

Stereochemie von Metallocenen, 8. Mitt.:¹

Die absolute Konfiguration von optisch aktiven Benzol-chromtricarboxyl-derivaten; asymmetrische Synthese und kinetische Racematspaltung von chiralen Metallocenen

Von

H. Falk, K. Schlögl und W. Steyrer

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 17. Mai 1966)

Es wird über die Synthese und Racematspaltung von drei Benzol-chromtricarboxyl-derivaten sowie der α -Methyl-ferrocencarbonsäure berichtet. Die Absolutkonfiguration von (+)-(1-Tetralon)-Cr(CO)₃ konnte als (1*S*) ermittelt werden. Bei den beiden isomeren Säuren (+)- bzw. (—)-(o- bzw. m-Tolylsäure)-Cr(CO)₃ gelang erstmalig die konfigurative Korrelation eines α - mit einem β -disubstituierten Metallocen. Die Absolutkonfiguration des auch durch asymmetrische Synthese zugänglichen (+)-(o-Tolylsäure)-Cr(CO)₃ ließ sich auf Grund der Ergebnisse der kinetischen Racematspaltung der Anhydride der beiden racem. α -Methyl-metallocen-carbonsäuren mit (—)-Menthol und (—)- α -Phenäthylamin als (1*S*) bestimmen, da die Konfiguration der Methyl-ferrocencarbonsäure (nach chemischer Korrelation) bekannt war.

The synthesis and optical resolution of three benzene chromium tricarbonyl derivatives and of α -methyl ferrocene carboxylic acid are reported. The absolute configuration of (+)-1-tetralone)-Cr(CO)₃ was established as (1*S*). In the case of the isomeric acids (+)-(o-toluic acid)- and (—)-(m-toluic acid)-Cr(CO)₃ resp. a configurational correlation of α - and β -disubstituted metallocenes was possible for the first time. The absolute configuration of (+)-(o-toluic acid)-Cr(CO)₃ (which is also accessible by asymmetric synthesis) could be established as (1*S*) by kinetic resolutions of the anhydrides of the two racemic α -methyl metallocene carboxylic acids with (—)-menthol and

¹ 7. Mitt.: H. Falk und K. Schlögl, Tetrahedron [London], im Druck.

(-)- α -phenethylamine, since (after chemical correlation) the configuration of methyl ferrocene carboxylic acid was known.

Einleitung

In früheren Mitteilungen dieser Reihe² haben wir über die Racematspaltung von chiralen Metallocenen^{3, 4}, die (überwiegend chemische) konfigurative Korrelation von optisch aktiven Metallocenen (meist Ferrocenderivaten)^{4, 5} und schließlich auch über die Ermittlung der absoluten Konfiguration von Derivaten des Ferrocens⁶ und Cyclopentadienyl-mangantricarbonyls⁴ (= „Cymantren“) berichtet.

Vor kurzem konnte dann in Zusammenfassung dieser Ergebnisse eine Regel für die Beziehung zwischen Vorzeichen der optischen Drehung und Absolutkonfiguration von α -disubstituierten Metallocenen abgeleitet werden¹. Darin wurden auch schon einige Resultate aus der Reihe der Benzol-chrom-tricarbonyl-verbindungen verarbeitet; es war ja zweifellos von Interesse, auch diese wichtige und leicht zugängliche Klasse von Metallocenen, von denen erst ein optisch aktiver Vertreter bekannt war⁷, in die stereochemischen Studien über Metallocene miteinzubeziehen.

In der vorliegenden Mitteilung soll nun über die Racematspaltung, die asymmetrische Synthese und die absolute Konfiguration von Benzol-chrom-tricarbonyl-derivaten sowie über die erstmalige konfigurative Korrelation von α - und β -disubstituierten Metallocenen berichtet werden. Im Zusammenhang damit wurden auch kinetische Racematspaltungen von Ferrocen- und Benzol-chrom-tricarbonyl-derivaten ausgeführt.

(1-Tetralon)-chromtricarbonyl (1)

Für die Ermittlung der Absolutkonfiguration von optisch aktiven Ferrocen- und Cymantren-derivaten hatten sich homoannular überbrückte Ketone als sehr geeignet erwiesen^{4, 6}. Wir haben daher auch für die diesbezüglichen Studien beim Benzol-Cr(CO)₃ das entsprechende Keton **1** gewählt, das aus 1-Tetralon und Cr(CO)₆ zugänglich ist⁸. Im

² Die vorliegende Arbeit setzt unsere Mitteilungen über Ferrocenasymmetrie fort: 5. Mitt. über Ferrocenasymmetrie: *H. Falk* und *K. Schlögl*, Mh. Chem. **96**, 1081 (1965).

³ *K. Schlögl* und *M. Fried*, Mh. Chem. **95**, 558 (1964).

⁴ *S. G. Cottis*, *H. Falk* und *K. Schlögl*, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 2857.

⁵ *K. Schlögl*, *M. Fried* und *H. Falk*, Mh. Chem. **95**, 576 (1964).

⁶ a) *K. Schlögl* und *H. Falk*, Angew. Chem. **76**, 570 (1964); Internat. Edit. **3**, 512 (1964); *H. Falk* und *K. Schlögl*, Mh. Chem. **96**, 266 (1965).
b) *H. Falk* und *K. Schlögl*, Mh. Chem. **96**, 1065 (1965).

⁷ *A. Mandelbaum*, *Z. Neuwirth* und *M. Cais*, Inorganic Chem. **2**, 902 (1963).

⁸ Dieses Keton wurde von *N. Maoz*, *A. Mandelbaum* und *M. Cais* (Tetrahedron Lett. **1965**, 2087) ohne Angabe exper. Details erwähnt.

Gegensatz zu den analogen Ferrocen- und Cymantren-ketonen^{4, 5, 9} blieben hier Versuche zur Racematspaltung über das Hydrazon von (—)-Menthylhydrazid erfolglos. Das kristalline Mentylhydrazon ließ sich trotz mehrfacher Bemühungen nicht in die Diastereomeren auftrennen. Wir wählten daher zur Racematspaltung von **1** die Chromatographie an partiell acetylierter Cellulose* in Benzol, die uns schon bei anderen chiralen Metallocenen gute Dienste geleistet hat (vgl.¹). Dabei erhielt man ein rechtsdrehendes Keton, (+)-**1**. Aus der recht geringen Drehung ($[\alpha]_D + 22^\circ$) geht — vor allem beim Vergleich mit den Drehwerten anderer Metallocenketone analoger Struktur⁴⁻⁶ — hervor, daß nur partielle Spaltung eingetreten war. Auch bei anderen Metallocenen (bekannter optischer Reinheit) beträgt die optische Ausbeute bei der chromatographischen Racematspaltung unter den gewählten Bedingungen (vgl. exper. Teil) nur max. 13%. Für die Ermittlung der Absolutkonfiguration war aber optisch reines **1** nicht erforderlich.

Reduktion von (+)-**1** mit NaBH₄ (LiAlH₄ führte zur teilweisen Zerlegung des Metall- π -Komplexes) ergab ein *endo*-Carbinol **2** ($[\alpha]_D + 2,3^\circ$). Die *endo*-Konfiguration der OH-Gruppe ergibt sich aus dem Mechanismus der Reduktion (Angriff des Hydridions von „außen“, vgl.^{4, 5, 10}) und aus massenspektroskopischen Untersuchungen¹¹.

Im Carbinol (+)-**2** wurde die Konfiguration des asymmetrischen (Carbinol)-C-Atoms mit der eleganten Methode von *Horeau*¹² ermittelt, die sich schon früher bei Metallocencarbinolen ähnlicher Struktur ausgezeichnet bewährt hat^{4, 6a}. Da bei der kinetischen Racematspaltung von racem. α -Phenylbuttersäure-anhydrid mit (+)-**2** rechtsdrehende Phenylbuttersäure in Freiheit gesetzt wurde, folgt für das Chiralitätszentrum in (+)-**2** die Konfiguration (*R*)^{12, 13}.

Überdies ließ sich (+)-**2** mit KHSO₄ zu einem linksdrehenden Dihydronaphthalin-Cr(CO)₃ (**3**, $[\alpha]_D - 51^\circ$) dehydratisieren. Dieser Befund geht den Resultaten bei analogen Metallocen-derivaten konform⁴⁻⁶ und erlaubt auf Grund des *Freudenberg*schen Verschiebungssatzes (der auch bei Metallocenen gilt)^{5, 6} ebenfalls die Zuordnung der Konfigurationen für (+)-**2** bzw. (—)-**3**.

* Mittlerer Acetylierungsgrad 2,5. Für die Anregung zur Anwendung dieser Methode sind wir Herrn Prof. Dr. A. *Lüttringhaus* und für die Überlassung des Adsorbens der Deutschen Rhodiaceta A.G., beide Freiburg/Breisgau, sehr zu Dank verpflichtet.

⁹ J. B. *Thomson*, *Tetrahedron Lett.* [London] **1959**, 6/26.

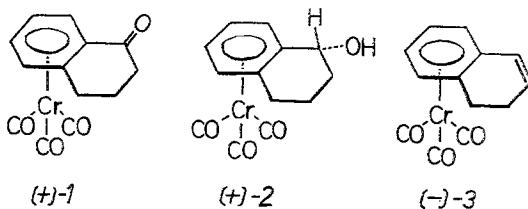
¹⁰ E. A. *Hill* und J. H. *Richards*, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 4216 (1961).

¹¹ H. *Egger* und H. *Falk*, *Tetrahedron Lett.* [London] **1966**, 437; H. *Egger*, *Mh. Chem.* **97**, 602 (1966).

¹² A. *Horeau*, *Tetrahedron Lett.* [London] **1961**, 506 und **1962**, 965; A. *Horeau* und H. B. *Kagan*, *Tetrahedron* [London] **20**, 2431 (1964).

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

Beide Ergebnisse (*Horeau*, Dehydratisierung) ergeben also in Analogie zu anderen Metallocenketonen für das rechtsdrehende Keton **1** die Absolutkonfiguration (1*S*)* (vgl. das Formelbild).



(*o*- und *m*-Tolylsäure)-chromtricarboxyl (4, 5)

1963 hatten *Cais* und Mitarbeiter⁷ durch Spaltung von rac. (*m*-Methoxybenzoesäure)-Cr(CO)₃ erstmalig ein optisch aktives Derivat dieses Metallocens erhalten. Für unsere weiteren stereochemischen Untersuchungen wählten wir die beiden isomeren Säuren **4** und **5**. Die Racemate wurden durch Reaktion der isomeren Tolylsäure-methylester mit Cr(CO)₆ und anschließende Verseifung der Ester **6** bzw. **7** erhalten. Die Racemat-spaltung gelang über die Salze mit (—)- α -Phenäthylamin, wobei (+)-**4** bzw. (—)-**5** entstanden. Beim *o*-Isomeren (**4**) war ein optischer Vergleich mit dem analogen Ferrocenderivat [α -Methyl-ferrocencarbonsäure (**9**)] bekannter Absolutkonfiguration (vgl. S. 1036) und damit die Korrelation mit anderen α -disubstituierten Metallocenen möglich; ferner sollte sich aus dem Vergleich der isomeren Säuren **4** und **5** erstmalig ein Zugang in die Reihe optisch aktiver, β -disubstituierter Metallocene eröffnen.

Wie aus der optischen Rotationsdispersion (*ORD*) der beiden Säuren (+)-**4** und (—)-**5** hervorgeht (Abb. 1), handelt es sich dabei praktisch um Kurven von Enantiomeren. Da die *UV*-Spektren von **4** und **5**, sowie der unmethylierten Säure [(Benzoessäure)-Cr(CO)₃] weitgehend ähnlich sind (in Äthanol Maxima bei 319 m μ mit ϵ_{\max} um 7000 für **4** und **5**, und 3600 für das Benzoessäurederivat, Schultern jeweils bei 390 m μ und um 260 m μ), besitzt also die Methylgruppe in **4** bzw. **5** keinen merklichen Einfluß auf den Chromophor der Stammsubstanz [(C₆H₅COOH)-Cr(CO)₃] und somit auch nicht auf den *Cotton*-Effekt bei **4** oder **5**. Überdies ist die *ORD*-Kurve von (*m*-Methoxybenzoesäure)-Cr(CO)₃ in ihrem Verlauf („peaks“ und „troughs“ um 440 bzw. 360 m μ)⁷ der von **5** weitgehend ähnlich; es hat also auch der Ersatz von CH₃ durch OCH₃ in **5** keinen merklichen Einfluß auf die Rotationsdispersion. Man ist

* Zur konfigurativen Nomenklatur von Metallocenen vgl. ^{4, 6b} sowie *R. S. Cahn, C. K. Ingold und V. Prelog, Angew. Chem.* **78**, 413 (1966).

also berechtigt (vgl. auch¹⁴), für (+)-4 und (–)-5 entgegengesetzte Chiralitäten anzunehmen.

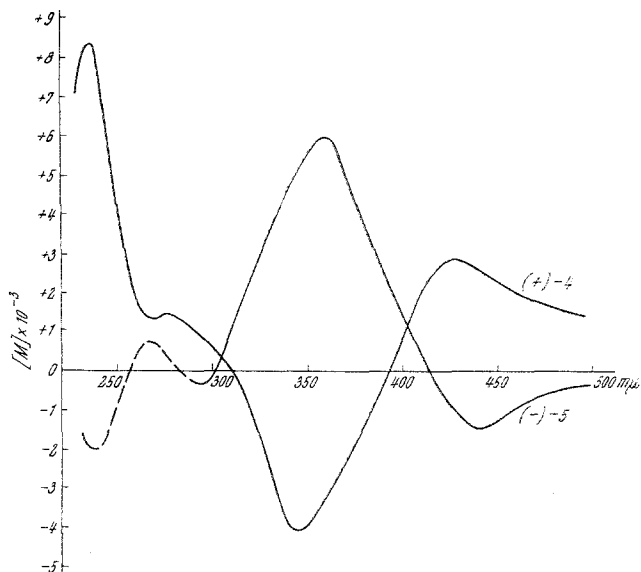
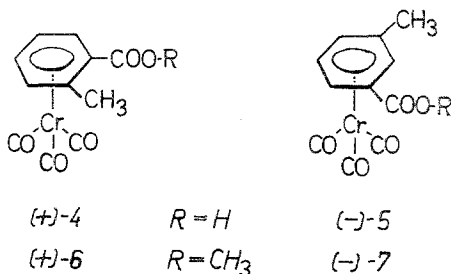


Abb. 1. Optische Rotationsdispersion (ORD) der isomeren Toluylsäure-chromtricarboxyle (+)-4 und (–)-5 in Methanol

Aus den Ergebnissen der kinetischen Racematspaltung der Anhydride von 4 und 9 (s. S. 1036 und Tab. 1) folgt für (+)-4 eindeutig die Konfiguration (1*S*)* (s. Formel). Damit muß der linksdrehenden, isomeren Säure (–)-5 die Absolutkonfiguration (1*R*)* zukommen.



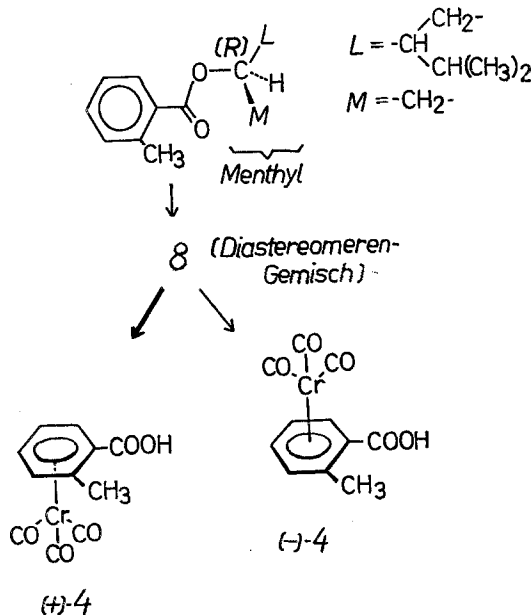
Bei der Überführung von (+)-4 in den Methylester 6 war, ebenso wie bei der Veresterung von α -Methyl-ferrocencarbonsäure (9) bekannter Konfiguration (1*S*) (9 \rightarrow 11, s. S. 1036), deutliche negative Drehwert-

¹⁴ C. Djerassi, Optical Rotatory Dispersion, McGraw Hill, New York 1960; J. Schellman, J. Chem. Physics **44**, 55 (1966); einer von uns (K. S.) dankt Herrn Prof. K. Mislow für wertvolle Hinweise.

verschiebung festzustellen, während bei der Veresterung von (—)-5 (zu 7) der entgegengesetzte Effekt eintrat.

Diese Befunde sprechen bei Anwendung des *Freudenberg'schen* Verschiebungssatz ebenfalls zugunsten der angenommenen Konfigurationen von (+)-4 bzw. (—)-5 als (1*S*) bzw. (1*R*).

Optisch aktive Säure 4 konnte auch durch Verwendung eines aktiven Ausgangsmaterials, nämlich des *o*-Tolylsäure-(—)-menthylesters erhalten werden. Wurde dieser mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ umgesetzt, dann entstand einer der



beiden diastereomeren Metallocyclohexanecarbonsäure-ester (8) in geringem Überschuß, und bei der Verseifung erhielt man rechtsdrehende Säure 4. Aus ihrer spezif. Drehung ($[\alpha]_D + 1,9^\circ$) ergibt sich die Ausbeute dieser asymmetrischen Synthese — der ersten in der Metallorenreihe — zu etwa 1%.

Diese geringe optische Ausbeute ließ es aussichtslos erscheinen, eine analoge asymmetrische Synthese auch von 5 zu versuchen, da hier die *m*-Stellung der beiden Gruppen im Menthylester eine bevorzugte Konformation (und damit einen bevorzugten Übergangszustand) noch weniger als bei 8 erwarten ließ.

Bei einer bevorzugten Konformation des Menthylesters (wie in der Formel angedeutet) könnte man zwar annehmen, daß der „Angriff“ des Metallcarbonyls von „unten“ sterisch weniger gehindert und daher die Säure 4 der Konfiguration (1*S*) im Überschuß entstehen wird; es ist jedoch kaum zulässig, für eine solche Reaktion nur die Konformation des Grundzustandes zu diskutieren.

Es geht wohl die Empfindlichkeit der Metallocenbildung gegenüber sterischen Einflüssen aus den wechselnden Ausbeuten bei der Reaktion von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit verschiedenen Alkylbenzolen hervor¹⁵, doch wird die hohe Reaktions-temperatur (142°, in Dibutyläther) und die lange Reaktionszeit (15 Stdn.) die optischen Ausbeuten sicher stark herabsetzen. Dafür spricht auch, daß bei der Reaktion von *o*-Tolylsäure-menthylester mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in „Diglyme“ (Sdp. 162°) nach Verseifung von **8** nur rac. Säure **4** erhalten wurde.

Es können daher aus dem Ergebnis dieser asymmetrischen Synthese keinerlei Schlüsse auf ihren Mechanismus gezogen werden.

α-Methyl-ferrocencarbonsäure (**9**)

Wie mehrfach erwähnt, war diese Säure (**9**) für die Korrelation der beiden Metallocenklassen [Ferrocen und Benzol- $\text{Cr}(\text{CO})_3$] von Bedeutung. Bisher war **9** nur aus ihrem Amid in geringen Ausbeuten (10%) erhalten worden³; eine früher als **9** beschriebene Säure wurde später als Ferrocenyl-essigsäure identifiziert¹⁶.

Wir wählten daher zur Synthese von racem. **9** eine Methode, die auf der Beobachtung basiert, daß die Lithionierung von Dimethylaminomethyl-ferrocen praktisch ausschließlich in *α*-Stellung erfolgt¹⁷. Wurde das Li-Derivat von $\text{Fc}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ carboxyliert, das entstehende Gemisch (Li-Salze von **10** und Valeriansäure sowie Li-Carbonat) mit Dimethylsulfat umgesetzt und die so erhaltene Mischung, die zum großen Teil das Methosulfat von **10** enthalten mußte, mit Na-Amalgam reduziert (vgl.¹⁸), dann erhielt man *α*-Methyl-ferrocencarbonsäure (**9**) in 48% Ausb. (bez. auf die Mannichbase). Daneben entstanden geringe Mengen *α*-Hydroxymethyl-ferrocencarbonsäure (und des entsprechenden Äthers), die aber durch Kristallisation leicht abgetrennt werden konnten. Die Reduktion des Methosulfates mit Na in Äthanol verlief viel unbefriedigender, da hier als Hauptmenge *α*-Äthoxymethyl-ferrocencarbonsäure entsteht.

Die *α*-Stellung der beiden Gruppen (CH_3 und COOH) in **9** wurde zweifach bewiesen: Einerseits durch Reduktion mit $\text{LiAlH}_4-\text{AlCl}_3$ zu einem Dimethylferrocen, das mit einem authent. *α*-Dimethyl-ferrocen³ verglichen wurde (*IR*, *NMR*); andererseits war auch das Amid von **9**

¹⁵ B. Nicholls und M. C. Whiting, J. Chem. Soc. [London] **1959**, 551.

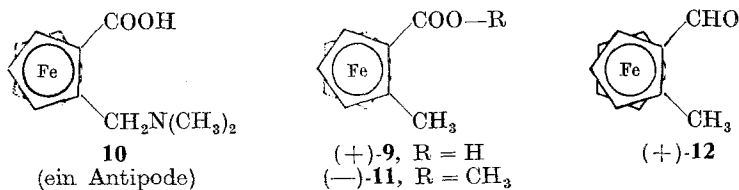
¹⁶ C. R. Hauser, J. K. Lindsay, D. Lednicer und C. E. Cain, J. Organ. Chem. **22**, 717 (1957); D. Lednicer, J. K. Lindsay und C. R. Hauser, J. Org. Chem. **23**, 653 (1958).

¹⁷ D. W. Slocum, B. W. Rockett und C. R. Hauser, J. Amer. chem. Soc. **87**, 1241 (1965).

¹⁸ A. N. Nesmayanov, E. G. Perevalova, L. S. Shilovtseva und Z. A. Beinoravichute, Dokl. Akad. Nauk SSSR **121**, 117 (1958); Chem. Abstr. **53**, 323 (1959); vgl. auch P. L. Pauson, M. A. Sandhu und W. E. Watts, J. Chem. Soc. [London] **1966**, (Org. Chem.) 251.

mit einem früher beschriebenen, auf unabhängigem Weg erhaltenen Produkt³ identisch (Schmp., DC).

Racem. **9** konnte über das Salz mit (—)- α -Phenäthylamin gespalten werden; die optische Reinheit der dabei entstehenden Säure ($[\alpha]_D + 34^\circ$ in Benzol, $+ 52^\circ$ in Äthanol) ließ sich durch Umwandlung in den entsprechenden Aldehyd **12** überprüfen, der durch Reduktion des Methylesters (—)-**11** und Oxydation des dabei erhaltenen Alkohols mit MnO_2 erhalten wurde. Die Drehung von **12** ($[\alpha]_D + 220^\circ$, in Äthanol) war in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der spezif. Drehung ($+ 225^\circ$) von α -Methyl-ferrocen-aldehyd (**12**), den wir früher auf anderem Weg erhalten hatten⁵; da seine absolute Konfiguration durch chemische Korrelation als (1*S*) festgelegt worden war (s. Formel), kommt damit auch (+)-**9** die Konfiguration (1*S*) zu.



Kinetische Racematspaltungen

Im Zusammenhang mit früheren Untersuchungen¹³ über die kinetische Racematspaltung von racem. α -Phenylbuttersäure-anhydrid mit optisch aktiven Carbinolen¹² und Aminen war es von Interesse, solche Studien auch auf chirale Metallocene (also auf „planarchirale“ Verbindungen, vgl. ^{3, 6}) auszudehnen. Es war möglich, daß hierbei ebenfalls — wie in der Reihe der Verbindungen mit Chiralitätszentrum (vgl. ^{12, 13}) — aus der Drehrichtung der entstehenden Verbindungen Schlüsse auf die Konfiguration der planar-chiralen Metallocene gezogen werden konnten. Auf alle Fälle sollte aber dadurch eine sichere Korrelation der (bekannten) Konfiguration von **9** mit der von **4** möglich sein. Aus naheliegenden Gründen (Analogie zu *Horeaus* Methode)¹² wählten wir hierfür die Anhydride der racem. Säuren **9** und **4**. In beiden Fällen war die optische Reinheit und die Absolutkonfiguration der optisch aktiven Säuren bekannt (die Konfiguration von **4** allerdings zu diesem Zeitpunkt nur mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit, vgl. S. 1033).

Beide Anhydride wurden mit (—)-(*S*)- α -Phenäthylamin bzw. (—)-(*R*)-Menthol in absol. Pyridin umgesetzt. Während beim Phenäthylamin die chem. Ausb. fast quantitativ waren, lagen sie beim Menthol nur um 15%. Die optischen Ausb. wurden aus der chem. Ausb. und der Drehung der bei der Reaktion freigesetzten Säuren (**9** bzw. **4**), in einem Fall (vgl. Tab. 1) auch durch Verseifung des Menthylesters von **4** (aus der Drehung der dabei erhaltenen Säure), ermittelt. Mit Menthol lagen die opt. Ausb. zwischen 13 und 20%, während die Amidierung mit deutlich geringeren optischen Ausbeuten, nämlich zwischen

3 und 6% verlief. (Vgl. dazu die Reaktion von Phenylbuttersäure-anhydrid mit Phenäthylamin: 3%)¹³.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Kinetische Racematspaltungen

Anhydrid von	Reaktion bei 20° mit	Zeit	Chem. Ausb.	freigesetzte Säure, $[\alpha]_D^{20}$ a)	daher opt. Ausb.
9	(—)-Menthol	10 Tage	16% ^{b)}	+ 11,5 ± 1° (A)	20% ^{b)}
4	(—)-Menthol	6 Tage	14%	+ 23,4 ± 0,4° (B) ^{c)}	13% (15% ^{c)}
9	(—)-Phenäthylamin	(60 Stdn. 0° 3 Stdn.)	90%	+ 3,5 ± 0,4° (A)	6,5%
4	(—)-Phenäthylamin	6 Stdn.	100%	+ 5,0 ± 0,5° (B)	2,8%

a) $c = 0,3$ bis 1,0 in Äthanol (A) oder Benzol (B); tats. c ber. aus chem. Ausb.

b) Der Mentylester von 9 ist von nichtumgesetztem Anhydrid schwierig abzutrennen, daher ist die chem. (und damit die opt.) Ausb. einigermaßen unsicher.

c) Verseifung des Mentylesters: $[\alpha]_D^{20}$ von 4: — 26,4 ± 0,5° (B).

Es wäre sicher verfrüht, aus wenigen Ergebnissen Schlüsse auf den Mechanismus dieser kinetischen Racematspaltung zu ziehen oder daraus eine ähnliche Regel wie die von *Horeau*¹² ableiten zu wollen. Zweifellos sind Überlegungen, wie wir sie für die bevorzugten Übergangszustände bei der Umsetzung von Anhydriden mit Chiralitätszentrum mit Carbinolen anstellen¹³, nicht ohne weiteres auf die hier untersuchten Anhydride übertragbar, deren Chiralität ja prinzipiell andere Ursachen hat (Planarchiralität!).

Die Tatsache, daß jeweils die (—)-Enantiomeren von 4 und 9 bevorzugt mit (—)-Menthol bzw. (—)-Phenäthylamin reagieren [wobei (+)-Säure im Überschuß entsteht], spricht jedoch mit großer Sicherheit dafür, daß den Antipoden gleicher Drehrichtung gleiche Absolutkonfiguration zukommt. Da ja die Konfiguration von (+)-9 als (1*S*) ermittelt war, ist damit jetzt auch die Absolutkonfiguration von (+)-4 als (1*S*) bewiesen. Zu dem gleichen Schluß hatte auch die Anwendung der erwähnten Regel¹ sowie des *Freudenbergschen* Verschiebungssatzes geführt (s. S. 1034).

Für die finanzielle Förderung dieser Arbeit sind wir der Regierung der Vereinigten Staaten von Amerika [Kontrakt 61(052)-383] und für die Überlassung von Chrom-hexacarbonyl der Ethyl-Corporation, Detroit, USA, zu großem Dank verpflichtet.

Herrn Prof. *W. Klyne*, London, danken wir bestens für die Messung der ORD-Kurven (Abb. 1), Herrn Prof. *H. Tuppy*, Wien, für die Möglichkeit zur Messung der Drehungen in seinem Institut, und den Herren Dr. *H. Egger* und Ing. *W. Silhan*, beide Organ. chem. Inst. d. Univ. Wien, für die Messung der Massen- bzw. NMR-Spektren.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn *H. Bieler* in unserem Institut ausgeführt.

Experimenteller Teil

Die Schmp. wurden nach *Kofler* (Thermometerablesung) bestimmt und sind unkorrigiert. Bei der Säulenchromatographie wurde Aluminiumoxid, stand. nach *Brockmann*, bei der Dünnschichtchromatographie (*DC*) Kieselgel-G (Merck) als Adsorbens verwendet. Die meisten optischen Drehungen wurden auf dem photoelektrischen Perkin-Elmer Polarimeter 141 gemessen. Da im Bereich von 17—22° C eine Temperaturabhängigkeit der Drehungen nicht festzustellen war, wurde bei den $[\alpha]_D$ -Werten auf die Angabe der Temperatur verzichtet.

(1-Tetralon)-chromtricarboxyl (1)

Eine Lösung von 2,2 g $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 1,46 g 1-Tetralon (je 0,01 Mol) in 20 ml trockenem, peroxidfreiem Di-n-butyläther wurde unter N_2 30 Stdn. zum Sieden erhitzt. Von Zeit zu Zeit wurde das absublimerende $\text{Cr}(\text{CO})_6$ aus dem Kühler in den Kolben zurückgekratzt. Beim Abdampfen im Vak. und Extrahieren mit heißem Hexan erhielt man ein gelbes Öl, das nach Chromatographie (Al_2O_3 , Benzol) 0,5 g (18% d. Th.) **1** als rote Kristalle lieferte. Schmp. 125 bis 127°. *DC* (Benzol): R_f ca. 0,25.

$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{CrO}_4$. Ber. Molgew. 258. Gef. Molgew. 258 (Massenspektr.).

Zur Darstellung des *Menthylhydrasons* wurde **1** mit (—)-Menthylhydrazid in der für das entsprechende Ferrocenderivat beschriebenen Weise umgesetzt und aufgearbeitet⁵. Ausb. 85%, Schmp. 170—173°. $[\alpha]_D - 51 \pm 3^\circ$ ($c = 1,3$ in Äthanol).

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{CrN}_2\text{O}_5$. Ber. N 5,86. Gef. N 5,67.

Racematspaltung von 1

Ein Glasrohr (400 × 3 cm) wurde mit einer Aufschlammung von 700 g Acetylcellulose (Acetylierungsgrad ca. 2,5; 24 Stdn. in einer Porzellankugelmühle gemahlen) in destill. Benzol gefüllt. Es wurde dann solange mit Benzol gewaschen, bis keine löslichen Anteile mehr eluiert wurden. Der maximale Durchfluß betrug etwa 300 ml pro Stde. Hierauf wurden 250 mg racem. **1** (in wenig Benzol gelöst) aufgebracht. Nach Durchfluß von 2570 ml trat das Keton aus der Säule aus. Die etwa 1 m lange Bande wurde in Fraktionen aufgefangen. Die einzelnen Fraktionen wurden durch präparative *DC* (Benzol) gereinigt:

1. 100 ml, 11 mg, $[\alpha]_D + 5^\circ$; 2. 100 ml, 52 mg, $[\alpha]_D + 21,5 \pm 0,5^\circ$; 3. 100 ml, 64 mg, $[\alpha]_D + 6,3^\circ$; 4. 100 ml, 63 mg, $[\alpha]_D - 3^\circ$; 5. 100 ml, 28 mg, $[\alpha]_D - 4,1^\circ$ und 6. 500 ml, 32 mg, $[\alpha]_D - 3,1^\circ$.

Alle Drehungen in Benzol, $c = 1-1,5$.

Wurde Fraktion 2 neuerlich der Chromatographie an partiell acetylierter Cellulose unterworfen, dann ergab sich keine Erhöhung der spezif. Drehung.

(+)-endo-(1-Tetralol)-chromtricarboxyl (2)

0,35 g (+)-**1** ($[\alpha]_D + 21,5^\circ$) wurden in 5 ml Äthanol mit 50 mg NaBH_4 15 Min. am Wasserbad erwärmt. Abdampfen im Vak., Aufnehmen in Wasser, Ausäthern und Kristallisation des Ätherrückstandes aus Äther—Petroläther (*PÄ*) lieferte 0,23 g (63% d. Th.) *endo*-Carbinol **2**, Schmp. 129—131°. $[\alpha]_D$:

+ $2,3 \pm 0,1^\circ$ ($c = 2,3$ in Benzol). Das Massenspektrum spricht eindeutig für die *endo*-Konfiguration¹¹.

$C_{13}H_{12}CrO_4$. Ber. Molgew. 260. Gef. Molgew. 260 (Massenspekt.).

Umsetzung von (+)-2 mit α -Phenylbuttersäure-anhydrid (Horeau)

125 mg (+)-**2** ($[\alpha]_D + 2,3^\circ$) wurden in 2,5 ml absol. Pyridin mit 0,7 g Phenylbuttersäure-anhydrid¹², wie früher ausführlich beschrieben^{6a, 12, 13}, umgesetzt. Bei quantitativer Veresterung wurden nach der üblichen Aufarbeitung^{12, 13} 622 mg freie α -Phenylbuttersäure isoliert: $[\alpha]_D + 0,83 \pm 0,04^\circ$ ($c = 38$ in Benzol). Da die optische Reinheit von (+)-**1** und (+)-**2** nicht bekannt ist, ist eine Angabe der optischen Ausbeute nicht möglich. Aus der Drehrichtung der Phenylbuttersäure folgt jedoch für das Carbinol-C-Atom in (+)-**2** die Konfiguration (*R*), woraus sich für (+)-**1** die absol. Konfiguration (*1S*) ergibt.

(-)-(Dihydronaphthalin)-chromtricarboxyl (3)

35 mg (+)-**2** ($[\alpha]_D + 2,3^\circ$) wurden in absol. Benzol (5 ml) gelöst und mit 200 mg trockenem $KHSO_4$ 60 Min. am Wasserbad erhitzt. Durch präparative DC (*PÄ*) wurden 30 mg (92% d. Th.) öliges **3** isoliert. IR (CCl_4) 1635 cm^{-1} ($C=C$). $[\alpha]_D - 51 \pm 0,4^\circ$ ($c = 0,8$ in Benzol). $C_{13}H_{10}CrO_3$.

(o-Tolylsäure-methylester)-chromtricarboxyl (6)

Eine Lösung von 18,0 g (0,12 Mol) *o*-Tolylsäure-methylester und 8,8 g (0,04 Mol) $Cr(CO)_6$ in 140 ml trockenem, peroxidfreiem Di-*n*-butyläther wurde in N_2 -Atmosphäre 48 Stdn. unter schwachem Rückfluß erhitzt. Es wurde gekühlt, von nicht umgesetztem $Cr(CO)_6$ abfiltriert, die Lösung im Vak. eingedampft und der Rückstand an Al_2O_3 (*PÄ*) chromatographiert. Dabei erhielt man 3,2 g (28% d. Th.) kristallinen Ester **6**. Schmp. (aus Benzol—*PÄ*) $84-85^\circ$. NMR-Spektrum (in CCl_4); Ringprotonen. 6,16 und 6,05 δ (1 H); 5,58, 5,50 und 5,40 δ (1 H); 5,16, 5,05 und 4,95 δ (2 H). 3,87 δ (OCH_3); 2,50 δ (CH_3). $C_{12}H_{10}CrO_5$.

(o-Tolylsäure)-chromtricarboxyl (4)

Zur Verseifung des Esters **6** wurden 1,8 g (6,3 mMol) in einer Lösung von 0,9 g KOH in 50 ml Methanol 3 Stdn. auf $40-50^\circ$ erhitzt. Übliche Aufarbeitung (Abdampfen im Vak., Aufnehmen in Wasser, Extraktion mit Äther, Ansäuern der wäBr. Phase mit H_3PO_4 und neuerliche Extraktion mit Äther) ergab 1,62 g (95% d. Th.) Säure **4** vom Schmp. $146-151^\circ$ (Zers., aus Äther—*PÄ*).

$C_{11}H_8CrO_5$. Ber. Äqu.-Gew. 272. Gef. Äqu.-Gew. 270 (Tit.).

(m-Tolylsäure-methylester)-chromtricarboxyl (7)

7 wurde aus 13,5 g (0,09 Mol) *m*-Tolylsäure-methylester und 6,6 g (0,03 Mol) $Cr(CO)_6$ in 100 ml peroxidfreiem Diäthylenglykoldimethyläther, wie bei **6** beschrieben, dargestellt. Ausb. 2,4 g (28% d. Th.). Schmp. (aus Benzol—*PÄ*) $99-100^\circ$.

NMR-Spektrum (in CCl_4); Ringprotonen: 5,82 δ (2 H); 5,32 und 5,24 δ (2 H). 3,88 δ (OCH_3); 2,25 δ (CH_3). $C_{12}H_{10}CrO_5$.

(m-Tolylsäure)-chromtricarboxyl (5)

Die Verseifung von **7** erfolgte, wie bei **4** beschrieben. Aus 2,0 g Methylester erhielt man 1,6 g (84% d. Th.) Säure **5**. Schmp. (aus Äther—*PÄ*) 145—148° (Zers.).

$C_{11}H_8CrO_5$. Ber. Äqu.-Gew. 272. Gef. Äqu.-Gew. 275 (Tit.).

Racematspaltung von 4: (+)-4

Eine Lösung von 1,58 g (5,82 mMol) racem. **4** in 10 ml Äther wurde mit einer äther. Lösung (5 ml) von 0,78 g (6,45 mMol) (—)- α -Phenäthylamin ($[\alpha]_D - 37,5^\circ$) vereinigt. Nach Zusatz von wenig *PÄ* kristallisierte das Phenäthylaminsalz aus. Ausb. 2,2 g (96% d. Th.), Schmp. 132—138°, $[\alpha]_D \sim 0^\circ$ (Äthanol).

$C_{11}H_8CrO_5 \cdot C_8H_{11}N$. Ber. N 3,56. Gef. N 3,50.

Zur Racematspaltung wurde dieses Salz wie folgt umkristallisiert:

g Salz	aus ml Äthanol	g	auskrist. Salz		Benzol	freie Säure, $[\alpha]_D$		
			$[\alpha]_D$ (Äthanol)	<i>c</i>		<i>c</i>	Äthanol	<i>c</i>
2,2	14	0,86	+ 62°	1,29	—	—	—	—
0,86	8,5	0,55	+ 67°	0,86	+ 139 ± 5°	0,68	—	—
0,50	5,5	0,41	+ 67°	0,60	+ 168 ± 5°	0,68	—	—
0,35	4,5	0,22	+ 72°	1,04	+ 180 ± 3°	1,06	—	—
0,19	3,0	0,12	+ 71°	1,01	+ 175 ± 4°	0,77	+ 103 ± 4°	1,11

Die Säure wurde aus dem Salz in der üblichen Weise (Suspendieren in Äther und mehrfaches Ausschütteln mit verd. H_3PO_4) in Freiheit gesetzt. Optisch reine Säure **4** schmilzt von 150—152° (Zers.). $[\alpha]_{656} + 110 \pm 5^\circ$ (*c* = 0,77 Benzol); $[\alpha]_{546} + 205 \pm 5^\circ$ (*c* = 0,77 Benzol).

Aus dieser Säure wurde der *Methylester 6* mit CH_2N_2 in Äther in der üblichen Weise dargestellt und durch präparative *DC* (Benzol) isoliert. Er zeigte folgende Drehwerte: $[\alpha]_D$ in Benzol + 111 ± 3° (*c* = 1,13) und in Äthanol + 100 ± 3° (*c* = 1,10).

Racematspaltung von 5: (—)-5

Aus der racem. Säure **5** wurde das Salz mit (—)- α -Phenäthylamin in der bei **4** beschriebenen Weise dargestellt. Ausb. 93% d. Th., Schmp. 145—150° (ger. Zers.), $[\alpha]_D \sim 0^\circ$ (Äthanol).

$C_{11}H_8CrO_5 \cdot C_8H_{11}N$. Ber. N 3,56. Gef. N 3,61.

Das Salz wurde wie folgt umkristallisiert:

g Salz	aus ml Äthanol	g	auskrist. Salz		Benzol	freie Säure, $[\alpha]_D$		
			$[\alpha]_D$	<i>c</i>		<i>c</i>	Äthanol	<i>c</i>
1,65	9	0,73	— 18°	1,08	—	—	—	—
0,73	10,5	0,39	— 31°	1,08	— 131 ± 2°	0,65	— 77 ± 2°	0,99
0,35	5	0,25	— 36°	1,03	— 133 ± 2°	0,59	— 79 ± 2°	0,94
0,20	3	0,12	— 38°	1,02	— 146 ± 2°	0,77	— 88 ± 2°	1,15

Die optisch reine Säure **5** zersetzt sich bei 150° . $[\alpha]_D - 34 \pm 3^\circ$ ($c = 1,1$ in 3proz. NaOH); $[\alpha]_{656} - 97 \pm 2^\circ$ ($c = 0,77$ in Benzol).

Der daraus mit Diazomethan dargestellte *Methylester* **7** (Reinigung durch präparat. DC in Benzol) zeigte folgende Drehwerte: $[\alpha]_D$ in Benzol $- 115 \pm 3^\circ$ ($c = 1,02$) und in Äthanol $- 85 \pm 3^\circ$ ($c = 1,06$).

(+)-(*o*-Tolylsäure)-chromtricarboxyl (**4**) durch asymmetrische Synthese

2,1 g (7,7 mMol) *o*-Tolylsäure-(—)-menthylester ($[\alpha]_D - 82^\circ$) und 1,1 g (5 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ wurden in 8 ml Di-butyläther, wie bei **6** beschrieben, 15 Stdn. unter N_2 gekocht. Die Mischung wurde filtriert, das Filtrat im Vak. abgedampft und der Rückstand (**8**) mit 5proz. methanol. KOH 3 Stdn. unter Rückfluß quantitativ verseift (DC!). Hierauf wurde wie üblich aufgearbeitet und die saure Fraktion sofort mit CH_2N_2 in Äther verestert. Chromatographie (Al_2O_3 , Benzol—*P*Ä, 4:1) lieferte 60 mg (4% d. Th.) *Methylester* **6**, der mit dem oben beschriebenen Produkt identisch war (Schmp. $82-85^\circ$, DC, IR). Bei Verseifung mit KOH in Methanol erhielt man 43 mg (75% d. Th.) Säure **4**. Schmp. $147-150^\circ$ (Zers.). $[\alpha]_D + 1,9 \pm 0,1^\circ$ ($c = 1,1$ in Benzol). Das entspricht einer optischen Reinheit von 1,05%.

α -Methyl-ferrocencarbonsäure (**9**)

a) Lithionierung von $\text{Fc}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2$: **10**

Zu einer Lösung von 16 g (0,066 Mol) Dimethylaminomethyl-ferrocen¹⁹ in 65 ml absol. Äther wurden unter Rühren (N_2) bei Raumtemp. 50 ml einer Lösung von *n*-Butyl-Li in Hexan (20—25%, etwa 0,17 Mol) während 15 Min. getropft. Nach 4 Stdn. bei Raumtemp. (Durchleiten von trock. N_2) wurde innerhalb 45 Min. unter kräftigem Rühren zu einer Mischung aus 40 g Trockenis und 200 ml absol. Äther getropft. Hierauf ließ man die Mischung während 2 Stdn. auf 20° erwärmen. Abdampfen des Äthers lieferte einen Rückstand, der auf der Nutsche gut mit *P*Ä gewaschen wurde. Man erhielt 22 g eines wasserlös., gelben Pulvers, bei dem es sich um ein Gemisch aus Li-Salzen (von **10**, *n*-Valerianat und Li-Carbonat) handelt.

b) *Methosulfat* von **10**

Das quartäre Salz wurde durch Rühren von 5,0 g obigen Pulvers, 1,0 g NaOH und 6 ml Dimethylsulfat in 160 ml Methanol (3 Stdn. bei 20°) und anschließendes Abdampfen im Vak. als wasserlösliches, halbfestes braunes Produkt erhalten, das sofort weiterverarbeitet wurde.

c) *Reduktion des Methosulfates* (b): **9**

Mit *Na*-Amalgam: Das unter b) beschriebene *Methosulfat* (aus 5,0 g Li-Salzen) wurde in 60 ml Wasser gelöst, und die Lösung unter Kühlen und Umschwenken in Portionen zu *Na*-Amalgam (aus 20 g *Na* und 22 ml Hg) gegeben. Bei der exothermen Reaktion entwickelte sich Trimethylamin. Hierauf wurde noch 8 Stdn. am Wasserbad erhitzt (weitere Trimethylamin-Entwicklung), die alkal. Lösung vom Hg abgegossen und mit Wasser nachgewaschen. Nach Ausäthern wurde mit H_3PO_4 angesäuert und die freigesetzte Säure in Äther auf-

¹⁹ D. Lednicer und C. R. Hauser, Org. Synth. **40**, 31 (1960).

genommen. Dabei erhielt man 3,56 g Rohprodukt, in dem laut *DC* (Benzol—Äthanol, 10:1) neben **9** als Hauptmenge noch zwei langsamer wandernde Säuren in geringen Mengen vorlagen.

Das Rohgemisch wurde aus Methanol—Wasser umkristallisiert, wobei man 1,52 g [42% d. Th., bezogen auf $Fc-CH_2-N(CH_3)_2$] fast reine Säure **9** erhielt (*DC*). Schmp. (nach nochmaliger Kristallisation aus Methanol—H₂O) 156 bis 159°; Lit. Schmp.³: 158—160°.

$C_{12}H_{12}FeO_2$. Ber. C 59,01; H 4,95. Gef. C 58,72; H 4,80.

Aus den Mutterlaugen konnten durch präparative *DC* (Benzol—Äthanol, 10:1) weitere 0,25 g **9** erhalten werden. Gesamtausbe. 48% d. Th.

Die in der Mutterlauge vorliegenden beiden weiteren Säuren konnten (nach Veresterung mit CH₂N₂) durch ihr IR-Spektrum als *α-Hydroxymethylferrocencarbonsäure* und als die entsprechende Äthersäure [(HOOC—Fc—CH₂)₂O] erkannt werden.

Mit Na in Äthanol: Eine Lösung des aus 2 g Li-Salzen erhaltenen Methosulfates (*b*) in 40 ml absol. Äthanol wurde in der Hitze rasch mit 2,5 g Na (in kleinen Stücken) versetzt, wobei lebhafte Trimethylamin-Entwicklung auftrat. Nach beendeter Reduktion wurde rasch im Vak. abgedampft, in Eiswasser aufgenommen und rasch ausgeäthert. Aus der alkal. Lösung erhielt man durch Ansäuern (H₃PO₄) und Äther-Extraktion 0,22 g (15% d. Th., bez. auf Dimethylaminomethylferrocen) fast reine Säure **9** (*DC*). Schmp. (Methanol—Wasser): 155—159°.

Die Ätherphase (Extraktion der alkal. Lösung) enthielt laut *DC* neben dem Ester von **9** noch einen langsamer wandernden Ester, der durch Chromatographie (Al₂O₃, Benzol—Äther) abgetrennt wurde. Ausb. 0,5 g. Nach Verseifung und neuerlicher Veresterung mit CH₂N₂ erhielt man einen Methyl-ester, bei dem es sich laut Massenspektrum (Molgew. Spitze bei 302) um den Methyl-ester der *α-Äthoxymethylferrocencarbonsäure* handelte.

Zur weiteren Identifizierung von **9** wurde ein Teil des Methyl-esters (**11**) mit LiAlH₄—AlCl₃ reduziert.²⁰ Das entstehende Dimethylferrocen war nach *DC* (*PÄ*), IR und NMR mit *α-Dimethylferrocen* identisch. NMR (in CCl₄): Ringprotonen (8 H) bei 3,86 δ (geringe Aufspaltung); Methylprotonen (6 H) bei 1,92 δ (Singlett). Beim β-Dimethylferrocen liegen die Absorptionen um 3,85 δ (Multipllett) und 1,93 δ (Tripllett).

Ferner haben wir aus dem Säurechlorid von **9** (s. S. 1043) durch Einleiten von NH₃ in eine benzol. Lösung, Waschen mit Wasser und Umkristallisieren des Benzol-Rückstandes aus Benzol—*PÄ* *α-Methylferrocencarbonsäure-amid* dargestellt. Schmp. 117—119°. Keine Depression im Mischschmp. und identisch am *DC* mit dem früher beschriebenen Produkt, Schmp. 118—119°³.

Racematspaltung von **9**: (+)-**9**

Zur Darstellung des Salzes wurden äther. Lösungen von **9** (1,51 g, 6,2 mMol, in 70 ml) und (—)-*α*-Phenäthylamin (0,77 g, 6,35 mMol, in 5 ml) vereinigt und das spontan auskristallisierende Salz abgesaugt. 1,29 g (57% d. Th.). Schmp. 135—152° (Zers.). $[\alpha]_D + 13,5 \pm 1^\circ$ ($c = 1,5$ in Äthanol).

$C_{12}H_{12}FeO_2 \cdot C_8H_{11}N$. Ber. N 3,84. Gef. N 3,78.

²⁰ K. Schlögl, A. Mohar und M. Peterlik, Mh. Chem. **92**, 921 (1961).

Dieses Salz wurde wie folgt umkristallisiert:

g Salz	aus		auskrist. Salz		freie Säure 9 ¹
	Äthanol ml	+ Äther ml	g	[α] _D (c=1, Äthanol)	[α] _D (c=1, Äthanol)
1,29	13	30	0,65	+ 22 ± 1°	—
0,65	9	13	0,44	+ 37 ± 2°	+ 42 ± 1°
0,34	6	8	0,22	+ 35 ± 1°	—
0,22	4	8	0,12	+ 35 ± 2°	+ 52 ± 2° ²

¹ Die Säure wurde aus dem Salz, wie bei 4 beschrieben in Freiheit gesetzt.

² [α]_D + 34 ± 1,5° (c = 1, Benzol). Schmp.: Subl. ab 90°, Zers. bis 158°.

Zur Korrelation mit α -Methyl-ferrocenalddehyd (12) bekannter optischer Reinheit und Absolutkonfiguration^{5, 6a} wurde folgender Weg beschritten:

Der *Methylester* 11 wurde aus (+)-9 ([α]_D + 52°) mit äther. CH₂N₂-Lösung dargestellt. Die Reinigung erfolgte durch präparative DC (Benzol — Äthanol, 30:1). Ausb. 92% d. Th. eines Öls, [α]_D — 11,1 ± 0,2° (c = 2,6 in Benzol). C₁₃H₁₄FeO₂.

Aus (—)-11 wurde durch Reduktion mit LiAlH₄ in absol. Äther (30 Min. Rühren bei 20°) in 80% Ausb. α -Methyl-hydroxymethyl-ferrocen erhalten (DC, rein), das sofort in CHCl₃ (77 mg in 3 ml) mit akt. MnO₂ (0,3 g) zum Aldehyd 12 oxydiert wurde. Nach 3 Stdn. bei 20° wurde 12 durch präparative DC (Benzol) isoliert. Ausb. 54 mg (71% d. Th.) (Öl); [α]_D in Benzol + 22 ± 0,5° (c = 1,4); in Äthanol + 220 ± 3° (c = 0,5). C₁₂H₁₂FeO.

Optisch reiner Aldehyd 12 besitzt ein [α]_D von + 225° (Äthanol)⁵.

Anhydrid von (o-Tolylsäure)-chromtricarboxyl (Anhydrid von 4)

Eine Lösung von 113 mg (0,415 mMol) racem. 4 in 3 ml absol. Benzol wurde mit einer Lösung von 43 mg (0,207 mMol) N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid in 3 ml P \dot{A} vereinigt und die Mischung 1 Stde. auf 40° erwärmt. Nach Abdampfen im Vak. wurde in 5 ml Benzol aufgenommen, vom unlöslichen Dicyclohexyl-harnstoff abfiltriert und das Filtrat neuerlich im Vak. eingedampft. Dabei erhielt man 103 mg (94% d. Th.) des gewünschten Anhydrids. Schmp. (Benzol-P \dot{A}) 163—165°. IR (KBr) CO-Banden bei 1770 und 1715 cm⁻¹. C₂₂H₁₄Cr₂O₉.

Anhydrid der α -Methyl-ferrocencarbonsäure (Anhydrid von 9)

Da bei der Umsetzung von 9 mit dem Carbodiimid nur der entsprechende Acylharnstoff entstand, wurde das Anhydrid wie folgt dargestellt: Das Chlorid von 9 (aus 0,3 g in 20 ml absol. Benzol mit 0,3 ml PCl₃, 1,5 Stdn. bei 50° rühren) wurde mit dem K-Salz (aus 0,4 g Säure in Methanol mit der berechneten Menge KOCH₃-Lösung) in absol. Benzol umgesetzt (3 Stdn. in 25 ml Benzol unter Rückfluß kochen). Nach dem Kühlen wurde mit Eiswasser und kalter wäbr. NaHCO₃-Lösung ausgeschüttelt, getrocknet (MgSO₄) und der fast reine Rückstand durch präparative DC (Benzol) aufgetrennt. Dabei erhielt man 0,50 g (86% d. Th.) kristallines Anhydrid. Schmp. (aus P \dot{A}) 142 bis 145°. IR-Banden bei 1765 und 1717, sowie 1045 cm⁻¹ sind in Einklang mit der Struktur.

C₂₄H₂₂Fe₂O₃. Ber. C 61,32, H 4,71. Gef. C 61,03, H 4,52.

Kinetische Racematspaltung (Tab. 1)

Dazu wurden die betreffenden Anhydride (von **4** oder **9**) (je 0,4 bis 1 mMol) in absol. Pyridin (4—10 ml) mit einem Unterschuß (0,3 bis 0,7 mMol) (—)-Menthol bzw. (—)- α -Phenäthylamin umgesetzt. Während das Menthol in Substanz bei 20° zugegeben wurde, haben wir das Amin in absol. benzol. Lösung langsam bei 0° unter Rühren zugetropft. Reaktionsdauer und Temp. s. Tab. 1. Nach üblicher Aufarbeitung (vgl.^{12, 13}) wurde die chem. Ausbeute der Umsetzung durch Isolierung der Mentylester bzw. Phenäthylamide mittels präparativer *DC* ermittelt (vgl. Tab. 1). Diese Derivate (Ester bzw. Amide) wurden auf Grund ihrer charakteristischen IR-Absorption identifiziert. Die bei der Reaktion freigesetzten Säuren (**4** bzw. **9**) wurden, wie bei^{12, 13} beschrieben, isoliert und ihre Drehung in Äthanol gemessen (s. Tab. 1). Der Mentylester von **4** wurde mit methanol. KOH quantitativ verseift (*DC!*) und die Drehung der so erhaltenen Säure ebenfalls ermittelt (Tab. 1).

Das Anhydrid von **9** ist sehr stabil, und es konnte daher nach den Umsetzungen noch immer unverändertes Anhydrid durch *DC* nachgewiesen werden; es ist vom Mentylester von **9** nur schwierig abzutrennen.