

Stereochemie von Metallocenen, 13. Mitt.¹:

Optisch aktive Derivate des Methylcymantrens: Darstellung,
Rotationsdispersion und konfigurative Korrelation

Von

Heike Gowal und K. Schlögl

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 6. Juli 1967)

Optisch aktive Methylcymantren- α - und - β -carbonsäuren wurden durch Racematspaltung ihrer Phenäthylaminsalze erhalten. Bei der Umwandlung in die entsprechenden Acetyl- bzw. Vinyl-methylcymantrene treten charakteristische Drehwertänderungen auf. Aus diesen, vor allem aber aus der Rotationsdispersion, ließ sich auf Grund von Konformationsanalysen und Vergleichen zwischen offenkettigen und cyclischen Verbindungen sowie mit analogen Methylferrocenderivaten für die α -substituierten Produkte mit großer Sicherheit die absolute Konfiguration ableiten: (1*S*) für (+)-Methylcymantren- α -carbonsäure und ihre Folgeprodukte. Dieser Befund wurde durch kinetische Racematspaltung des Anhydrides der racem. Säure mit (—)- α -Phenäthylamin gestützt.

Optically active methylcymantrene- α - and - β -carboxylic acids were obtained by resolution of their salts with α -phenethylamine. Upon transformation into the corresponding acetyl and vinyl methylcymantrenes, characteristic shifts of the optical rotation are observed. From these data, and especially from the rotatory dispersions, on the basis of conformational analyses and comparisons between open chain and cyclic compounds as well as with analogous methylferrocene derivatives, the absolute configurations of the α -substituted products could be deduced with reasonable probability: (1*S*) for (+)-methylcymantrenecarboxylic acid and its subsequent products. This result was supported by kinetic resolution of the anhydride of the racemic carboxylic acid with (—)- α -phenethylamine.

¹ 12. Mitt.: *H. Falk und G. Haller, Mh. Chem.* **98**, 2290 (1967).

Einleitung

Im Rahmen von Untersuchungen über die Stereochemie von Metallocenen² wurde das Gebiet der „Ferrocenchiralität“² bereits sehr ausführlich studiert: So wurden 86 optisch aktive Ferrocenderivate bezüglich ihrer Konfiguration eindeutig miteinander verknüpft und die absoluten Konfigurationen aller dieser Verbindungen ermittelt³.

Auch Benchrotren*^{2, 4} und kürzlich selbst Ruthenocen-Verbindungen⁵ wurden bereits in diese stereochemischen Studien mit einbezogen; über optisch aktive Derivate des Cymantrens* (nach Ferrocen das sonst bestuntersuchte Metallocen) liegen hingegen bisher nur zwei Veröffentlichungen vor:

Riemschneider und *Herrmann* hatten optisch aktive Methylcymantrencarbonsäuren beschrieben⁶ (vgl. hierzu jedoch S. 2304), und aus unserem Arbeitskreis war über die Synthese, Racematspaltung und absolute Konfiguration von (α -Oxotetramethylen)-cymantren (**6**) und seinen Derivaten berichtet worden⁷.

Im Hinblick auf das optische Verhalten analoger Metallocenderivate (vor allem des Methylferrocens und -benchrotrens) sowie im Zuge der theoretischen Interpretation des bereits umfangreichen Materials über Metallocenchiralität² (vgl. u. a. Untersuchungen über Konformationsgleichgewichte aus optischen Daten⁸ und Dipolmomentmessungen¹) war es wünschenswert, optisch aktive α - und β -substituierte Methylcymantrene darzustellen, ihre Rotationsdispersionen (*ORD*) zu messen, sowie ihre relativen und absoluten Konfigurationen zu ermitteln.

Hierüber soll in dieser Arbeit und in folgenden Mitteilungen berichtet werden**.

Synthesen

Riemschneider und Mitarbeiter hatten die Methylcymantrencarbonsäuren **1** durch Oxydation eines Gemisches der entsprechenden Acetyl-

* Benchrotren = Benzol-Cr-tricarbonyl; Cymantren = Cyclopentadienyl-Mn-tricarbonyl.

** Einige Ergebnisse wurden bereits in einem Übersichtsartikel^{2b} vorläufig mitgeteilt.

² a) *K. Schlögl*, Fortschr. chem. Forsch. **6**, 479 (1966); b) *K. Schlögl* in: „Topics in Stereochemistry“, I, S. 39; Interscience, New York, 1967.

³ Siehe u. a.: *G. Haller* und *K. Schlögl*, Mh. Chem. **98**, 2044 (1967).

⁴ *H. Falk*, *K. Schlögl* und *W. Steyrer*, Mh. Chem. **97**, 1029 (1966).

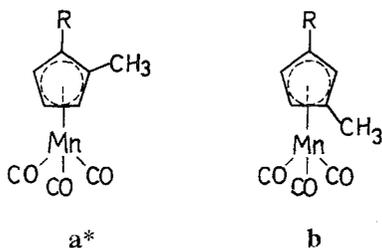
⁵ *O. Hofer* und *K. Schlögl*, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 3485.

⁶ *R. Riemschneider* und *W. Herrmann*, Ann. Chem. **648**, 68 (1961).

⁷ *S. G. Cottis*, *H. Falk* und *K. Schlögl*, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 2857.

⁸ *H. Falk*, *G. Haller* und *K. Schlögl*, Mh. Chem. **98**, 2058 (1967).

methylcymantrene **3** und fraktionierte Kristallisation der beiden Isomeren dargestellt⁹. **3** ist in guten Ausbeuten durch Friedel-Crafts-Acetylierung von Methylcymantren zugänglich¹⁰. Die genannten Autoren gaben für die beiden Säuren die Schmp. 181—182° (**A**) bzw. 133—134° (**B**) an^{6, 9}, konnten aber die Strukturen (**1 a** bzw. **1 b**) nicht zuordnen. Racematspaltung der Säuren **A** und **B** über die Ephedrinsalze lieferte dann die optisch aktiven Verbindungen **1** mit $[\alpha]_D$ -Werten (in Äthanol) von —66,7° bzw. +62,3° (**A**) und —15,4° (**B**)⁶.



R

- 1: COOH
- 2: COOCH₃
- 3: COCH₃
- 4: CHOH—CH₃
- 5: CH=CH₂

Auf Grund unserer bisherigen Erfahrungen mit ähnlichen Metallocen-carbonsäuren (vgl.^{2, 4, 11}) schien es wenig wahrscheinlich, daß in (—)-**B** eine (optisch) reine Verbindung vorlag.

Anwendung der *NMR*-Spektroskopie, die zur Bestimmung des Isomerenverhältnisses sowie der Konstitutionsermittlung substituierter Methylmetallocene ausgezeichnet geeignet ist¹², zeigte dann, daß nur *eine* der beiden Säuren (nämlich **A**) rein war, und daß es sich dabei um das β -Isomere **1 b** handelte. In der Säure **B** vom Schmp. 134° liegt ein Gemisch von etwa 70% **1 a** und 30% **1 b** vor.

* Die Stereoformeln der α -substituierten Methylcymantrene **a** entsprechen für die rechtsdrehende Säure (+)-**1 a** und ihre Folgeprodukte sehr wahrscheinlich den tatsächlichen Absolutkonfigurationen, also (1*S*) (s. S. 2309). Für die β -Derivate **b** sind die Konfigurationen noch nicht bekannt.

⁹ R. Riemschneider und K. Petzoldt, *Z. Naturforsch.* **15 b**, 627 (1960); R. Riemschneider, K. Petzoldt und W. Herrmann, *Z. Naturforsch.* **16 b**, 279 (1961).

¹⁰ R. Riemschneider und H.-G. Kassahn, *Z. Naturforsch.* **14 b**, 348 (1959).

¹¹ G. Haller und K. Schlögl, *Mh. Chem.* **98**, 603 (1967).

¹² K. Schlögl, H. Falk und G. Haller, *Mh. Chem.* **98**, 82 (1967).

Die Auftrennung dieses Gemisches und damit die Reindarstellung der α -Säure **1 a** gelang erst durch Chromatographie der Methylester **2**; die dabei erhaltene reine Säure schmilzt von 161 bis 162°C*.

Laut Schmelzdiagramm (Abb. 1) handelt es sich beim Produkt vom Schmp. 134° (**B**) um ein Eutektikum, das durch Kristallisation nicht getrennt werden kann.

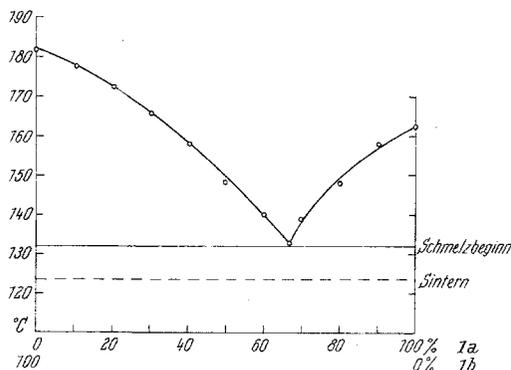


Abb. 1. Schmelzdiagramm der isomeren Methylcymantren-carbonsäuren **1 a** und **1 b**

Aus den isomeren Säuren (**1 a** bzw. **1 b**) konnten die entsprechenden Acetyl- bzw. Vinyl-methylcymantrene (**3** bzw. **5**) durch Umsetzung der Säurechloride von **1** mit Dimethyl-Cd (**3 a**, **3 b**) bzw. durch Reduktion dieser Acetylderivate **3** mit LiAlH_4 und Dehydratisierung der dabei erhaltenen Carbinole **4** (durch Destillation über KHSO_4) gewonnen werden (**5 a** bzw. **5 b**).

Racematspaltung, Rotationsdispersion

Zur Racematspaltung der Methylcymantren-carbonsäuren **1** (und damit zur Darstellung optisch aktiver Ausgangsprodukte für die weiteren Umsetzungen) erwiesen sich auch hier (vgl.^{4, 11}) die Salze mit optisch aktivem α -Phenäthylamin als sehr geeignet.

Mehrfache Kristallisation der diastereomeren Salze aus Äthanol lieferte (bei Verwendung von linksdrehendem Phenäthylamin) die rechtsdrehenden Säuren; dies ist in Analogie zu den Methylferrocencarbonsäuren¹¹ und der Methylbenzotren- α -carbonsäure⁴. Wurde hingegen das Salz der β -Säure **1 b** mit (—)-Phenäthylamin aus Wasser umkristallisiert, erhielt man (—)-**1 b**.

* Anm. während d. Korrektur: Wie uns erst nachträglich zur Kenntnis kam, hatten *E. Cuiquet* und *M. Adalberon* [C. r. hebdomad. Sé. acad. sci. Paris **258**, 3053 (1964)] die isomeren Säuren **1** aus den entsprechenden Benzoyl-methylcymantrenen — allerdings auf ziemlich umständlichem Weg — erhalten (Schmp. 162 bzw. 184°) und ihnen auf Grund von Ringschlußreaktionen die Strukturen **1 a** bzw. **1 b** zugeordnet.

[Auch bei der Methylbencchrotren- β -carbonsäure hatten wir mit (—)-Phen-
äthylamin — allerdings aus Äthanol — die linksdrehende Säure erhalten⁴.]

Durch die oben beschriebenen Umsetzungen wurden dann aus den
optisch aktiven Säuren **1 a** und **1 b** die entsprechenden aktiven Acetyl-
bzw. Vinyl-methylcymantrene (**3 a, b** bzw. **5 a, b**) dargestellt.

Tabelle 1. Optische Daten von substituierten Methyl-cyman-
trenen, -ferrocenen und analogen cyclischen Verbindungen

Metalloccn	Verbindung		Nr.	$[\alpha]_D^{20}$	Lösungs- mittel*	Cottoneffekt		Lit.		
	Substituenten	Stellung				um nm	molare Amplitude A ($[M]_1 - [M]_2$)			
Cymantren	CH ₃	COOH	α	1 a	+ 83° + 112°	A B	350	positiv **		
	CH ₃	COCH ₃	α	3 a	— 145°	A	340	— 5 800		
	CH ₃	CH=CH ₂	α	5 a	+ 415°	C	350	+ 13 000	7	
		CO(CH ₂) ₃	α	6	+ 450°	B	360	+ 37 000		
		CH=CH(CH ₂) ₂	α	7	— 2040°	B	360	— 35 500	7	
	CH ₃	COOH	β	1 b	+ 58° + 76°	A† B	350	positiv **		
	CH ₃	COCH ₃	β	3 b	+ 92°	A	360	+ 5 700		
	CH ₃	CH=CH ₂	β	5 b	+ 100°	C	360	+ 6 500		
	Ferrocen	CH ₃	COOH	α	—	+ 52° + 34°	A B	480	— 1 000	4, 11
		CH ₃	COCH ₃	α	—	— 544°	B	480	— 7 000††	8, 11
CH ₃		CH=CH ₂	α	—	+ 1130°	B	460	+ 9 000	8, 11	
		CO(CH ₂) ₃	α	—	+ 580°	A	470	+ 9 000	3, 8	
		CH=CH(CH ₂) ₂	α	—	— 2090°	A	480	— 12 000	3, 8	
CH ₃		COOH	β	—	+ 33° + 37°	A B	470	+ 200	11	
CH ₃		COCH ₃	β	—	+ 39°	B	470	+ 1 500	11	
CH ₃		CH=CH ₂	β	—	— 29°	B	450(?)	+(?)200	11	

* A = Äthanol, B = Benzol, C = Cyclohexan.

** Das kürzerwellige Extremum ist mit unserer Meßanordnung nicht mehr
erfaßbar.

† Lit.⁶: + 62° (A).

†† Bei ¹¹ ist als Amplitude ~ 16 000 angegeben. Aus verschiedenen
experimentellen Gründen (vgl.⁸) dürfte dieser Wert jedoch zu hoch sein.

Die $[\alpha]_D$ -Werte der von den *rechtsdrehenden* Säuren **1** abgeleiteten
Methylcymantrenderivate sind in der Tab. 1, die *ORD*-Kurven in den
Abb. 2 und 3 wiedergegeben. Die Tabelle enthält zum Vergleich auch die
Drehwerte der entsprechenden Ferrocenderivate.

Der Absorptionsbande im *UV*-Spektrum von Cymantren und seinen
Derivaten um 330 nm (s. Abb. 2, 3) entspricht in allen Fällen ein Cotton-
effekt.

Wie aus Tab. 1 zu entnehmen ist, sind bei den α -substituierten Methyl-
cymantrenen die Änderungen der Vorzeichen dieser Cottoneffekte (und

damit der $[\alpha]_D$ -Werte) beim Übergang von den Säuren **1** zu den Acetyl- und Vinylderivaten (**3** bzw. **5**) recht charakteristisch und den Verschiebungen bei den entsprechenden Methylferrocenderivaten¹¹ weitgehend analog.

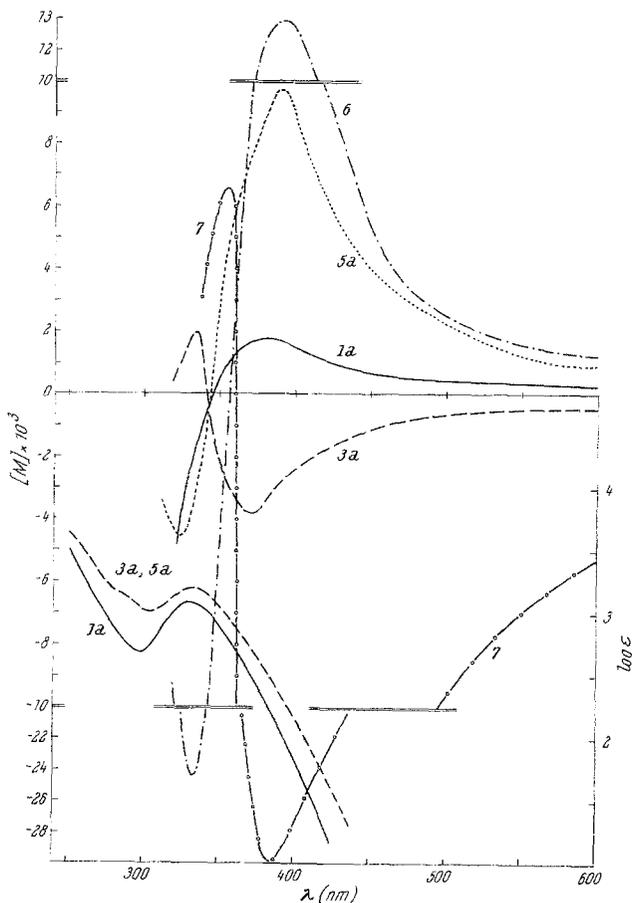


Abb. 2. ORD und UV-Spektren von α -disubstituierten Cymantrenderivaten (**1a**, **3a**, **5a**, **6** und **7**). Lösungsmittel s. Tab. 1

Vergleiche zwischen den offenkettigen Verbindungen (**3a**, **5a**) und den entsprechenden cyclischen Cymantrenderivaten (**6**, **7**)⁷ zeigen, daß zweifellos auch hier — wie bei den Methylferrocenen⁸ — die Vorzeichen und die molaren Amplituden der Cottoneffekte des „Metallocenchromophors“ durch bevorzugte Konformationen bedingt sind; in den cyclischen Derivaten **6** und **7** liegt eine weitgehend starre Konformation vor.

Im Gegensatz zu den analogen Ferrocenderivaten sind jedoch bei den Cymantrenen die molaren Amplituden A der offenkettigen Verbindungen

viel kleiner als die der entsprechenden cyclischen Verbindungen (vgl. **3 a** mit **6**, und auch **5 a** mit **7**, Tab. 1. Bezüglich der Unterschiede zwischen den Acetyl- und Vinylverbindungen siehe¹).

Wie durch Messungen der Temperaturabhängigkeit der *ORD* gezeigt werden konnte⁸, ist bei den offenkettigen Ferrocenderivaten — bedingt

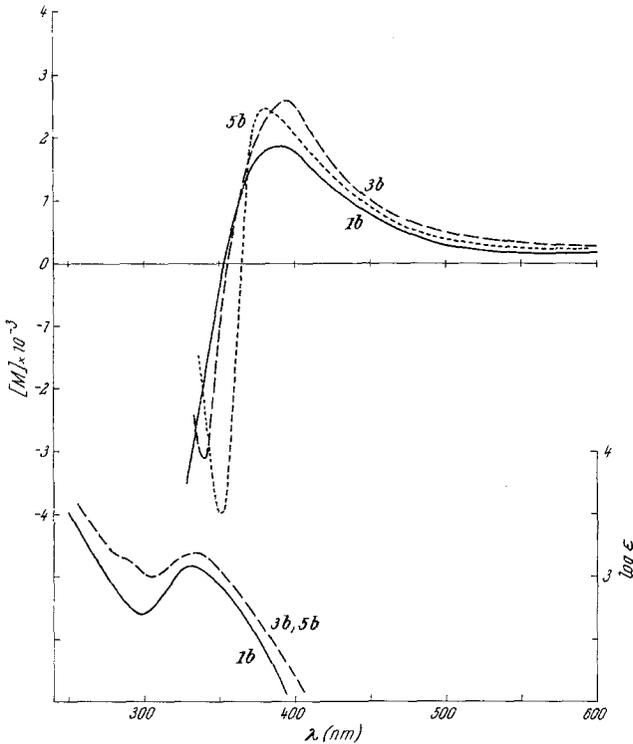
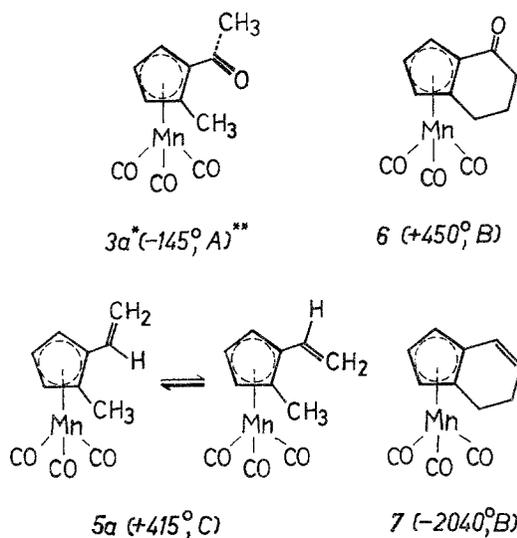


Abb. 3. *ORD* und *UV*-Spektren von β -substituierten Methylcymentrenen (**1b**, **3b** und **5b**). Lösungsmittel s. Tab. 1

durch die hohe Resonanzenergie — mit zwei koplanaren Konformeren zu rechnen; das Gleichgewicht zwischen ihnen wird im wesentlichen durch sterische Wechselwirkungsenergien gesteuert. Hingegen treten bei den Cymentrenderivaten — vor allem aber bei den Acetyl-methylcymentrenen **3** — Dipol—Dipol-Wechselwirkungen stark in den Vordergrund und bestimmen entscheidend das Konformationsgleichgewicht¹. Es werden also hier solche Konformationen eine Rolle spielen, bei denen, wie im Formelbild **3 a** angedeutet, die Acetylgruppe aus der Ebene des Fünfringes herausgedreht ist; dadurch sinkt die molare Amplitude gegenüber der Verbindung mit weitgehend koplanaarer Anordnung (**6**) stark ab: 5800 (**3 a**) bzw. 5700 (**3 b**) gegenüber 37000 (**6**). Bei den Vinylderivaten

sind wegen der geringeren Dipol-Wechselwirkungen die Effekte nicht mehr so ausgeprägt¹ (s. Tab. 1).

Bei den analogen Acetyl-methylferrocenen unterscheiden sich die Amplituden der beiden Isomeren beträchtlich (7000 für α und 1500 für β).



* Laut Dipolmomentmessungen¹ wahrscheinlichste Konformation.

** $[\alpha]_D$ -Werte in $A = \text{Äthanol}$, $B = \text{Benzol}$, $C = \text{Cyclohexan}$.

Konfigurationen der α -substituierten Methylcymantrene

Dennoch erlauben diese optischen Daten der α -substituierten Methylcymantrene einen ziemlich sicheren Schluß auf ihre absolute Konfiguration; diese ergibt sich aus einem Vergleich der offenkettigen und cyclischen Ketone (**3 a—6**) bzw. Vinylderivate (**5 a—7**). Für (+)-**6** und (–)-**7** war die Absolutkonfiguration (1*S*)* bereits auf unabhängigem Weg ermittelt worden. Auf Grund der obigen Überlegungen (bevorzugte Konformationen) war diese Konfiguration — (1*S*) — auch für (–)-**3 a** und (+)-**5 a** und somit für die rechtsdrehende Methylcymantren- α -carbonsäure, (+)-**1 a**, anzunehmen; diese Ergebnisse sind in voller Übereinstimmung mit jenen bei den entsprechenden Methylferrocenderivaten^{4, 11}.

Ein weiterer Befund zugunsten dieser Konfiguration ergab sich aus der kinetischen Racematspaltung des Anhydrides von racem. **1 a** mit optisch aktivem Phenäthylamin. Das Anhydrid wurde aus dem Chlorid von **1 a** und dem Na-Salz erhalten. Nach Umsetzung mit (–)- α -Phenäthylamin war die freigesetzte Säure **1 a** rechtsdrehend; nach den analogen Ergeb-

* Zur (*R*, *S*)-Nomenklatur von Metallocenen siehe².

nissen beim Anhydrid der Methylferrocen- α -carbonsäure⁴, für welche die Absolutkonfiguration (+)-(1*S*) ermittelt worden war*, scheint man also berechtigt, diese Konfiguration auch für (+)-**1 a** zu postulieren.

Schlüsse auf die Konfiguration der β -substituierten Methylcymantrene sind — wenn überhaupt — nur mit großem Vorbehalt möglich. Wohl könnten die *ORD*-Kurven der beiden Säuren **1 a** und **1 b** (sowie der übrigen Derivate, vgl. Abb. 2, 3) so interpretiert werden, als ob den Säuren gleicher Drehrichtung dieselbe Konfiguration zukäme; dieser Schluß war auch für die isomeren Methylbenchrotren-carbonsäuren allein auf Grund der *ORD*-Kurven gezogen worden⁴. Für die beiden isomeren Methylferrocencarbonsäuren konnte kürzlich eindeutig bewiesen werden, daß gleiche Drehrichtung gleiche Konfiguration bedeutet: (1*S*) für (+), und umgekehrt³.

Im Lichte der neueren Ergebnisse haben aber die Lagen der Konformationsgleichgewichte bei Cymantren- und Ferrocenderivaten jeweils andere Ursachen^{1, 8}. Damit werden nur auf Grund von optischen Daten gezogene Schlüsse eher unsicher. Ein Beweis für die Konfiguration der β -substituierten Methylcymantrene und eine Bestätigung der Konfiguration von **1 a** und seinen Derivaten soll auch hier (vgl.³) durch eindeutige chemische Korrelation zwischen den beiden Reihen (α und β) sowie mit dem Ringketon **6** bekannter Absolutkonfiguration erbracht werden. Diesbezügliche Untersuchungen sind bereits im Gange.

Für die Überlassung von Methylcymantren sind wir der Ethyl-Corporation, Detroit, USA, zu großem Dank verpflichtet. Dem Österr. Forschungsrat danken wir für die Bereitstellung von Mitteln zum Ankauf eines Polarimeters und Herrn Dr. H. Falk, Organ. chem. Institut, für die Hilfe bei der Aufnahme der *ORD*-Kurven.

Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte wurden am Kofler-Mikroskop (Thermometerablesung) ermittelt. Bei den optisch unreinen Produkten sind die Schmelzpunkte unscharf und daher wenig charakteristisch. Die Reinigung der Verbindungen erfolgte durch Chromatographie (entweder an Säulen von Aluminiumoxid [Brockmann] oder durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel-G) und bei genügend flüchtigen Verbindungen durch Destillation im Kugelrohr (Siedepunktangaben sind Luftbadtemp.). Alle Operationen wurden unter weitgehendem Lichtausschluß vorgenommen. Die Identifizierung und Charakterisierung der Cymantrenderivate erfolgte durch spektroskopische Methoden, wie *NMR*¹², *IR*- und *UV*-Spektren, die mit den Geräten Spektrometer A-60 A (Varian), Spektrophotometer 237 (Perkin-Elmer) und Spectronic 505 (Bausch & Lomb) aufgenommen wurden.

* Unsere chemischen Befunde (vgl.^{3, 4, 11}) wurden kürzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt: O. L. Carter, A. T. McPhail und G. A. Sim, J. Chem. Soc. [London] A, 1967, 365.

Die optischen Drehungen wurden mit dem lichtelektrischen Polarimeter 141 (*Perkin-Elmer*) bei 20° (Thermostatierung) in einer 1dm-Küvette gemessen. Zur Aufnahme der *ORD*-Kurven (vgl. Abb. 2, 3) verwendeten wir als Lichtquelle einen *Beckman-DU*-Monochromator, der mit dem Polarimeter 141 kombiniert wurde. Die Messungen erfolgten punktweise in Konzentrationen um 0,1 unter Verwendung von Küvetten variabler Länge (100 bis 5 mm) bei $t = 20^\circ$.

Methylcymantren- α - und - β -carbonsäuren (1 a, 1 b)

Das Säuregemisch **1** wurde durch Acetylierung von Methylcymantren (nach¹⁰) und Oxydation des Gemisches der Acetylderivate **3** mit Jod in Pyridin (nach⁹) erhalten. Die Isolierung der reinen β -Säure **1 b** erfolgte durch Kristallisation aus CCl_4 ; Schmp. 180—181° (Lit.⁹: Schmp. 181—182°). *NMR* des Methylesters **2 b** siehe¹².

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{MnO}_5$. Ber. Äqu.-Gew. 262. Gef. Äqu.-Gew. 258 (Titr.)

Das bei 134° schmelzende Produkt (vgl.⁹) erwies sich laut *NMR* der Methylster¹² als Gemisch aus **1 a** und **1 b** (vgl. Abb. 1).

Zur Auftrennung wurde es mit Diazomethan in Äther—Methanol verestert und die *Methylster* **2** chromatographiert: 10,0 g an einer Aluminiumoxid-Säule (25 mal 5 cm); Petroläther—Benzol (5 : 1) als Laufmittel. Es wurden Fraktionen von je 20 ml gesammelt. Die Fraktionen 1 und 2 (manchmal auch 3) enthielten laut *DC* (Benzol) reinen α -Ester **2 a**. Die dann folgenden Fraktionen bestanden aus Mischungen (**2 a** + **2 b**) und wurden erneut chromatographiert (Säulendimensionen wie oben). Nach insgesamt viermaliger Chromatographie erhielt man 4,0 g *Methylster* **2 a**; Schmp. 38—40°; IR (CCl_4): 1720 cm^{-1} ; *NMR* siehe¹². $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{MnO}_5$.

Im restlichen Produkt (5,5 g) lagen laut *NMR* die Isomeren **2 a** und **2 b** im Verhältnis von etwa 1 : 1 vor.

Zur Gewinnung von **1 a** wurden 2,0 g **2 a** mit methanol. KOH (1,5 g in 50 ml (1 Stde. unter Rückfluß gekocht und in üblicher Weise aufgearbeitet. Dabei erhielt man 1,61 g (85% d. Th.) Säure, die nach Umkristallisieren aus Petroläther (+ wenig Benzol) von 161—162° schmolz.

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{MnO}_5$. Ber. Äqu.-Gew. 262. Gef. Äqu.-Gew. 266.

Racematspaltung

(+)-**1 a**: Zur Darstellung des Salzes wurden äther. Lösungen von **1 a** (3,0 g, 11,4 mMol, in 80 ml) und (—)- α -Phenäthylamin ($[\alpha]_D - 37,8^\circ$; 1,52 g, 12,6 mMol, in 10 ml) unter Kühlung vereinigt, wobei 2,75 g (62% d. Th.) ausfielen. Schmp. 160—180°; $[\alpha]_D + 30^\circ$ ($c = 1,0$, Äthanol).

UV (Äthanol): Maxima hier und im folgenden in nm, ϵ -Werte in (); 330 (1180). *ORD* (Äthanol): $[M]_{385} + 1850^\circ$ (Abb. 2).

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{MnNO}_5$. Ber. N 3,65. Gef. N 3,60*.

Dieses Salz wurde wie folgt aus 95proz. Äthanol umkristallisiert (s. Tab.):

* Die N-Analysen wurden von Herrn H. Bieler im Mikrolabor des Organisch-chemischen Institutes ausgeführt.

g Salz	aus ml	g	auskristallisiertes Salz Schmp. °C	$[\alpha]_D$ ($c \sim 1,0$, Äthanol)	Säure Ia* $[\alpha]_D$ ($c \sim 1,0$, Äthanol)
2,75	15	1,88	160—180	+ 35,0°	—
1,88	13	1,60	162—181	—	—
1,60	12	1,40	175—181	+ 62,7°	+ 48,6°
1,40	10,5	1,17	169—180	—	—
1,17	8,2	1,03	170—180	+ 63,8°	+ 82,2°
0,28	2,4	0,24	168—176	—	—
0,24	1,6	0,20	177—183	+ 60,2°	+ 83,3°**

* Die Säure wurde aus dem Salz in üblicher Weise (Suspendieren in Äther und mehrfaches Ausschütteln mit verd. H_3PO_4 , Waschen mit H_2O und Abdampfen) in Freiheit gesetzt.

** Schmp. 145—148°; $[\alpha]_D$ in Benzol ($c = 1,0$) + 112°.

(—)-**1 b**: Das Phenäthylaminsalz wurde aus 2,1 g (8 mMol) **1 b** und 1,1 g (9 mMol) (—)- α -Phenäthylamin in Äther erhalten. Ausb. 2,9 g (95% d. Th.). Schmp. 147—156°; $[\alpha]_D$ -5° ($c = 1,0$, Äthanol).

$C_{13}H_{18}MnO_5$. Ber. N 3,65. Gef. N 3,55.

Die Kristallisation dieses Salzes aus Äthanol ist wegen der guten Löslichkeit verlustreich und daher nicht vorteilhaft. Es wurde dabei die rechtsdrehende Säure, (+)-**1 b** ($[\alpha]_D$ + 15°) erhalten. Wir haben deshalb das Salz wie folgt aus Wasser umkristallisiert:

g Salz	aus ml	g	auskristallisiertes Salz Schmp. °C	$[\alpha]_D$ ($c \sim 1,0$, Äthanol)	Säure 1b $[\alpha]_D$ ($c \sim 1,0$, Äthanol)
10,3	250	6,1	149—159	—	—
6,1	143	3,6	151—161	- 15,5°	- 13,3°
3,6	98	2,05	154—164	- 22,5°	- 28,8°
2,05	62	1,7	159—167	- 27,5°	- 39,3°
0,50	16	0,32	157—167	- 33,3°	- 48,2°
0,32	8,5	0,25	—	—	—
0,25	7,5	0,19	160—167	- 34,0°	- 57,8°*

* Schmp. 164—166°; $[\alpha]_D$ in Benzol ($c = 1,0$) - 76° (Lit.⁶: Schmp. 167—168°; $[\alpha]_D$ + 62° bzw. - 66,7° in Äthanol; über die Ephedrinsalze).

UV (Äthanol): 330 (1200). ORD (Äthanol): $[M]_{390}$ + 1875° (Abb. 3).

Acetyl-methylcymantrene (**3 a**, **3 b**)

3 a: Zur Darstellung des Säurechlorides wurde (+)-**1 a** (500 mg, 1,9 mMol; $[\alpha]_D$ + 83°) in 15 ml absol. Benzol mit 1 ml PCl_3 und 3 Tropfen Pyridin 2 Stdn. gerührt. Hierauf wurde vom Niederschlag abdekantiert, im Vak. abgedampft und der Rückstand in 15 ml absol. Benzol gelöst. Diese Lösung haben wir unter Rühren bei 0° rasch zu einer Lösung von $Cd(CH_3)_2$ in absol. Äther gegeben (aus 10 mMol CH_3MgJ und 0,9 g $CdCl_2$, 30 Min. unter Rückfluß gerührt). Nach 10 Min. Rühren bei 20° wurde mit verd. H_2SO_4 zersetzt,

gut ausgeäthert, die Ätherlösung mit NaHCO_3 -Lösung und H_2O gewaschen, getrocknet und abgedampft. Durch Chromatographie an Al_2O_3 in Benzol erhielt man aus dem Rückstand 150 mg (30% d. Th.) Keton **3 a** (300 mg der Säure **1 a** wurden zurückgewonnen). Sdp._{0,4} 106—110°. $[\alpha]_{\text{D}} - 145^\circ$ ($c = 0,5$, Äthanol). *IR* (CCl_4): 2015, 1930 und 1680 cm^{-1} (CO). *NMR* siehe¹². $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{MnO}_4$.

UV (Äthanol): 335 (1660), 285 (Schulter, 1600). *ORD* (Äthanol): $[M]_{375} - 3800^\circ$, $[M]_{335} + 2000^\circ$.

3 b wurde in analoger Weise aus (—)-**1 b** erhalten (700 mg, 2,67 mMol; $[\alpha]_{\text{D}} - 39,2^\circ$ in Äthanol, d. i. 67,5% opt. rein). Ausb. 222 mg (32% d. Th.); 400 mg **1 b** wurden rückgewonnen. Sdp._{0,4} 105—110°; $[\alpha]_{\text{D}} - 62^\circ$ ($c = 0,5$, Äthanol); auf opt. Reinheit korrigiert: -92° . *IR* (CCl_4): C=O-Bande bei 1680 cm^{-1} . *NMR* siehe¹². $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{MnO}_4$.

UV (Äthanol): 335 (1600), 280 (Schulter, ~ 1600). *ORD* (Äthanol): $[M]_{395} - 2600^\circ$, $[M]_{340} + 3100^\circ$. [In Abb. 3 ist die Kurve für (+)-**3 b** wiedergegeben; vgl. auch Tab. 1.]

Vinyl-methylcymantrene (5 a, 5 b)

5 a: Das Carbinol **4 a** wurde durch Reduktion von 310 mg (—)-**3 a** (1,2 mMol, $[\alpha]_{\text{D}} - 129^\circ$ in Äthanol, d. i. 89% opt. rein) mit 30 mg LiAlH_4 in 10 ml absol. Äther erhalten. Istdg. Rühren bei 0° und übliche Aufarbeitung ergaben nach chromatogr. Reinigung (Al_2O_3 , Benzol) und Destillation (Sdp._{0,3} ~ 70°) 160 mg (51% d. Th.) reines **4 a** (DC!). *IR* (CCl_4): OH-Banden bei 3600 und 3440 cm^{-1} . $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{MnO}_4$.

Zur Dehydratisierung wurden 150 mg **4 a** mit 0,30 g trockenem KHSO_4 und einigen mg Hydrochinon innig gemischt, bei 10 Torr in einem Röhrchen eingeschmolzen und 2 Stdn. auf 180—190° erhitzt. Destillation des Rohproduktes bei 0,3 Torr und 60—70° lieferte 80 mg (57% d. Th., bez. auf **4 a**) **5 a**. $[\alpha]_{\text{D}} + 370^\circ$ ($c = 2,0$, Cyclohexan); d. i. + 415° für optisch reines Produkt. *IR* (CCl_4): 3080, 1630 cm^{-1} ($\text{CH}=\text{CH}_2$). $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{MnO}_3$.

UV (CHCl_3): 334 (1600). *ORD* (Cyclohexan): $[M]_{390} + 8600^\circ$, $[M]_{325} - 4400^\circ$ (Abb. 2).

5 b wurde in analoger Weise dargestellt: Aus 200 mg (—)-**3 b** ($[\alpha]_{\text{D}} - 62^\circ$, d. i. 67,5% opt. rein) erhielt man über **4 b** (100 mg, 50% d. Th.) 19,5 mg (21% d. Th., bez. auf **4 b**) Vinylderivat. Sdp._{0,3} 60—70°; DC (Petroläther): rein. $[\alpha]_{\text{D}} - 67,5^\circ$ ($c = 1,2$, Cyclohexan); auf opt. Reinheit korrigiert -100° . *IR* (CCl_4): 3080, 1630 cm^{-1} . $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{MnO}_3$.

UV (CHCl_3): 335 (1600). *ORD* (Cyclohexan): $[M]_{380} - 2500^\circ$, $[M]_{350} + 4000^\circ$. [In Abb. 3 ist die Kurve für (+)-**5 b** wiedergegeben; vgl. auch Tab. 1.]

(+)-**6** und (—)-**7** wurden nach⁷ dargestellt. *ORD* (Benzol): $[M]_{390} + 1300$, $[M]_{330} - 24\ 100$ (**6**) bzw. $[M]_{385} - 29\ 000$, $[M]_{355} + 5600$ (**7**).

Anhydrid von 1 a

Das Säurechlorid von **1 a** (aus 300 mg racem. Säure in der bei **3 a** beschriebenen Weise dargestellt) wurde mit dem Na-Salz (aus 400 mg **1 a** in Äthanol mit der ber. Menge NaOC_2H_5) in 20 ml absol. Benzol 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Kühlen wurde sehr rasch nacheinander mit eiskalter NaHCO_3 -Lösung und Eiswasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und im Vak. abgedampft. Der Rückstand (200 mg, 35% d. Th.) wurde aus Petroläther umkristallisiert. Schmp. 107—110°. *IR* (CCl_4): CO-Banden bei 2015, 1930, 1780 und 1730 cm^{-1} . $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Mn}_2\text{O}_9$.

Kinetische Racematspaltung

Dazu wurde eine Lösung von 70 mg (0,138 mMol) Anhydrid in 1 ml absol. Pyridin bei -5° langsam mit einer Benzollösung von 15 mg (0,124 mMol) (—)- α -Phenäthylamin versetzt und die Mischung 2 Tage im Kühlschrank aufbewahrt. Hierauf wurde mit Benzol verdünnt und dreimal mit 0,1*n*-NaOH ausgeschüttelt. Waschen mit Äther, Ansäuern mit verd. H_3PO_4 , erneute Extraktion mit Äther, Trocknen und Abdampfen lieferte 29 mg Säure **1 a**. Eine Lösung in 2,9 ml Äthanol ($c = 1,0$) zeigte eine optische Drehung α_D von $+0,032 \pm 0,002^{\circ}$ (1 dm-Rohr). Unter der Annahme einer 90—100proz. Umsetzung (vgl. ⁴) entspricht dies einer optischen Ausbeute von 3,8%.