Optisch aktive Übergangsmetall-Komplexe, LVII [1]

(+)- und (–)-C₅H₅M(CO)(PØ₂R*)X mit M = Fe, ⁵⁷Fe und X = I, COCH₃, CH₃

Optically Active Transition Metal Complexes, LVII [1]

(+)- and (–)-C₅H₅M(CO)(PØ₂R*)X with M = Fe, ⁵⁷Fe, and X = I, COCH₃, CH₃

Henri Brunner, Manfred Muschiol und Wilfried Nowak

Institut für Chemie der Universität Regensburg

Z. Naturforsch. **33b**, 407–411 (1978); eingegangen am 24. Januar 1978

Diastereoisomer Separation, ¹H NMR, Optical Activity, Transition Metal Complexes

In the reaction of C₅H₅Fe(CO)₂I and C₅H₅Fe(CO)₂CH₃, respectively, with S-(+)-(C₆H₅)₂PN(CH₃)CH(CH₃)(C₆H₅) (abbreviated PØ₂R*) the complexes C₅H₅Fe(CO)(PØ₂R*)I (1), C₅H₅Fe(CO)(PØ₂R*)COCH₃ (2), and C₅H₅Fe(CO)(PØ₂R*)CH₃ (3) are formed as pairs of diastereoisomers the components of which differ only in the configuration at the iron atom. C₅H₅Fe(CO)(PØ₂R*)CH₃ (3) can be obtained in higher yield by photochemical decarbonylation of C₅H₅Fe(CO)(PØ₂R*)COCH₃ (2). The (+)₃₆₅- and (–)₃₆₅-diastereoisomers of each pair exhibit different chemical shifts in the ¹H NMR spectra. Diastereoisomer separation can be achieved by fractional crystallization.

Starting with ⁵⁷Fe metal (–)₃₆₅-C₅H₅⁵⁷Fe(CO)(PØ₂R*)I was prepared via ⁵⁷FeI₂, ⁵⁷Fe(CO)₄I₂, C₅H₅⁵⁷Fe(CO)₂I, and C₅H₅⁵⁷Fe(CO)(PØ₂R*)I in order to demonstrate optical activity of a ⁵⁷Fe compound in the γ region by Mössbauer polarimetry in later experiments to be reported elsewhere.

Einleitung

Metallorganische Komplexe mit chiralem Eisenatom sind in letzter Zeit in großer Zahl dargestellt worden, um den stereochemischen Ablauf von Reaktionen in bezug auf das Metallatom aufzuklären. Diese Untersuchungen wurden zum Teil mit diastereomeren Enantiomerenpaaren [2–5], zum Teil mit optisch aktiven Eisen-Verbindungen durchgeführt [6–21].

Bei der Racematspaltung der Eisen-Komplexe wurden verschiedene optisch aktive Hilfsstoffe verwendet. Dabei erwies sich die Diastereomerentrennung in vielen Fällen als aufwendig und langwierig. Demgegenüber hat sich das leicht in optisch reiner Form zugängliche Aminophosphin (S)-(+)₃₆₅-Diphenyl-(N-methyl-N-α-phenylethylamino)-phosphin [22], im folgenden mit PØ₂R* abgekürzt, zur Darstellung optisch aktiver Mn-, Co- und Mo-Komplexe bewährt [22–25]. Es sollte daher untersucht werden, wie leicht sich die Diastereomeren trennen und unterscheiden lassen, die sich bilden, wenn man das Aminophosphin

(S)-(+)₃₆₅-(C₆H₅)₂PN(CH₃)CH(CH₃)(C₆H₅) anstelle einer der beiden enantiotopen CO-Gruppen in die Komplexe C₅H₅Fe(CO)₂I, C₅H₅Fe(CO)₂COCH₃ und C₅H₅Fe(CO)₂CH₃ einführt.

Aufbauend auf diesen Versuchen sollten Verfahren entwickelt werden, ausgehend von isotopenreinem metallischem ⁵⁷Fe, das nur in geringer Menge zur Verfügung stand, ⁵⁷Fe-haltige optisch aktive Verbindungen darzustellen und im Mößbauer-Polarimeter [26–32] zu testen. Magnetocirculardichroismus war an ⁵⁷Fe-Verbindungen bereits beobachtet worden [26–28]. Optische Aktivität im γ-Bereich (Drehung der Ebene linear polarisierter γ-Strahlen) dagegen konnte bisher mangels geeigneter Verbindungen mit dem Mößbauer-aktiven Eisenisotop ⁵⁷Fe in chiraler Umgebung noch nicht nachgewiesen werden. Deshalb sollte hier geeignetes Material bereitgestellt werden.

Darstellung der Verbindungen, Diastereomerentrennung und Spektren

Bei der Umsetzung von C₅H₅Fe(CO)₂I mit PØ₂R* in Aceton oder Benzol entsteht unter CO-Entwicklung das Diastereomerenpaar (1a)/(1b) als

dunkelgrüner Neutralkomplex (Schema 1). Ein ionisches Produkt $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}]^+\text{I}^-$, wie es bei der Umsetzung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$ mit $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ oder $\text{P}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ [33, 34] anfällt, wird nicht beobachtet.

Bei langsamer Kristallisation von etwa 10% der Gesamtmenge aus Benzol/Hexan erhält man das schwerer lösliche $(-)_365$ -Diastereomere (**1b**) optisch rein. Das $(+)_365$ -Diastereomere (**1a**) läßt sich durch fraktionierte Elution des Reaktionsproduktes, das etwa ein 1:1-Gemisch von **1a** und **1b** darstellt, mit Pentan anreichern. Über die Stereochemie der Reaktionen des optisch aktiven Komplexes (**1b**) mit LiCH_3 , Br_2 und Cl_2 wurde bereits berichtet [16, 17].

Die Reaktion von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ mit $\text{P}\phi_2\text{R}^*$ in siedendem THF nach Schema (2) ergibt, wie die Chromatographie zeigt, neben einer geringen Menge des Methylkomplexes $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{P}\phi_2\text{R}^*)\text{CH}_3$ (**3a**)/(**3b**) als Hauptprodukt die Acetylverbindung $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{P}\phi_2\text{R}^*)\text{COCH}_3$ (**2a**)/(**2b**). Das Methylderivat (**3a**)/(**3b**) läßt sich in weit besserer Ausbeute durch photochemische Decarbonylierung des Acetylkomplexes (**2a**)/(**2b**) darstellen (Schema 2).

Bei langsamer fraktionierter Kristallisation aus Ether/Pentan bei -20°C reichert sich das schwerer

lösliche $(-)_436$ -Isomere (**3b**) im Kristallisat, das leichter lösliche $(+)_436$ -Isomere (**3a**) in der Mutterlauge an. Wie bereits beschrieben, bildet sich der Methyl-Komplex (**3b**) auch bei Umsetzung der Iod-Verbindung (**1b**) mit LiCH_3 [16].

Da sich die Komponenten der Diastereomerenpaare in den chemischen Verschiebungen entsprechender Signale unterscheiden (Tab.), kann man die Isomerenverhältnisse und damit die optische Reinheit verschiedener Proben durch ^1H -NMR-Integration bestimmen.

Ein chiraler, isotonenreiner Eisenkomplex zum Nachweis optischer Aktivität im γ -Bereich

Nach Überprüfung mehrerer Alternativen [35] wurde der Syntheseweg (3) von metallischem ^{57}Fe zu $(+)_365$ - und $(-)_365$ - $\text{C}_5\text{H}_5^{57}\text{Fe}(\text{CO})(\text{P}\phi_2\text{R}^*)\text{I}$ gewählt:

Zur Darstellung von $^{57}\text{FeI}_2$ (Reaktionsschritt a) wurden 300 mg ^{57}Fe nach mechanischer Zerkleinerung bei 500°C im Bombenrohr mit I_2 -Dampf umgesetzt [36]. Dabei mußte sowohl ^{57}Fe -Überschuß (hoher Preis) als auch I_2 -Überschuß (Störung bei späteren Reaktionsschritten) vermieden werden. Es zeigte sich, daß bei Verwendung eines geringen Eisenüberschusses von 1–2% Ausbeuten an $^{57}\text{FeI}_2$ von 90% erreichbar waren.

Die Überführung von $^{57}\text{FeI}_2$ gemäß Reaktionsschritt b in $^{57}\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$ erfolgt durch längere Einwirkung von 100 atm CO-Druck auf eine etherische

Tab. I. ^1H -NMR-Parameter^a der Komplexe **1–3**: τ -Werte in ppm^b, Multiplizitäten^c, Kopplungskonstanten in Hz^{d–g}.

	$\text{Fe}-\text{CH}_3^{\text{d}}$	$\text{C}-\text{CH}_3^{\text{e}}$	$\text{N}-\text{CH}_3^{\text{f}}$	$\text{CO}-\text{CH}_3$	$\text{C}_5\text{H}_5^{\text{g}}$	CH	C_6H_5
1a		29,22(7)	28,37(7)		26,55(1)	m5,30	m3,45
1b		29,20(7)	28,47(7)		26,52(1)	m5,30	m3,45
2a		29,24(7)	28,50(7)	17,94	26,38(1)	m5,10	m3,36
2b		28,97(7)	28,47(7)	17,94	26,36(1)	m5,10	m3,36
3a	210,36(2)	29,28(7)	28,48(7)		26,59(1)	m5,97	m3,50
3b	210,36(6)	29,10(7)	28,57(7)		26,55(1)	m5,97	m3,50

^a Die Signalintensitäten stimmen mit den vorgeschlagenen Strukturen überein; ^b C_6D_6 , ext. TMS; Gerät Varian T60; ^c hochgestellte Ziffern vor den τ -Werten; ^d J_{PFCH_3} ; ^e J_{CHCH_3} ; ^f J_{PNCH_3} ; ^g $J_{\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}}$.

Lösung von $^{57}\text{FeI}_2$ in nahezu quantitativer Ausbeute [37, 38].

Reaktionsstufe c ergibt unterschiedliche Produkte und ist mit einer Literatursausbeute von 10% an $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$ die problematische Stelle der Reaktionsfolge (3). Bei der Reaktion von $^{57}\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$ mit NaC_5H_5 entstehen drei Produkte, das gewünschte $\text{C}_5\text{H}_5^{57}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$ sowie $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)^{57}\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)$ und $[\text{C}_5\text{H}_5^{57}\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$, und zwar je nach Reaktionsbedingungen in unterschiedlichen Ausbeuten [39–41]. Hohe Temperaturen begünstigen die Entstehung von $[\text{C}_5\text{H}_5^{57}\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$, ein Überschuß an NaC_5H_5 die Bildung von $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)^{57}\text{Fe}(\text{CO})_2(\eta^1\text{-C}_5\text{H}_5)$.

Beide Produkte sind zwar prinzipiell durch I_2 -Spaltung in $\text{C}_5\text{H}_5^{57}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$ überführbar, eine möglichst hohe direkte Ausbeute an $\text{C}_5\text{H}_5^{57}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$ ist jedoch wünschenswert. Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen konnte diese Ausbeute bei Reaktionsschritt c auf 17% gesteigert werden. Da unter diesen Bedingungen kaum

und nur etwa 10% $[\text{C}_5\text{H}_5^{57}\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ gebildet werden, wurde auf eine Iodspaltung der Nebenprodukte verzichtet.

$\text{C}_5\text{H}_5^{57}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$ wird in Aceton-Lösung mit $\text{P}\phi_2\text{R}^*$ zum Diastereomergemisch $\text{C}_5\text{H}_5^{57}\text{Fe}(\text{CO})(\text{P}\phi_2\text{R}^*)\text{I}$ umgesetzt (Reaktionsschritt d) und auf $(-)^{365}\text{-C}_5\text{H}_5^{57}\text{Fe}(\text{CO})(\text{P}\phi_2\text{R}^*)\text{I}$ aufgearbeitet (Reaktionsschritt e), wie im experimentellen Teil beschrieben.

Beschreibung der Versuche

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutz und mit absoluten Lösungsmitteln durchgeführt.

1. Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{P}\phi_2\text{R}^*)\text{I}$ (1a)/(1b)

3,04 g (10 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$ und 3,20 g (10 mmol) (S)-(+)- $^{365}\text{-C}_6\text{H}_5)_2\text{PN}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5) = \text{P}\phi_2\text{R}^*$ werden in 50 ml Benzol 20 h am Rückfluß gekocht. Dabei ist anfangs Gasentwicklung zu beobachten. Die dunkelgrüne Lösung wird auf 10 ml eingengt und an Al_2O_3 (3% H_2O) mit Benzol als Laufmittel chromatographiert. Nach einem gelben Vorlauf wird eine langgezogene grüne Zone eluiert, die 3,45 g (57% d.Th.) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{P}\phi_2\text{R}^*)\text{I}$ (1a)/(1b) enthält. Wird die Reaktion in siedendem Aceton durchgeführt, so erhält man bereits nach 2 h Reaktionszeit 75% Ausbeute. $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ 1551 cm^{-1} (KBr). $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{FeINOP}$ (595,2)

Ber. C 54,48 H 4,57 N 2,35,
Gef. C 54,64 H 4,52 N 2,34.

Diastereomerentrennung

Bei der fraktionierten Kristallisation reichert sich $(-)^{365}\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{P}\phi_2\text{R}^*)\text{I}$ (1b) in der schwerer löslichen Fraktion und $(+)^{365}\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{P}\phi_2\text{R}^*)\text{I}$ (1a) in der leichter löslichen Fraktion an. Löst man 1 g des bei der Chromatographie anfallenden Isomergemisches von $(+)^{365}\text{-}$ und $(-)^{365}\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{P}\phi_2\text{R}^*)\text{I}$ (1a)/(1b) in 20 ml Benzol/Hexan 2:3 und läßt langsam bei 4 °C kristallisieren, so erhält man 100 mg des schwerer löslichen $(-)^{365}\text{-Diastereomeren}$ (1b) in optisch reiner Form. $[\alpha]_{365}^{20} - 6350^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} + 720^\circ$ (0,5 mg/ml, Toluol). Eluiert man 1 g des bei der Chromatographie erhaltenen Isomergemisches 5–6-mal mit je 50 ml Pentan, so enthält die Lösung etwa 400 mg $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{P}\phi_2\text{R}^*)\text{I}$, in dem das $(+)^{365}\text{-Isomere}$ (1a) auf etwa 45% optische Reinheit angereichert ist $[\alpha]_{365}^{20} + 2740^\circ$, $[\alpha]_{436}^{20} - 540^\circ$ (0,5 mg/ml, Toluol).

2. Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{P}\phi_2\text{R}^*)\text{COCH}_3$ (2a)/(2b)

0,96 g (5 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ und 1,6 g (5 mmol) $\text{P}\phi_2\text{R}^*$ werden in 50 ml THF 40 h am Rückfluß gekocht. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird in 10 ml CHCl_3 aufgenommen und an SiO_2 chromatographiert. Mit Pentan als Laufmittel wandert das nicht umgesetzte Ausgangsmaterial, mit Benzol/Pentan wenig des orangegelben $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{P}\phi_2\text{R}^*)\text{CH}_3$ (3a)/(3b) (Ausbeute 6%). Mit Ether läßt sich $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{P}\phi_2\text{R}^*)\text{COCH}_3$ (2a)/(2b) als orangefarbene Zone in 65-proz. Ausbeute eluieren. $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ 1910, $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 1603 cm^{-1} (KBr).

$\text{C}_{29}\text{H}_{30}\text{FeNO}_2\text{P}$ (511,4)

Ber. C 68,11 H 5,91 N 2,74,
Gef. C 68,23 H 5,89 N 2,69.

3. Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{P}\phi_2\text{R}^*)\text{CH}_3$ (3a)/(3b)

2,0 g (3,9 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{P}\phi_2\text{R}^*)\text{COCH}_3$ (2a)/(2b) werden in 150 ml Benzol 3 h mit einer Hg-Dampflampe 125 W belichtet. Das eingeeengte Reaktionsgemisch wird an SiO_2 mit Benzol als Laufmittel chromatographiert. Die erste rotbraune Zone enthält $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{P}\phi_2\text{R}^*)\text{CH}_3$ (3a)/(3b) in 40% Ausbeute. $\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}$ 1901 cm^{-1} (CHCl_3).

$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{FeNOP}$ (483,4)

Ber. C 69,57 H 6,25 N 2,90,
Gef. C 69,32 H 6,35 N 2,90.

Diastereomerentrennung

Bei der langsamen fraktionierten Kristallisation von 0,7 g des bei der Chromatographie erhaltenen $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{P}\phi_2\text{R}^*)\text{CH}_3$ (3a)/(3b) in 10 ml Ether/Pentan 1:1 bei -20°C erhält man ca. 70 mg des optisch reinen $(-)^{436}\text{-Diastereomeren}$ (3b), während sich das $(+)^{436}\text{-Diastereomere}$ (3a) in der Mutterlauge anreichert. Nach zweimaliger Kristallisation

wurden folgende Drehwerte erreicht: $[\alpha]_{436}^{20} - 1790^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} + 600^\circ$, $[\alpha]_{579}^{20} + 310^\circ$ und $[\alpha]_{436}^{20} + 1120^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} - 570^\circ$, $[\alpha]_{579}^{20} - 330^\circ$.

4. Darstellung von $^{57}\text{FeI}_2$

Die Umsetzung von ^{57}Fe mit Iod wird in einem 80 cm langen Rohr aus schwerschmelzbarem Glas von 2 cm Durchmesser durchgeführt, das an einem Ende abgeschmolzen ist, am anderen Ende mit einer abgebogenen Abbrechkapillare, einer Verjüngung und einem Schliff ausgestattet ist (Skizze). Während der Reaktion wird das Rohr etwas geneigt, so daß sich das Iod stets an der tiefsten Stelle befindet.

In das Reaktionsrohr werden 1,30 g (5,12 mmol) reines Iod bis an das abgeschmolzene Ende des Rohres eingeführt. Dann wird das Rohr in nahezu waagrechter Lage mit 0,300 g $\pm$ 5,25 mmol auf etwa 0,5 mm Länge zerkleinerten ^{57}Fe -Spänen so beschickt, daß zum Iod ein Abstand von etwa 20 cm bleibt und die ^{57}Fe -Späne auf 15 cm Rohrlänge verteilt sind. Über eine Schliffverbindung wird das Rohr an das Vakuum einer Quecksilberdiffusionspumpe angeschlossen und an der Verjüngung abgeschmolzen. Das Rohr wird nun an dem Teil, der das Iod enthält, auf 180 °C erhitzt. Die entstehenden Ioddämpfe reagieren mit dem auf 500 °C gehaltenen ^{57}Fe unter Bildung von $^{57}\text{FeI}_2$, das an die kälteren Stellen des Rohres in Form von durchscheinenden rotbraunen Blättchen sublimiert. Um Verluste beim Öffnen des Rohres zu vermeiden, werden auch die Abbrechkapillare und das zuletzt abgeschmolzene Ende auf 500 °C gehalten. Nach 48 h Reaktionszeit wird das Rohr mit Hilfe der Abbrechkapillare mit N_2 gefüllt und an der verjüngten Abschmelzstelle geöffnet. Ausbeute 1,42 g $^{57}\text{FeI}_2$ (87% d.Th. bezogen auf ^{57}Fe).

5. Darstellung von $^{57}\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$

1,42 g (4,57 mmol) $^{57}\text{FeI}_2$ in 80 ml Ether werden in einem Autoklaven unter Rühren einem CO-Druck von 100 atm ausgesetzt. Im Verlauf von 50 h wird

der Druckabfall dreimal ausgeglichen. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man 1,93 g (98,4% d.Th.) $^{57}\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$.

6. Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5^{57}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$

Zu 1,93 g (4,56 mmol) $^{57}\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$ in 100 ml Ether wird bei -80°C im Verlauf einer halben Stunde eine Lösung von 380 mg (4,43 mmol) NaC_5H_5 in 20 ml THF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde bei -80°C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur kocht man schließlich 30 min am Rückfluß. Man entfernt das Lösungsmittel, nimmt den Rückstand in 5 ml Benzol auf und chromatographiert die Lösung an einer 50 cm SiO_2 -Säule mit Benzol/Pentan 2:1. Auf die gelbe Zone einer carbonylfreien Substanz folgt die braunschwarze Zone von $\text{C}_5\text{H}_5^{57}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$. Mit Ether/Benzol läßt sich noch eine rote Zone mit $[\text{C}_5\text{H}_5^{57}\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ eluieren. Ausbeute 210 mg $\text{C}_5\text{H}_5^{57}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$ (15% d.Th. bezogen auf $^{57}\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$).

7. Darstellung von $\text{C}_5\text{H}_5^{57}\text{Fe}(\text{CO})(\text{P}\phi_2\text{R}^*)\text{I}$

210 mg (0,69 mmol) $\text{C}_5\text{H}_5^{57}\text{Fe}(\text{CO})_2\text{I}$ und 276 mg (0,86 mmol) (S)-(+)-(C₆H₅)₂PNCH₃CH(CH₃)(C₆H₅) = $\text{P}\phi_2\text{R}^*$ werden in 30 ml Aceton 1 h am Rückfluß erhitzt, wobei sich die Lösung unter CO-Entwicklung tiefgrün färbt. Nach dem Einengen wird in 3 ml Benzol aufgenommen und an einer schmalen 80 cm SiO_2 -Säule mit Benzol/Hexan 2:1 als Laufmittel chromatographiert. Nach einer hellgelben Zone wird die dunkelgrüne Zone von $\text{C}_5\text{H}_5^{57}\text{Fe}(\text{CO})(\text{P}\phi_2\text{R}^*)\text{I}$ eluiert. Ausbeute 315,6 mg (77% d.Th.).

Diastereomerentrennung

Das erhaltene Diastereomerengemisch von 315,6 mg (+)₃₆₅- und (–)₃₆₅- $\text{C}_5\text{H}_5^{57}\text{Fe}(\text{CO})(\text{P}\phi_2\text{R}^*)\text{I}$ wird in 65 ml Pentan suspendiert und 10 h gerührt, wobei sich (+)₃₆₅- $\text{C}_5\text{H}_5^{57}\text{Fe}(\text{CO})(\text{P}\phi_2\text{R}^*)\text{I}$ bevorzugt löst. Man filtriert und wäscht den Rückstand mehrmals mit je 5 ml Pentan von 0 °C. Im Rückstand ist (–)₃₆₅- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{P}\phi_2\text{R}^*)\text{I}$ angereichert. Ausbeute 160 mg (60% optische Reinheit).

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Der Firma Dynamit Nobel AG danken wir für Überlassung von S-(–)- α -Phenylethylamin.

- [1] LVI. Mitteilung: H. Brunner und R. G. Gasting, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [2] T. G. Attig, P. Reich-Rohrwig und A. Wojcicki, *J. Organomet. Chem.* **51**, C 21 (1973).
- [3] P. Reich-Rohrwig und A. Wojcicki, *Inorg. Chem.* **13**, 2457 (1974).
- [4] T. G. Attig und A. Wojcicki, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 262 (1974).

- [5] T. G. Attig und A. Wojcicki, *J. Organomet. Chem.* **82**, 397 (1974).
- [6] H. Brunner und E. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **21**, P 53 (1970).
- [7] H. Brunner und M. Vogel, *J. Organomet. Chem.* **35**, 169 (1972).
- [8] H. Brunner und E. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **36**, C 18 (1972).

- [9] A. Davison und D. L. Reger, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 9237 (1972).
- [10] H. Brunner und E. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **50**, 219 (1973).
- [11] T. C. Flood und D. L. Miles, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 6460 (1973).
- [12] A. Davison, W. C. Krusell und R. C. Michaelson, *J. Organomet. Chem.* **72**, C 7 (1974).
- [13] A. Davison und N. Martinez, *J. Organomet. Chem.* **74**, C 17 (1974).
- [14] H. Brunner und J. Strutz, *Z. Naturforsch.* **29b**, 446 (1974).
- [15] T. C. Flood, F. J. DiSanti und D. L. Miles, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 336.
- [16] H. Brunner und G. Wallner, *Chem. Ber.* **109**, 1053 (1976).
- [17] H. Brunner und F. Rackl, *J. Organomet. Chem.* **118**, C 19 (1976).
- [18] M. G. Reisner, I. Bernal, H. Brunner und M. Muschiol, *Angew. Chem.* **88**, 847 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15**, 776 (1976).
- [19] T. C. Flood, F. J. DiSanti und D. L. Miles, *Inorg. Chem.* **15**, 1910 (1976).
- [20] T. C. Flood und D. L. Miles, *J. Organomet. Chem.* **127**, 33 (1977).
- [21] Übersichtsartikel: H. Brunner, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **239**, 213 (1974); H. Brunner, *Top. Curr. Chem.* **56**, 67 (1975); H. Brunner, in: *The Organic Chemistry of Iron*, Academic Press, New York-London 1978, im Druck.
- [22] H. Brunner und W. Rambold, *Angew. Chem.* **85**, 118 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12**, 1013 (1973).
- [23] H. Brunner und J. Doppelberger, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **84**, 923 (1975).
- [24] H. Brunner und W. Steger, *Z. Naturforsch.* **31b**, 1493 (1976).
- [25] H. Brunner, J. Doppelberger, P. Dreischl und T. Möllenberg, *J. Organomet. Chem.* **139**, 223 (1977).
- [26] P. Imbert, *J. Phys.* **27**, 429 (1966).
- [27] R. M. Housley und U. Gonser, *Phys. Rev.* **171**, 480 (1968).
- [28] M. Blume und O. C. Kistner, *Phys. Rev.* **171**, 417 (1968).
- [29] U. Gonser und H.-D. Pfannes, *Proc. Internat. Magnetism Conference*, S. 117, Moskau 1973.
- [30] H.-D. Pfannes und U. Gonser, *Nucl. Instr. Methods* **114**, 297 (1974).
- [31] U. Gonser, *Proc. Hyperfine Structure and Nuclear Radiations*, S. 343, North Holland, Amsterdam 1968.
- [32] U. Gonser, H. Engelmann, H. Brunner, M. Muschiol und W. Nowak, *AIP Conference Proc.* **38**, Workshop on New Directions in Mössbauer Spectroscopy, S. 87, Argonne 1977.
- [33] J. P. Bibler und A. Wojcicki, *Inorg. Chem.* **5**, 889 (1966).
- [34] P. M. Treichel, R. L. Shubkin, K. W. Barnett und D. Reichard, *Inorg. Chem.* **5**, 1177 (1966).
- [35] W. Nowak, Dissertation, Universität Regensburg 1977.
- [36] G. Brauer, *Handbuch der präp. anorg. Chemie*, Bd. II, S. 1303, Enke-Verlag Stuttgart 1962.
- [37] W. Hieber und H. Lagally, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **245**, 305 (1940).
- [38] G. Brauer, *Handbuch der präp. anorg. Chemie*, Bd. II, S. 1515, Enke-Verlag, Stuttgart 1962.
- [39] B. F. Hallam und P. L. Pauson, *Chem. Ind. (London)* **1955**, 1296.
- [40] B. F. Hallam und P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* **1956**, 3030.
- [41] T. S. Piper und G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **3**, 104 (1956).