

Synthese, Racematspaltung und Ringöffnung der 2-Ferrocenyl-cyclopropancarbonsäure

(30. Mitt. über Ferrocenderivate)¹

Von

H. Mechtler und **K. Schlögl**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 7. März 1966)

2-Ferrocenyl-cyclopropancarbonsäure (**1**) wurde über die Äthylester **2**, die aus Vinylferrocen und Diazoessigester zugänglich sind, in die *cis*- und *trans*-Form aufgetrennt. Letztere konnte über das α -Phenäthylaminsalz in optisch aktiver Form erhalten werden. Im Gegensatz zu den entsprechenden Phenyl- und p-Methoxyphenyl-derivaten erfolgt bei **1** und seinen Derivaten durch Säuren sehr leicht Öffnung des Cyclopropanringes. So wird z. B. aus der Säure **1** mit Polyphosphorsäure γ -Ferrocenyl- γ -butyrolacton in 90% Ausb. erhalten.

2-Ferrocenyl cyclopropane carboxylic acid (**1**) was separated via the ethylesters **2**, which are accessible from vinylferrocene and ethyl diazoacetate, into the *cis* and *trans* isomers. The latter could be optically resolved through the α -phenethylamine salt. In contrast to the corresponding phenyl and p-methoxyphenyl derivatives, **1** and its derivatives undergo facile acid catalyzed ring-opening. Thus, e. g., from the acid **1** by treatment with polyphosphoric acid γ -ferrocenyl γ -butyrolactone was obtained in 90% yield.

Einleitung

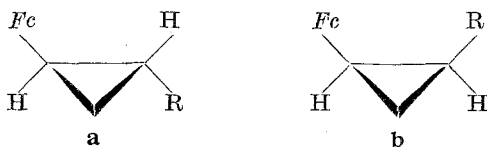
Im Zusammenhang mit Studien auf dem Gebiet der Stereochemie von Ferrocenderivaten² war die 2-Ferrocenyl-cyclopropancarbonsäure (**1**) von

¹ 29. Mitt.: K. Schlögl und W. Steyrer, J. Organometal. Chem., im Druck.

² Vgl. u. a.: K. Schlögl, Fortschr. chem. Forsch., im Druck; H. Falk und K. Schlögl, Mh. Chem. **96**, 1065, 1081 (1965); dort sind auch frühere Arbeiten auf diesem Gebiet zitiert.

Interesse. Einerseits sollte die bei dieser Verbindung auftretende geometrische und optische Isomerie weitere Vergleiche zwischen stereoisomeren Ferrocenen und analogen Benzolderivaten ermöglichen; andererseits waren von einer Cyclisierung von **1** *heteroannular* überbrückte Ferrocene zu erhoffen, die bezüglich der Stereochemie des Ringschlusses (besonders nach vorhergehender Auftrennung von **1** in geometrische und optische Isomere) von Interesse sein mußten. Infolge der Molekülgeometrie des Ferrocens³ erfolgt ja der Ringschluß von Ferrocenyl-propionsäuren mit nur wenigen Ausnahmen⁴ *heteroannular*^{3, 5}.

Schließlich sollte die Ringöffnung von **1** (und seinen Derivaten) Informationen über den Einfluß des Ferrocenrestes auf die Stabilität des Cyclopropanringes⁶ (wieder vor allem im Vergleich mit entsprechenden Phenyl-derivaten) liefern.



- 1**: R = COOH
2: R = COOC₂H₅
3: R = CH₂OH

Synthese

Die Umsetzung von Vinylferrocen mit Diazoessigester lieferte die Mischung der stereoisomeren Äthylester **2** in 67% Ausb. Die geometrischen Isomeren **a** und **b** wurden durch Chromatographie (Aluminiumoxid, Benzol—Petroläther) getrennt. Dabei erhielt man einen rascher wandernden Ester **a** und den stärker adsorbierten Ester **b** im Verhältnis **2 a**:**2 b** ~ 1,5:1. Verseifung der beiden Ester lieferte die stereoisomeren Säuren **1 a** (Schmp. 136—137°) und **1 b** (Schmp. 170—180°, Zers.).

³ a) *M. Rosenblum*, Chem. of the Iron Group Metalloenes, Part One, New York 1965. b) *N. D. Jones, R. E. Marsh* und *J. H. Richards*, Acta Crystall. **19**, 330 (1965).

⁴ *K. L. Rinehart, D. E. Bublitz* und *D. H. Gustafson*, J. Amer. chem. Soc. **85**, 970 (1963); *M. Rosenblum, A. K. Banerjee, N. Danieli, R. W. Fish* und *V. Schlatter*, J. Amer. chem. Soc. **85**, 316 (1963).

⁵ *K. L. Rinehart* und *R. J. Curby*, J. Amer. chem. Soc. **79**, 3290 (1957); *A. Hill* und *J. H. Richards*, J. Amer. chem. Soc. **83**, 4216 (1961); *K. Schlögl, M. Peterlik* und *H. Seiler*, Mh. Chem. **93**, 1309, 1328 (1962); *J. W. Huffman* und *R. L. Asbury*, J. Org. Chem. **30**, 3941 (1965).

⁶ Vgl. u. a.: *R. Breslow*, in: *P. de Mayo*, Molec. Rearrangements, Part I, S. 233, Interscience, 1963; *E. Vogel*, Angew. Chem. **72**, 4 (1960) und Fortschr. chem. Forsch. **3**, 430 (1955).

Schon das Mengenverhältnis der Ester **2 a**/**2 b** sowie Schmelzpunktvergleiche der Säuren **1** mit den *cis*- und *trans*-2-Phenyl-cyclopropan-carbonsäuren (Schmp. 107° bzw. 93°)⁷⁻⁹ machten es wahrscheinlich, daß es sich bei **a** um die *trans*- und bei **b** um die *cis*-Isomeren handelte. (Überdies schmilzt **1 b** unter Sintern ab 130° unscharf, sodaß eine thermische Isomerisierung *cis* → *trans* nicht ausgeschlossen ist).

Versuche zur chemischen Zuordnung der Konfiguration durch oxydativen Abbau zu den entsprechenden Cyclopropan-dicarbonensäuren (vgl. ⁸⁻¹⁰) waren nicht schlüssig. Die Oxydation des Säuregemisches (**1 a** und **1 b**) sowie auch der reinen (vermutlichen) *trans*-Säure **1 a** mit KMnO₄ in sodaalkalischer Lösung⁸ lieferte zwar in über 50% Ausb. *trans*-Cyclopropan-dicarbonensäure, doch ist unter diesen Bedingungen Isomerisierung (*cis* → *trans*) nicht ausgeschlossen. Oxydation in schwach saurer Lösung hingegen (Ozon/Eisessig⁹ oder KMnO₄ in NaHCO₃/CO₂¹⁰) ergab nur Spuren von Cyclopropan-dicarbonensäure, da hierbei — wie sich später herausstellte (vgl. S. 759) — sehr leicht Ringöffnung von **1** eintritt.

In den Massenspektren der Ester **2** und der daraus durch LiAlH₄-Reduktion gewonnenen Alkohole **3** lagen zwar die entsprechenden Molgewichtsspitzen (und die erwarteten Massenbruchstücke) vor, doch konnten daraus keine Aussagen bezüglich der Konfigurationen gemacht werden.

Wie H. Egger kürzlich feststellen konnte, treten in den Massenspektren solcher Ferrocen-carbinole, die eine OH-Gruppe in geeigneter räumlicher Lage zum Eisen enthalten, neben Massenspitzen bei 121 (C₅H₅-Fe) auch charakteristische Bruchstücke bei der Massenzahl 138 (C₅H₅-FeOH) auf. Aus dem Intensitätsverhältnis der beiden Spitzen (138/121) kann man auf die Konfiguration derartiger Carbinole schließen¹¹. Nun sollte, wie sich an Modellen zeigen ließ, im Alkohol **3 b** (dem Reduktionsprodukt des *cis*-Esters **2 b**) eine solche Wechselwirkung zwischen Fe und OH viel eher möglich sein, als in **3 a**; daher sollte sich **3 b** im Massenspektrum deutlich von **3 a** unterscheiden. Das war aber *nicht* der Fall: In beiden Verbindungen war das Intensitätsverhältnis (138/121) etwa 0,6. Es scheint durchaus plausibel, daß die zugeführten hohen Energien primär Ringöffnung von **3 a** und **3 b** bewirken.

Im IR-Spektrum hingegen konnten **3 a** und **3 b** durch eine Bande bei 3600 cm⁻¹ (π···HO) deutlich unterschieden werden, die neben der Absorption der freien OH-Gruppe (3620 cm⁻¹) erwartungsgemäß nur beim *cis*-Isomeren **3 b** auftrat (vgl. ^{2a}). In **3 a** lag nur die Bande bei 3620 cm⁻¹

⁷ A. Burger und W. L. Yost, J. Amer. chem. Soc. **70**, 2198 (1948).

⁸ D. G. Markees und A. Burger, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3329 (1948).

⁹ Vgl. L. de Waal und G. W. Perold, Chem. Ber. **85**, 574 (1952).

¹⁰ K. Alder und G. Jacobs, Chem. Ber. **86**, 1528 (1953).

¹¹ H. Egger, Mh. Chem. **97**, 602 (1966); s. auch H. Egger und H. Falk, Tetrahedron Letters **1966**, 437.

vor. Bei den beiden entsprechenden Phenylderivaten (*cis*- und *trans*-1-Hydroxymethyl-2-phenyl-cyclopropan) traten diese charakteristischen Unterschiede (wahrscheinlich wegen der im Vergleich zum Ferrocen geringen π -Elektronendichte) nicht auf.

Eine weitere (ziemlich sichere) physikalische Zuordnung der Konfigurationen gelang auf Grund der *NMR*-Spektren der beiden Ester **2 a** und **2 b**. Hier trat bei **2 b** sowohl für die CH_2 - als auch CH_3 -Protonensignale der Äthylgruppe eine Verschiebung um 0,20 bis 0,25 ppm nach höherem Feld (kleineren δ -Werten) gegenüber **2 a** ein. Ein gleicher Effekt konnte bei den stereoisomeren Äthylestern der 2-Phenyl-cyclopropan-carbonsäure (bekannter Konfiguration) beobachtet werden. Erwartungsgemäß wird bei den *cis*-Isomeren das Feld am Ort der Äthylgruppen durch den Ringstromeffekt des Aromaten geschwächt, und die Protonensignale der *cis*-Ester erscheinen deshalb bei um 0,2 bis 0,3 ppm kleineren δ -Werten (Abb. 1.)

Es folgt also daraus für die Verbindungen **1 a**, **2 a** und **3 a** die *trans*-Konfiguration.

Racematspaltung

Für die Cyclisierungsversuche war es von Interesse, über optisch aktive Säure **1** zu verfügen. Überdies mußte die Racematspaltung den endgültigen Beweis für die Cyclopropanstruktur von **1** liefern. Die Spaltungsversuche wurden mit der in größerer Menge zur Verfügung stehenden *trans*-Säure **1 a** vorgenommen. Nach vergeblichen Versuchen über die Brucinsalze bzw. über die diastereomeren Mentylester gelang dann die Racematspaltung von **1 a** über das Salz mit (—)- α -Phenäthylamin. Dabei erhielt man (nach mehreren Kristallisationen aus Äthanol—Methanol) eine rechtsdrehende Säure **1 a** ($[\alpha]_D + 20^\circ$ in Äthanol, $+ 27^\circ$ in Benzol). Obwohl bei der letzten Kristallisation des Salzes die Drehung der Säure praktisch konstant blieb, scheint **1 a** noch nicht optisch rein vorzuliegen, wie aus dem Vergleich mit der *trans*-2-Phenylcyclopropan-carbonsäure hervorgeht (die allerdings nicht durch *direkte* Racematspaltung optisch aktiv erhalten wurde): $[\alpha]_D \pm 100^{12}$ bzw. $\pm 270^{13}$. Für unsere Zwecke war aber maximale optische Reinheit nicht erforderlich.

Für die (+)-*trans*-Phenylcyclopropan-carbonsäure wurde die Absolutkonfiguration als 1(*S*):2(*S*) ermittelt¹³; auf Grund bisheriger Befunde¹⁴ dürfte unserer rechtsdrehenden Säure (+)-**1 a** in Analogie dazu die gleiche Konfiguration zukommen.

¹² H. Nozaki, K. Kondo, O. Nakanishi und K. Sisido, Tetrahedron [London] **19**, 1617 (1963).

¹³ I. Tömösközi, Tetrahedron [London] **19**, 1969 (1963).

¹⁴ Vgl. z. B.: K. Schlögl und M. Fried, Mh. Chem. **95**, 558 (1964).

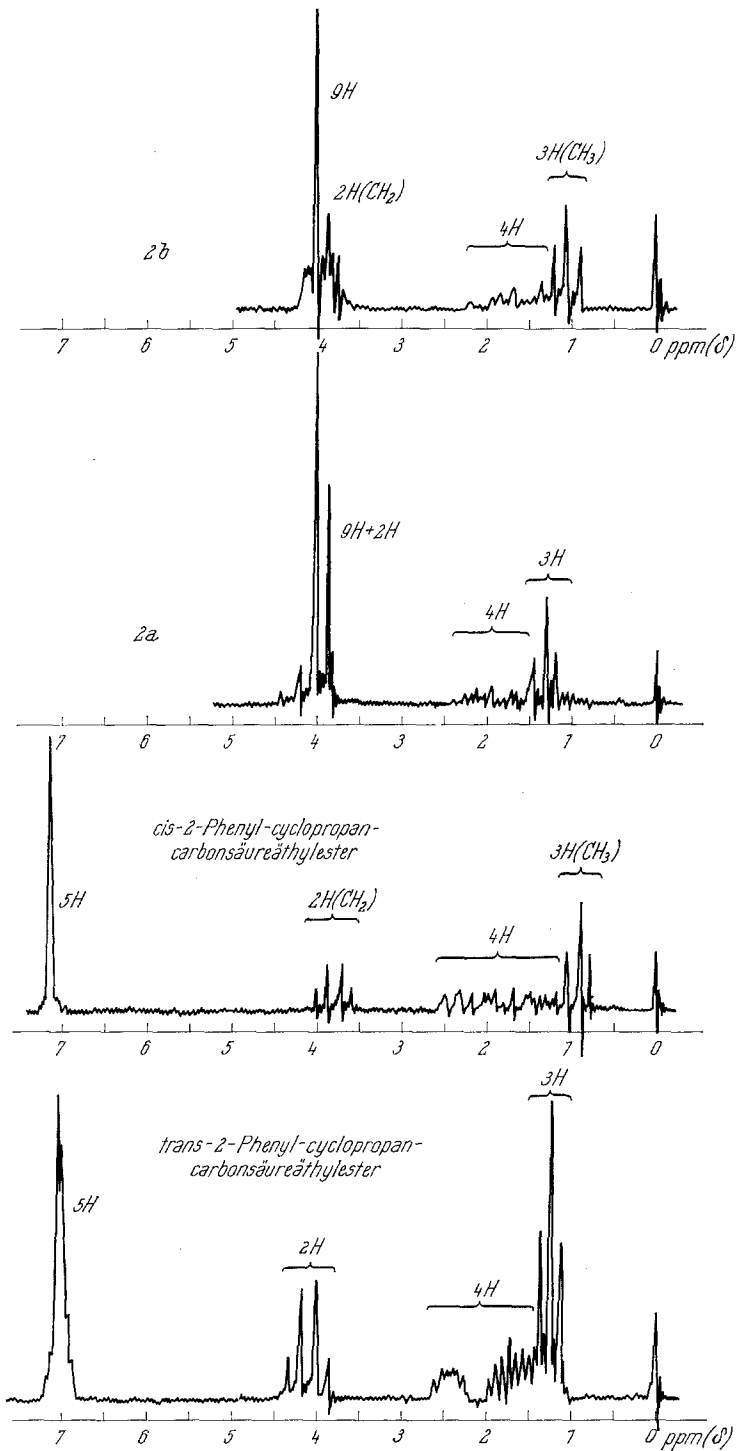


Abb. 1. NMR-Spektren von *cis*- und *trans*-2-Ferrocenyl- bzw. Phenyl-cyclopropan-carbonsäure-äthylestern

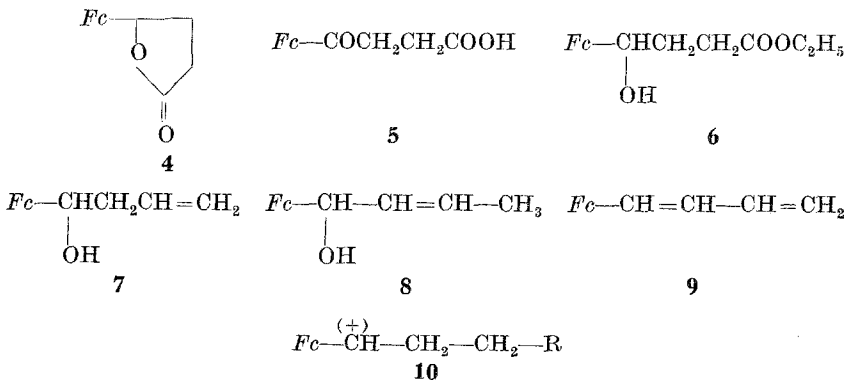
Ringöffnung

Wie schon bei den Abbauprobungen festgestellt wurde, ist der Cyclopropanring in **1** säureempfindlich, und es bestanden daher nur geringe Chancen, eine Cyclisierung von **1** zu erreichen. Tatsächlich erhielt man beim Versuch des Ringschlusses von **1** mit Trifluoressigsäureanhydrid (auch bei kurzen Reaktionszeiten in der Kälte) nur sehr geringe Mengen ($\sim 5\%$) eines Gemisches von 5 neutralen, violetten Produkten (Dünnschichtchromatographie, *DC*), unter denen das gewünschte überbrückte Keton nicht vorlag. Die Behandlung von **1 a** oder **1 b** mit Polyphosphorsäure (*PPS*) (einige Std. bei 20°) führte in Ausb. bis 90% zu einer einheitlichen (*DC!*), kristallinen Verbindung, der auf Grund des *IR*-Spektrums (CO-Bande bei 1780 cm^{-1}), des Massenspektrums, des chemischen Verhaltens (laugelöslich, mit Säuren regenerierbar) und schließlich auch durch eine eindeutige Vergleichssynthese die Struktur des Lactons **4** zukommt. Die Synthese von **4** erfolgte durch Reduktion der Ketosäure **5** mit NaBH_4 und Cyclisierung der gebildeten Hydroxysäure mit Säuren.

PPS-Behandlung des Esters **2** (**a** oder **b**, bzw. Gemisch) führte zum Hydroxyester **6**, der nach Verseifung beim Ansäuern wieder **4** lieferte. Schließlich wurde auch das Acetat des Alkohols **3** (Isomerengemisch, **a** + **b**) mit *PPS* behandelt. Damit war der induktive Effekt der Säure- bzw. Ester-carbonylgruppen (in **1** bzw. **2**) ausgeschaltet. Es entstand ein Gemisch von drei ungesättigten Verbindungen, denen auf Grund der *IR*-Spektren und chemischen Befunde (Dehydratisierung von **7** und **8** zu **9**) sehr wahrscheinlich die Strukturen **7**, **8** und **9** zukommen.

Das Lacton **4** ließ sich aus **1** auch mit BF_3 oder AlCl_3 (wenn auch in viel langsamerer Reaktion als mit *PPS*) gewinnen.

In allen Fällen war also die Ringöffnung stets zwischen den C-Atomen **1** und **2** des Cyclopropanringes erfolgt.



Die Bildung aller Produkte (**4**, **6**, **7**, **8** und **9**) und die fehlende Stereoselektivität bei der Bildung von **4** aus **1 a** oder **1 b** läßt sich zwanglos durch

die intermediäre Bildung stabiler α -Ferrocenylcarbeniumionen (**10**) interpretieren (die durch Protonierung von **1**, **2** oder **3** entstehen), und deren Stabilität aus der Chemie des Ferrocens (bei vielen anderen Beispielen) hinlänglich bekannt ist^{3a}. Damit findet die leichte Ringöffnung des ferrocenyl-substituierten Cyclopropanringes mit Säuren ihre Erklärung.

Erwartungsgemäß trat demnach bei der Lactonbildung aus optisch aktivem **1 a** (mit *PPS*) Racemisierung ein.

Analoge Ringöffnungsreaktionen verliefen in der Benzolreihe viel weniger eindeutig (da ja hier α -Carbeniumionen weniger stabilisiert sind). Nicht nur aus der 2-Phenyl- sondern auch der p-Methoxyphenyl-cyclopropan-carbonsäure entstanden mit *PPS* mehrere Verbindungen (darunter einige ungesättigte und polymere Produkte), wie sich durch *DC* zeigen ließ; nur beim Phenylderivat lag ein Lacton in sehr geringer Menge vor, da im IR-Spektrum des Rohgemisches eine sehr schwache CO-Bande bei 1795 cm^{-1} auftrat. γ -Phenyl- γ -butyrolacton absorbiert bei 1795 cm^{-1} .

Beim Reaktionsverhalten der substituierten Cyclopropan-carbonsäuren zeigt sich also einmal mehr ein signifikanter Unterschied zwischen Benzol- und Ferrocenderivaten.

Für die großzügige finanzielle Förderung dieser Arbeit 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.

Den Herren Dr. H. Egger und Ing. W. Silhan (beide Organisch-Chemisches Institut der Universität Wien) danken wir für die Aufnahme (und z. T. Interpretation) der Massen- bzw. *NMR*-Spektren.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn H. Bieler im Mikrolaboratorium unseres Institutes ausgeführt.

Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte wurden im *Kofler*-Apparat (Thermometerablesung) bestimmt. Bei der Säulenchromatographie wurde Aluminiumoxid, standard, nach *Brockmann*, bei der *DC* Kieselgel-G (Merek) als Adsorbens verwendet. Die Massenspektren wurden mit dem Gerät CH 4 (Atlas-Werke, Bremen) (Elektronenenergie 70 eV, direkte Einführung der Proben in die Ionenquelle über eine Vakuumschleuse) und die *NMR*-Spektren mit dem Varian-Spektrometer A-60 A aufgenommen.

Cis- und trans-2-Ferrocenyl-cyclopropan-carbonsäureäthylester (2b, 2a)

Eine Mischung von Vinylferrocen* (7,3 g, 34,5 mMol), Diazoessigester (3,95 g, 34,5 mMol) und 40 mg Hydrochinon wurde 3 Stdn. auf 120° erhitzt, dann mit weiteren 4,0 g Diazoessigester versetzt und noch 3 Stdn. erhitzt.

* Vinylferrocen wurde durch Dehydratisierung von Ferrocenyl-methylcarbinol mit KHSO_4 in sied. Benzol (20 Min.) in 90% Ausb. erhalten (vgl. ¹⁶).

Nach dieser Zeit hatte die Gasentwicklung aufgehört. Das Reaktionsgemisch wurde an Al_2O_3 mit Petroläther (*PÄ*) unter Zusatz von steigenden Mengen Benzol chromatographiert; neben unumgesetztem Vinylferrocen, einem gelben, polymeren Produkt und drei weiteren (sichtbaren) Verunreinigungen erhielt man dabei 6,9 g (67% d. Th.) einer Mischung der Ester **2a** und **2b** als Öl. Dieses Gemisch wurde nochmals — wie oben angegeben — an einer Al_2O_3 -Säule (75 mal 4,5 cm) chromatographiert. Nachdem 1,5 g des rascher wandernden Esters **2a** eluiert waren, wurde der Säulinhalt in einzelne Fraktionen geteilt und diese mit Äther extrahiert. Dabei erhielt man (insgesamt) 4,1 g **2a** (Schmp. 56—58°, aus *PÄ*) und 2,8 g öligen Ester **2b** in reiner Form (*DC*).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{FeO}_2$. Ber. C 64,41, H 6,08.

2a: Gef. C 64,30, H 6,01.

2b: C 64,56, H 5,96.

In den Massenspektren lagen neben den Molgewichtsspitzen bei 298 keine besonders charakteristischen Spitzen vor.

NMR-Spektren in CCl_4 : (vgl. auch Abb. 1).

	2a	2b
CH ₂ (Quartett)	4,12 δ , <i>J</i> = 7 cps	3,90 δ , <i>J</i> = 6 cps
CH ₃ (Triplet)	1,27 δ , <i>J</i> = 7 cps	1,07 δ , <i>J</i> = 6 cps
Ferrocenprotonen 4,05 δ (5 H) und 3,98 δ (4 H)		

Zum Vergleich wurden auch die *cis*- und *trans*-2-Phenyl-cyclopropan-carbonsäureester⁷ aufgenommen:

	<i>trans</i>	<i>cis</i>
CH ₂ (Quartett)	4,13 δ , <i>J</i> = 11 cps	3,81 δ , <i>J</i> = 11 cps
CH ₃ (Triplet)	1,22 δ , <i>J</i> = 11 cps	0,93 δ , <i>J</i> = 11 cps
Phenylprotonen bei 7,14 δ (bei <i>trans</i> aufgespalten).		

Cis und *trans*-2-Ferrocenyl-cyclopropan-carbonsäure (**1b**, **1a**)

Zur Verseifung wurden 2,98 g (10 mMol) Ester **2a** in einer Lösung von 0,6 g KOH in 30 ml Methanol 2 Stdn. gekocht, dann wurde die Mischung mit Wasser (150 ml) verdünnt, 3mal mit Äther extrahiert, die wäbr. Phase mit verd. H_3PO_4 angesäuert und die freie Säure in Äther aufgenommen. Waschen mit Wasser, Trocknen (MgSO_4) und Abdampfen des Äthers lieferte 1,95 g (72% d. Th.) reine Säure **1a**. Schmp. (Äthanol—Wasser) 136—137°.

In analoger Weise wurde aus dem Ester **2b** die Säure **1b** in 74% Ausb. erhalten. Schmp. (Äthanol—Wasser): Tröpfchen ab 130°, Zers. von 170—180°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{FeO}_2$. Ber. C 62,21, H 5,22, Äqu.Gew. 270.

1a: Gef. C 62,32, H 5,10, Äqu.Gew. 274 (Tit.).

1b: C 62,18, H 5,19, Äqu.Gew. 268.

Oxydation von **1a**: *trans*-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure

Eine Lösung von **1a** (0,3 g, 1,11 mMol) in 20 ml 1,5proz. wäbr. Na_2CO_3 -Lösung wurde mit 2,5 g KMnO_4 versetzt, wobei Erwärmung eintrat. Hierauf wurde noch 10 Min. bei 20° gehalten, dann 30 Min. am Wasserbad erhitzt; schließlich wurde vom MnO_2 filtriert, das Filtrat mit konz. HCl angesäuert und mehrfach mit Äther extrahiert. Der Ätherrückstand (Schmp. 120—160°)

wurde aus Äther—*PA* umkristallisiert. Schmp. 172—175°; keine Depression im Mischschmp. mit *trans*-Cyclopropan-1,2-dicarbonensäure⁸. Ausb. 75 mg (52% d. Th.).

Das *Dianilid* schmolz von 298—301° (Äthanol). Lit. Schmp.⁸ 299—301°.

Cis- und trans-1-Hydroxymethyl-2-ferrocenyl-cyclopropan (3b, 3a)

Eine Lösung des Esters (**2a** bzw. **2b**) (40 mg, 0,134 mMol) in 5 ml absol. *THF* wurde mit 20 mg LiAlH₄ 5 Min. gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung (Zersetzen mit Wasser und Ausschütteln mit Äther) wurden die rohen Carbinole noch durch präparative *DC* gereinigt (Benzol—Äthanol, 30 : 1). **3a** und **3b** haben sehr ähnliche *R_F*-Werte (ca. 0,5 in Benzol—Äthanol, 15 : 1), **3a** wandert etwas rascher. Ausb. 30 bzw. 32 mg (87 bzw. 93% d. Th.). Gelbe Öle. C₁₄H₁₆FeO. In den Massenspektren zeigten sich keine Unterschiede. Neben den Molekulargewichtsspitzen (256) traten noch die Bruchstücke mit den Massenzahlen 138 und 121 auf (vgl. S. 756). Das Intensitätsverhältnis (138/121) war in beiden Fällen etwa 0,6.

IR (in CCl₄): *cis*-Carbinol **3b**, 3620 cm⁻¹ (freie OH) und 3600 cm⁻¹ (assoziierte π·HO). *Trans*-Carbinol **3a**, OH-Bande bei 3620 cm⁻¹.

Racematspaltung von 1a

Zur Darstellung des *Phenäthylaminsalzes* wurden äther. Lösungen von **1a** (1,5 g, 5,56 mMol; in 45 ml) und (—)-*α*-Phenäthylamin (0,71 g, 5,86 mMol; in 5 ml; [α]_D — 37,5°) unter Eiskühlung vereinigt. Dabei fielen 2,0 g (92% d. Th.) des Salzes aus. Schmp. 162—170°, subl. ab 130°.

C₁₄H₁₄FeO₂ · C₈H₁₁N. Ber. N 3,58. Gef. N 3,50.

Dieses Salz wurde — wie in der folgenden Tabelle angegeben — mehrfach aus Äthanol—Methanol (1 : 1) umkristallisiert.

g Salz	aus ml	g	auskrist. Salz		Säure 1a *
			Schmp., °C	[α] _D ²⁰ (c=1—1,5; Äthanol)	[α] _D ²⁰ (c=1—1,3; Äthanol)
1,9	18	1,1	150—166	— 8,4 ± 1°	—
1,1	12	0,85	165—170	— 7,3°	—
0,85	11	0,50	161—167	— 10,6 ± 1,2°	—
0,50	8	0,20	168—176	+ 6,7 ± 1°	+ 11,5 ± 1,5°
0,15	3,5	0,05	165—180	+ 12,8°	+ 20,0 ± 2°
0,05	1,1	0,016	170—180	+ 11,0 ± 1,6°	+ 19,8 ± 0,2°**

* Aus dem Salz wurde die Säure in üblicher Weise (Suspensieren in Äther und mehrfaches Ausschütteln mit verd. H₃PO₄) in Freiheit gesetzt.

** Gemessen auf dem Perkin-Elmer-Polarimeter 141; für die Möglichkeit zur Messung danken wir Herrn Prof. Dr. H. Tuppy, Biochem. Institut der Universität Wien. Die spez. Drehung [α]_D in Benzol (c=0,91) betrug + 26,7 ± 0,2°. Diese Säure schmilzt unscharf von 105—120°.

γ-Ferrocenyl-γ-butyrolacton (4)

a) aus **1** mit *PPS*: 0,2 g (0,74 mMol) einer Mischung von **1a** und **1b** wurden mit 4 g *PPS* gut verrieben und 5 Stdn. bei Raumtemp. gehalten. Hierauf haben wir mit 30 ml Wasser verdünnt und 3mal mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung lieferte nach dem Waschen (NaHCO₃-Lösung und Wasser), Trocknen (MgSO₄) und Abdampfen 0,18 g (90% d. Th.) gelbe Kristalle, die

laut *DC* rein waren (R_F in Benzol—Äthanol, 15 : 1 ca. 0,5). Schmp. (aus Benzol—*PÄ*) 130—132°. *IR* (in CCl_4): 1780 ($\text{C}=\text{O}$) und 1275 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}$). Im Massenspektrum lagen Spitzen bei 270 (*M*), 242 (*M*—CO), 226 (*M*— CO_2) und 214 (*M*— $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$) vor.

Nach kurzem Erwärmen von **4** mit äthanol. KOH liegt ein wasserlösliches Produkt vor, das beim Ansäuern (konz. HCl) wieder das Lacton **4** liefert.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{FeO}_2$. Ber. C 62,21, H 5,22. Gef. C 62,03, H 5,11.

Ganz analoge Ergebnisse erhielt man bei der *PPS*-Behandlung von reinem **1a** bzw. **1b**.

b) aus β -Ferrocenoyl-propionsäure (5)

Zu einer Lösung von 50 mg (0,175 mMol) **5**¹⁵ in 5 ml Äthanol wurde eine Lösung von 20 mg NaBH_4 in 5 ml Äthanol bei 20° unter Rühren getropft, wobei starke Gasentwicklung auftrat. Nach 30 Min. (bei 20°) wurde mit Wasser verdünnt, mit 2*n*- H_2SO_4 angesäuert und ausgeäthert. Chromatographie des Ätherrückstandes (Al_2O_3 , Benzol) lieferte 40 mg (84% d. Th.) Lacton **4**, das mit dem unter a) beschriebenen in jeder Hinsicht identisch war (Schmp., *DC*, *IR*).

c) aus 1 mit AlCl_3 bzw. $\text{BF}_3 \cdot \text{Ätherat}$

Wurde 0,1 g Säuregemisch (**1a** + **1b**) mit AlCl_3 (0,19 g) in absol. *THF* (10 ml) oder mit $\text{BF}_3 \cdot \text{Äthylätherat}$ (5 ml) 1 Woche bei 20° behandelt, dann erhielt man nach üblicher Aufarbeitung und Isolierung durch präparative *DC* 30 bzw. 20 mg (30 bzw. 20% d. Th.) Lacton **4** von den unter a) beschriebenen Eigenschaften.

γ -Ferrocenyl- γ -hydroxy-buttersäureäthylester (6)

0,13 g (0,44 mMol) Estergemisch (**2a** + **2b**) wurde mit 2 g *PPS* verrieben. Nach 5 Stdn. bei Raumtemp. wurde wie unter a) beschrieben, aufgearbeitet. Präparative *DC* (Benzol—Äthanol, 15 : 1; $R_F \sim 0,5$) lieferte 83 mg (60% d. Th.) gelbes Öl. *IR* (CCl_4): 3680 (schwach, freie OH), 3620 (Schulter, assoziierte $\pi\cdots\text{HO}$), 3570 (stark, $\text{Fe}\cdots\text{HO}$) und 1740 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{FeO}_3$. Verseifung des Esters **6** mit äthanol. KOH und Ansäuern (konz. HCl) lieferte in 85% Ausb. wieder das Lacton **4**, das durch Schmp., *DC* und *IR* identifiziert wurde.

Umsetzung des Acetats von 3 (a + b) mit PPS: 7, 8 und 9

Das Acetat des Carbinolgemisches **3 (a + b)** wurde durch Umsetzung von **3** mit Acetanhydrid in absol. Benzol unter Zusatz von etwas Pyridin (2 Stdn. am Wasserbad) in 65% Ausb. als Öl erhalten. Die Reinigung erfolgte durch Chromatographie (Al_2O_3 , Benzol). *IR* (in CCl_4): 1755 ($\text{C}=\text{O}$) und 1230 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}$), $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{FeO}_2$.

Wurde dieses Acetat (60 mg) mit *PPS* (1,2 g) verrieben, dann war bei Raumtemp. nach 30 Min. das Ausgangsmaterial verschwunden (*DC*!). Nach der Aufarbeitung (s. bei **4**) wurde das Rohgemisch durch präparative *DC* (Benzol) aufgetrennt. Dabei erhielt man drei Substanzen mit den R_F -Werten ca. 0,9, 0,4 und 0,2.

¹⁵ K. L. Rinehart, R. J. Curby und P. E. Sokol, J. Amer. chem. Soc. **79**, 3420 (1957).

1-Ferrocenyl-butadien-(1,3) (9). $R_F \sim 0,9$. Ausb. ca. 30% des Rohgemisches. Schmp. 75—90° (*cis-trans*-Gemisch?). IR (CCl₄): 1635—1625 (C=C), 930 und 835 cm⁻¹ (=CH₂).

C₁₄H₁₄Fe. Ber. C 70,56, H 5,92. Gef. C 70,32, H 5,80.

9 konnte auch durch Dehydratisierung der beiden anderen Reaktionsprodukte (7 und 8) mit saurem Al₂O₃ in Benzol (vgl. ¹⁶) in guten Ausbeuten erhalten werden. Das war auch mit ein Grund für die Zuordnung der folgenden Strukturen:

Ferrocenyl-propenyl-carbinol (8). $R_F \sim 0,4$. Ausb. ca. 30% des Rohgemisches. Öl. Wie aus dem IR-Spektrum hervorgeht, liegt ein α -Ferrocenyl-carbinol vor: 3610 (schwache Schulter, $\pi \cdots \text{HO}$), 3580 (Fe \cdots HO) und 1640 cm⁻¹ (C=C). Wie an einem Molekülmodell gezeigt werden kann, ist für eine Verbindung der vorliegenden Struktur die Konformation mit einer H-Brücke zwischen Fe und OH begünstigt, da auch eine „Abstoßung“ zwischen dem aromatischen Kern und der C=C-Doppelbindung zu erwarten ist. C₁₄H₁₆FeO.

Ferrocenyl-allyl-carbinol (7). $R_F \sim 0,2$. Ausb. ca. 20% des Rohgemisches. Schmp. 83—87°. IR (in CCl₄): 3610 ($\pi \cdots \text{HO}$), 3580 (Fe \cdots HO, schwache Schulter) und C=C 1650 cm⁻¹. Betrachtung von Modellen ergibt, daß hier die Konformation mit einer π -HO-Brücke durchaus begünstigt ist, da damit die beiden größeren Reste (Fc und Allyl) die geringste sterische Wechselwirkung aufweisen. Im Massenspektrum lag die Molgewichtsspitze bei 256. Das Intensitätsverhältnis der beiden Bruchstücke 138 und 121 war ca. 1,0.

C₁₄H₁₆FeO. Ber. C 65,60, H 6,29. Gef. C 65,73, H 6,18.

Wie bereits erwähnt, konnten 7 und 8 zu 9 dehydratisiert werden. Bei der katalytischen Hydrierung (Pd/C in Äthanol) gaben beide Verbindungen Ferrocenyl-*n*-propylcarbinol, das mit einem aus Butyrylferrocen durch Reduktion mit LiAlH₄ gewonnenen Produkt identisch war (DC, IR).

Umsetzung von 2-Phenyl-cyclopropan-carbonsäure mit PPS

0,2 g des Gemisches der stereoisomeren Säuren⁷ wurden mit 2,5 g PPS gut verrieben und 3 Tage bei Raumtemp. aufbewahrt. Nach der Aufarbeitung [vgl. bei 4, Darstellung a)] wurde vom Gemisch, in dem laut DC (Benzol—Äthanol, 15:1; Kieselgel HF-254, Merck; Nachweis unter der UV-Lampe) eine Vielfalt von Verbindungen vorlag, ein IR-Spektrum (in CCl₄) aufgenommen. Neben einer starken, breiten C=O-Bande zwischen 1740 und 1690 cm⁻¹ lag eine schwache Lacton-C=O-Bande bei 1795 cm⁻¹ vor; das zum Vergleich gemessene γ -Phenyl- γ -butyrolacton absorbiert bei 1795 cm⁻¹. Es dürften also bei der Reaktion nur geringe Mengen dieses Lactons entstanden sein; im DC lag nur ein sehr schwacher Fleck mit dem R_F -Wert des Lactons (Vergleich!) vor. Wegen der zahlreichen anderen Substanzen war aber eine Isolierung nicht möglich. Bei der analogen Behandlung von 2-(*p*-Methoxyphenyl)-cyclopropan-carbonsäure¹⁷ mit PPS (1 Tag bei 20°) erhielt man neben 80% einer gummiartigen, in Äther und Benzol unlöslichen, in Aceton leicht löslichen, bis 200° bei 0,4 mm nicht destillierbaren, und wahrscheinlich polymeren Substanz noch 3 weitere Verbindungen (DC!). Im IR-Spektrum dieser Verbindungen lag wohl die C=C-Bande bei 1615 cm⁻¹, aber keine Lacton—C=O-Bande vor.

¹⁶ K. Schlögl und A. Mohar, Naturwiss. **48**, 376 (1961); Mh. Chem. **92**, 219 (1961).

¹⁷ E. N. Trachtenberg und G. Odian, J. Amer. chem. Soc. **80**, 4015 (1958).