

STEREOCHEMIE VON METALLOCELEN XVIII*. DARSTELLUNG, ROTATIONSDISPERSION UND ABSOLUTE KONFIGURATION VON OPTISCH AKTIVEN RUTHENOCENDERIVATEN

OTHMAR HOFER UND KARL SCHLÖGL

Organisch-Chemisches Institut der Universität Wien (Österreich)

(Eingegangen den 12. Februar 1968)

SUMMARY

Optical resolutions of 1,2-(α -oxotetramethylene)ruthenocene (I) and methylruthenocene- α -carboxylic acid (V) [via the menthydrazone and the salt with (–)- α -phenethylamine, respectively] afforded the dextrorotatory enantiomers. From these, several optically active transformation products, such as (–)-1,2-(1-butenylene)ruthenocene, (–)-1-acetyl-2-methyl-, (+)-1-vinyl-2-methyl- and (+)-1-ethynyl-2-methylruthenocene were prepared. Comparison of the signs of rotations, but especially of the ORD curves of these ruthenocene derivatives with those of analogous ferrocene derivatives allowed a conclusion to the absolute configurations, which then were confirmed by kinetic resolutions: In analogy to the corresponding metallocene derivatives, (+)-(I) and (+)-(V) have the configuration (1S). From the analogous behaviour of the "metallocene chromophors" upon analogous disturbances follows, that comparable $d-d$ electronic transitions may be attributed to all of these chromophors.

ZUSAMMENFASSUNG

Racematspaltung von 1,2-(α -Oxotetramethylen)ruthenocen (I) und Methylruthenocen- α -carbonsäure (V) [über das Menthydrazon bzw. das Salz mit (–)- α -Phenäthylamin] lieferte die rechtsdrehenden Enantiomeren. Ausgehend davon wurden mehrere opt. aktive Folgeprodukte, wie (–)-1,2-(1-Butenylen)ruthenocen, (–)-1-Acetyl-2-methyl-, (+)-1-Vinyl-2-methyl- und (+)-1-Äthynyl-2-methylruthenocen dargestellt. Ein Vergleich der Drehrichtungen, vor allem aber der ORD-Kurven dieser Ruthenocenderivate mit jenen analoger Ferrocenderivate erlaubte einen Schluß auf die absoluten Konfigurationen, die dann mit Hilfe kinetischer Racematspaltungen bestätigt wurden: In Analogie zu den entsprechenden Metallocenderivaten besitzen (+)-(I) und (+)-(V) die Konfiguration (1S). Aus dem analogen Verhalten der "Metallocenchromophore" bei analogen Störungen folgt, daß ihnen in allen Fällen vergleichbare $d-d$ -Übergänge zuzuordnen sind.

* XVII. Mitteilung siehe Ref. 1.

EINLEITUNG

Metallocene werden infolge ihrer speziellen Molekülgeometrie bei geeigneter Substitution chiral (=dissymmetrisch) und können dann in optisch aktiver Form erhalten werden. Diese Erscheinung der "Metallocenchiralität" wurde in den letzten Jahren an zahlreichen Derivaten des Ferrocens, Cymantrens* und Benchrotrens* ausführlicher studiert².

Im Hinblick auf die strukturelle Ähnlichkeit zwischen Ferrocen und Ruthenocen einerseits und Cymantren und Benchrotren andererseits schien es von Interesse, auch Ruthenocenderivate in diese Untersuchungen mit einzubeziehen**, und die entsprechenden optisch aktiven Ferrocen- und Ruthenocenderivate vor allem bezüglich ihrer Rotationsdispersion (ORD) miteinander zu vergleichen.

Hierfür waren besonders 1,2-(α -Oxotetramethylen)ruthenocen (I) und die Methylruthenocen- α -carbonsäure (V) geeignet, da die analogen optisch aktiven Derivate der übrigen Metallocene hinsichtlich ihrer Konfiguration und Konformation ausführlich untersucht worden waren, und die absoluten Konfigurationen aller dieser Verbindungen bekannt sind^{2,4,5}.

Die Synthesen der entsprechenden racem. Ruthenocenderivate wurden in der vorhergehenden Mitteilung beschrieben⁶. In der vorliegenden Arbeit soll über ihre Racematspaltung, die Darstellung von optisch aktiven Folgeprodukten, ihre ORD und die Ermittlung der absoluten Konfiguration berichtet werden.

1,2-(α -OXOTETRAMETHYLEN)RUTHENOCEN (I) UND FOLGEPRODUKTE

In Analogie zu den entsprechenden Ketonen der Ferrocen- und Cymantrenreihe² gelang die Racematspaltung von (I) mit (-)-Menthylhydrazid über das gut kristallisierende (+)-Menthylhydrazon. Aus diesem wurde nach mehrfacher Kristallisation aus Äthanol durch Hydrolyse mit methanol. H_3PO_4 in Gegenwart von Formaldehyd das rechtsdrehende Keton, (+)-(I), erhalten. Reduktion mit $LiAlH_4$ lieferte ein Gemisch der epimeren Carbinole (+)-(II) (*exo*) und (+)-(III) (*endo*), die mit saurem Al_2O_3 glatt zum stark linksdrehenden 1,2-(1-Butenylen)ruthenocen, (-)-(IV), dehydratisiert werden konnten.

Das Mengenverhältnis der Carbinole [(II) : (III) \approx 1 : 6.5] ist gegenüber den analogen Ferrocenderivaten (1 : 10)² deutlich zugunsten von *exo* (II) verschoben, was vielleicht aus der größeren Distanz der beiden Fünfringe beim Ruthenocen (3.7 gegenüber 3.3 Å beim Ferrocen)⁷ und der damit besseren Chance eines Hydridion-Angriffes "von innen" erklärt werden könnte. Die Zuordnung der Konfigurationen (*exo* bzw. *endo*) erfolgte wie beim Ferrocen² aufgrund der Mengenverhältnisse, der Adsorbierbarkeit [*exo*-(II) wird stärker adsorbiert und wandert daher am DC langsamer] und vor allem der OH-Banden in den IR-Spektren. In Einklang mit der Annahme einer O-H-Ru-Bindung beim *endo*-Carbinol tritt bei (III) eine scharfe Bande bei 3460 cm^{-1} auf, während (II) zwei OH-Banden aufweist: eine scharfe bei 3620 und eine breite (assoz. OH) um 3400 cm^{-1} .

Schon die Drehrichtungen der genannten Derivate (vgl. Tabelle 1) und die

* Cymantren = π -Cyclopentadienyl-Mn-tricarbonyl; Benchrotren = π -Benzol-Cr-tricarbonyl (vgl. Ref. 2).

** Vorläufige Mitteilung über einige Ergebnisse dieser Arbeit: Siehe Ref. 3.

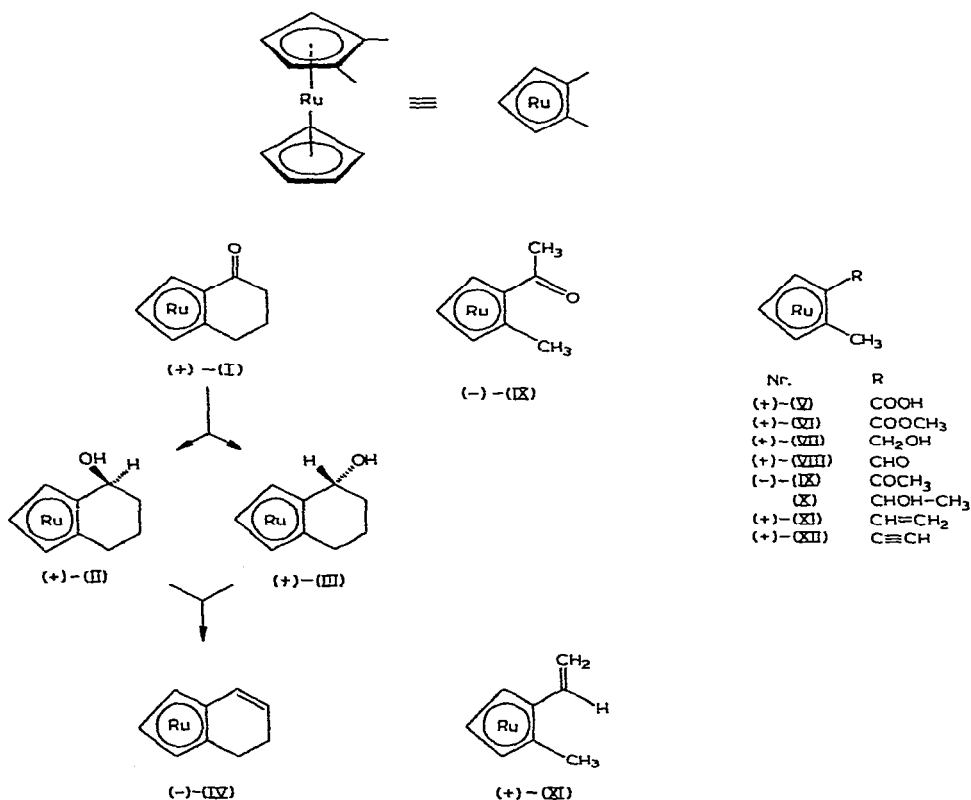
Vorzeichen der langwelligen Cottoneffekte in den ORD-Kurven (s. S. 462) erlaubten im Hinblick auf analoge Ergebnisse bei den anderen Metallocenen^{2,4,5} mit großer Sicherheit die Zuordnung der Absolutkonfiguration für (+)-(I) und (-)-(IV), nämlich (1S)*.

In allen bisher untersuchten Fällen besitzen die rechtsdrehenden 1,2-(α -Oxotetramethylen)metallocene vom Typ (I) dieselbe Konfiguration (1S) und liefern bei Reduktion und Dehydratisierung unter starker Drehwertverschiebung linksdrehende Cyclohexadienderivate vom Typ (IV)².

Die Bestätigung dieser Annahme konnte dann mittels der Methode von Horeau erbracht werden, die schon früher mit Erfolg zur Konfigurationsermittlung von 1,2-(α -Oxotetramethylen)metallocenen angewendet worden war (vgl. Ref. 2 und 4).

Die Korrektheit dieser und aller damit verknüpften Konfigurationen—und damit die Anwendbarkeit der Methode von Horeau auf Probleme der Metallocenchemie—wurde kürzlich durch eine röntgenographische Konfigurationsermittlung eines optisch aktiven Ferrocenderivates erwiesen⁸ (vgl. auch Ref. 4).

Wurde das erwähnte *endo*-Carbinol (+)-(III) mit racem. α -Phenylbuttersäureanhydrid in Pyridin umgesetzt, dann war die freigesetzte Phenylbuttersäure infolge kinetischer Racematspaltung optisch aktiv, und zwar rechtsdrehend. Wie in den



* Für die (R,S)-Nomenklatur von Metallocenen vgl. Ref. 2.

TABELLE I

[α]_D-WERTE UND COTTON-EFFEKTE VON RUTHENOCEN- UND ANALOGEN FERROCEN-DERIVATEN^a

Ruthenocen- derivat	R	Ruthenocene		Cottoneffekt		Ferrocene ^{3,9,12}	
		[α] _D (°)	[α] _D (°)	1. Extr.	2. Extr.	[α] _D (°)	Cottoneffekt um 450 nm, A ^b
Nr.							
(I)		+375	[M] ₃₉₅ +12000°	[M] ₃₃₀ -9100°	+21100	+580	+9000
(II)		+100				+125	
(III)		+110				+43	
(IV)		-920	[M] ₃₇₈ -18700°	[M] ₃₃₈ -3300°	-15400	-2090	-12000
(V)	COOH	+47	[M] ₃₇₈ +700°	[M] ₃₀₅ -3500°	+4200	+52	+1000°
(VI)	COOCH ₃	+21	[M] ₃₈₅ +460°	[M] ₃₁₆ -1450°	+1900	-11 ^d	+3000
(VII)	CH ₂ OH	+5.4				+9	
(VIII)	CHO	+62				+225	
(IX)	COCH ₃	-181	[M] ₃₇₇ -5150°	[M] ₃₃₃ +8000°	-13150	-544 ^d	-7000
(X)	CH=CH ₂	+276	[M] ₃₅₈ +6450°	[M] ₃₁₀ 0°	+6450	+1130 ^d	+9000
(XII)	C≡CH	+14				-2.6 ^d	+1000°

^a Die Drehungen wurden—wenn nicht anders vermerkt—in Äthanol bei 20° und bei Konzentrationen c=0.3–1.3, gemessen und sind auf optische Reinheit korrigiert. ^b Molare Amplituden. ^c In früheren Arbeiten^{2,15} wurden die Vorzeichen der längstwelligen "Cottoneffekte" (um 480 nm) angegeben. Nach neueren Resultaten liegen jedoch die Effekte des Ferrocenchromophors immer um 450 nm; damit sind (bei gleichbleibendem A) die Vorzeichen zu vertauschen. ^d In Benzol.

anderen Fällen² war auch hier die optische Ausbeute recht hoch, nämlich 44% (bei einer chem. Ausbeute von 39%). Aus der Drehrichtung (+) der freien Säure folgt für das Chiralitätszentrum [das Carbinol-C-Atom in (+)-(III)] die Konfiguration (R) und damit für (+)-(I) die bereits postulierte absolute Konfiguration (1S). (Vgl. das Formelbild auf S. 459).

METHYLRUTHENOCEN- α -CARBONSÄURE (V) UND FOLGEPRODUKTE

Wie bei den anderen Methylmetallocencarbonsäuren² gelang die Racematspaltung von (V) über das Salz mit (-)- α -Phenyläthylamin, wobei man (+)-(V) erhielt.

Veresterung mit Diazomethan lieferte den Methyl ester (+)-(VI), aus dem über das Carbinol (+)-(VII) [aus (VI) mit LiAlH_4 dargestellt] durch Oxydation mit MnO_2 der rechtsdrehende Aldehyd, (+)-(VIII), erhalten wurde.

Ferner konnten aus der Säure (+)-(V) die entsprechenden Acetyl- bzw. Vinylmethylruthenocene [(IX), (XI)] durch Umsetzung des Säurechlorides mit Dimethylcadmium (IX), bzw. durch Reduktion des stark linksdrehenden Acetylderivates (-)-(IX) mit LiAlH_4 und Dehydratisierung des dabei gebildeten Carbinols (X) erhalten werden. Auch hier ist wie bei dem entsprechenden Ferrocenderivat^{2,9} die Vinylverbindung (XI) stark rechtsdrehend, während 1-Äthynyl-2-methylruthenocen (XII), das aus (-)-(IX) durch Chlorformylierung und Fragmentierung des dabei gebildeten Chloracroleinderivates mit NaNH_2 zugänglich war (vgl. Ref. 6), einen nur geringen $[\alpha]_D$ -Wert aufweist (vgl. Ref. 10).

Die $[\alpha]_D$ -Werte aller optisch aktiven Ruthenocenderivate sind (nach Umrechnung auf optische Reinheit) in der Tabelle 1 enthalten, in der zum Vergleich auch die Drehungen der entsprechenden Ferrocenderivate (bekannter Absolutkonfiguration) angeführt sind.

Aus diesen Vergleichen, aber noch offensichtlicher aus den ORD-Kurven bzw. den langwelligen Cottoneffekten der aktiven Ruthenocenderivate (s. S. 462, 463) ging hervor, daß [wie schon bei den cyclischen Derivaten (I) und (IV)] auch bei den offenkettigen Methylruthenocenderivaten analoge Verbindungen der Ferrocen- und Ruthenocenreihe gleicher Drehrichtung identische Konfigurationen besitzen.

Bei analogen chemischen Veränderungen (z.B. $\text{COOH} \rightarrow \text{COCH}_3 \rightarrow \text{CH}=\text{CH}_2$; $\text{COOH} \rightarrow \text{CHO}$ oder 1,2-(α -Oxotetramethylen)- \rightarrow 1,2-(1-butenylen)metallocen treten ja gleichgerichtete Drehwertverschiebungen auf. Es können somit aufgrund des Freudenberg'schen Verschiebungssatzes, der auch bei Metallocenen gilt², für Verbindungen gleicher Drehrichtung auch identische Konfigurationen postuliert werden.

Der Beweis für die absolute Konfiguration der Säure (V), nämlich (+)-(1S), konnte dann durch kinetische Racematspaltung ihres Anhydrides mit α -Phenäthylamin geliefert werden. Nach Umsetzung des racem. Anhydrides [dargestellt aus dem Chlorid und K-Salz von (V)] mit (-)-Phenäthylamin in Pyridin war die freigesetzte Säure rechtsdrehend; die optische Ausbeute betrug 6% (6.5% bei der entsprechenden 2-Methylferrocencarbonsäure)¹¹. In Analogie zu allen Methylmetallocencarbonsäuren bekannter Konfiguration reagiert also auch hier bevorzugt (-)-(V) mit dem linksdrehenden Amin¹¹. (+)-(V) und alle Folgeprodukte [(VI)-(XII)] besitzen damit die Konfiguration (1S).

OPTISCHE ROTATIONSDISPERSION

Wie erwähnt, wurden alle diese konfigurativen Beziehungen und Schlüsse bezüglich der absoluten Konfigurationen durch die ORD der Ruthenocenderivate gestützt. Gemäß ihrer langwelligen Absorptionsbande im UV um 350 nm zeigen die optisch aktiven Derivate im Bereich dieser Bande einen ausgeprägten Cottoneseffekt (Vgl. Fig. 1–3). In den Fällen mit stark bevorzugten Konformationen sind die molaren Amplituden dieser Cottoneseffekte recht hoch (vgl. Tabelle 1); dies zeigt sich vor allem bei den cyclischen Derivaten wie (I) oder (IV), bei denen die Konformationen weitgehend fixiert sind (vor allem was die Stellung der CO- bzw. C=C-Gruppe relativ zum Methylruthenocenyl-rest betrifft). Wie bei den analogen α -substituierten Methylferrocenen lassen auch hier die einander entgegengesetzten Vorzeichen der Cottoneseffekte der offenkettigen Acetyl- bzw. Vinylmethylruthenocene [(IX), (XI)] im Vergleich zu den cyclischen Verbindungen [(I), (IV)] einen Schluß auf ihre bevorzugten (koplanaren) Konformationen zu¹²: Aus sterischen Gründen liegen die Konformationsgleichgewichte weit auf Seiten jener Konformerer, die in der Formelübersicht auf S. 459 gezeigt sind. (Bei den entsprechenden Ferrocenderivaten liegen bei 10° etwa 80% der bevorzugten Konformationen vor, wie aus der Temperaturabhängigkeit der ORD¹² bzw. durch Dipolmomentmessungen¹³ gezeigt wurde.)

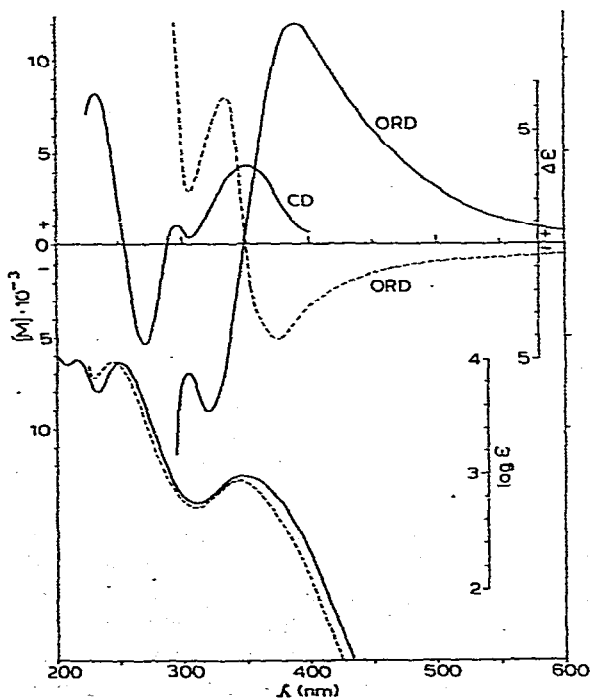


Fig. 1. Rotationsdispersion (ORD), Circular dichroismus (CD) und UV-Spektren von (+)-1,2-(α -Oxotetramethylen)ruthenocen (I) (—) und (-)-1-Acetyl-2-methylruthenocen (IX) (---). ORD und UV in Äthanol, CD in Dioxan.

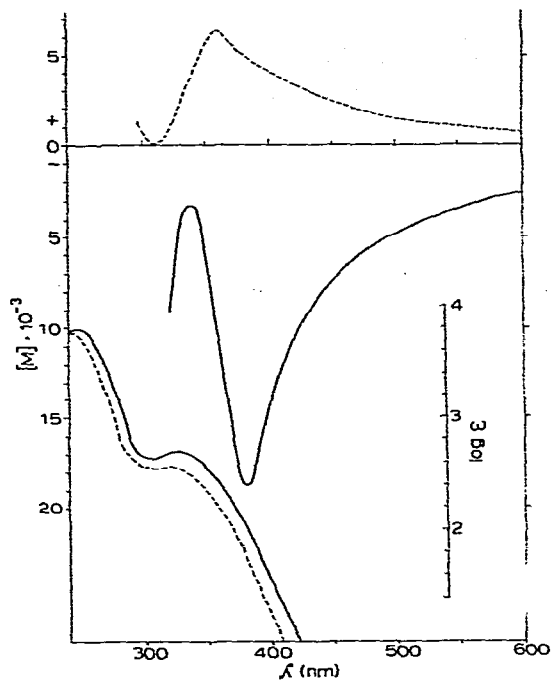


Fig. 2. ORD und UV-Spektren von (–)-1,2-(1-Butenyl)ruthenocen (IV) (—) und (+)-1-Vinyl-2-methylruthenocen (XI) (---) in Äthanol.

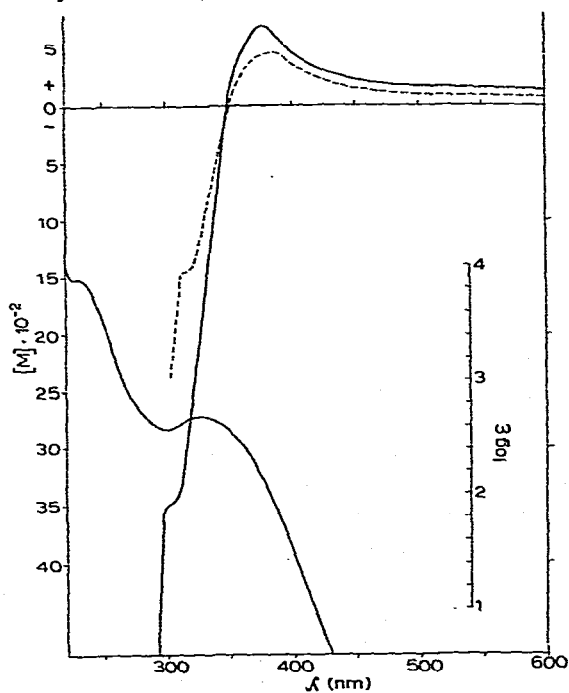


Fig. 3. ORD und UV-Spektren von (+)-2-Methylruthenocencarbonsäure (V) (—) und ihrem Methyl-ester (VI) (---) in Äthanol.

Beim 1-Äthynyl-2-methylruthenocen (XII) mit den beiden symmetrischen Gruppen CH_3 und $\text{C}\equiv\text{CH}$ ist keine Konformationschiralität möglich; der Beitrag zur Drehung stammt nur aus der Atomchiralität und ist dementsprechend gering¹⁰ (vgl. Tabelle 1).

Es fügen sich also die bei den optisch aktiven Ruthenocenderivaten erhaltenen Ergebnisse zwanglos in das bisher erarbeitete allgemeine Bild der Metallo-cenchiralität ein².

Auch in den vorliegenden Fällen führen analoge Störungen des "Ruthenocen-chromophors" (um 350 nm) zu analogen Erscheinungen in den ORD-Kurven; damit ist als wichtiges Ergebnis der Schluß berechtigt, daß den langwelligen Banden in den Elektronenabsorptionsspektren (um 440 nm beim Ferrocen¹⁴, 350 nm beim Ruthenocen) vergleichbare Elektronenübergänge zuzuordnen sind: Es handelt sich also um im wesentlichen am Metall lokalisierte $d-d$ -Übergänge.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Schmelzpunkte wurden am Kofler-Mikroskop (Thermometerablesung) ermittelt. Da aber nur in wenigen Fällen optisch reine Enantiomere vorlagen, sind die Schmelzpunkte meist unscharf und daher wenig charakteristisch. Die Reinigung der Verbindungen erfolgte durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel-G (Merck) in Benzol (nötigenfalls unter Zusatz von etwas Äthanol). Die Identifizierung und Charakterisierung erfolgte vor allem durch spektroskopische Methoden, wie NMR⁶-, IR- und UV-Spektren, die mit den Geräten Spektrometer A-60 A (Varian), Spektrophotometer 237 (Perkin-Elmer) und Spectronic 505 (Bausch & Lomb) in CCl_4 (NMR, IR) bzw. Äthanol (UV) aufgenommen wurden.

Die optischen Drehungen wurden mit dem lichtelektrischen Polarimeter 141 (Perkin-Elmer) bei 20° (Thermostatierung) in einer 1 dm-Küvette in Äthanol bei Konzentrationen c zwischen 0.3 und 1.0 gemessen. Zur Aufnahme der ORD-Kurven (vgl. Fig. 1-3) verwendeten wir als Lichtquelle einen Beckman-DU-Monochromator, der mit dem Polarimeter 141 kombiniert wurde. Die Messungen erfolgten punktweise in Konzentrationen um 0.1 unter Verwendung von Küvetten variabler Längen (5 bis 100 mm) bei 20°.

(+)-1,2-(α -Oxotetramethylen)ruthenocen (I)*

Eine Lösung von 0.67 g (2.24 mMol) racem. Keton (I)⁶ in einer Mischung aus 0.1 g Na-Acetat, 0.06 ml Eisessig und 5 ml Äthanol wurde mit 0.48 g (2.24 mMol) (-)-Menthylhydrazid ($[\alpha]_D -80^\circ$)¹⁶ versetzt und am Wasserbad 14 Stdn. im N_2 -Strom erhitzt. Beim Kühlen auf 0° fielen 0.45 g Mentylhydrazon aus, weitere 0.16 g wurden durch Einengen der Mutterlauge und Verdünnen mit H_2O erhalten. Gesamtausbe. 0.61 g (55% d. Th.). Schmp. 175-190°. $[\alpha]_D +55.5^\circ$. (Gef.: N, 5.60. $\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_2\text{Ru}$ ber.: N, 5.66%.)

Zur Racematspaltung wurde dieses Mentylhydrazon wie folgt aus absol. Äthanol umkristallisiert:

* Alle beschriebenen optisch aktiven Ruthenocenderivate besitzen die absolute Konfiguration (1S).

Menthydrazon (mg)	Äthanol (ml)	Kristallisit			Mutterlauge. $[\alpha]_D$ (°)	Keton (I), $[\alpha]_D$ (°)	
		(mg)	Schmp. (°C)	$[\alpha]_D$ (°)		Aus Krist.	Aus Mutterlauge
610	10	321	205–207	+445	–126		–74.8
321	8	170	207–209	+590	+133		
170	6.5	102	207–210	+647	+365	+351	+142
102	5.5	66	208–210	+645	+530	+375 ^a	+338

^a Nach Kristallisation aus Hexan; Schmp. 117–119°. $[\alpha]_D$ des nicht umkristallisierten Ketons +361°.

Zur Hydrolyse des Menthydrazons wurde eine Lösung von 69.2 mg (0.14 mMol) in 2.5 ml Methanol mit 0.9 ml 30% wäbr. Formaldehydlösung und 0.09 ml 85% H_3PO_4 1.5 Std. im N_2 -Strom am Wasserbad erhitzt. Nach Einengen im Vak. und Verdünnen mit H_2O auf ca. 20 ml wurde mit Äther extrahiert, die Ätherphase mit $NaHCO_3$ -Lösung und H_2O gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und im Vak. abgedampft. Reinigung des Rückstandes durch präparative DC lieferte 39.4 mg (94% d.Th.) Keton. Schmp. 117–119°. (Racem. Keton 104–107°)⁶. IR: 1677 cm^{-1} . UV-Maxima sind hier und im folgenden in nm angegeben; die ϵ -Werte sind in () angeführt: 347 (980) und 250 nm (9620); (s. Fig. 1). ORD s. Tabelle 1 und Fig. 1. $[\alpha]_D$ +375°. (Gef.: C, 56.07; H, 4.50. $C_{14}H_{14}ORu$ ber.: C, 56.17; H, 4.71%.)

(+)-1,2-(α -exo-Hydroxytetramethylen)- und (+)-1,2-(α -endo-Hydroxytetramethylen)-ruthenocen [(II) bzw. (III)]

Eine Lösung von 87 mg (0.29 mMol) (I) ($[\alpha]_D$ +146°, d.i. 39% opt. rein) in 4 ml absol. Äther wurde mit 50 mg $LiAlH_4$ 10 Min bei Raumtemp. gerührt. Übliche Aufarbeitung ergab 73 mg Carbinolgemisch [(II) und (III)], das durch präparative DC in Benzol/Äthanol (15/1) aufgetrennt wurde, wobei man 52.2 mg (60% d.Th.) rascher wanderndes (III) und 8.1 mg (9.3% d.Th.) stärker adsorbiertes (II) erhielt. Öle.

(II); IR: OH-Banden bei 3620 (scharf) und 3400 cm^{-1} (breit). $[\alpha]_D$ +38.8°, d.i. +100°, korr. auf opt. Reinheit.

(III); IR: OH-Bande bei 3460 cm^{-1} . $[\alpha]_D$ +34.2°; +110° (korr.).

(–)-1,2-(1-Butenyl)ruthenocen (IV)

14.3 mg des Carbinolgemisches (II) + (III) (39% opt. rein) wurden durch Schütteln einer Lösung in absol. Benzol mit saurem Al_2O_3 (Woelm) dehydratisiert. Nach 10 Min wurde filtriert, mit Benzol nachgewaschen, im Vak. abgedampft und der Rückstand durch präparative DC in Benzol gereinigt. Ausb. 10.8 mg (80% d.Th.) (IV) vom Schmp. 55–64°. IR: 1615 cm^{-1} (C=C). UV: 325 (510) und 250 nm (6300) (s. Fig. 2). ORD s. Tabelle 1 und Fig. 2. $[\alpha]_D$ –357°; korr. auf opt. Reinheit –92°.

Umsetzung von (+)-(III) mit racem. α -Phenylbuttersäureanhydrid

Eine Lösung von 46 mg (0.153 mMol) endo-Carbinol (+)-(III) ($[\alpha]_D$ +43.2°, d.i. 39% opt. rein) in 2 ml absol. Pyridin wurde mit einer Lösung von 1.2 g (3.87 mMol) racem. Phenylbuttersäureanhydrid in 2 ml absol. Pyridin vereinigt und die Mischung 18 Std. bei 20° im Dunkeln aufbewahrt. Hierauf wurde mit Benzol und Wasser versetzt und nach 20 Min gut mit 0.2 N Na_2CO_3 -Lösung ausgeschüttelt. Ansäuern der

wäBr. Phase mit Salzsäure (5 N) und Extraktion mit Benzol ergaben 119 mg α -Phenylbuttersäure; α_D in 1 ml Benzol $+0.161^\circ$. Aus der Benzolphase wurden nach Waschen mit 1 N Salzsäure, 5% wäBr. Athanolaminlösung und H₂O durch präparative DC des Abdampfrückstandes 26.5 mg (39% d.Th.) Phenylbuttersäureester von (III) (C₂₄H₂₆O₂Ru) isoliert. IR: CO-Bande bei 1730 cm⁻¹.

Aus der chem. Ausbeute (39%) und der Drehung der freigesetzten Säure ($+0.161^\circ$) ergibt sich unter Berücksichtigung der optischen Reinheit des verwendeten (+)-(III) (39%) eine opt. Ausb. der kinetischen Racematspaltung von 44%.

(+)-2-Methylruthenocencarbonsäure (V)

Eine Lösung von 252.5 mg (0.874 mMol) racem. Säure (V)⁶ in 5 ml Äthanol wurde mit einer Lösung von 116 mg (0.96 mMol) α -Phenäthylamin ($[\alpha]_D -38.3^\circ$) in wenig Äthanol vereinigt, die Mischung im Vak. auf 6 ml eingengt und in der Hitze mit 10 ml Äther versetzt. Nach mehrstündigem, allmählichem Abkühlen waren 200 mg des Phenäthylaminsalzes von (V) auskristallisiert. Schmp. 165–178°. (Gef.: N, 3.52. C₂₀H₂₃NO₂Ru ber.: N, 3.41%). Die aus diesem Salz durch Suspendieren in Äther, Ausschütteln mit 2 N NaOH, Ansäuern der Lauge mit 50 proz. H₃PO₄ und Extraktion mit Äther erhaltene Säure (V) war bereits 82% opt. rein (s. Tabelle).

Das Salz wurde wie folgt aus Äthanol/Äther umkristallisiert:

Salz (mg)	EtOH (ml)	Äther (ml)	Salz			Säure (V), $[\alpha]_D$ (°)	
			mg	Schmp. (°C)	$[\alpha]_D$ (°)	Aus Krist.	Aus Mutter- lauge
357	6	10	200	165–178	+15.4		-38.5
200	4	8	135	170–176	+31		-3.5
135	4	10	77	175–185	+32		+29.1
77	3	8	44	178–186	+34	+46.7	+44.0
44	2	5	30	182–189	+33	+47.3 ^a	+46.6

^a Schmp. 191–197° (das Racemat schmilzt von 171–175°)⁶. UV: 326 (487) und 250 nm (7430) (s. Fig. 3), ORD s. Tabelle 1 und Fig. 3. (Gef.: Äq.-Gew. 283. C₁₂H₁₂O₂Ru ber.: Äq.-Gew. 289.)

Der Methylester (VI) wurde aus (+)-(V) mit CH₂N₂ in Äther erhalten. Reinigung durch präparative DC. Gelbes Öl. IR: CO-Bande bei 1727 cm⁻¹. Das UV-Spektrum ist mit dem der Säure praktisch identisch (s. Fig. 3). $[\alpha]_D +21.1^\circ$. ORD s. Tabelle 1 und Fig. 3.

(+)-1-(Hydroxymethyl)-2-methylruthenocen (VII)

Reduktion von 20 mg (0.066 mMol) Ester (+)-(VI) mit LiAlH₄ in absol. Äther lieferte nach präparativer DC 14.4 mg (79% d.Th.) (+)-(VII). $[\alpha]_D +5.4^\circ$. IR: OH-Banden bei 3620 und 3495 cm⁻¹.

(+)-2-Methylruthenocenaldehyd (VIII)

Zur Oxydation wurde eine Lösung von 8.5 mg (+)-(VII) in 3 ml CHCl₃ mit ca. 100 mg aktiv. MnO₂ 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei nach 1, 2 und 3 Stdn. noch jeweils 50 mg MnO₂ zugesetzt wurden. Filtrieren und Abdampfen der Lösung

im Vak. lieferten 6.8 mg (80% d. Th.) eines rasch kristallisierenden Öls. Schmp. 70–73°. IR: CO-Banden bei 1690 und 1680 cm^{-1} . $[\alpha]_D + 62^\circ$.

Das Semicarbazon von (+)-(VIII) schmolz nach Kristallisation aus Äther von 212–215°. (Gef.: N, 12.86. $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{ORu}$ ber.: N, 12.72%.)

(–)-1-Acetyl-2-methylruthenocen (IX)

Zur Darstellung des Chlorides wurden 50 mg (0.173 mMol) (+)-(V) ($[\alpha]_D + 38.5^\circ$, d.i. 82% opt. rein) in 3 ml absol. Benzol mit 0.2 ml PCl_3 1.5 Stdn. bei 70° gerührt, dann die Lösung vom Niederschlag abgegossen, im Vak. eingedampft und der Rückstand in 4 ml absol. Benzol gelöst. Diese Lösung tropfen wir unter Rühren bei 20° zu einer Lösung von $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ in absol. Äther (aus 2 mMol CH_3MgI und 300 mg CdCl_2 , 45 Min unter Rückfluß rühren). Nach 30 Min wurde mit verd. H_2SO_4 zersetzt, gut ausgeäthert, die Ätherlösung mit NaHCO_3 -Lösung und H_2O gewaschen, getrocknet und der Abdampfrückstand durch präparative DC gereinigt. Dabei erhielt man 36.5 mg (73% d. Th.) des Ketons (IX) vom Schmp. 57–65°. IR: CO-Bande bei 1673 cm^{-1} . NMR: Ringprotonen bei δ 4.81 (1H), 4.64 (1H), 4.50 (1H) und 4.46 (5H); Methylprotonen bei δ 2.22 und 2.20 (je 3H). UV: 341 (875) und 245 nm (9700) (s. Fig. 1). $[\alpha]_D - 148.5^\circ$; korr. auf opt. Reinheit $- 181^\circ$. ORD s. Tabelle 1 und Fig. 1. (Gef.: C, 54.00; H, 5.08. $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{ORu}$ ber.: C, 54.34; H, 4.91%.)

(+)-1-Vinyl-2-methylruthenocen (XI)

7.5 mg (0.026 mMol) Keton (–)-(IX) (82% opt. rein) wurden in 3 ml absol. Äther mit ca. 10 mg LiAlH_4 einige Min bei Raumtemp. gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das Carbinolgemisch (vgl. Ref. 10) mit saurem Al_2O_3 in Benzol wie bei (IV) beschrieben dehydratisiert. Reinigung durch präparative DC lieferte 5.3 mg (75% d. Th.). IR: C=C-Bande bei 1623 cm^{-1} . UV: 319 (375) und 243 nm (5800) (s. Fig. 2). $[\alpha]_D + 227^\circ$; korr. auf opt. Reinheit $+ 276^\circ$. ORD s. Tabelle 1 und Fig. 2.

(+)-1-Äthynyl-2-methylruthenocen (XII)

Die Darstellung des Acetylens erfolgte aus dem Keton (IX) (22 mg, d.s. 0.076 mMol; 82% opt. rein) in Analogie zu Äthynylruthenocen⁶ durch Chlorformylierung mit POCl_3 /Dimethylformamid und anschließende Fragmentierung des Chloracroleinderivates mit NaNH_2 in Äther. Nach präparativer DC erhielt man 13.3 mg (65% d. Th.) (XII). IR: 3300 ($\equiv\text{C}-\text{H}$) und 2105 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$). $[\alpha]_D + 11.5^\circ$; korr. auf opt. Reinheit $+ 14.0^\circ$.

Anhydrid der Methylruthenocen- α -carbonsäure

Das Chlorid von racem. (V) [zur Darstellung vgl. bei (IX)] wurde mit dem K-Salz von (V) (aus der Säure mit der ber. Menge methanol. KOCH_3 -Lösung erhalten) in absol. Benzol 3 Stdn. im N_2 -Strom erhitzt. Nach Kühlen wurde mit Eiswasser und kalter NaHCO_3 -Lösung gewaschen, getrocknet und der Abdampfrückstand durch präparative DC gereinigt. Dabei erhielt man aus insgesamt 90 mg (0.31 mMol) (V) 45 mg (52% d. Th.) Anhydrid von Schmp. 115–118° (aus Petroläther). IR: CO-Banden bei 1780 und 1725 cm^{-1} . (Gef.: C, 51.25; H, 3.94. $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{Ru}_2$ ber.: C, 51.41; H, 3.96%.)

Kinetische Racematspaltung

Eine Lösung von 39 mg (0.07 mMol) Anhydrid in 2.3 ml absol. Pyridin wurde

bei -5° mit einer Pyridinlösung (0.8 ml) von 6.5 mg (0.054 mMol) $(-)\text{-}\alpha\text{-Phen}\text{-}\text{äthylamin}$ ($[\alpha]_{\text{D}} -38.3^{\circ}$) vereinigt und die Mischung 20 Stdn. bei 0° aufbewahrt. Hierauf wurde mit Benzol verdünnt, und die freigesetzte Säure mit NaHCO_3 -Lösung extrahiert. Nach Ansäuern mit H_3PO_4 und Extraktion mit Benzol erhielt man 15 mg Säure (V); $[\alpha]_{\text{D}} +2.9^{\circ}$ ($c=1.5$ in Äthanol).

Aus der ursprünglichen Benzollösung ließen sich durch präparative DC 9 mg unumgesetztes Anhydrid und 21 mg Phenäthylamid von (V) isolieren; Schmp. $119\text{--}126^{\circ}$. IR: NH-Banden bei 3440 und 3360 cm^{-1} , CO-Bande bei 1665 cm^{-1} .

Es war somit die chem. Ausb. praktisch quantitativ; daher beträgt die opt. Ausb. der kinetischen Racematspaltung 6%.

DANK

Dem österr. Forschungsrat danken wir für die Bereitstellung von Mitteln zum Ankauf eines lichtelekt. Polarimeters und der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Herrn Doz. Dr. G. SNATZKE, Bonn, sind wir für die Messung des Circular-dichroismus, und Herrn Dr. H. FALK, Wien, für die Hilfe bei der Aufnahme der ORD-Kurven sehr zu Dank verpflichtet. Die Mikroanalysen wurden von Herrn H. BIELER im Mikrolaboratorium des Organ.-chem. Institutes ausgeführt.

LITERATUR

- 1 H. GOWAL UND K. SCHLÖGL, *Monatsh. Chem.*, 99 (1968) 972.
- 2 K. SCHLÖGL, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 6 (1966) 479.
K. SCHLÖGL, in N. L. ALLINGER UND E. L. ELIEL (Eds.), *Topics in Stereochemistry*, Vol. 1, Interscience Publ., New York, 1967, p. 39.
- 3 O. HOFER UND K. SCHLÖGL, *Tetrahedron Lett.*, (1967) 3485.
- 4 G. HALLER UND K. SCHLÖGL, *Monatsh. Chem.*, 98 (1967) 2044.
- 5 H. GOWAL UND K. SCHLÖGL, *Monatsh. Chem.*, 99 (1968) 267.
- 6 O. HOFER UND K. SCHLÖGL, *J. Organometal. Chem.*, cf. 13 (1968) 443.
- 7 M. ROSENBLUM, *Chemistry of the Iron Group Metalloenes*, Part One, Interscience. New York, 1965, p. 31.
- 8 O. L. CARTER, A. T. MCPHAIL UND G. A. SIM, *J. Chem. Soc. A*, (1967) 365.
- 9 G. HALLER UND K. SCHLÖGL, *Monatsh. Chem.*, 98 (1967) 603.
- 10 H. FALK UND K. SCHLÖGL, *Tetrahedron*, 22 (1966) 3047.
- 11 H. FALK, K. SCHLÖGL UND W. STEYRER, *Monatsh. Chem.*, 97 (1966) 1029; H. FALK UND K. SCHLÖGL, *Monatsh. Chem.*, 99 (1968) 578.
- 12 H. FALK, G. HALLER UND K. SCHLÖGL, *Monatsh. Chem.*, 98 (1967) 2058.
- 13 H. FALK UND G. HALLER, *Monatsh. Chem.*, 98 (1967) 2290.
- 14 A. T. ARMSTRONG, F. SMITH, E. ELDER UND S. P. MCGLYNN, *J. Chem. Phys.*, 46 (1967) 4321; A. T. ARMSTRONG, D. G. CARROLL UND S. P. MCGLYNN, *J. Chem. Phys.*, 47 (1967) 1104.
- 15 H. GOWAL UND K. SCHLÖGL, *Monatsh. Chem.*, 98 (1967) 2302.
- 16 R. B. WOODWARD, T. P. KOHMANN UND G. C. HARRIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63 (1941) 120.