

## OPTISCH AKTIVE ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXE

### XV\*. DARSTELLUNG UND CHEMISCHES VERHALTEN OPTISCH AKTIVER DIASTEREOMERER EISEN-VERBINDUNGEN

HENRI BRUNNER und EIKE SCHMIDT

*Fachbereich Chemie der Universität Regensburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 7. August 1972)

#### SUMMARY

The synthesis and separation of the diastereoisomeric iron complexes (+)- and (-)- $C_5H_5Fe(COOC_{10}H_{19})(CO)P(C_6H_5)_3$  is described. The optically active compounds do not racemise in solution, not even at higher temperatures. In the transesterification of the menthyl esters in methanol the methyl ester  $C_5H_5Fe(COOCH_3)(CO)P(C_6H_5)_3$  is produced in optically inactive form. As a racemisation mechanism a series of inversion steps is proposed. Using the new optically active menthyl phosphite  $P(OCH_2CH_2O)OC_{10}H_{19}$  the diastereoisomeric compounds  $C_5H_5Fe(COCH_3)(CO)P(OCH_2CH_2O)OC_{10}H_{19}$  were synthesised which, however, could not be separated.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die Darstellung und Trennung der diastereomeren Eisenkomplexe (+)- und (-)- $C_5H_5Fe(COOC_{10}H_{19})(CO)P(C_6H_5)_3$  wird beschrieben. Die optisch aktiven Verbindungen racemisieren in Lösung auch bei höheren Temperaturen nicht. Bei der Umesterung der Mentylester in Methanol entsteht der Methylester  $C_5H_5Fe(COOCH_3)(CO)P(C_6H_5)_3$  in optisch inaktiver Form. Als Racemisierungsmechanismus wird eine Folge von Inversionsschritten vorgeschlagen. Mit Hilfe des neuen optisch aktiven Menthyl-Phosphits  $P(OCH_2CH_2O)OC_{10}H_{19}$  wurden die diastereomeren Verbindungen  $C_5H_5Fe(COCH_3)(CO)P(OCH_2CH_2O)OC_{10}H_{19}$  erhalten, die sich allerdings nicht trennen liessen.

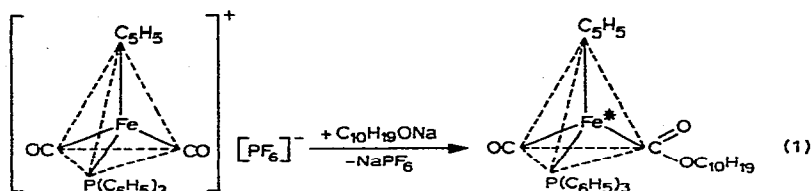
---

#### *Darstellung und Eigenschaften von (+)- und (-)- $C_5H_5Fe(COOC_{10}H_{19})(CO)P(C_6H_5)_3$*

Im Kation  $[C_5H_5Mn(CO)(NO)P(C_6H_5)_3]^{+2-5}$  sind 4 verschiedene Liganden annähernd tetraedrisch um das Manganatom angeordnet. Es liegt daher als Enantiomerenpaar vor. Bei der Addition des Mentholat-Anions an die Carbonylgruppe von  $[C_5H_5Mn(CO)(NO)P(C_6H_5)_3]^+$  entstehen die diastereomeren Mangan-

\* Für XIV. Mitteil. siehe Ref. 1.

Komplexe (+)- und (-)- $C_5H_5Mn(COOC_{10}H_{19})(NO)P(C_6H_5)_3$ <sup>6-8</sup>, die sich aufgrund von Löslichkeitsunterschieden trennen lassen. Dem chiralen Mn-Kation  $[C_5H_5Mn(CO)(NO)P(C_6H_5)_3]^+$  entspricht nach dem Nitrosylverschiebungssatz<sup>9</sup> das achirale Fe-Kation  $[C_5H_5Fe(CO)_2P(C_6H_5)_3]^+$ <sup>10</sup>, das am Metallatom zwei gleichartige Substituenten trägt. Wie bereits in einer Kurzmitteilung beschrieben<sup>11</sup>, entsteht jedoch bei der Mentholataddition an eine der beiden Carbonylgruppen nach Gl. 1 ebenfalls ein Asymmetriezentrum am Eisenatom. Dabei werden am Eisen-



atom einander entgegengesetzte Konfigurationen gebildet, je nachdem an welcher der beiden enantiotopen Carbonylgruppen des Kations  $[C_5H_5Fe(CO)_2P(C_6H_5)_3]^+$  der nucleophile Angriff erfolgt. Die diastereomeren neutralen Ester (+)- und (-)- $C_5H_5Fe(COOC_{10}H_{19})(CO)P(C_6H_5)_3$  Ia und Ib lassen sich aufgrund unterschiedlicher Löslichkeit in aliphatischen Kohlenwasserstoffen voneinander trennen. Die bei 546 nm (+)-drehende Verbindung Ia ist in n-Pentan gut, die (-)-drehende Ib hingegen nur mässig löslich.

In Lösung epimerisieren die Eisenverbindungen (+)- und (-)- $C_5H_5Fe(COOC_{10}H_{19})(CO)P(C_6H_5)_3$  im Gegensatz zu den isoelektronischen Manganverbindungen (+)- und (-)- $C_5H_5Mn(COOC_{10}H_{19})(NO)P(C_6H_5)_3$ <sup>6-8</sup> nicht, wie die Messung der spezifischen Drehwerte bei verschiedenen Temperaturen zeigt (Tabelle 1). Die Abnahme der Drehwerte bei Temperaturerhöhung bis 40° ist reversibel. Bei Temperaturen über 40° tritt teilweise Zersetzung der Komplexe ein.

Die Mutarotation der Mangan-Komplexe (+)- und (-)- $C_5H_5Mn(COOC_{10}H_{19})(NO)P(C_6H_5)_3$  ist auf die Spaltung der Mangan-Triphenylphosphin-Bindung zurückzuführen, deren Halbwertszeit bei Raumtemperatur etwa 2 Std. beträgt<sup>7,8</sup>. Aus der Reversibilität der Drehwertsänderung bei Temperaturerhöhung ergibt sich, dass die Eisen-Triphenylphosphin-Bindung in (+)- und (-)- $C_5H_5Fe(COOC_{10}H_{19})(CO)P(C_6H_5)_3$  auch bei 40° noch nicht dissoziiert.

SPEZIFISCHE DREHWERTE VON (+)- UND (-)- $C_5H_5Fe(COOC_{10}H_{19})(CO)P(C_6H_5)_3$  Ia UND Ib IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR IN  $10^{-3}$  M BENZOLLÖSUNG

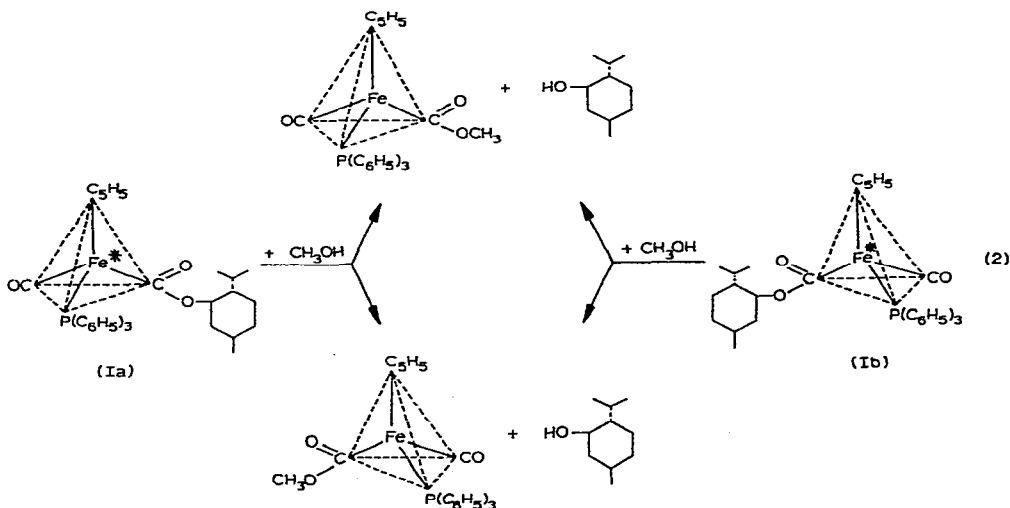
$T(^{\circ}C)$	Ia $[\alpha]_{546}$	Ib $[\alpha]_{546}$
15	+77°	-127°
20	+72°	-120°
25	+68°	-116°
30	+64°	-112°
35	+60°	-108°
40	+57°	-104°

In den IR-Spektren (KBr) von Ia und Ib treten die CO-Valenzschwingung der Eisen-Carbonyl-Gruppe bei  $1938\text{ cm}^{-1}$  und die Valenzschwingung der Eisen-Ester-Gruppe bei  $1615\text{ cm}^{-1}$  auf. Das Dublett des  $\pi$ -gebundenen Cyclopentadienylrings ( $J(\text{C}_5\text{H}_5\text{-P})1\text{ Hz}$ ) liegt in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren beider Diastereomeren bei  $\tau\ 5.65$  ( $\text{CS}_2$ -Lösung, TMS als externer Standard). Eine Aufspaltung des Cyclopentadienyl-Signals im Diastereomerengemisch ist nicht zu beobachten.

*Umesterung von (+)- und (-)- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{COOC}_{10}\text{H}_{19})(\text{CO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$*

Die getrennten Diastereomeren (+)- und (-)- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{COOC}_{10}\text{H}_{19})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  erwiesen sich als geeignetes Ausgangsmaterial für die Darstellung anderer optisch aktiver Mn-Komplexe. Sie liessen sich unter Erhaltung der Konfiguration durch Säurespaltung in (+)- und (-)- $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+\text{X}^-$  und durch Umesterung in Verbindungen des Typs (+)- und (-)- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{COOR})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ <sup>7,8</sup> überführen.

Da die Säurespaltung von (+)- und (-)- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{COOC}_{10}\text{H}_{19})(\text{CO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  die achiralen Salze  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]^+\text{X}^-$  ergeben würde, konzentrierten sich unsere Untersuchungen auf die Umesterungsreaktion. Es zeigte sich, dass bei Auflösung der Komplexe Ia und Ib in reinem Methanol rascher Verlust der optischen Aktivität eintritt. Dabei bildet sich nach Gl. 2 der optisch inaktive Methyl-ester  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{COOCH}_3)(\text{CO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ .



In *t*-Butanol verläuft der Drehwertsabfall der optisch aktiven Eisen-Menthyl-Ester langsamer. Im IR-Spektrum (KBr) von  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{COOCH}_3)(\text{CO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  tritt die CO-Valenzschwingung der Eisen-Carbonyl-Gruppe bei  $1942\text{ cm}^{-1}$ , die der Eisen-Ester-Gruppe bei  $1630\text{ cm}^{-1}$  auf. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheint das Dublett der Cyclopentadienylprotonen ( $J(\text{C}_5\text{H}_5\text{-P})1.5\text{ Hz}$ ) bei  $\tau\ 5.71$  und das Singulett der Methylprotonen bei  $\tau\ 7.16$  ( $\text{CS}_2$ -Lösung, TMS als interner Standard).

Im Gegensatz zu den Eisen-Komplexen reagieren die diastereomeren Mangan-Verbindungen (+)- und (-)- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{COOC}_{10}\text{H}_{19})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  nicht

mit reinem Methanol. Bei Zusatz von  $\text{NaOCH}_3$  entstehen jedoch unter Retention der Konfiguration am asymmetrischen Manganatom die optisch aktiven Methylester (+)- und (-)- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{COOCH}_3)(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ <sup>7,8</sup>.

Die Mangan-Methylester (+)- und (-)- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{COOCH}_3)(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  racemisieren in Lösung langsamer als die entsprechenden Mangan-Menthylester (+)- und (-)- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{COOC}_{10}\text{H}_{19})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ . Da sich die Eisen Menthyl-Verbindungen (+)- und (-)- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{COOC}_{10}\text{H}_{19})(\text{CO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  als konfigurationsstabil erwiesen, sollten auch die optisch aktiven Eisen-Methyl-Ester in Lösung nicht racemisieren. Der Verlust der optischen Drehungen bei der Umesterung von Ia und Ib in Methanol kann daher nicht mit einer vorgelagerten Epimerisierung bzw. einer nachträglichen Racemisierung erklärt werden; er muss unmittelbar mit dem Mechanismus der Umesterung zusammenhängen. Die Vermutung liegt nahe, dass die Umesterung der isoelektronischen Mn- und Fe-Ester nicht nach dem gleichen Mechanismus erfolgt.

Die Reaktion der Diastereomeren (+)- und (-)- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{COOC}_{10}\text{H}_{19})(\text{CO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  Ia und Ib mit  $\text{LiCH}_3$  führt, wie beschrieben<sup>13,14</sup>, zu den enantiomeren Acetylderivaten (-)- und (+)- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})(\text{COCH}_3)\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ . Die Spiegelbildlichkeit der Drehwerte und CD-Kurven von Ausgangsmaterial und Umsetzungsprodukt dieser Reaktion wurde mit dem Angriff des Nucleophils am Kohlenstoffatom des Carbonyl-Liganden und der Abspaltung des Mentholat-Ions vom Kohlenstoffatom der Estergruppe erklärt. Voraussetzung für diesen Reaktionsmechanismus ist, dass der Kohlenstoff des Carbonyl-Liganden dem nucleophilen Angriff gegenüber reaktiver ist als der Esterkohlenstoff. Einmaliger Angriff dieser Art, wie bei der stöchiometrischen Reaktion mit  $\text{LiCH}_3$  ergibt Inversion der Konfiguration am Fe-Atom, da zwei Liganden ihre Rollen tauschen<sup>13,14</sup>. Mehrmaliger Angriff, wie bei der Umesterung im Lösungsmittel Methanol, sollte dagegen zu wiederholten Inversionschritten und letztlich zur Racemisierung führen.

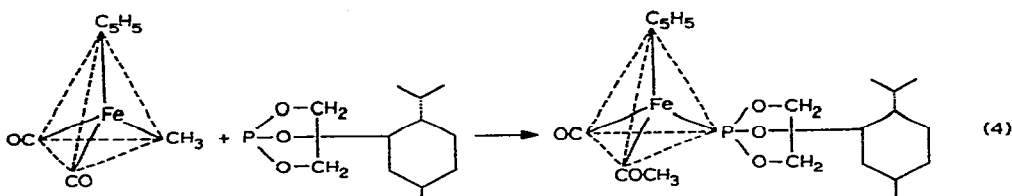
Im Hinblick auf die Reaktionsfähigkeit gegenüber Nucleophilen übertrifft in den Eisenestern der Carbonylkohlenstoff den Esterkohlenstoff, in den Manganestern dagegen der Esterkohlenstoff den Nitrosylstickstoff. Daher greift das Nucleophil bei der Umesterung der Mangan-Verbindungen (+)- und (-)- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{COOC}_{10}\text{H}_{19})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  immer am Esterkohlenstoff an unter Retention der Konfiguration am Manganatom. Die Reaktivitätsreihe gegenüber nucleophilem Angriff  $\text{C}\equiv\text{O} > \text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{OR} \end{smallmatrix} > \text{N}\equiv\text{O}$  erklärt also die Inversion der Konfiguration bei der Umsetzung von (+)- und (-)- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{COOC}_{10}\text{H}_{19})(\text{CO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  mit  $\text{LiCH}_3$ <sup>13,14</sup>, die Racemisierung bei der Umesterung von (+)- und (-)- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{COOC}_{10}\text{H}_{19})(\text{CO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  und die Retention der Konfiguration bei der Umesterung von (+)- und (-)- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{COOC}_{10}\text{H}_{19})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ <sup>7,8</sup>. Neben diesen stereochemischen Ergebnissen ist aufgrund der Reaktivitätsabstufung zwischen Carbonyl-, Ester- und Nitrosyl-Ligand auch verständlich, warum bei der Umesterung von (+)- und (-)- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{COOC}_{10}\text{H}_{19})(\text{CO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  bereits reines Methanol für den Angriff auf den reaktionsbereiten CO-Liganden genügt, während bei der Umesterung von (+)- und (-)- $\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{COOC}_{10}\text{H}_{19})(\text{NO})\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  eine höhere Konzentration an Alkoholat-Ionen für den Angriff auf den reaktionsträgeren Esterkohlenstoff erforderlich ist.

*Darstellung von  $C_5H_5Fe(COCH_3)(CO)P(OCH_2CH_2O)OC_{10}H_{19}$* 

Zur Darstellung weiterer diastereomerer Eisenkomplexe wurde ein neuer Phosphitligand, 2-Menthoxy-1,3,2-dioxaphospholan, synthetisiert. Bei der Umsetzung von 2-Chlor-1,3,2-dioxaphospholan<sup>15</sup> mit Na-mentholat nach Gl. 3 wird der Chlorsubstituent am Phosphor durch den Mentholatrest ersetzt.



Wie bei der Reaktion mit anderen Phosphiten<sup>16,17</sup> wandert unter dem Einfluss von 2-Menthoxy-1,3,2-dioxaphospholan die Methylgruppe in Cyclopentadienyl-eisen-dicarbonyl- $\sigma$ -methyl vom Eisenatom an einen der beiden Carbonyl-Liganden



unter Bildung einer Acetylgruppe (Gl. 4). Das Eisenatom wird dabei zu einem Asymmetriezentrum. Versuche, das nach Gl. (4) entstehende Diastereomeren-Gemisch durch fraktionierte Kristallisation, Chromatographie bzw. Eluieren mit verschiedenen Solventien bei verschiedenen Temperaturen zu trennen, ergaben keine nachweisbare Anreicherung eines der beiden möglichen Diastereomeren. Die spezifischen Drehwerte aller untersuchten Fraktionen lagen zwischen  $[\alpha]_{546}^{20}$   $-60^\circ$  und  $-70^\circ$ .

Im IR-Spektrum (KBr) von  $C_5H_5Fe(COCH_3)(CO)P(OCH_2CH_2O)OC_{10}H_{19}$  erscheint die langwellig gegenüber  $C_5H_5Fe(CO)_2CH_3$  verschobene CO-Valenzschwingung der Eisen-Carbonyl-Gruppe bei  $1930\text{ cm}^{-1}$ ; die Valenzschwingung der Acetyl-CO-Gruppe tritt bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  auf.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Darstellung von (+)- und (-)- $C_5H_5Fe(COOC_{10}H_{19})(CO)P(C_6H_5)_3$* 

5.41 g (9 mmol)  $[C_5H_5Fe(CO)_2P(C_6H_5)_3][PF_6]^{10}$ , suspendiert in 60 ml Äther, werden unter kräftigem Rühren bei Raumtemperatur mit 2.4 g (13.5 mmol) Na-mentholat versetzt. Im Verlauf einer Stunde tritt intensive Orangefärbung auf. Um eine Zersetzung durch Licht zu vermeiden, dunkelt man das Reaktionsgefäß ab. Nach 12–14 Stunden wird der Äther abgezogen. Es bleibt eine glasige, gelborange Masse zurück, die mit 50 ml Benzol aufgenommen wird. Die unlöslichen Salze  $Na[PF_6]$  und  $[C_5H_5Fe(CO)_2P(C_6H_5)_3][PF_6]$  werden abfiltriert. Das beim Abziehen des Benzols zurückbleibende ölige Produkt kann durch Zugabe von 20 ml Hexan zum Kristallisieren gebracht werden. Alle Arbeiten wurden unter Stickstoffschutz ausgeführt.

Zur Gewinnung von (+)- $C_5H_5Fe(COOC_{10}H_{19})(CO)P(C_6H_5)_3$  Ia wird das Diastereomeren-Gemisch portionsweise mit je 50 ml Pentan bei Raumtemperatur eluiert. Die spezifischen Drehwerte der aus den ersten Fraktionen gewonnen Festprodukte betragen etwa  $[\alpha]_{546}^{20} + 50^\circ$  ( $10^{-3}\text{ M}$  Benzollösung). Sinkt der Drehwert ab,

so ist der (+)-drehende Anteil Ia weitgehend aus dem Reaktionsgemisch herausgelöst. Nach Eindampfen der durch Vereinigung der ersten Fraktionen erhaltenen Lösung bleibt die angereicherte (+)-drehende Verbindung Ia zurück, die durch Waschen mit 10 ml Pentan gereinigt wird. Die Wiederholung des portionsweisen Eluierens mit Pentan führt zu -750 mg (+)- $C_5H_5Fe(COOC_{10}H_{19})(CO)P(C_6H_5)_3$  (30% d. Th.). Spezifischer Drehwert  $[\alpha]_{546}^{20} + 72^\circ$  ( $10^{-3}$  M Benzollösung). Zersetzung ab  $120^\circ$ . (Gef.: C, 70.67; H, 6.63; Fe, 9.40; Mol.-Gew. (osmometrisch in Benzol), 580.  $C_{35}H_{39}FeO_3P$  ber.: C, 70.71; H, 6.61; Fe, 9.39%; Mol.-Gew., 594.5.)

Der Rückstand, der (-)- $C_5H_5Fe(COOC_{10}H_{19})(CO)P(C_6H_5)_3$  Ib angereichert enthält, wird mit siedendem Pentan eine Stunde extrahiert. Dabei scheiden sich aus der Extraktionsflüssigkeit bis zu 1.35 g gelboranges (-)- $C_5H_5Fe(COOC_{10}H_{19})(CO)P(C_6H_5)_3$  ab (50% d. Th.). Spezifischer Drehwert  $[\alpha]_{546}^{20} - 120^\circ$  ( $10^{-3}$  M Benzollösung). Zersetzung ab  $120^\circ$ . (Gef.: C, 70.52; H, 6.70; Fe, 9.17; Mol.-Gew. (osmometrisch in Benzol), 578.  $C_{35}H_{39}FeO_3P$  ber.: C, 70.71; H, 6.61; Fe, 9.39%; Mol.-Gew., 594.5.)

### 2. Umesterung von (+)- $C_5H_5Fe(COOC_{10}H_{19})(CO)P(C_6H_5)_3$ mit Methanol

735 mg (1.24 mmol) (+)- $C_5H_5Fe(COOC_{10}H_{19})(CO)P(C_6H_5)_3$  werden mit 15 ml absolutem Methanol versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. In wenigen Minuten hat sich die Verbindung gelöst, kurz darauf fällt ein hellgelber, feinkristalliner Niederschlag von optisch inaktivem  $C_5H_5Fe(COOCH_3)(CO)P(C_6H_5)_3$  aus.

Nach 20 Minuten dekantiert man das Methanol ab und wäscht den Rückstand dreimal mit je 5 ml kaltem Methanol. Auf diese Weise erhält man 350 mg  $C_5H_5Fe(COOCH_3)(CO)P(C_6H_5)_3$  (60% d. Th.). Zersetzung ab  $90^\circ$ . (Gef.: C, 66.33; H, 4.98; Fe, 11.87%; Mol.-Gew. (osmometrisch in Benzol), 461.  $C_{26}H_{23}FeO_3P$  ber.: C, 66.40; H, 4.92; Fe, 11.87%; Mol.-Gew., 470.3.)

### 3. Darstellung von 2-Menthoxy-1,3,2-dioxaphospholan

In einem mit Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter versehenen Kolben werden 35 g (0.28 mol) 2-Chlor-1,3,2-dioxaphospholan<sup>15</sup> in 150 ml Benzol vorgelegt. Eine Lösung von 50 g (0.28 mol) Na-mentholat in 100 ml Benzol wird über einen Zeitraum von 90 Minuten zugetropft. Nachdem man das ausgefallene NaCl abfiltriert hat, wird das Lösungsmittel abgezogen und das Rohprodukt im Hochvakuum fraktioniert. Die Hauptfraktion geht zwischen  $85$  und  $98^\circ$  über. Ausbeute: 33.5 g (58% d. Th.). (Gef.: C, 56.88; H, 9.34.  $C_{12}H_{23}O_3P$  ber.: C, 58.53; H, 9.41%.)

### 4. Darstellung von $C_5H_5Fe(COCH_3)(CO)P(OCH_2CH_2O)OC_{10}H_{19}$

2.5 g (12.5 mmol)  $C_5H_5Fe(CO)_2CH_3$  und 3.2 g (12.5 mmol) 2-Menthoxy-1,3,2-dioxaphospholan werden in 25 ml frisch destilliertem THF 48 Stunden am Rückfluss gekocht. Das zeitliche Fortschreiten der Reaktion kann anhand der C=O-Valenzschwingung der Acetylgruppe bei  $1650\text{ cm}^{-1}$  verfolgt werden. Nach dem Abziehen des THF wird das Rohprodukt mit 20 ml Benzol aufgenommen. Anschliessend wird filtriert. Die eingeeengte Lösung versetzt man mit Hexan. Das ausgefallene hellgelbe  $C_5H_5Fe(COCH_3)(CO)P(OCH_2CH_2O)OC_{10}H_{19}$  wird aus Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 3.25 g (65% d. Th.). Zersetzung ab  $130^\circ$ . (Gef.: C, 54.85; H, 7.23; Fe, 12.70; Mol.-Gew. (osmometrisch in Benzol), 448.  $C_{20}H_{31}FeO_5P$  ber.: C, 54.80; H, 7.13; Fe, 12.74% Mol.-Gew., 438.3.)

## DANK

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

## LITERATUR

- 1 H. Brunner und M. Lappus, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 955.
- 2 H. Brunner, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 368 (1969) 120.
- 3 H. Brunner und H.-D. Schindler, *J. Organometal. Chem.*, 19 (1969) 135.
- 4 R. B. King und A. Efraty, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 2374.
- 5 R. A. James und J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc., A*, (1970) 850.
- 6 H. Brunner, *Angew. Chem.*, 81 (1969) 395; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 8 (1969) 382.
- 7 H. Brunner und H.-D. Schindler, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 2467.
- 8 H. Brunner und H.-D. Schindler, *Z. Naturforsch. B*, 25 (1971) 1220.
- 9 F. Seel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 249 (1942) 308.
- 10 P. M. Treichel, R. L. Shubkin, K. W. Barnett und D. Reichard, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1177.
- 11 H. Brunner und E. Schmidt, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) P53.
- 12 H. Brunner und H.-D. Schindler, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) C7.
- 13 H. Brunner, *Chimia*, 25 (1971) 284.
- 14 H. Brunner und E. Schmidt, *J. Organometal. Chem.*, 36 (1972) C18.
- 15 H. J. Lucas, F. W. Mitchell and C. N. Scully, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72 (1950) 5491.
- 16 J. P. Bibler und A. Wojcicki, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 889.
- 17 I. S. Butler, F. Basolo und R. G. Pearson, *Inorg. Chem.* 6 (1967) 2074.