

Ferrocenasymmetrie*, 3. Mitt.¹:

Die Konfiguration von Mono- und Bis-(α -ketotetramethylen)-ferrocen²

(24. Mitt. über Ferrocenderivate³)

Von

H. Falk und K. Schlögl

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 5. November 1964)

Die absolute Konfiguration von (+)-1,2-(α -Ketotetramethylen)-ferrocen (Ferroceno[1,2]cyclohexenon) wurde nach Überführung in das *exo*-Carbinol (II) durch kinetische Racematspaltung von α -Phenyl-buttersäureanhydrid (*Horeaus* Methode) als (*R*) ermittelt. Eine Zuordnung der Konfigurationen für die beiden isomeren (*cis*- bzw. *trans*-) Bis-(α -ketotetramethylen)-ferrocene war durch Spaltungsversuche möglich. Demnach handelt es sich beim tieferschmelzenden Bis-keton (Schmp. 160°) um das Racemat (*trans*-) und beim anderen Isomeren (Schmp. 170°) um die *Meso*- (*cis*-) Form. Dem rechtsdrehenden Bis-keton, das in eine linksdrehende Bis-vinylverbindung (IX) überführbar ist, kommt sehr wahrscheinlich die (*R*),(*R'*)-Konfiguration zu.

The absolute configuration of (+)-1,2-(α -ketotetramethylene)-ferrocene (ferroceno[1,2]cyclohexenone) could be established as

* Einem neueren Vorschlag zufolge [*R. S. Cahn*, J. Chem. Educ. **41**, 116 (1964)] soll die für das Auftreten von Enantiomeren notwendige und hinreichende Bedingung als „Chirality“ bezeichnet werden. Da aber die optisch aktiven Verbindungen der Ferrocenreihe tatsächlich asymmetrisch sind und „Chiralität“ im deutschen Sprachgebrauch noch nicht verwendet wurde, soll bis auf weiteres der Ausdruck „Ferrocenasymmetrie“ beibehalten werden.

Anmerkung während der Korrektur: Vgl. hierzu jedoch die kürzlich erschienene Arbeit von *V. Prelog* und *H. Gerlach*, Helv. chim. Acta **47**, 2288 (1964).

¹ 2. Mitt.: *K. Schlögl*, *M. Fried* und *H. Falk*, Mh. Chem. **95**, 576 (1964).

² Vorläufige Mitt. über die Absolutkonfiguration des Monoketons: *K. Schlögl* und *H. Falk*, Angew. Chem. **76**, 570 (1964); Internat. Edit. **3**, 512 (1964).

³ 23. Mitt.: *H. Egger* und *K. Schlögl*, Mh. Chem. **95**, 1750 (1964).

being (*R*) after conversion into the *exo*-carbinol (II) by kinetic resolution of α -phenylbutyric anhydride (*Horeaus* method). For both isomeric (*cis*- and *trans*- resp.) bis-(α -keto-tetramethylene)-ferrocenes the configurations could be attributed by resolution experiments. Accordingly, the lower melting bis-ketone (m. p. 160°) is the racemate (*trans*-) and the second isomer (m. p. 170°) has the *meso*- (*cis*-) configuration. The dextrorotatory bis-ketone, from which a laevorotatory bis-vinylcompound (IX) was obtained, very probably has the (*R*), (*R'*)-configuration.

Asymmetrisch substituierte Ferrocene können bei Vorliegen geeigneter Substituenten in optische Antipoden gespalten werden. Die damit zusammenhängenden Probleme wurden in einer früheren Mitteilung eingehender diskutiert⁴. Es konnten dann durch chemische Korrelation insgesamt 26 optisch aktive, α -disubstituierte Ferrocenderivate in ihrer Konfiguration untereinander und mit (+)-1,2-(α -Ketotetramethylen)-ferrocen {Ferroceno[1,2]cyclohexen-(1)-on-(3), I} verknüpft werden, das wir deshalb als Bezugssubstanz für diese sterische Reihe vorgeschlagen haben¹.

Über die Ermittlung der absoluten Konfiguration von (+)-I (vgl.²) sowie über die Zuordnung der Konfigurationen für die beiden zweifach überbrückten Ketone (VII, VIII), die bei der Cyclisierung von Ferrocen-1,1'-bis-buttersäure entstehen, soll im folgenden berichtet werden.

Die absolute Konfiguration von (+)-Ferroceno[1,2]cyclohexen-(1)-on-(3) (I)

Zur chemischen Konfigurationbestimmung des homoannular überbrückten „planar-asymmetrischen“* Ketons kamen solche Methoden in Frage, die es erlaubten, die Absolutkonfiguration eines Asymmetrie-zentrums zu ermitteln, das sich in sterisch übersichtlicher Weise von der CO-Gruppe ableitet⁵. Damit mußte dann die räumliche Lage des *Fc*-Restes und der (CH₂)₃-Kette zueinander und somit die absolute Konfiguration des Ketons (I) bekannt sein.

Hierfür wurden folgende Möglichkeiten in Betracht gezogen:

1. Durch asymmetrische Addition geeigneter Partner an die CO-Gruppe wird ein Asymmetriezentrum eingeführt, dessen absolute Konfiguration

* In Ergänzung zu den Erscheinungen der Zentro- und axialen Asymmetrie⁵ haben wir für solche asymmetrische Verbindungen, die nicht unter diese beiden Gruppen fallen (vor allem für Ferrocenderivate) den Begriff „planare Asymmetrie“ geprägt und definiert⁴. Leider ist uns aber entgangen, daß schon *R. S. Cahn*, *C. K. Ingold* und *V. Prelog* {*Experientia* [Basel] **12**, 81 (1956)} diesen Ausdruck, der übrigens auch im Buch von *Elie*⁵ (vgl. Fußnote S. 313) nicht aufscheint, wenn auch mit anderer Definition vorgeschlagen haben.

⁴ *K. Schlögl* und *M. Fried*, *Mh. Chem.* **95**, 558 (1964).

⁵ *E. L. Elie*, *Stereochem. of Carbon Compounds*, McGraw-Hill, New York 1962.

empirisch ermittelt wird oder sich aus dem bekannten Reaktionsverlauf ergibt. Für unseren Fall erwiesen sich jedoch weder die asymmetrische Reduktion nach *Meerwein—Ponndorf—Verley*⁶ unter Benützung eines optisch aktiven Carbinols bekannter Konfiguration, noch die Reduktion mit asymmetrischen Boranen⁷ als gangbar, da das Keton I nach keiner dieser Methoden reduzierbar ist; dieser Befund stimmt auch damit überein, daß bei der polaro-graphischen Reduktion von I kein Halbstufenpotential auftritt⁸. Die asymmetrisch verlaufende Cyanhydrinreaktion in Gegenwart optisch aktiver Katalysatoren⁹ schien uns wegen der geringen optischen Ausbeuten nicht anwendbar.

2. Addition von optisch aktivem Di-isopinocampheyl-boran an Olefine verläuft nach Untersuchungen von *H. C. Brown* und seiner Schule¹⁰ in sterisch vorhersagbarer Weise; bei partieller Umsetzung ist dann die absolute Konfiguration des rückgewonnenen (optisch aktiven) Olefins bekannt. Das Keton I kann nun über das Carbinolgemisch (II, III) leicht in Ferroceno[1,2]cyclohexadien-(1,3) (IV) übergeführt werden, das durch besonders hohe spezif. Drehung ausgezeichnet ist¹. Vorversuche zeigten jedoch, daß die Addition von Boranen an IV, wenn überhaupt, nur sehr langsam erfolgt, sodaß die Addition des raumerfüllenden Di- (und Tri-)isopinocampheylborans aussichtslos erschien.

3. Reduktion von (+)-I führt zu einem Gemisch von wenig *exo*- und viel *endo*-Carbinol (II bzw. III); da sich die beiden epimeren Carbinole gut trennen lassen, sollte die Ermittlung der absoluten Konfiguration des asymmetrischen C-Atoms (zweckmäßig im *exo*-Carbinol II, s. unten) zur Kenntnis der absoluten Konfiguration des Ketons I führen.

Hierfür standen wieder zwei prinzipielle Methoden zur Verfügung, von denen die zweite zum Ziel führte. Das bekannte Verfahren von *Prelog*¹¹, nämlich die Veresterung optisch aktiver Carbinole mit Phenylglyoxylsäure, nachfolgende (sterisch kontrollierte) Addition von CH_3MgHal und Verseifung, bei der man infolge der asymmetrischen Synthese optisch aktive Atrolactinsäure erhält, scheiterte vor allem daran, daß die Veresterung von II nur sehr unbefriedigend (unter Bildung einiger Nebenprodukte) verlief, sodaß im Hinblick auf die eher mäßigen optischen Ausbeuten auch diese Methode nicht in Frage kam.

Schließlich erwies sich die Methode von *Horeau*¹² als anwendbar, die auf der kinetischen Racematspaltung von *racem.* α -Phenyl-buttersäure-anhydrid durch ein optisch aktives Carbinol beruht. Die Drehrichtung der dabei freigesetzten Säure ist mit der Konfiguration des fraglichen Carbinols durch eine empirische Beziehung verknüpft: Rechtsdrehende

⁶ *W. v. E. Doering* und *R. W. Young*, J. Amer. chem. Soc. **72**, 631 (1950).

⁷ *H. C. Brown* und *D. B. Bigley*, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3166 (1961).

⁸ *J. Tirouflet*, *R. Dabard* und *E. Laviron*, Bull. soc. chim. France **1963**, 1655.

⁹ *V. Prelog* und *M. Wilhelm*, Helv. chim. Acta **37**, 1634 (1954).

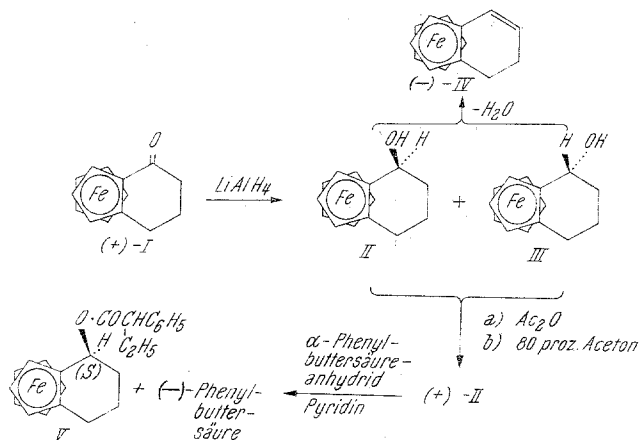
¹⁰ *H. C. Brown*, *N. R. Ayyangar* und *G. Zweifel*, J. Amer. chem. Soc. **86**, 397, 1071 (1964).

¹¹ *V. Prelog*, Helv. chim. Acta **36**, 308 (1953); vgl. auch die darauffolgenden Arbeiten.

¹² *A. Horeau*, Tetrahedron Letters [London] **1961**, 506; **1962**, 965.

(freie) Phenylbuttersäure zeigt (*R*)-Konfiguration des Carbinols an und vice versa. Der Mechanismus dieser Reaktion wird in der nachstehenden Arbeit¹³ eingehender behandelt.

Rechtsdrehendes Keton (*I*, 87% opt. Reinheit) lieferte bei der Reduktion mit LiAlH_4 ein Gemisch von *exo*- und *endo*-Carbinol (*II*:*III* ~ 1:10). Zur Umwandlung dieser Epimerenmischung in sterisch einheitliches *exo*-Produkt (*II*) wurde die von anderen Autoren gefundene Tatsache ausgenutzt¹⁴, daß das *endo*-Acetat unter Bedingungen einer $\text{S}_{\text{N}}1$ -Solvolyse



stereoselektiv zum *exo*-Carbinol hydrolysiert wird, was auf die Nachbargruppenbeteiligung des Eisens durch Stabilisierung des intermediär gebildeten Carboniumions und Angriff des OH^- -Ions „von außen“ zurückzuführen ist. So haben wir das Carbinolgemisch acetyliert und die Acetate mit 80proz. Aceton 2 Tage unter Rückfluß gekocht. Nach chromatographischer Abtrennung von wenig Harz erwies sich das erhaltene Carbinol als reines rechtsdrehendes *exo*-Produkt *II* (*DC*!).

Nach Umsetzung dieses Carbinols mit *racem.* α -Phenylbuttersäureanhydrid in Pyridin erhielt man (nach Isolierung durch präparative *DC*) den reinen Ester *V* in 27% Ausbeute. Seine Verseifung lieferte (+)-, also (*S*)- α -Phenylbuttersäure, während die aus dem Reaktionsgemisch isolierte freie Säure linksdrehend war. Aus der chem. Ausbeute und der Drehung der freien Säure (vgl. exp. Teil) berechnet sich die optische Ausbeute der kinetischen Racematspaltung zu 20%.

Da die Esterbildung des (+)-*exo*-Carbinols (*II*) bevorzugt mit der (+)-(*S*)-Säure erfolgt (wobei linksdrehende Säure freigesetzt wird), muß dem fraglichen asymmetrischen C-Atom die (*S*)-Konfiguration zukom-

¹³ H. Falk und K. Schlögl, Mh. Chem. **96**, 276 (1965).

¹⁴ E. A. Hill und J. H. Richards, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4216 (1961); D. S. Trifan und R. Baeskaï, Tetrahedron Letters [London] **1960**, Nr. 13, 1.

men^{12, 13}, womit die absolute Konfiguration von (+)-I im Sinne von (*R*)-Ferrocen[1,2]cyclohexen-(1)-on-(3) (wie in der Formel I wiedergegeben) geklärt ist*. Somit ist auch die absolute Konfiguration aller vom Keton I abgeleiteten optisch aktiven Ferrocenderivate (d. h. aller Verbindungen dieser sterischen Reihe)¹ bekannt.

Vor der Anwendung auf unser Problem haben wir die Methode von *Horeau* noch an einigen strukturell verwandten Beispielen geprüft und in allen Fällen korrekte Ergebnisse erhalten. (Vgl. hierzu¹³).

Es stimmt zwar das Resultat der chemischen Konfigurationsermittlung des (+)-Ketons I mit der früher auf Grund der Oktantenregel⁵ postulierten absoluten Konfiguration überein¹⁵. Nach neueren Untersuchungen von *Djerassi*¹⁶ kann aber die Oktantenregel auf Cyclohexenonsysteme (und um ein solches handelt es sich ja bei I) nicht oder nur mit Vorbehalt angewendet werden, so daß die Übereinstimmung eher zufällig sein dürfte.

Zuordnung der Konfigurationen für die isomeren Bis-(α -keto-tetramethylen)-ferrocene (VII, VIII)

Die Cyclisierung von Ferrocen-1,1'-bis-buttersäure (VI) führt (in Analogie zur 4-Ferrocenyl-buttersäure) zu einem Bis-keton, in welchem eine Mischung der beiden stereoisomeren Ketone, nämlich *trans* = Racemat und *cis* = Mesoform, vorliegen muß. Während russische Autoren¹⁷, die diese Reaktion zuerst untersuchten, durch Reaktionen am Gemisch den bis-*homo*annularen Ringschluß beweisen konnten, wurde eine Trennung der beiden Isomeren erstmalig von *Rinehart*¹⁸ durch Kristallisation versucht, wobei er Produkte vom Schmp. 135—135,5° bzw. 167—168° erhielt. *Tirouflet*¹⁹ gelangte durch chromatographische Trennung zu Bis-ketonen vom Schmp. 160° (granatrot) und 170° (orangerot). Weder die amerikanischen noch die französischen Forscher konnten jedoch den beiden Isomeren die Konfiguration zuordnen.

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen über die Stereochemie des Mono-ketons (I) war auch die Konfiguration der Bis-ketone von Inter-

* Über einen Vorschlag zur Anwendung der (*R*),(*S*)-Nomenklatur auf Ferrocenderivate vgl. ¹. Wird die Sequenzregel in der von *Cahn, Ingold* und *Prelog* (loc. cit.) für planar-asymmetrische Verbindungen vorgeschlagenen Form angewendet, dann kommt man für (+)-I zum gleichen Ergebnis, also (*R*). *R. S. Cahn*, persönliche Mitteilung.

¹⁵ *K. Schlögl* und *M. Fried*, Tetrahedron Letters [London] **1963**, 1473.

¹⁶ *C. Djerassi*, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1755 (1964); vgl. hierzu jedoch *G. Snatzke*, Angew. Chem. **76**, 609 (1964).

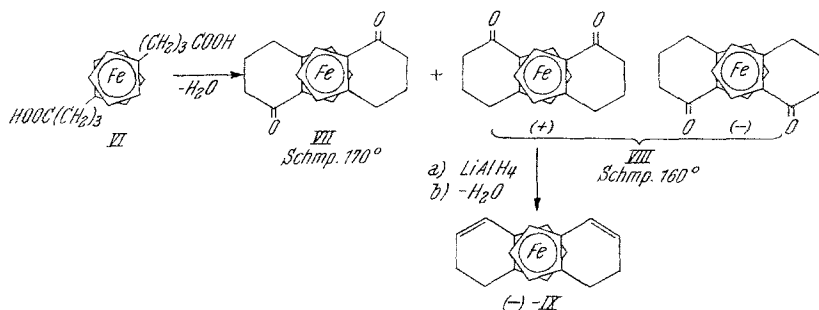
¹⁷ *A. N. Nesmeyanov*, *N. A. Volkenau* und *V. D. Vilchevskaya*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **111**, 362 (1956); Chem. Abstr. **51**, 9600b (1957).

¹⁸ *K. L. Rinehart, jr.*, *R. J. Curby, jr.*, *D. H. Gustafson*, *K. G. Harbison*, *R. E. Bozak* und *D. E. Bublitz*, J. Amer. chem. Soc. **84**, 3263 (1962).

¹⁹ *J. Tirouflet*, *J. P. Monin*, *G. Tainturier* und *R. Dabard*, C. r. hebdomad. Sé. acad. sci. Paris **256**, 433 (1962).

esse; wir konnten jetzt die eindeutige Zuordnung treffen und für die optisch aktive Form auch die wahrscheinliche Absolutkonfiguration ermitteln.

Das Rohgemisch der Bis-ketone wurde durch Chromatographie (sowohl an Aluminiumoxid, als auch durch präparative *DC* an Kieselgel) aufgetrennt und die beiden Isomeren (VII, VIII) in reiner Form erhalten. Sie entsprachen sowohl nach Schmp. ($168\text{--}170^\circ$ bzw. $158\text{--}160^\circ$) als auch in der Farbe den von *Tirouflet* beschriebenen Verbindungen¹⁹. Das tiefer-schmelzende Keton wird stärker adsorbiert. Zur Konfigurationszuordnung wurde die Racematspaltung über die Bis-menthydrazone herangezogen, die schon beim Mono-keton I gute Dienste geleistet hatte^{1, 20}. Dabei konnte nur das Bis-menthydrazon des tieferschmelzenden Bis-



ketons fest erhalten werden (Schmp. $138\text{--}139^\circ$); mehrfaches Umkristallisieren aus Äthanol (Methanol)—Wasser führte zur Anreicherung eines leichter löslichen Diastereomeren (bis zu $[\alpha]_D = +350^\circ$), das aus den Mutterlaugen isoliert wurde. Daraus haben wir durch Behandeln mit Phosphorsäure in Methanol in Gegenwart von Formaldehyd⁴ das Bis-keton in Freiheit gesetzt, dessen Drehung jedoch wegen der stark gefärbten Lösung in einem Polarimeter mit visueller Ablesung nicht ermittelt werden konnte. Messung in einem lichtelektrischen Gerät* ergab jedoch eine spezifische Drehung von $[\alpha]_{578} + 110^\circ$ (Äthanol). Damit war eindeutig bewiesen, daß es sich beim Isomeren vom Schmp. 160° um das Racemat handelte. Die hohe spezifische Drehung des aus dem Monoketon I erhaltenen Ferroceno-[1,2]cyclohexadiens (IV)¹ veranlaßte uns, durch Reduktion und nachfolgende Dehydratisierung²¹ die cyclische Bis-vinylverbindung (IX) darzustellen. Diese sollte viel heller gefärbt sein als das Bis-keton; zusammen mit der zu erwartenden höheren Drehung mußte eine Bestimmung ihrer optischen Aktivität auch bei visueller Ablesung

* Für die Messung sind wir Herrn Dr. *H. Woidich*, Lebensmittelversuchs-anstalt, Wien, zu großem Dank verpflichtet.

²⁰ *J. B. Thomson*, *Tetrahedron Letters* [London] **1959**, No. 6, 26.

²¹ *K. Schlögl* und *A. Mohar*, *Naturwiss.* **48**, 376 (1961); *Mh. Chem.* **92**, 219 (1961).

möglich sein. Reduktion von (+)-VIII mit LiAlH_4 ergab das erwartete Gemisch von Carbinolen, in dem aus Gründen, die schon beim Monocarbinol (II, III) diskutiert wurden¹, das Bis-*endo*-carbinol bei weitem überwiegen mußte. Tatsächlich erhielt man laut *DC* ein Gemisch von drei isomeren Carbinolen (*exo-exo*, *exo-endo* und *endo-endo*), von denen letzteres am schwächsten adsorbiert wird und als Hauptmenge vorliegt. Wenn man die Ergebnisse der Reduktion des Mono-ketons (II:III ~ 1:10) auf die Bis-Verbindung anwendet, dann müßte nach rein statistischen Überlegungen ein Verhältnis 1:20:100 zu erwarten sein. Nach der Fleckenstärke im *DC* scheint dieses Verhältnis auch tatsächlich vorzuliegen. Bei der Dehydratisierung dieses Gemisches mit saurem Aluminiumoxid²¹ erhielt man ein einheitliches Produkt (*DC!*), bei dem es sich nach dem IR-Spektrum um die reine Bis-vinylverbindung IX handelte. Sie besaß ein $[\alpha]_D - 320^\circ$ (bei einer Ablesung von $-0,8^\circ$ in Benzol, $c = 0,25$).

Zur Kontrolle haben wir dann auch ein Bis-keton geringerer optischer Reinheit ($[\alpha]_{578} + 43^\circ$) bzw. ein linksdrehendes ($[\alpha]_{578} - 36^\circ$), die aus Bis-menthydrazone von $[\alpha]_D + 132^\circ$ bzw. $+ 56^\circ$ gewonnen wurden, in die Bis-vinylverbindungen übergeführt und dabei Produkte von $[\alpha]_{578} - 130^\circ$ bzw. $+ 40^\circ$ erhalten. Die Umkehr der Drehrichtung gilt also erwartungsgemäß für beide Antipoden.

Wie aus einem Vergleich mit der spezifischen Drehung des Monoketons I ($[\alpha]_D + 580^\circ$)¹ hervorgeht, war die Racematspaltung beim Bis-keton zweifellos nur in einem geringen Ausmaß erfolgt. Wir hatten also kein optisch reines Produkt in Händen, was aber für das vorliegende Problem (Zuordnung der Konfiguration) ohne Belang ist.

Das erhaltene Ergebnis ist auch in Übereinstimmung mit dem chromatographischen Verhalten der beiden Isomeren. Unter der (plausiblen) Annahme, daß in beiden Fällen die stabilere Konformation diejenige sein wird, bei der die beiden CO-Gruppen möglichst weit voneinander entfernt sind (vgl. VII, VIII), ist verständlich, daß VIII stärker als VII adsorbiert wird, da hier beide CO-Gruppen auf derselben Seite des Moleküls sind (*cisoid* gegenüber *transoid* in VII).

Nachdem schon früher gezeigt werden konnte¹, daß auch bei den Ferrocenderivaten der *Freudenberg*sche Verschiebungssatz Gültigkeit besitzt, ist anzunehmen, daß dem rechtsdrehenden Bis-keton (+)-VIII in Analogie zur bewiesenen Konfiguration des rechtsdrehenden Monoketons I die (*R*), (*R'*)-Konfiguration zukommt. In beiden Fällen tritt ja bei der Überführung in die Vinylverbindung starke Drehwertsabnahme ein.

Für die Förderung unserer Untersuchungen sind wir der Regierung der Vereinigten Staaten [Kontrakt 61(052)—383] und für die Überlassung von Ferrocen der Ethyl-Corporation, Detroit, USA, zu großem Dank verpflichtet.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn *H. Bieler* im Organisch-Chem. Institut der Universität Wien ausgeführt.

Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte wurden im *Kofler*-Apparat (Thermometerablesung) bestimmt. Bei der Säulenchromatographie wurde Aluminiumoxid, stand. nach *Brockmann*, bei der Dünnschichtchromatographie (*DC*) Kieselgel-G (Merck) als Adsorbens verwendet.

(+)-*exo*-Ferrocenol[1,2]cyclohexen-(1)-ol-(3) (II)

Reduktion von (+)-I: Eine Lösung von 0,8 g Keton I ($[\alpha]_D^{20} + 510^\circ$ in Äthanol, d. i. 87% optisch rein¹) in 5 ml absol. *THF* wurde unter Rühren zu einer Suspension von 0,1 g LiAlH_4 in 3 ml *THF* getropft, die Mischung noch 30 Min. gerührt, dann mit feuchtem Äther zersetzt und filtriert. Der anorg. Niederschlag wurde gut mit Äther gewaschen und das Filtrat im Vak. verdampft, wobei man 0,75 g des Carbinolgemisches (II, III) erhielt, das laut *DC* (Benzol—Äthanol, 15:1) etwa 10% II enthielt ($R_f \sim 0,40$; 0,60 für III)^{1, 14}.

Acetylierung: Eine Mischung von 1,0 g Essigsäureanhydrid, 1 ml absol. Benzol und 3 ml absol. Pyridin wurde mit der Lösung von 0,75 g (II + III) in 2 ml absol. Benzol versetzt. Nach 16stdg. Stehen bei Zimmertemp. war laut *DC* quantitative Veresterung eingetreten. Das Acetatgemisch wurde durch Verdünnen mit Wasser und Benzol, Ausschütteln mit *n*-HCl, NaHCO_3 -Lösung und Wasser, Trocknen über MgSO_4 und Abdampfen im Vak. isoliert. Ausb. 0,85 g (97% d. Th.).

Isomerisierung: Die Mischung der epimeren Acetate wurde in 250 ml 80proz. wäbr. Aceton 48 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Verdünnen mit viel Wasser, Einengen im Wasserstrahlvak. und Ausschütteln mit Äther lieferte (nach Trocknen über MgSO_4 und Verdampfen der äther. Lösung) 0,68 g rohes Carbinol II, das durch Chromatographie an Al_2O_3 (50 g, Benzol als Fließmittel) gereinigt wurde. Ausb. 0,55 g (68% d. Th., bez. auf I) reines (*DC*!) *exo*-Carbinol II. $[\alpha]_D^{20} + 113 \pm 5^\circ$ (Äthanol, $c = 1,2$).

Umsetzung von (+)-II mit α -Phenylbuttersäureanhydrid: Ester V

0,55 g (2,14 mMol) (+)-II wurden in 10 ml absol. Pyridin gelöst, mit 2,5 g (8 mMol) α -Phenylbuttersäureanhydrid (vgl. ¹³) versetzt und 15 Stdn. bei Zimmertemp. aufbewahrt. Die Mischung haben wir in Benzol und Wasser aufgenommen und mit 0,2 *n*- Na_2CO_3 -Lösung mehrfach ausgeschüttelt. Nach Waschen mit Benzol wurden die vereinigten wäbr. Lösungen mit konz. HCl angesäuert und erneut erschöpfend mit Benzol extrahiert. Der Abdampfrückstand (freie Phenylbuttersäure) wurde mit Benzol auf 2 ml aufgefüllt und seine Drehung im 1 dm-Rohr bei 589 $m\mu$ ermittelt: $\alpha_D^{18} - 0,79^\circ$. Zur Gewinnung des Esters V haben wir die vereinigten Benzollösungen mit *n*-HCl, 5proz. wäbr. Äthanolaminlösung (zur Entfernung von noch vorhandenem Anhydrid) und Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und abgedampft. Aus dem Rückstand (0,94 g) ließ sich durch präparative *DC* (Benzol—Äthanol, 15:1) V isolieren. Ausb. 0,23 g (27% d. Th.). Das ergibt eine optische Ausb. von 20%. IR (CCl_4): CO-Bande bei 1730 cm^{-1} .

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{FeO}_2$. Ber. C 71,63, H 6,52. Gef. C 71,42, H 6,60.

Verseifung des Esters V mit methanol. KOH lieferte nach üblicher Aufarbeitung 40 mg (43% d. Th.) rechtsdrehende Phenylbuttersäure. $[\alpha]_D^{20} + 19 \pm 2^\circ$ (Benzol, $c = 2,6$). Optisch reine Phenylbuttersäure besitzt eine spezif. Drehung von $\pm 96^\circ$.

(+)-*Bis-(α -ketotetramethylen)-ferrocen (VIII)*

Trennung der isomeren Bis-ketone VII und VIII: Das Gemisch der beiden Ketone wurde durch Cyclisierung von Ferrocen-1,1'-bis-buttersäure mit Trifluoressigsäureanhydrid nach *Rinehart*¹⁸ dargestellt. Die Auftrennung gelang durch Chromatographie an Al_2O_3 (100 g für 1 g Ketongemisch) mit Benzol als Laufmittel. Diese Trennung erfordert lange Laufzeiten und ergibt keine scharfe Auftrennung der Banden. Es kann dabei nur die rascher wandernde Verbindung VII sofort rein erhalten werden. Schmp. 168—170°. Zur Reinigung des stärker adsorbierten Ketons VIII ist nochmalige Chromatographie erforderlich. Schmp. 158—160°. Zweckmäßiger ist es, die auf der Säule vorgetrennten Bis-ketone durch präparative DC (Benzol—Äthanol, 15:1) zu reinigen. VII, $R_f \sim 0,40$; Schmp. 168—170°, orangerot. VIII, $R_f \sim 0,38$; Schmp. 158—160°, karminrot.

$C_{18}H_{18}FeO_2$. Ber. C 67,09, H 5,61.

VII, Gef. C 66,84, H 5,45.

VIII, Gef. C 67,21, H 5,70.

Racematspaltung von VIII

1,0 g (3,1 mMol) VIII wurde in 20 ml Äthanol, das 0,4 g Na-Acetat und 0,2 ml Eisessig enthielt, gelöst und mit 3,7 g (17,3 mMol) (—)-Menthylhydrazid²² unter Rückfluß gekocht. Laut DC lag nach 8 Stdn. ein Gemisch von Mono- und Bis-menthylhydrazon vor, dessen Zusammensetzung sich auch nach weiterem Kochen und Zusatz von Menthylhydrazid nicht mehr änderte. Es wurde in Äther und Wasser aufgenommen, die wäbr. Phase noch 2mal ausgeäthert, die Ätherlösungen mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen verdampft. Der Rückstand wurde durch präparative DC (Benzol—Äthanol, 15:1) aufgetrennt. Das langsamer wandernde Mono-menthylhydrazon (0,5 g) war nicht zur Kristallisation zu bringen, während das Bis-menthylhydrazon (1,5 g, d. s. 67% d. Th.) spontan kristallisierte. Schmp. 138—139°. $[\alpha]_D + 78 \pm 4^\circ$ (Äthanol, $c = 0,275$).

$C_{40}H_{58}FeN_4O_4$. Ber. N 7,85. Gef. N 8,00.

Bei analogen Versuchen, das Bis-menthylhydrazon von VII darzustellen, wurden nur ölige Produkte erhalten.

Das Bis-menthylhydrazon vom Schmp. 138—139° wurde wie folgt umkristallisiert:

Menthylhydrazon g	Lösungsmittel			Kristallisa- t g	$[\alpha]_D^*$	$[\alpha]_D^*$ der Mutterlauge
	Äthanol ml	Methanol ml	H ₂ O ml			
1,50	15	0	0,5	0,75	+ 96°	—
0,75	15	0	0,5	0,50	+ 142°	+ 5°
0,50	16	0	0,6	0,35	+ 154°	—
0,35	4	10	0,5	0,25	+ 66°	+ 350°

* bei 18—20°, in Äthanol, $c \sim 0,2$.

Das zuletzt erhaltene Produkt (0,25 g) besaß einen Schmp. von 148—149°.

Zur Darstellung des freien Bis-ketons (VIII) wurde das aus der letzten Mutterlauge gewonnene Menthydrazon (0,1 g; $[\alpha]_D + 350^\circ$) in 0,5 ml Methanol gelöst, mit 0,1 ml 35proz. wäſr. Formaldehydlösung und 3 Tropfen 85proz. Phosphorsäure versetzt und 20 Min. am Wasserbad erhitzt. Verdünnen mit Wasser, Ausschütteln mit Äther, Waschen der Ätherlösung mit NaHCO_3 -Lösung und Wasser, Eindampfen im Vak. und präparative DC (Benzol—Äthanol, 15:1) lieferte 40 mg (89% d. Th.) rechtsdrehendes Bis-keton VIII. Schmp. 158—160°. $[\alpha]_{578}^{20} + 110 \pm 2^\circ$ (Äthanol, $c = 0,22$)*.

(—)-Bis-(dihydroindanyl)-eisen; IX

40 mg (+)-VIII wurden in 2 ml absol. THF gelöst und mit etwa 20 mg LiAlH_4 30 Min. bei Raumtemp. gerührt. Übliche Aufarbeitung (vgl. II, III) lieferte ein Gemisch von drei Carbinolen, von denen das am raschesten wandernde (DC, Benzol—Äthanol, 15:1) als Hauptmenge vorlag (*endo—endo*). Die Mischung wurde in 2 ml Benzol aufgenommen und mit Aluminiumoxid („Woelm“, sauer, Aktiv. Stufe I, 0,5 g) geschüttelt. Nach beendeter Dehydratisierung (ca. 20 Min. bei 20°) ging die ursprünglich am Al_2O_3 adsorbierte Substanz in Lösung und wurde daraus durch präparative DC (Hexan) isoliert. $[\alpha]_D^{21} - 320 \pm 10^\circ$ (Benzol, $c = 0,25$). IR (CCl_4): 1620 cm^{-1} .

Bei der Hydrierung mit Pd/C in Äthanol erhielt man optisch inaktives Bis-1,2,1',2'-(tetramethylen)-ferrocen vom Schmp. 18—20° (Lit. Schmp. 19,5—20,5°)¹⁷.

Im Zuge der Spaltungsversuche waren zwei weitere Bis-menthydrazone angefallen, die in der beschriebenen Weise ebenfalls in die Bis-ketone (VIII) und Bis-vinylverbindungen (IX) übergeführt wurden. Dabei ergaben sich folgende spezif. Drehungen, die in Äthanol bei Konzentrationen zwischen 0,2 und 0,5 gemessen wurden*:

	Bis- menthydrazon	→ VIII	→ IX
$[\alpha]_{578}$	+ 132°	+ 43°	— 130°
	+ 56°	— 36°	+ 40°

* Gemessen in einem lichtelektrischen Präzisions-Polarimeter der Fa. C. Zeiss, Oberkochen, Württemberg.

²² R. B. Woodward, T. P. Kohmann und G. C. Harris, J. Amer. chem. Soc. 63, 120 (1941).