner Zusammensetzung vergleichbar demjenigen der Oxoverbindung. Eine Analyse der magnetischen und elektrischen Übergangsmomente der langwelligsten Absorptionsbande sowohl des Thio- als auch des Oxoderivats mit Re_2Ag_2 -Core ergab, dass der unterschiedliche Winkel, den diese beiden Vektoren einschließen, die verschiedenen Rotationsstärken bedingt. Ihre vektoriellen Beträge haben nahezu übereinstimmende Werte. Die CD-Spektren zeigten für die Re_2AuCu -Verbindung die beste Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment, jedoch hätte stets eine Bestimmung der absoluten Konfiguration des chiralen Metallgerütes durch Vorzeichenvergleich der korrespondierenden Cotton-Effekte erfolgen können.

Die erfolgreiche Darstellung von thiocamphanatsubstituierten Phospitderivaten $\text{Re}_2(\text{M}^1\text{P}(\text{OMe})_3)(\text{M}^2\text{P}(\text{OMe})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{SCamphanat}$ ($\text{M}^1 = \text{Au}$, $\text{M}^2 = \text{Au}$, Ag , Cu ; $\text{M}^1 = \text{Ag}$, $\text{M}^2 = \text{Ag}$) ermöglichte eine Analyse des Einflusses des Phosphanliganden auf die chiroptischen Eigenschaften derartiger Metallatetrahedrane. Während die Diastereomere der Re_2Au_2 -Verbindung nur in optischen Reinheiten von 94% (A-Diastereomer) bzw. 92.5% (C-Diastereomer) isoliert wurden, konnten die anderen Verbindungen diastereomerenrein dargestellt werden. Die CD-Spektren dieser Derivate zeigten analog denjenigen der Phenylverbindungen ein ausgeprägtes Dreibanden-Muster im langwelligsten Absorptionsbereich, wobei sämtliche Absorptionsmaxima bathochrom gegenüber letzteren verschoben waren. Übereinstimmend mit den Phenylverbindungen konnte ebenfalls für diesen Absorptionsbereich die Lage des Maximums als Funktion der Zusammensetzung des Metallgerütes ausgemacht werden. So war stets eine Blauverschiebung in folgender Abfolge gegeben: Re_2Au_2 -, Re_2AuCu -, Re_2AuAg - und Re_2Ag_2 -Derivat. Gegensätzlich den Phenylverbindungen folgten auch die CD-Banden im kurzwelligeren Absorptionsbereich einem bestimmten Muster, wobei stets eine Bathochromie der

korrespondierenden Banden mit folgender Metallgerüstzusammensetzung festzustellen war: Re_2AuCu -, Re_2Au_2 -, Re_2AuAg - und Re_2Ag_2 -Core. Insgesamt wiesen die Methoxyderivate verglichen mit den Phenylverbindungen um so mehr korrespondierende CD-Banden auf, je mehr Silberfragmente im Metallgerüst vorhanden waren (Re_2AuAg , Re_2Ag_2).

Dem präparativen Vorgehen für die Metallatetrahedrane mit Camphanatliganden folgend sollte die Darstellung von $\text{Re}_2(\text{AgEPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{-SCamphanat}$ ($\text{E} = \text{As, Sb}$) eine Analyse der Wirkung des Münzmetallliganden auf chiroptische Eigenschaften derartiger Verbindungen ermöglichen. Dabei gelang eine diastereomerenreine Darstellung des jeweiligen A-Diastereomers. Ein Vergleich ihrer CD-Kurven mit denjenigen des entsprechenden PPh_3 -substituierten Re_2Ag_2 -Derivates ergab, dass der Übergang vom Phosphor- zum Arsenliganden die Rotationsstärke der CD-Effekte auf 1/5 reduzierte, wohingegen ein Ersatz des Arsenatoms durch das nächst schwerere Homologe Antimon keinen erkennbaren Einfluss auf die zugrundeliegenden Dipolübergangsmomente hatte. Ansonsten waren die CD-Spektren nahezu kongruent.

Das Einbringen des vierten unterschiedlichen Metallatoms in diastereomer modifizierte Metallatetrahedrane gelang mit der Darstellung von $\text{MnRe}(\text{M}^1\text{PPh}_3)(\text{M}^2\text{PPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{-SCamphanat}$ ($\text{M}^1 = \text{Au, M}^2 = \text{Au, Ag, Cu; M}^1 = \text{Ag, M}^2 = \text{Ag}$), wobei stets das A-Diastereomer optisch rein (100% de) isoliert wurde. Damit gelang erstmals die isomerenreine Darstellung eines Metallatetrahedrals mit vier verschiedenen Metallatomen im tetrahedralen Gerüst. Ihre konstitutionelle und konfigurative Reinheit konnte auf Grundlage ihrer ^{31}P -NMR-Signallagen bestimmt und ihre absolute Konfiguration durch Vergleich der CD-Spektren mit denen der entsprechenden thiocamphanatsubstituierten Dirheniumverbindungen ermittelt werden. Die langwelligeren ausgeprägten CD-Absorptionsbanden des MnRe-Derivats waren hypsochrom, die kurzwelligeren CD-Absorptionen bathochrom verglichen mit denjenigen der letztgenannten Derivate verschoben und wiesen insgesamt geringere Intensitäten auf. Jedoch zeigten sie keine Abhängigkeit der Lage ihrer Maxima als Funktion der Metallgerüstzusammensetzung.

Die erstmalige Darstellung diastereomerer Metallatetrahedrane mit bis zu vier verschiedenen Metallatomen, die sowohl bezüglich ihrer Konstitution als auch Konfiguration des chiralen Metalltetraeders isomerenrein dargestellt werden konnten, sollte nun durch Abspaltung des chiralen organischen Auxiliar eine Überführung in enantiomerenreine Verbindungen ermöglichen. Die nukleophile Substitution des chiralen Camphanatsubstituenten durch Thioacetat führte zu einer Racemisierung des gerüstchiralen Metalltetraeders. Demnach ergab sich als einziger gangbarer Weg die Abspaltung der Gruppe, die die chirale Information trägt, ohne die koordinative Bindung des Auxiliars zum Rhenium zu brechen. Zu diesem Zweck wurden mono-(1R)-menthylphthalatsubstituierte Re_2Ag_2 -Tetrahedrane diastereomerenrein dargestellt. Die Abspaltung der chiralen Menthylfunktion unter milden basischen Bedingungen gelang jedoch nicht, da stets zuerst die labile Re-O-Bindung des Carboxylatliganden gebrochen wurde. Auch eine sauer oder enzymatisch katalysierte Abspaltung führte nicht zu dem gewünschten Erfolg. Hieraus ergibt sich nach thermodynamischen Überlegungen als möglicher Lösungsweg die diastereomerenreine Darstellung von Metallatetrahedranen mit einem monoveresterten Thiocarboxylatliganden. Unglücklicherweise führten mit der Synthese von $\text{Re}_2\text{Ag}_2(-)\text{-mono-(1R)-Menthyl-thiophthalat}$ erstmalige Darstellungsversuche derartiger Verbindungen lediglich zu einem nicht weiter auftrennbaren Diastereomerengemisch. Es liegt jetzt daran, den passenden chiralen Thiocarboxylatliganden zu finden, der eine diastereomerenreine Auf trennung ermöglicht. Diese so isolierten

diastereomerenreine Derivate sollten sich nach Abspaltung des chiralen Alkohols durch Umesterung in enantiomerenreine Verbindungen überführen lassen.

Ein Austausch eines Fragments $M(CO)_4$ im bisher herangezogenen Edukt $M^I M^{II}(\mu-PCy_2)(\mu-H)(CO)_8$ ($M^I, M^{II} = Mn, Re$) gegen isolobale Gruppen wie $MCp(CO)_2$ ($M = Cr, Mo, W$), $McpCO$ ($M = Fe, Ru, Os$) oder $M(CO)_3$ ($M = Co, Rh, Ir$) könnte eventuell eine Ausdehnung des vorgestellten Synthesekonzeptes auf andere Übergangsmetalle ermöglichen, wodurch bei möglicher optisch reinen Darstellung eine weiterführende Analyse des Metalleinflusses auf chiroptische Eigenschaften derartiger gerüstchiraler Metallatetrahedrane erfolgen könnte.

5 Literaturverzeichnis

- [1] B. Birch, *Louis Pasteur*, Garth Stevens Inc., Milwaukee, 1989; R. Dubos, *Pasteur and Modern Science*, Doubleday and Co. Inc, New York, 1960; Vallery-Radot, *Life of Pasteur*, Doubleday, Page, and Co., New York, 1919.
- [2] J.H. van't Hoff, *Bull. Soc. Chim. France* (2), **23**, 1875, 295.
- [3] J.A. leBel, *Bull. Soc. Chim France* (2), **22**, 1874, 337.
- [4] Lord Kelvin, *Baltimore Lectures on Molecular Dynamics and the Wave Theory of Light*, London, 1904.
- [5] F.A. Cotton, *Chemical Applications Of Group Theory*, Third Edition, 1990, John Wiley & Sons.
- [6] J. Dale, *Stereochemistry and conformational Analysis*, Verlag Chemie, New York, 1978.
- [7] A. Werner, V.L. King, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **45**, 1912, 121.
- [8] H. Brunner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **8**, 1969, 382; H. Brunner, H.D. Schindler, *J. Organomet. Chem.*, **24**, 1970, C7; H. Brunner, *Angew. Chem.*, **111**, 1999, 1248.
- [9] H. Vahrenkamp, F. Richter, *Angew. Chem.*, **92**, 1980, 66; H. Vahrenkamp, F. Richter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19**, 1980, 65.
- [10] H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.*, 1989, **370**, 65.
- [11] M. Müller and H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 1983, **116**, 2748.
- [12] R.P. Planalp and H. Vahrenkamp, *Organometallics*, 1987, **6**, 492.
- [13] M. Müller and H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 1983, **116**, 2311.
- [14] D. Mani and H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 1986, **119**, 3639.
- [15] F. Richter and H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 1982, **115**, 3243.
- [16] Y.H. Zhang, S.L. Wu, Q.S. Li, C.P. Song, Y.Q. Yin and X.Y. Huang, *Chinese J. Struct. Chem.*, 2000, **19**(1), 15; L. Chen, Z. Zhou, E.R. Ding and J.Hou, *Indian J. Chem.*, 1999, **38A**(5), 411; Y.Q. Yin, E.R. Ding, Q.S. Li and J. Sun, *J. Chem. Res. (S)*, 1998, (10), 624; L. Chen, L. Wang, S. Lu, S. Li, *Anal. Lett.*, 1997, **30**(15), 2779; S.Y. Yang, Y.Q. Yin, F. Xu, W.H. Sun and Q.J. Wu, *Chinese. J. Struct. Chem.*, 1997, **16**(1), 59; Y.Q. Yin, Q.C. Yang and H.P. Wu, *Inorg. Chim. Acta*, 1996, **245**, 143; Y.Q. Yin, H.P. Wu and Q.C.Yang, *Polyhedron*, 1996, **15**(1), 43; Y.Q. Yin, H.P. Wu, D. Jin and X. Huang, *Chin. Sci. Bull.*, 1995, **40**(19), 1613; H. Vahrenkamp, K. Fischer, W. Deck and M. Schwarz, *Chem. Ber.*, 1985, **118**, 4946; H. Patin, C. Mahe, J.Y. Le Marouille and A. Benoit, *Organometallics*, 1983, **2**, 1051; F. Richter and H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 1982, **115**, 3224.
- [17] H. Vahrenkamp, F. Richter, H. Beurich, M. Müller and N. Gärtner, *Chem. Ber.*, 1983, **116**, 3774.
- [18] Y.Q. Yin, J. Zhang, E.R. Ding, X.N. Chen, Y.H. Zhang, C.P. Song and J. Sun, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 1999, **19**(8), 1315; Y. Q. Yin, L.R. Chen, E.R. Ding, Z.Q. Zhou and J.Q. Hou, *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.*, 1998, **21**(19), 3021; E.R Ding, Y.Q. Yin and J. Sun, *J. Organomet. Chem.*, 1998, **559**, 157. Y.H. Zhang, J.C. Yuan, X.Y. Zhu, W.Q. Zhang, Y.Q. Yin, Z.X. Huang, Q.J. Wu, *Chinese J. Struct. Chem.*, 2001, **20**(2), 93.
- [19] M.L. Ziegler, K. Blechschmitt, B. Nuber and T. Zahn, *Chem. Ber.*, 1988, **121**, 159.
- [20] R. Blumenhofer and H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.*, 1986, **119**, 683.
- [21] Y.Q. Yin, H.P. Wu, X.Y. Huang and K.B. Yu, *J. Organomet. Chem.*, 1995, **498**, 119; H. Vahrenkamp, D.Q. Xu, H.D. Kaesz, M.L. Williams and F.G.A. Stone, *Inorg. Synth.*, 1990, **27**, 191; H. Vahrenkamp, D. Mani, H.T. Schacht and A.K. Powell, *Chem. Ber.*, 1989, **122**, 2245; M.J. McGlinchey, D.T. Clark,

- K.A. Sutin and R.E. Perrier, *Polyhedron*, 1988, **7(22-23)**, 2297; G. Balavoine, J. Collin and C. Jossart, *Organometallics*, 1986, **5**, 203.
- [22] A.F. Drake, *Eur. Spectrosc. News*, 1986, **69**, 10. P. Schreier, A. Bernreuther, M. Huffer, *Analysis of Chiral Organic Molecules*, Walter de Gruyter, Berlin, 1995.
- [23] N. Harada, K. Nakanishi, *Circular Dichroism Spectroscopy - Exciton Coupling in Organic Chemistry*, University Science Books: Mill Valley, 1983. K. Nakanishi, N. Berova, R.W. Woody, *Circular Dichroism Spectroscopy - Principles and Applications*, VCH Verlagsgesellschaft, New York, 1994.
- [24] G. Snatzke, *Chemie in unserer Zeit*, 1981, **3**, 78. G. Snatzke, *Chemie in unserer Zeit*, 1982, **5**, 160.
- [25] H. Egold, Dissertation, Paderborn 1997.
- [26] O. Seewald, Diplomarbeit, Paderborn 1998.
- [27] M. Schwefer, Dissertation, Paderborn 1994.
- [28] H.J. Haupt, M. Schwefer, H. Egold and U. Flörke, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 184.
- [29] R. Siefert, Dissertation, Paderborn 1998.
- [30] C. Heinekamp, Dissertation, Paderborn 1990.
- [31] C. Gohlke, Diplomarbeit, Paderborn 1992.
- [32] D. Petters, Dissertation, Paderborn 1999.
- [33] D.G. Evans, D.M.P. Mingos, *J. Organomet. Chem.*, 1982, **232**, 171.
- [34] H.J. Haupt, H. Egold, R. Siefert and U. Flörke, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1997, **624**, 1863.
- [35] G. La Monica, S. Cenini, E. Forni, M. Manassero and V.G. Albano, *J. Organomet. Chem.*, 1976, **112**, 297; K. Raab and W. Beck, *Chem. Ber.*, 1985, **118**, 3830.
- [36] L.J. Baker, G.A. Bowmaker, D. Camp, E. ffendy, P.C. Healy, H. Schmidbaur, O. Steigelmann, A.H. White, *Inorg. Chem.*, 1992, **31**, 3656. M.J. Freeman, M. Green, A.G. Orpen, I.D. Salter and F. Gordon A. Stone, *Chem. Comm.*, 1983, 1332; I. D. Salter and F. Gordon A. Stone, *J. Organomet. Chem.*, 1984, **260**, C71; S.S.D. Brown, P.J. McCarthy, I.D. Salter, P.A. Bates, M.B. Hursthouse, I.J. Colquhoun, W. McFarlane, M. Murray, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1988, 2787; A. G. Sykes, K.R. Mann, *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 4449.
- [37] G.J. Leigh, Nomenclature in Inorganic Chemistry, Recommendations 1990, Blackwell Scientific, Oxford, 1990; B.P. Block, W.H. Powell and W.C. Fernelius, Inorganic Chemical Nomenclature, ACS, Washington, D.C., 1990.
- [38] S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.*, 1966, **78**, 413.
- [39] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, **85**, 3533; R. G. Pearson: Hard and Soft Acids and Bases, Part I + II, *J. Chem. Ed.*, 1968, 45; Huheey, Anorganische Chemie, Walter de Gruyter, 1988; Riedel, Anorganische Chemie, Walter de Gruyter, 1994.
- [40] T. Metzenthin, A. Schreiber, R. K. McMullan, T. F. Koetzle, H. S. Mosher and R. Bau, *J. Org. Chem.*, 1997, **62**, 5017.
- [41] B. Kojic-Prodic, R. Marcec, B. Nigovic, Z. Raza and V. Sunjic, *Tetrahedron: Asymmetry*, 1992, **3**, 1.
- [42] Perkampus, Heinz-Helmut, *UV VIS spectroscopy and its applications*, Springer, Berlin, 1992.
- [43] H. Brunner and M.J. Muschiol, *J. Organomet. Chem.*, 1983, **248**, 233.
- [44] A.J. Arce and A.J. Deeming, *Chem. Comm.*, 1980, **22**, 1102; A.P. Klyagina, in V.I. Sokolov (Ed.), Chirality in Organomet. Compounds, Gordon and Breach, New York, 1990, Ch. 2.
- [45] L. Lettko, M.D. Rausch, *Organometallics*, 2000, **19**, 4060.

- [46] P.M.N. Low, A.L. Tan, T.S.A. Hor, Y.S. Wen, L.K. Liu, *Organometallics*, 1996, **15**, 2595; S.M. Socol, J.G. Verkade, *Inorg. Chem.*, 1984, **23**, 3487.
- [47] M. Green, A.G. Orpen, I. D. Slater, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1984, 2497.
- [48] C. Froese Fischer, *The Hartree-Fock method for atoms: a numerical approach*, Wiley, New York, 1977.
- [49] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A.*, 1965, **140**, 1133.
- [50] R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [51] H.H. Schmidtke, *Quantenchemie*, VCH-Weinheim, 1994.
- [52] E. Runge, E.K.U. Gross, *Phys. Rev. Lett.*, 1984, **52**, 997.
- [53] R. Ahlrichs, M. Bär, H.P. Baron, R. Bauernschmitt, S. Böcker, M. Ehrig, K. Eichkorn, S. Elliott, F. Furche, F. Haase, M. Häser, H. Horn, C. Huber, U. Huniar, M. Kattannek, C. Kölmel, M. Kollwitz, K. May, C. Ochsenfeld, H. Öhm, A. Schäfer, U. Schneider, O. Treutler, M. von Armin, F. Weigend, P. Weis, H. Weiss, Universität Karlsruhe, 2000.
- [54] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**, 2571.
- [55] D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta*, 1990, **77**, 123.
- [56] Die AO Basissätze sind erhältlich via <ftp://ftp.chemie.uni-karlsruhe.de/pub/basen>.
- [57] J.C. Slater, *Phys. Rev.*, 1952, **81**, 381.
- [58] S.L. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 1980, **58**, 1200.
- [59] A.D. Beck, *Phys. Rev. A.*, 1988, **38**, 3098.
- [60] J.P. Perdew, *Phys. Rev. B.*, 1986, **33**, 8822.
- [61] Hilsbasissätze zur Näherung der Coulomb-Potentiale label (auxbas1): K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrich, *Chem. Phys. Letters*, 1995, **240**, 283.
- [62] Hilsbasissätze zur Näherung der Coulomb-Potentiale label (auxbas2): K. Eichkorn, O. Treutler, F. Weigend, R. Ahlrich, *Theor. Chem. Acc.*, 1997, **97**, 119.
- [63] Hilsbasissätze bei TDDFT-Rechnungen: R. Bauerschmitt, M. Häser, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Letters*, 1997, **264**, 573.
- [64] Die Hilsbasissätze sind erhältlich via <ftp://ftp.chemie.uni-karlsruhe.de/pub/jbasen>
- [65] F. Furche, R. Ahlrich, A. Sobanski, F. Vögtle, C. Wachsmann, E. Weber, S. Grimme, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 1717.
- [66] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **256**, 454.
- [67] Jörg-Rüdiger Hill, Viewmol 2.3.
- [68] R. Mason, D.M.R. Mingos, *J. Organomet. Chem.*, 1973, **50**, 53; S. Sheik, R. Hoffmann, C.R. Fisel, R.H. Summerville, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 4555.
- [69] I. Ara, J.R. Berenguer, J. Fornies, E. Lalinde, M.T. Moreno, *J. Organomet. Chem.*, 1996, **510**, 63.
- [70] A. Besa, Diplomarbeit, Paderborn 1998.
- [71] L. Busetto, S. Bordoni, V. Zanotti, *J. Organomet. Chem.*, 1988, **339**, 125.
- [72] D. Schwarze, Dissertation Paderborn 2001.
- [73] U. Koelle, *J. Organomet. Chem.*, 1977, **133**, 53.
- [74] D. M. Antonelli, M. Cowie, *Inorg. Chem.* 1990, **29**, 3339;
- [75] I. L. Eremenko, H. Berke, B. I. Kolobkov, V. M. Novotortsev, *Organometallics*, 1994, **13**, 244;

- [76] J.-J. Peng, S.-M. Peng, G.-H. Lee, Y. Chi, *Organometallics*, 1995, **14**, 626;
- [77] I. L. Eremenko, S. Nefedov, H. Berke, B. I. Kolobkov, V. M. Novotortsev, *Organometallics*, 1995, **14**, 1132.
- [78] R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 3210; M. Kiefer, R. Vogel, G. Helmchen, *Tetrahedron*, 1994, **50**, 7109.
- [79] M. Schwefer, H.J. Haupt, U. Flörke in: G. Ondrejovic, A. Sirota (eds.), Contributions to Development of Coordination Chemistry, Slovak Technical University Press, Baratislava, 1993.
- [80] H.J. Haupt, M. Schwefer, U. Flörke, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 292.
- [81] H.J. Haupt, A. Merla and U. Flörke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1994, **620**, 999.
- [82] H.G. Beckers, Dissertation, Paderborn 1995.
- [83] J.A. Gladysz, G.M. Williams, W. Tam, D.L. Johnson, D.W. Parker, *Inorg. Chem.*, 1979, **18**, 553.
- [84] G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Vol. 3, F. Enke, Stuttgart 1981, 2091.
- [85] E.G. Perevalova, K.I. Grandberg, V.P. Dyadchenko, T.V. Baukova, *J. Organomet. Chem.*, 1981, **217**, 403.
- [86] F. Cariati and L. Naldini, *Gazz. Chim. Ital.*, 1965, **95**, 201.
- [87] F. Glocking, K.A. Hooton, *J. Chem. Soc.*, 1962, 2658.
- [88] A. Albinati, H. Lehner, L.M. Venanzi and M. Wolfer, *Inorg. Chem.*, 1987, **26**, 3933
- [89] E.R. McGusty, B.M. Sutton (Smith Kline and French Laboratories), U.S. Patent US 3718679 19730227, U.S. 1973.
- [90] Y. Nishizawa, *J. Organomet. Chem.*, 1961, **34 (8)**, 1170.
- [91] T. Toru, T. Kanefusa, E. Maekawa, Y. Ueno, K. Kondo, S. Eguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1988, **61**, 2675.
- [92] Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976.
- [94] U. Koelle, *J. Organomet. Chem.*, 1978, **155**, 53.
- [95] T.S.A. Hor, H.S.O. Chan, Y.P. Leong, M.M. Tan, *J. Organomet. Chem.*, 1989, **373(2)**, 221;
- [96] T.S.A. Hor, H.S.O. Chan, Y.P. Leong, *Thermochim. Acta*, 1989, **145**, 179;
- [97] T.S.A. Hor, S.M. Chee, *J. Organomet. Chem.*, 1987, **331(1)**, 23.

6 Abkürzungen und Symbole

Dargestellte Verbindungen :

1	$\text{Re}_2(\text{AgPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Benzoat}$	($\text{Re}_2\text{Ag}_2\text{Benzoat}$)
2	$\text{Re}_2(\text{AgPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(+)\text{-Camphanat}$	($\text{Re}_2\text{Ag}_2(-)\text{-Camphanat}$)
3	$\text{Re}_2(\text{AgPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{-Camphanat}$	($\text{Re}_2\text{Ag}_2(+)\text{-Camphanat}$)
4	$\text{Re}_2(\text{AgPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(+)\text{-2-(6-Methoxy-2-naphthyl)propionat}$	($\text{Re}_2\text{Ag}_2(+)\text{-MNP}$)
5	$\text{Re}_2(\text{AgPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{-mono-(1R)-Menthyl-phthalat}$	($\text{Re}_2\text{Ag}_2(-)\text{-MMP}$)
6	$\text{Re}_2(\text{AgPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{-mono-(1R)-Menthyl-glutarat}$	
7	$\text{Re}_2(\text{AgPEt}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(+)\text{-Camphanat}$	($\text{Re}_2(\text{AgPEt}_3)(+)\text{-Camphanat}$)
8	$\text{Re}_2(\text{AgPEt}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{-Camphanat}$	($\text{Re}_2(\text{AgPEt}_3)(+)\text{-Camphanat}$)
9	$\text{Re}_2(\text{AgPEt}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{-mono-(1R)-Menthyl-phthalat}$	
10	$\text{Re}_2(\text{AgPEt}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(+)\text{-2-(6-Methoxy-2-naphthyl)propionat}$	
11	$\text{Re}_2(\text{AgP}(n\text{-Bu})_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(+)\text{-Camphanat}$	($\text{Re}_2(\text{AgPBu}_3)(+)\text{-Camphanat}$)
12	$\text{Re}_2(\text{AgP}(n\text{-Bu})_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{-Camphanat}$	($\text{Re}_2(\text{AgPBu}_3)(-)\text{-Camphanat}$)
13	$\text{Re}_2(\text{AgP}(\text{OMe})_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(+)\text{-Camphanat}$	($\text{Re}_2(\text{AgP}(\text{OMe})_3)(+)\text{-Camphanat}$)
14	$\text{Re}_2(\text{AgP}(\text{OMe})_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{-Camphanat}$	($\text{Re}_2(\text{AgP}(\text{OMe})_3)(-)\text{-Camphanat}$)
15	$\text{Re}_2(\text{AgP}(\text{OEt})_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(+)\text{-Camphanat}$	($\text{Re}_2(\text{AgP}(\text{OEt})_3)(+)\text{-Camphanat}$)
16	$\text{Re}_2(\text{AgP}(\text{OEt})_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{-Camphanat}$	($\text{Re}_2(\text{AgP}(\text{OEt})_3)(-)\text{-Camphanat}$)
17	$\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(+)\text{-Camphanat}$	($\text{Re}_2\text{Au}_2(+)\text{-Camphanat}$)
18	$\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{-Camphanat}$	($\text{Re}_2\text{Au}_2(-)\text{-Camphanat}$)
19	$\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(+)\text{-Prolinat}$	($\text{Re}_2\text{Au}_2(+)\text{-Prolinat}$)
20	$\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{-Prolinat}$	($\text{Re}_2\text{Au}_2(-)\text{-Prolinat}$)
21	$\text{Re}_2(\text{AgAsPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Benzoat}$	($\text{Re}_2(\text{AgAsPh}_3)\text{Benzoat}$)
22	$\text{Re}_2(\text{AgSbPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Benzoat}$	($\text{Re}_2(\text{AgSbPh}_3)\text{Benzoat}$)
23	$\text{Re}_2(\text{AgAsPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{-Camphanat}$	($\text{Re}_2(\text{AgAsPh}_3)(-)\text{-Camphanat}$)
24	$\text{Re}_2(\text{AgSbPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{-Camphanat}$	($\text{Re}_2(\text{AgSbPh}_3)(-)\text{-Camphanat}$)
25	$\text{Re}_2(\text{AgPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{CCPh}$	($\text{Re}_2\text{Ag}_2\text{CCPh}$)
26	$\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\text{AgPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{CCPh}$	($\text{Re}_2\text{AuAgCCPh}$)
27	$\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\text{CuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{CCPh}$	($\text{Re}_2\text{AuCuCCPh}$)
28	$\text{Re}_2(\text{AgPPh}_3)(\text{CuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{CCPh}$	($\text{Re}_2\text{AgCuCCPh}$)
29	$\text{Re}_2(\text{AgPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{SCOMe}$	($\text{Re}_2\text{Ag}_2\text{SCOMe}$)
30	$\text{Re}_2(\text{AgPEt}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{SCOMe}$	($\text{Re}_2(\text{AgPEt}_3)_2\text{SCOMe}$)
31	$\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\text{AgPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{SCOMe}$	($\text{Re}_2\text{AuAgSCOMe}$)
32	$\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\text{CuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{SCOMe}$	($\text{Re}_2\text{AuCuSCOMe}$)

- 33 $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{-SCamphanat}$ $(\text{Re}_2\text{Au}_2(-)\text{-SCamphanat})$
- 34 $\text{Re}_2(\text{AuP}(\text{OMe})_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{-SCamphanat}$
- 35 $\text{Re}_2(\text{AgPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{-SCamphanat}$
- 36 $\text{Re}_2(\text{AgP}(\text{OMe})_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{-SCamphanat}$
- 37 $\text{Re}_2(\text{AgP}(n\text{-Bu})_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{-SCamphanat}$
- 38 $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\text{AgPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{-SCamphanat}$
- 39 $\text{Re}_2(\text{AuP}(\text{OMe})_3)(\text{AgP}(\text{OMe})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{-SCamphanat}$
- 40 $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\text{CuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{-SCamphanat}$
- 41 $\text{Re}_2(\text{AuP}(\text{OMe})_3)(\text{CuP}(\text{OMe})_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{-SCamphanat}$
- 42 $\text{Re}_2(\text{AgPPh}_3)(\text{CuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{-SCamphanat}$
- 43 $\text{Re}_2(\text{AgAsPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{-SCamphanat}$
- 44 $\text{Re}_2(\text{AgSbPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{-SCamphanat}$
- 45 $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\mu\text{-}(-)\text{-SCamphanat})$
- 46 $\text{Re}_2(\text{AgPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\mu\text{-}(-)\text{-SCamphanat})$
- 47 $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\text{AgPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\mu\text{-}(-)\text{-SCamphanat})$
- 48 $\text{Re}_2(\text{AuPPh}_3)(\text{CuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(\mu\text{-}(-)\text{-SCamphanat})$
- 49 $\text{MnRe}(\text{AuPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{-SCamphanat}$
- 50 $\text{MnRe}(\text{AgPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{-SCamphanat}$
- 51 $\text{MnRe}(\text{AuPPh}_3)(\text{AgPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{-SCamphanat}$
- 52 $\text{MnRe}(\text{AuPPh}_3)(\text{CuPPh}_3)(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7(-)\text{-SCamphanat}$
- 53 $\text{Re}_2(\text{AgPPh}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Phthalat}$
- 54 $\text{Re}_2(\text{AgPEt}_3)_2(\mu\text{-PCy}_2)(\text{CO})_7\text{Phthalat}$

Abkürzungen:

äq	äquatorial
ax	axial
Ar	Aryl
Ph	Phenyl
Cy	Cyclohexyl
Me	Methyl
Et	Ethyl
Men	Menthyl
R	organischer Rest
R*	chiraler, enantiomerenreiner organischer Rest
Cam	Camphanat [3-Oxo-4,7,7-trimethyl-2-oxabicyclo[2.2.1]heptan-1-carboxylat]
SCam / SCamphanat	(-)-Thiocamphanat [(1S)-3-Oxo-4,7,7-trimethyl-2-oxabicyclo[2.2.1]heptan-1-thiocarboxylat]
MNP	2-(6-Methoxy-2-naphthyl)propionat

mMP	mono-(1R)-Menthyl-phthalat
mMG	mono-(1R)-Menthyl-glutarat
DS	Diastereomer
Re ₂ M ¹ M ²	Re ₂ (M ¹ PPh ₃)(M ² PPh ₃)(μ-PCy ₂)(CO) ₇ (M ¹ , M ² = Cu, Ag, Au)
MnReM ¹ M ²	MnRe(M ¹ PPh ₃)(M ² PPh ₃)(μ-PCy ₂)(CO) ₇ (M ¹ , M ² = Cu, Ag, Au)
Re ₂ (M ¹ ER ₃)(M ² ER ₃)	Re ₂ (M ¹ ER ₃)(M ² ER ₃)(μ-PCy ₂)(CO) ₇ (M ¹ , M ² = Cu, Ag, Au; E = P, R = Et, n-Bu, OMe, OEt; E = As, Sb, R = Ph)
Li[Re ₂ HC(O)Ph]	Li[Re ₂ (μ-H)(μ-PCy ₂)(CO) ₇ C(O)Ph]
Li[Re ₂ HOC(O)R]	Li[Re ₂ (μ-H)(μ-PCy ₂)(CO) ₇ OC(O)R]
Li[Re ₂ HBenzoat]	Li[Re ₂ (μ-H)(μ-PCy ₂)(CO) ₇ OC(O)Ph]
Re ₂ Au ₂	Re ₂ (AuPPh ₃) ₂ (μ-PCy ₂)(CO) ₇
Re ₂ Au ₂ Cl	Re ₂ (AuPPh ₃) ₂ (μ-PCy ₂)(CO) ₇ Cl
Re ₂ Au ₂ Benzoat	Re ₂ (AuPPh ₃) ₂ (μ-PCy ₂)(CO) ₇ Benzoat
Re ₂ Ag ₂	Re ₂ (AgPPh ₃) ₂ (μ-PCy ₂)(CO) ₇
Re ₂ Ag ₂ Cl	Re ₂ (AgPPh ₃) ₂ (μ-PCy ₂)(CO) ₇ Cl
Re ₂ AuAgCl	Re ₂ (AuPPh ₃)(AgPPh ₃)(μ-PCy ₂)(CO) ₇ Cl
Re ₂ AuCuCl	Re ₂ (AuPPh ₃)(CuPPh ₃)(μ-PCy ₂)(CO) ₇ Cl
Re ₂ AgCuCl	Re ₂ (AgPPh ₃)(CuPPh ₃)(μ-PCy ₂)(CO) ₇ Cl
Re ₂ (AgPEt ₃)Cl	Re ₂ (AgPEt ₃) ₂ (μ-PCy ₂)(CO) ₇ Cl
Li[Re ₂ Ag(-)-Camphanat]	Li[Re ₂ (μ-AgPPh ₃)(μ-PCy ₂)(CO) ₇ (-)-Camphanat]
[Re ₂ AuX] ⁻	[Re ₂ (μ-AuPPh ₃)(μ-PCy ₂)(CO) ₇ (ax-X)] ⁻
Re ₂ HP	Re ₂ (μ-H) (μ-PCy ₂)(CO) ₈
MMPH	(-) -Phthalsäuremono-(1R)-menthylester
MNPH	(+)-2-(6-Methoxy-2-naphthyl)-propionsäure
Re ₂ (AgPR ₃) ₂	Re ₂ (AgPPh ₃) ₂ (μ-PCy ₂)(CO) ₇
Li[Re ₂ HProlinat]	Li[Re ₂ (μ-H)(μ-PCy ₂)(CO) ₇ Prolinat]
Re ₂ (AgEPh ₃) ₂	Re ₂ (AgEPh ₃) ₂ (μ-PCy ₂)(CO) ₇
PPh ₄ [Re ₂ AuCCPh]	PPh ₄ [Re ₂ (μ-AuPPh ₃)(μ-PCy ₂)(CO) ₇ (ax-CCPh)]
Na[Re ₂ AuSC(O)Me]	Na[Re ₂ (μ-AuPPh ₃)(μ-PCy ₂)(CO) ₇ (ax-SCOMe)]
PPh ₄ [Re ₂ AuSC(O)Me]	PPh ₄ [Re ₂ (μ-AuPPh ₃)(μ-PCy ₂)(CO) ₇ (ax-CCPh)]
Li[Re ₂ HSC(O)Me]	Li[Re ₂ (μ-H)(μ-PCy ₂)(CO) ₇ SCOMe]
PPh ₄ [Re ₂ AuSC(O)R]	PPh ₄ [Re ₂ (μ-AuPPh ₃)(μ-PCy ₂)(CO) ₇ (ax-SC(O)R)]
K[Re ₂ HSCamphanat]	K[Re ₂ (μ-PCy ₂)(μ-H)(CO) ₇ (ax-(-)-Thiocamphanat)]
Li[Re ₂ AuCl]	[Re ₂ (μ-AuPPh ₃)(μ-PCy ₂)(CO) ₇ (ax-Cl)]
K[Re ₂ AuSCamphanat]	[Re ₂ (μ-AuPPh ₃)(μ-PCy ₂)(CO) ₇ (ax-(-)-Thiocamphanat)]
PPh ₄ [Re ₂ AuSCamphanat]	[Re ₂ (μ-AuPPh ₃)(μ-PCy ₂)(CO) ₇ (ax-(-)-Thiocamphanat)]
PPh ₄ [Re ₂ AuP(OMe) ₃ SCamphanat]	[Re ₂ (μ-AuP(OMe) ₃)(μ-PCy ₂)(CO) ₇ (ax-(-)-Thiocamphanat)]
Li[Re ₂ AuP(OMe) ₃ Cl]	[Re ₂ (μ-AuP(OMe) ₃)(μ-PCy ₂)(CO) ₇ (ax-Cl)]
MnReHP	MnRe(μ-H)(μ-PCy ₂)(CO) ₈

Eu(hfc) ₃	Europium(III)-tris[3-(heptafluorpropyl-hydroxymethylen)-d-camphorat]
PLC	Preparative Layer Chromatography
TMNO	Trimethyl-N-Oxid

IR-Spektroskopie

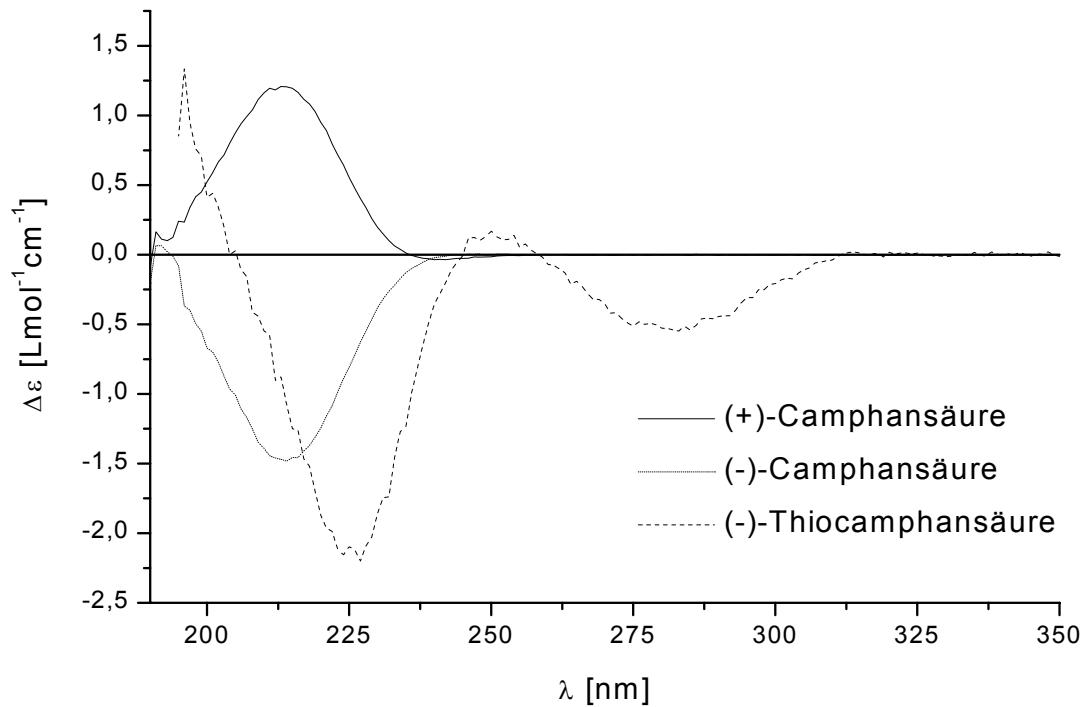
w	schwach
m	mittel
s	stark
vs	sehr stark
sh	Schulter
v	Valenzschwingung
s	symmetrisch
as	asymmetrisch

NMR-Spektroskopie

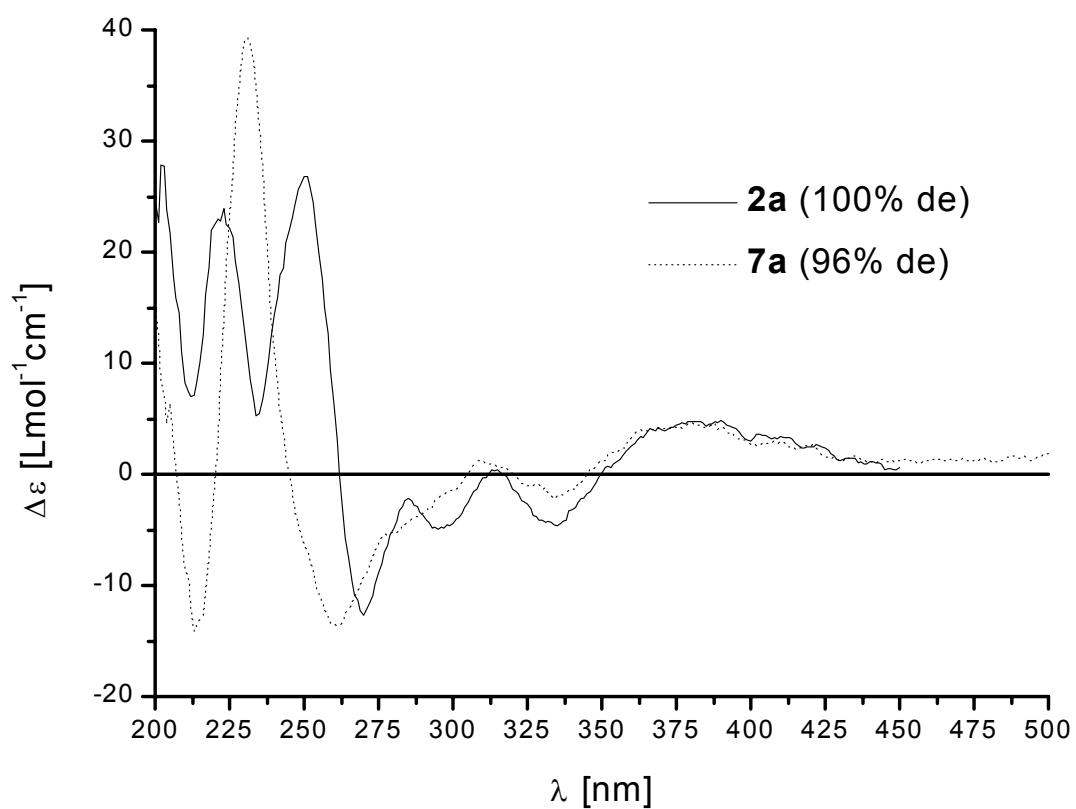
δ	chemische Verschiebung
s	Singulett
d	Dublett
dd	Doppeldublett
t	Triplet
dt	Doppeltriplett
J	Kopplungskonstante

7 Anhang

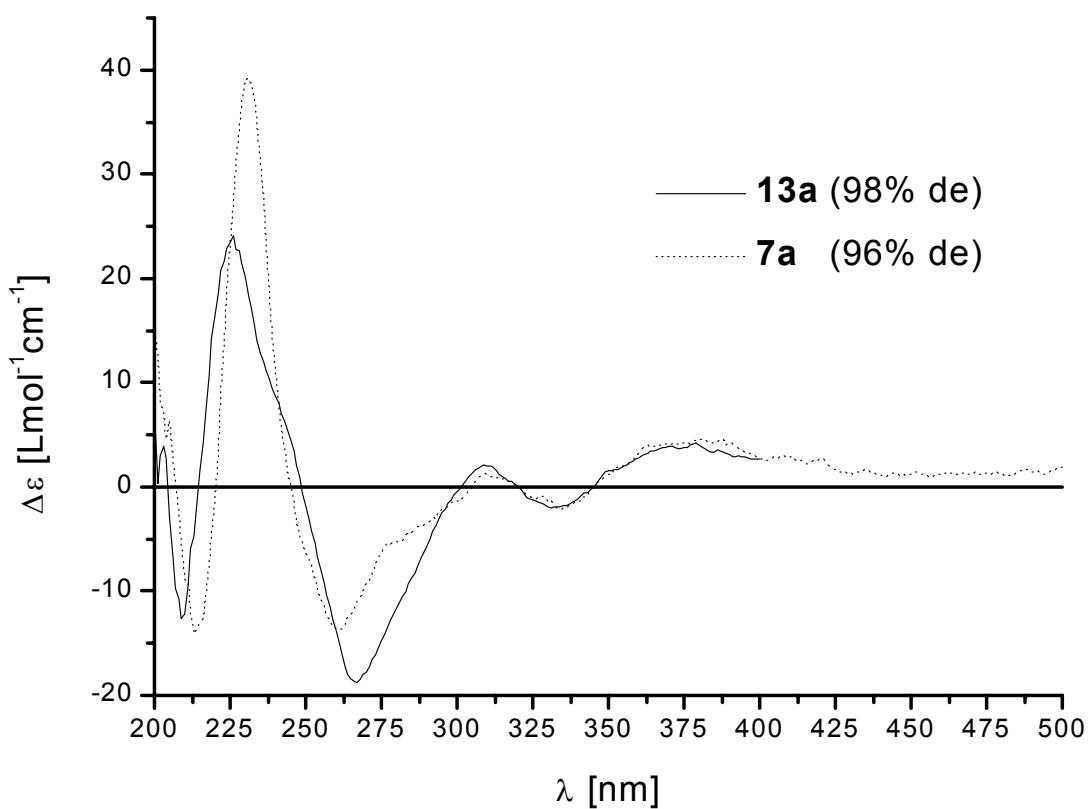
Anhang 1: CD-Spektren der chiralen Auxiliare Camphan- bzw. Thiocamphansäure



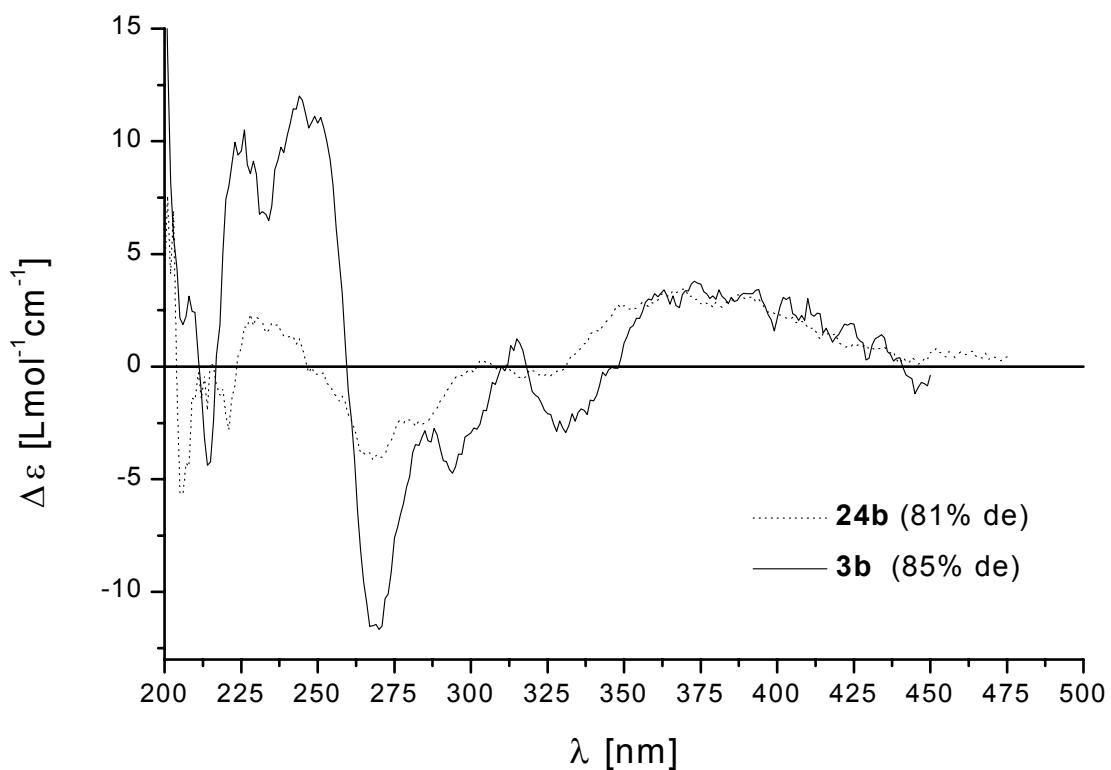
Anhang 2: CD-Spektren von **2a** und **7a**



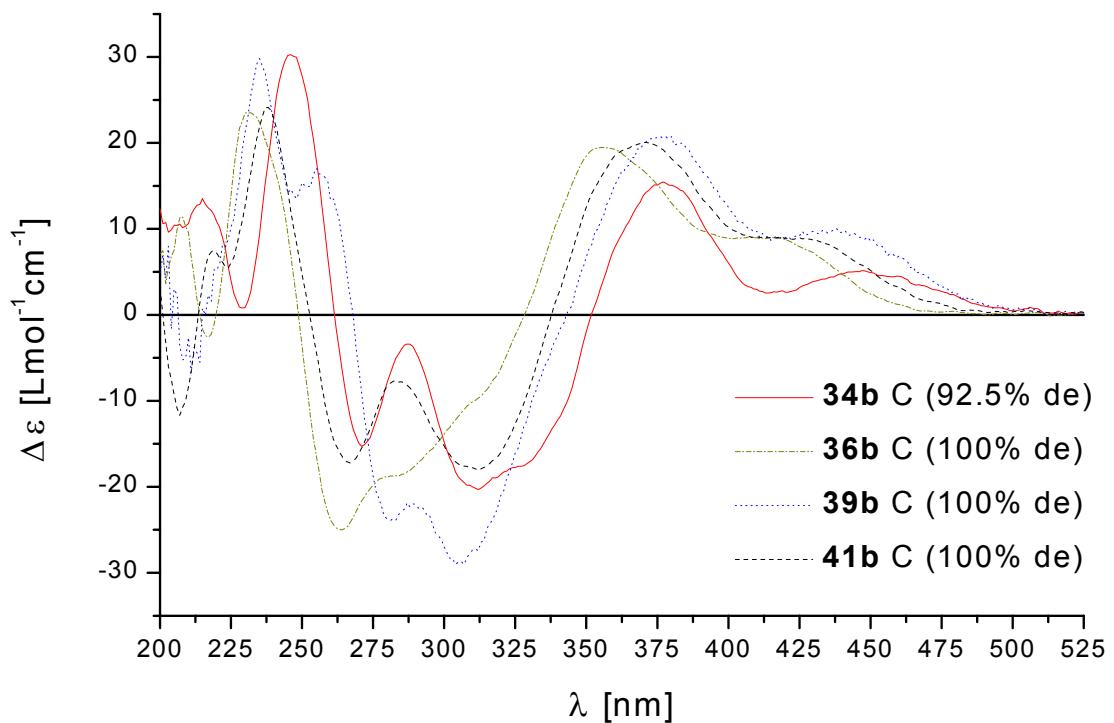
Anhang 3: CD-Spektren von **7a** und **13a**



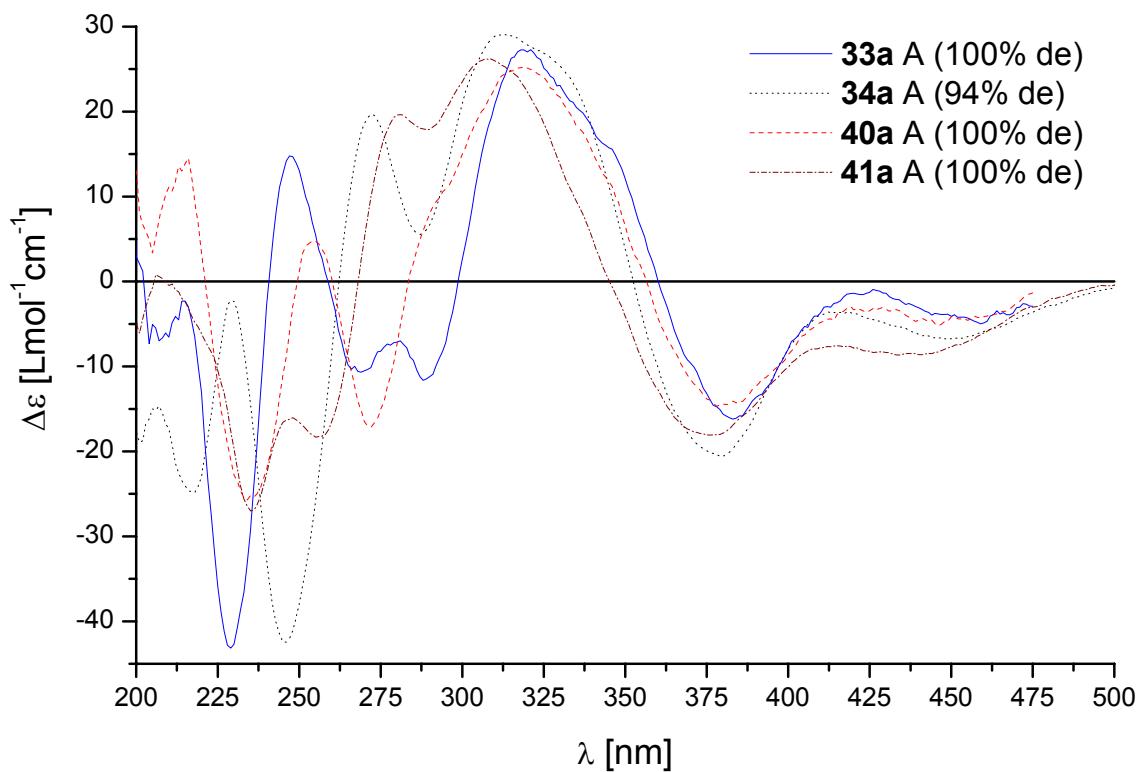
Anhang 4: CD-Spektren von **3b** und **24b**



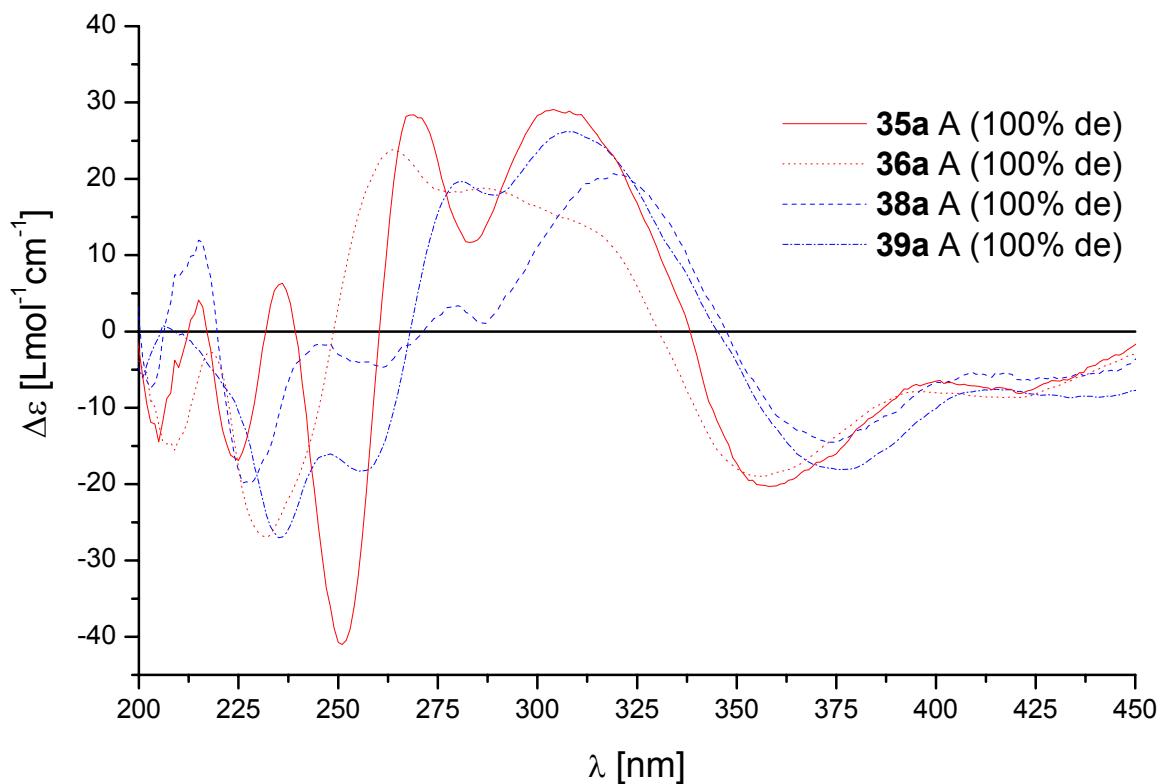
Anhang 5: CD-Spektren von **34b**, **36b**, **39b** und **41b**



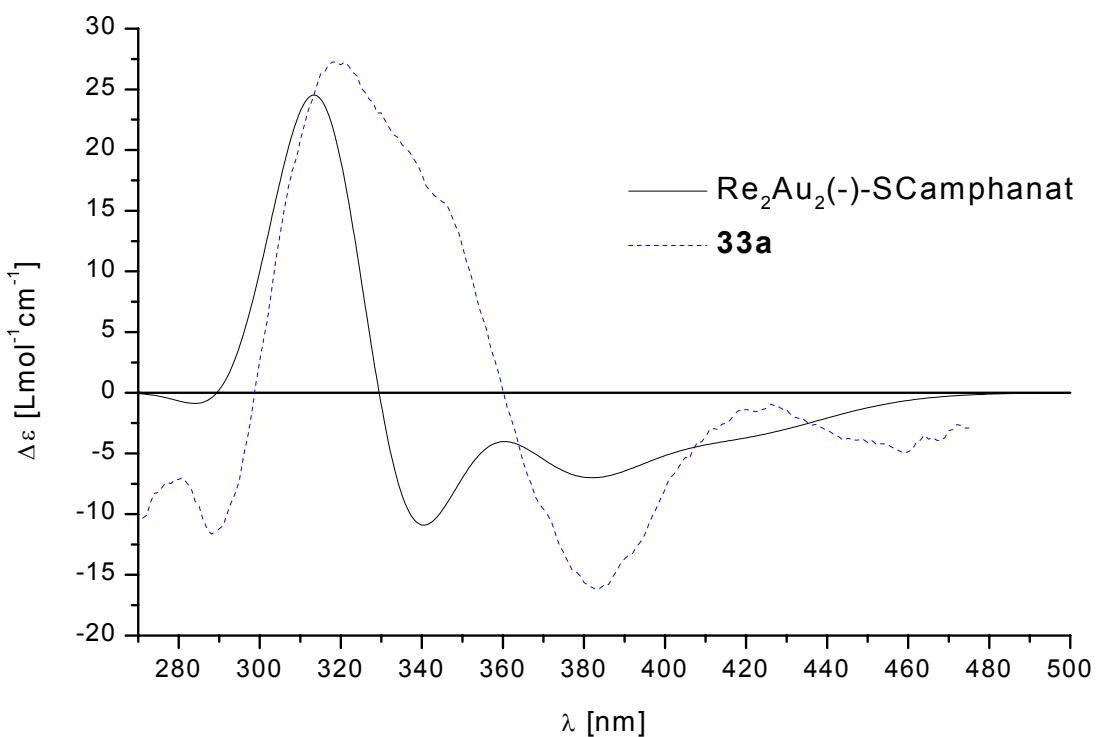
Anhang 6: CD-Spektren von **33a**, **34a** (Re_2Au_2 -Core), **40a** und **41a** (Re_2AuCu -Derivat)



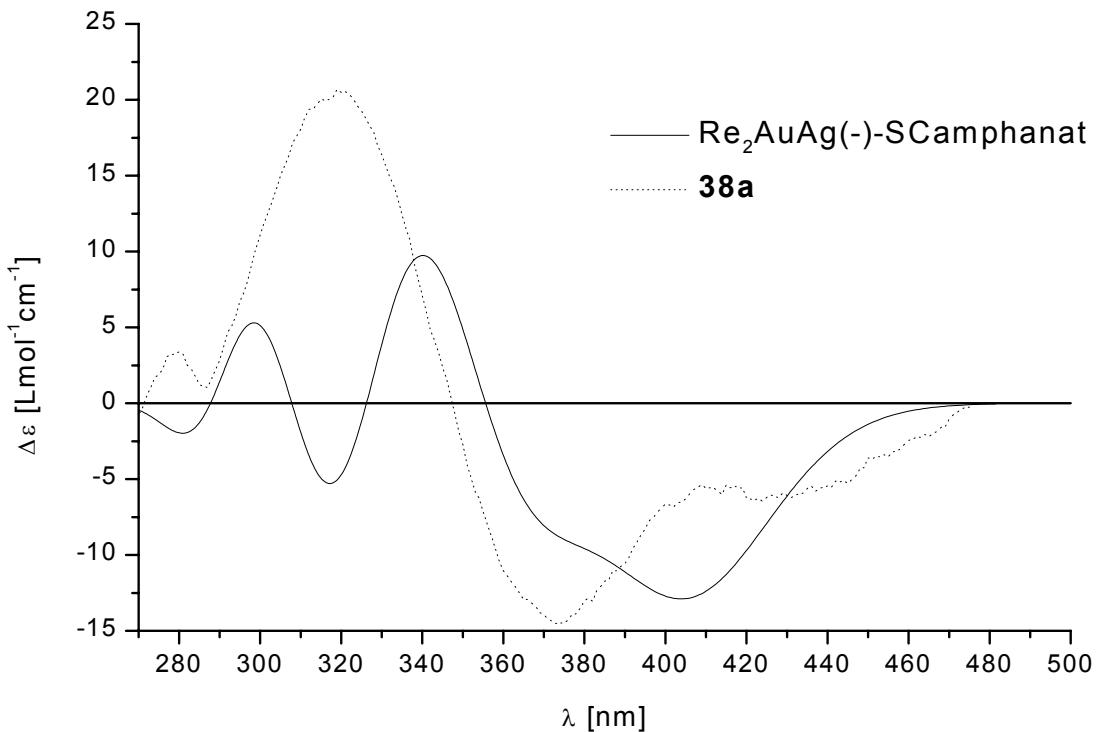
Anhang 7: CD-Spektren von **35a**, **36a** (Re₂Ag₂-Core) , **38a** und **39a** (Re₂AuAg-Derivat)



Anhang 8: Berechnetes und experimentell ermitteltes CD-Spektrum von Re₂Au₂(-) -SCamphanat



Anhang 9: Berechnetes und experimentell ermitteltes CD-Spektrum von $\text{Re}_2\text{AuAg}(-)\text{-SCamphanat}$



Anhang 10: Berechnete CD-Spektren von $\text{Re}_2\text{Ag}_2\text{Camphanat}$ und $\text{Re}_2\text{Ag}_2(-)\text{-SCamphanat}$

