

Stereochemie von Metallocenen, 9. Mitt.¹:

Racematspaltung, Rotationsdispersion und konfigurative Korrelation von α - und β -substituierten Methyl- und 1.1'-Dimethylferrocenen

(34. Mitt. über Ferrocenderivate)²

Von

G. Haller und K. Schlögl*

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 18. Januar 1967)

(+)-Methylferrocen- β -carbonsäure und die (+)-1.1'-Dimethylferrocen- α - und - β -carbonsäuren wurden durch Racematspaltung ihrer Salze mit (—)- α -Phenäthylamin erhalten. Durch optischen Vergleich, vor allem aber aus der Rotationsdispersion der Säuren und einiger daraus dargestellten Verbindungen (wie Acetyl-, Äthynyl-, Cyano-, Vinyl-, Carbomethoxy- und Formylmethyl- und -1.1'-dimethylferrocen) war eine konfigurative Korrelation innerhalb der α - bzw. β -Reihe, jedoch nicht zwischen beiden Reihen möglich. Damit war auch die Absolute Konfiguration der (+)-1.1'-Dimethylferrocen- α -carbonsäure sowie aller Folgeprodukte als (1*S*) ermittelt, da die Konfiguration der (+)-Methylferrocen- α -carbonsäure als (1*S*) bekannt ist. Die Beziehung zwischen Rotationsdispersion und Konformation einiger Ferrocenderivate wird kurz diskutiert.

Methylferrocene- β -carboxylic acid and 1.1'-dimethylferrocene- α - and β -carboxylic acids were resolved by means of their salts with (—)- α -phenethylamine, which gave the (+)-acids. By optical comparison, but especially on the basis of the rotatory

* Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. F. Wessely in aufrichtiger Verbundenheit zum 70. Geburtstag gewidmet (K. S.).

¹ 8. Mitt.: H. Falk, K. Schlögl und W. Steyrer, Mh. Chem. **97**, 1029 (1966).

² 33. Mitt.: H. Falk, G. Haller und K. Schlögl, Mh. Chem. **98**, 592 (1967); die vorliegende Arbeit zählt unter dem Titel „Optisch aktive Ferrocenylacetylene“ zugleich als 7. Mitt. der Reihe über Ferrocen-Acetylene. 6. Mitt.: K. Schlögl und W. Steyrer, J. Organomet. Chem. **6**, 399 (1966).

dispersions of the acids and some compounds derived therefrom (such as acetyl-, ethynyl-, cyano-, vinyl-, carbomethoxy- and formyl-methyl- and 1.1'-dimethylferrocene) a configurational correlation was possible within the α - and β -series, resp., but not between both series. Thereby, also the absolute configuration of (+)-1.1'-dimethylferrocene- α -carboxylic acid and of all subsequent products was established as (1*S*), since the configuration of (+)-methylferrocene- α -carboxylic acid is known to be (1*S*). The relationship between rotatory dispersion and conformation of some ferrocene derivatives is briefly discussed.

Metallocenderivate mit zumindest zwei verschiedenen Substituenten (an einem Ring) sind chiral (d. i. dissymmetrisch) und können daher in optische Antipoden getrennt werden³. Den beiden möglichen (chiralen) Substitutionstypen α und β entsprechen zwei Reihen von optisch aktiven Metalloenen; bisher ist jedoch nur die Stereochemie der α -Reihe untersucht worden³. Für viele α -(di)-substituierte Metalloene (vor allem Ferrocene) konnte die relative und absolute Konfiguration ermittelt werden^{1, 3}. Bei den entsprechenden Ferrocenderivaten ließ sich auch eine Regel für den Zusammenhang zwischen dem Vorzeichen von $[\alpha]_D$ und der Absolutkonfiguration ableiten⁴.

Kürzlich gelang bei Methyl-benchrotren*-derivaten erstmalig (mit einiger Sicherheit) die konfigurative Korrelation zwischen der α - und β -Reihe¹. Für die wichtige Reihe der β -substituierten Ferrocene (von denen überhaupt erst zwei optisch aktive Vertreter, nämlich 1.1'-Dimethylferrocen- β -carbonsäure (**2b**)⁵ und β -Formyl-1.1'-diisopropylferrocen⁶ bekannt sind), standen stereochemische Untersuchungen, vor allem bezüglich der Konfiguration, noch aus.

Wir haben daher jetzt das Studium der Stereochemie dieser Reihe mit der Darstellung von optisch aktiven, β -substituierten Ferrocenen und (optischem) Vergleich zwischen entsprechenden α - und β -Derivaten aufgenommen.

Als Ausgangsprodukte hierfür schienen Methyl- und 1.1'-Dimethylferrocen- β -carbonsäuren (**1b**, **2b**) sehr geeignet, die wie die entsprechenden α -Derivate (**1a**, **2a**) jetzt verhältnismäßig gut zugänglich sind².

Die Konfiguration der optisch aktiven Methylferrocen- α -carbonsäure (**1a**) war durch chemische Methoden mit vielen anderen Ferrocenderivaten

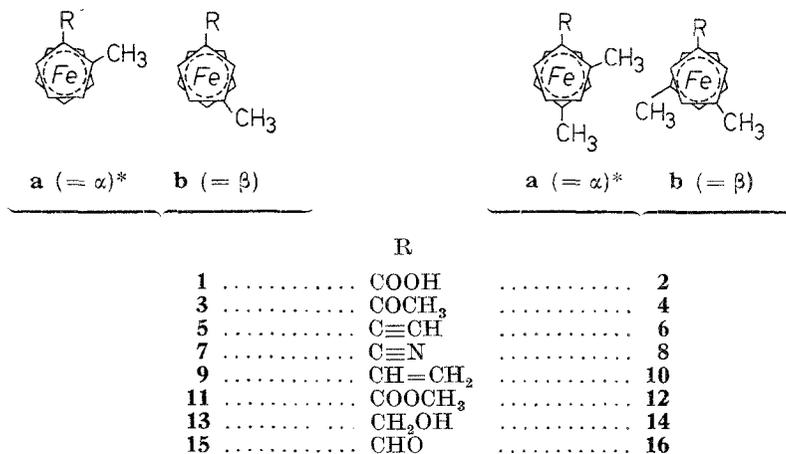
* Benchrotren = Benzol-Cr-tricarbonyl; Cymantren = Cyclopentadienyl-Mn-tricarbonyl (vgl. ^{2, 3}).

³ K. Schlögl, Fortschr. chem. Forschung **6**, 479 (1966); K. Schlögl, „Stereochemistry of Metallocenes“ in „Topics In Stereochemistry“, herausgegeben von N. L. Allinger und E. L. Eliel, Vol. I, S. 39—91; Interscience, New York, 1967.

⁴ H. Falk und K. Schlögl, Tetrahedron [London] **22**, 3047 (1966).

⁵ L. Westman und K. L. Rinehart, jr., Acta chem. Scand. **16**, 1199 (1962).

⁶ K. Schlögl und M. Friedl, Mh. Chem. **95**, 558 (1964).



der α -Reihe verknüpft worden^{1, 3, 4}; damit war auch ihre absolute Konfiguration bekannt, nämlich (+)-(1*S*)**. Diese Säure war daher für Korrelationen innerhalb der α -Reihe, vor allem mit den entsprechenden Derivaten des 1.1'-Dimethylferrocens gut geeignet. Andererseits war nach den Ergebnissen bei den Methylbenchrotren-carbonsäuren¹ zu hoffen, daß vielleicht auch hier durch optische Methoden eine Beziehung zwischen der α - und β -Reihe hergestellt werden könnte.

Um allfällige konformative Einflüsse von Substituenten, also den Anteil der Konformationsdissymmetrie, auf die Drehung auszuschalten, sollten zum Vergleich zwischen der α - und β -Reihe durch Rotationsdispersion (*ORD*) vor allem die Methyl- und 1.1'-Dimethylferrocenylacetylene **5** und **6** (sowie die Nitrile **7**) herangezogen werden, bei denen wegen der Rotationssymmetrie der Gruppen (CH₃, C≡CH und C≡N) die molare Drehung nur aus dem Anteil der Atomasyymmetrie stammt (s. auch S. 610 und^{3, 4}).

Ferrocenylacetylene sind aus den entsprechenden Carbonsäuren neuerdings auf folgendem Weg gut zugänglich^{4, 7}: Umsetzung der Säurechloride (R = COCl) mit Dimethyl-Cadmium liefert die Acetylderivate (R = COCH₃), aus denen bei der Chlorformylierung mit *DMF*/POCl₃ Chloracroleine [R = C(Cl)=CHCHO] entstehen, die dann mit Na-Amid zu den gewünschten Ferrocenylacetylenen (R = C≡CH) fragmentiert werden können. Aus den Säurechloriden sind über die Amide (R = CONH₂)

* Die angeführten Stereoformeln aller α -Derivate **a** entsprechen für die rechtsdrehenden Säuren (+)-**1a** und (+)-**2a** und ihre Folgeprodukte (**1a**—**16a**) den tatsächlichen Absolutkonfigurationen, also (1*S*). Für die β -Derivate (**1b**—**16b**) sind die Absolutkonfigurationen noch unbekannt.

** Zur (*R*, *S*)-Nomenklatur von Metallocenen vgl. u. a.³.

⁷ K. Schlögl und W. Steyrer, *Mh. Chem.* **96**, 1520 (1965).

durch Dehydratisierung mit P_2O_5 auch die Ferrocenylnitrile ($R = C \equiv N$) zugänglich.

In Analogie zu **1a**¹ ließen sich die drei racem. Säuren **1b**, **2a** und **2b** über die Salze mit α -Phenäthylamin glatt in die Antipoden trennen, wobei man mit linksdrehendem Amin die rechtsdrehenden Säuren erhielt.

Ausgehend von diesen (+)-Säuren wurden dann durch die oben ange-deuteten einfachen Reaktionsschritte die Acetylderivate **3** und **4**, die

Tabelle 1. Spezifische Drehungen, $[\alpha]_D^{20}$, von Derivaten des Methyl- und 1.1'-Dimethylferrocens. (Jeweils: Verbindung Nr., $[\alpha]_D$, Lösungsmittel; A = Äthanol, B = Benzol; c = 0,3—1,2)

R	α -Reihe				β -Reihe							
	Methylferrocen ^a		Derivat von Dimethylferrocen		Methylferrocen		Derivat von Dimethylferrocen					
COOH	1a	+ 52°	A	2a	+ 31°	A	1b	+ 33°	A	2b	+ 36°	A
		+ 34°	B		+ 23°	B		+ 37°	B		+ 35°	B
COCH ₃	3a	- 544°	B	4a	- 290°	B	3b	+ 39°	B	4b	+ 17°	B
C \equiv CH	5a	- 2,6°	B	6a	+ 6°	B	5b	+ 35°	B	6b	+ 30°	B
C \equiv N	7a	- 21°	A		—		7b	+ 24°	A		—	
CH=CH ₂	9a	+ 1130°	B	10a	+ 706°	B	9b	- 29°	B	10b	- 45°	B
COOCH ₃	11a	- 11°	B	12a	- 12°	B	11b	+ 18°	B	12b	+ 23°	B
CH ₂ OH	13a	+ 9°	A	14a	- 2,4°	B	13b	- 1,7°	B	14b	+ 1,7°	B
CHO	15a	+ 225°	A	16a	+ 127°	A	15b	- 26°	A	16b	- 15°	A
					+ 14°	B		- 13°	B		- 5°	B

^a Die Werte für die α -substituierten Methylferrocene wurden (mit Ausnahme von **7a**) aus früheren Arbeiten^{1, 4, 8} entnommen.

Acetylene **5** und **6** und die Nitrile **7** (jeweils **a** und **b**) in optisch aktiver Form erhalten. Ferner konnten über die Methylester **11** bzw. **12** durch Reduktion mit $LiAlH_4$ die Alkohole **13** und **14** und daraus durch Oxydation mit akt. MnO_2 die Aldehyde **15** und **16** gewonnen werden. Die aktiven Vinyl-Methylferrocene **9** und **10** wurden schließlich durch Reduktion der Acetylderivate **3** und **4** und Dehydratisierung der dabei gebildeten Carbinole ($R = CHOH-CH_3$) dargestellt (Vgl. hierzu auch⁸).

Nicht alle Reaktionen wurden mit den Säuren maximaler Drehung (also vermutlicher maximaler optischer Reinheit) ausgeführt. Da aber bei Metallocenderivaten eine Racemisierung nicht zu erwarten ist^{3, 6}, konnten die Drehungen aller Produkte auf die maximalen Werte (d. i. auf optische Reinheit) umgerechnet werden.

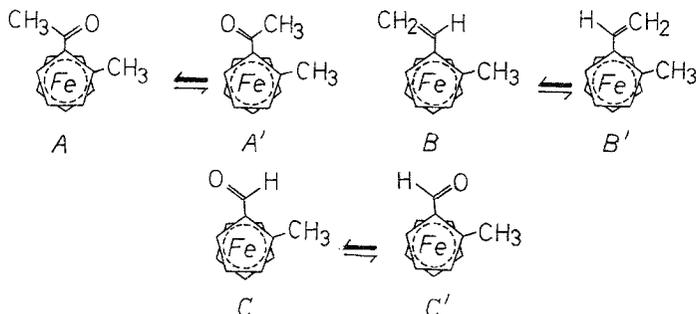
Die $[\alpha]_D$ -Werte der erwähnten Derivate der α - und β -Reihe sind in Tab. 1 übersichtlich zusammengestellt.

Aus den z. T. erheblichen Drehwertänderungen bei einzelnen Reaktionsschritten innerhalb der α -Reihe (wie $R = COOH \rightarrow COCH_3 \rightarrow$

⁸ K. Schlögl, M. Fried und H. Falk, Mh. Chem. **95**, 576 (1964).

$\text{CH}=\text{CH}_2$ oder $\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CHO}$) geht auf Grund des *Freudenberg*schen Verschiebungssatzes, der auch in der Metallocenreihe gültig ist^{3, 8}, bereits mit hoher Wahrscheinlichkeit hervor, daß den beiden rechtsdrehenden Säuren der α -Reihe, (+)-**1a** und (+)-**2a**, die gleiche Konfiguration zukommt. Bei den β -Säuren (**1b** und **2b**) und ihren Derivaten sind die Unterschiede weniger deutlich ausgeprägt. Hier sind allein auf Grund des Verschiebungssatzes noch keine Schlüsse bezüglich der Konfiguration möglich. Dies erscheint durchaus plausibel:

Bei der α -Reihe werden infolge des sterischen Einflusses der benachbarten Methylgruppe bei einzelnen Gruppen, wie COCH_3 , $\text{CH}=\text{CH}_2$ oder CHO , bevorzugte Konformationen (A, B, C)* gegenüber anderen (A', B', C') vorherrschen. Damit wird die optische Drehung von Molekülveränderungen viel stärker abhängig sein als in der β -Reihe, wo die Rotation der Gruppen R um die Bindung Ring—R ziemlich ungehindert sein dürfte.



Eine weitgehend sichere konfigurative Korrelation innerhalb der α - bzw. β -Reihe war jedoch durch Vergleiche der Rotationsdispersionen korrespondierender Derivate des Methyl- bzw. 1,1'-Dimethylferrocens möglich**, wofür aus den erwähnten Gründen primär die Äthynyl- (und Nitrile) gewählt wurden; es erwiesen sich dann aber auch andere Derivate, wie die Säuren, Ester, Acetyl- und Vinylverbindungen, für die Korrelation geeignet.

* Spektroskopische Befunde (vgl.⁹) sprechen für das Vorliegen von A mit koplanarer Acetylgruppe als bevorzugter Konformation von **3a**. (Siehe auch⁴.)

** Auch (empirische) Vergleiche von *ORD*-Kurven und damit von *Cotton*-Effekten verwandter Verbindungen sind oft nur mit Vorbehalt möglich und können zu Fehlschlüssen führen (vgl. z. B.: *S. F. Mason, K. Schofield, R. J. Wells, J. S. Whitehurst und G. W. Vane, Tetrahedron Letters* [London] **1967**, 137). Solche Vergleiche scheinen innerhalb der α - bzw. β -Reihe jedoch durchaus berechtigt, da ein Einfluß der einzelnen Methylgruppe im 2. Ring nicht zu erwarten ist. Siehe auch Abb. 1—4 und die Diskussion sowie Fußnote auf S. 612.

⁹ *K. L. Reinhardt, jr., D. E. Bublitz und D. H. Gustafson, J. Amer. chem. Soc.* **85**, 970 (1963); *M. I. Levenberg und J. H. Richards, J. Amer. chem. Soc.* **86**, 2634 (1964).

Wie aus den Abb. 1 und 2 hervorgeht, ähneln einander die *ORD*-Kurven der α -Säure (**1a**) und α -Acetylene (**5a**, **6a**) einerseits und der entsprechenden β -Derivate (**1b**, **2b** und **5b**, **6b**) andererseits weitgehend.

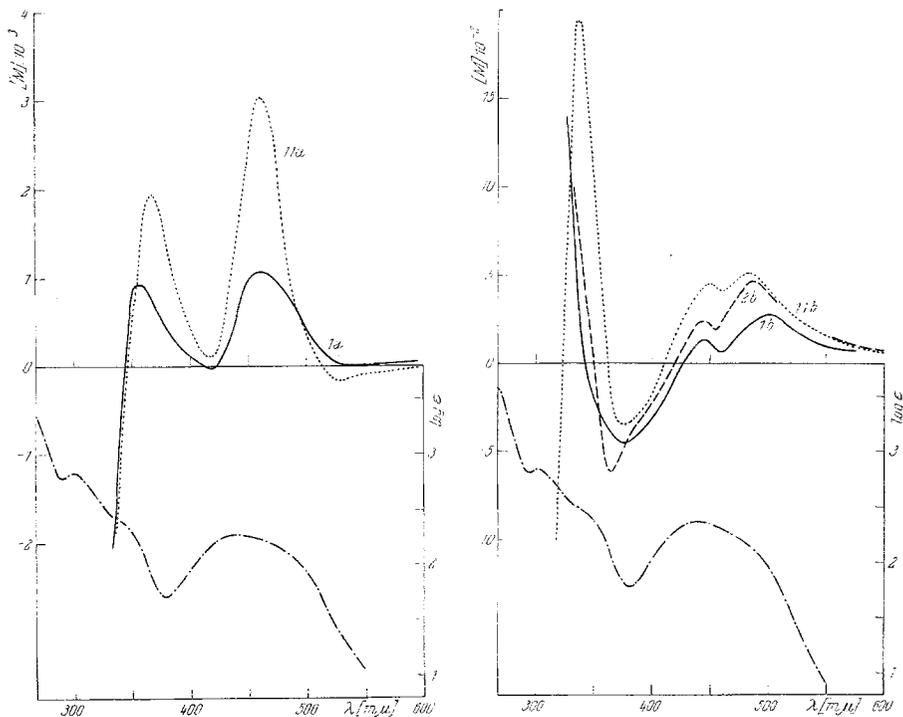


Abb. 1. *ORD* und *UV*-Spektren (---) der Methylferrocen- α - und β -carbonsäuren (**1a**, **1b**) und ihrer Methylester (**11a**, **11b**) sowie der 1,1'-Dimethylferrocen- β -carbonsäure (**2b**) in Äthanol*. Die *ORD*-Kurven der Na-Salze sind denen der Säuren weitgehend ähnlich. Ebenso sind die *UV*-Spektren der Säuren und Ester praktisch identisch

Da es sich um die rechtsdrehenden Säuren (bzw. die von ihnen abgeleiteten Acetylene) handelt, kommt also jeweils den beiden α - bzw. β -Säuren [(+)-**1a**, (+)-**2a** bzw. (+)-**1b**, (+)-**2b**] gleicher Drehrichtung auch gleiche Konfiguration zu. Es war aber damit nicht nur die *relative* Konfiguration, sondern für alle Derivate der α -Reihe auch die *absolute* Konfiguration bekannt. Da die Absolutkonfiguration der (+)-Methylferrocen- α -carbonsäure (**1a**) kürzlich als (1*S*) ermittelt worden war¹, besitzen demnach auch die rechtsdrehende 1,1'-Dimethylferrocen- α -carbonsäure (**2a**) sowie alle ihre Derivate dieselbe Konfiguration, also (1*S*). Dies ist in den Formelbildern für die α -Derivate auf S. 605 bereits berücksichtigt.

* In allen Abbildungen (1—4) sind die α -Derivate jeweils links und die β -Derivate rechts wiedergegeben.

Es ist bemerkenswert, daß auch die *ORD*-Kurven der Säure **1a** (und ihres Na-Salzes) einerseits und der α -Methylferrocenylacetylene **5a** und **6a** sowie des entsprechenden Nitrils **7a** (gleicher Konfiguration) andererseits einander sehr ähnlich sind (Abb. 1 und 2).

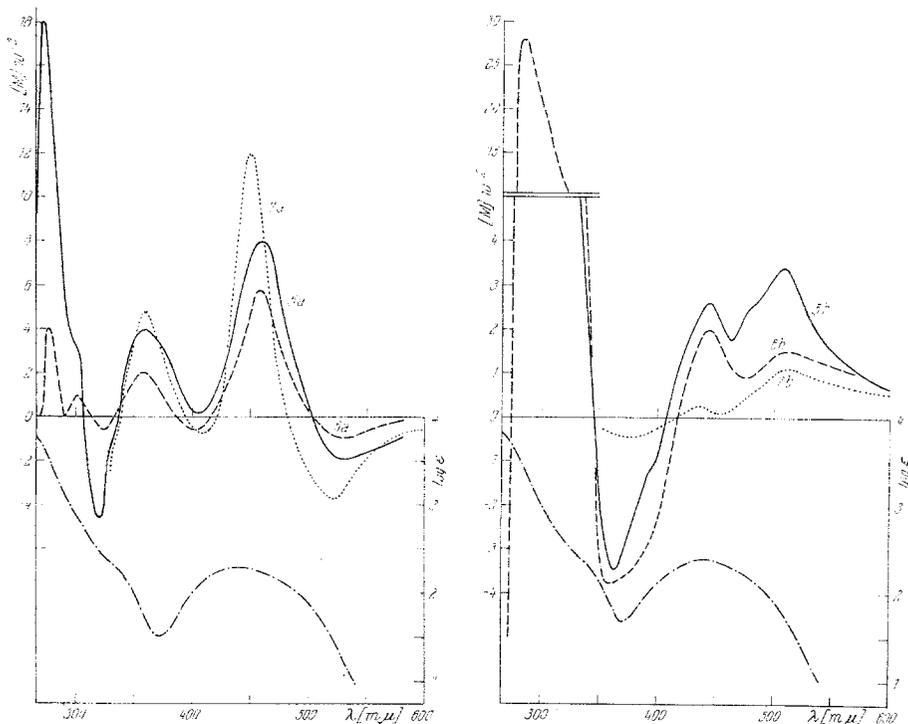


Abb. 2. *ORD* und *UV*-Spektren (— · — ·) der α - und β -Äthynyl-methyl- und 1,1'-dimethylferrocene (**5a**, **5b**; **6a**, **6b**) und *ORD* der α - und β -Cyano-methylferrocene (**7a**, **7b**) in Äthanol

Hingegen weisen die *ORD*-Kurven des linksdrehenden Acetyl-methylferrocens, (—)-**3a** (Abb. 3), und rechtsdrehenden Vinyl-methylferrocens, (+)-**9a** (Abb. 4), viel größere Ähnlichkeit mit jenen der entsprechenden überbrückten Derivate (+)-**17** bzw. (—)-**20** auf (vgl. ^{3, 8}). Obwohl alle erwähnten Verbindungen die Konfiguration (1*S*) besitzen, haben die längstwelligeren *Cottoneffekte* (um etwa 470 $m\mu$, die der „Ferrocenbande“ im Elektronenabsorptionsspektrum entsprechen¹⁰) der offenkettigen und Ringverbindungen (**3a** und **17** bzw. **9a** und **20**) jeweils entgegengesetzte Vorzeichen. Man kann daher für die entsprechenden Chromophore ebenfalls entgegengesetzte Chiralitäten annehmen. Dies ist auf Grund der oben (S. 607) diskutierten Konformationen durchaus einleuchtend. Während in **17** bzw.

¹⁰ Vgl. u. a.: R. T. Lundquist und M. Cais, *J. Org. Chem.* **27**, 1167 (1962); K. Schlögl und H. Egger, *Ann. Chem.* **676**, 88 (1964).

20 die funktionellen Gruppen (>C=O bzw. >C=C<) durch die anellierten Ringe fixiert sind, werden bei der Acetylgruppe in **3a** bzw. der Vinylgruppe in **9a** (bei gleicher Konfiguration) die „entgegengesetzten“ Konformationen bevorzugt sein (vgl. **A** und **B**, S. 607, gegenüber **17** und **20**, S. 612).

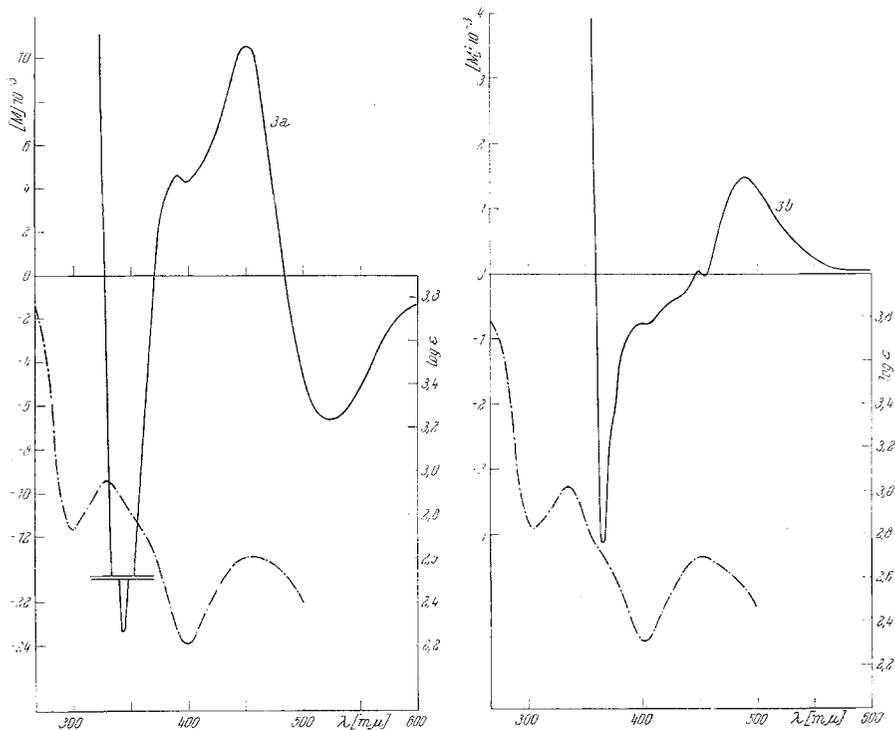


Abb. 3. ORD und UV-Spektren (— · — ·) der α - und β -Acetyl-methylferrocene (**3a**, **3b**) in Äthanol

Diese Konformationen beeinflussen dann zweifellos den erwähnten „Ferrocenchromophor“ und bewirken den damit verknüpften Cotton-effekt.

Aus dem Circulardichroismus geht hervor³, daß der Cotton-effekt der CO-Bande um 340 μ liegt (s. auch Abb. 3); bei den Vinylderivaten vom Typ **9a** bzw. **20** treten bei diesen Wellenlängen keine³ oder nur sehr schwache Cotton-effekte auf (Abb. 4).

Für den überwiegenden Einfluß der Konformations- gegenüber der Atom-dissymmetrie (die in Fällen wie **5—8** zur „Molekülchiralität“ wird, vgl.^{3, 4}) spricht auch der erhebliche Unterschied der molekularen Amplituden a der genannten Cotton-effekte (um 470 μ). Bei den Ketonen (**3a**, **17**) und Vinylverbindungen (**9a**, **20**) liegen diese Amplituden zwischen 90 und 160, während sie bei der Carbonsäure (**1a**), ihrem Salz, den Acetylenen (**5a**, **6a**) und dem Nitril (**7a**) nur etwa 10—15 betragen.

Sowohl die Äthynyl- als auch die Cyano-gruppe sind rotationssymmetrisch (Punktgruppe $C_{\infty v}$), und auch für die Gruppe $-\text{C}\begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ (C_{2v}) werden die beiden koplanaren Konformationen identisch. Auch für die

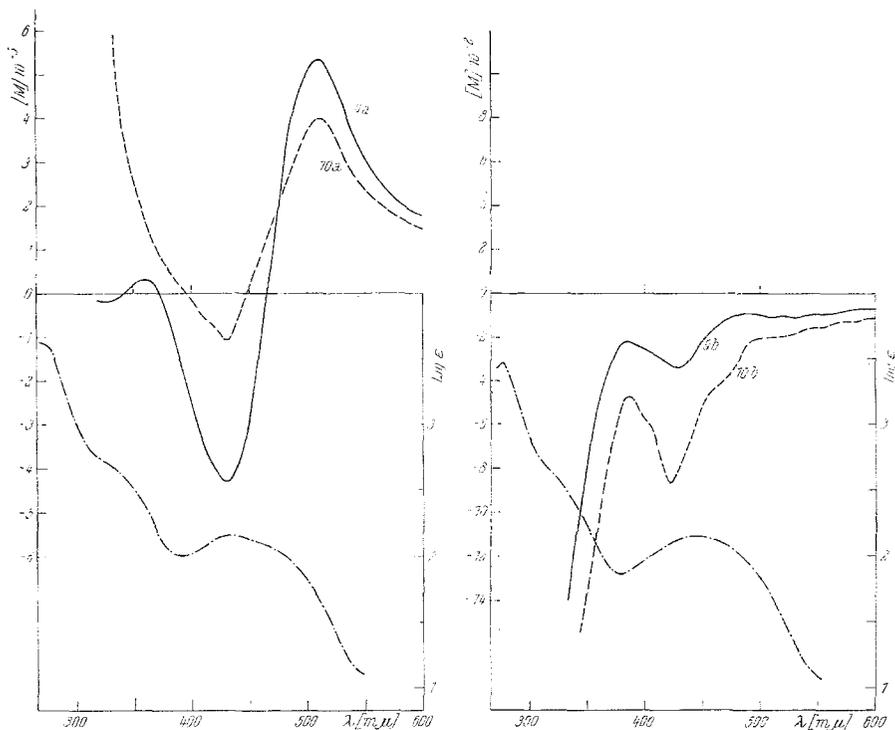


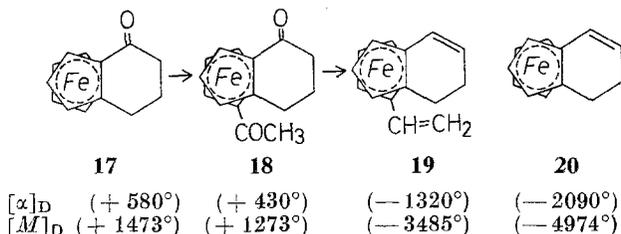
Abb. 4. ORD und UV-Spektren (— · — ·) der α - und β -Vinyl-methyl- und 1,1'-dimethylferrocene (**9 a**, **9 b**; **10 a**, **10 b**) in Dioxan

Carboxylgruppe wird die Rotationsbarriere um die C—C-Bindung noch immer viel niedriger sein, als diejenige der Acetyl- bzw. Vinylgruppe in **3 a** und **9 a**. In **17** und **20** schließlich sind die Gruppen (C=O bzw. C=C) in ihrer Lage nahezu fixiert.

Erwartungsgemäß ist bei den Derivaten des 1,1'-Dimethylferrocens der Einfluß der Methylgruppe am 2. Ring auf die Größe der Drehung und vor allem auf die Form der ORD-Kurven ziemlich gering (s. Abb. 1, 2, 4; vgl. auch³).

Selbst stärker chromophore Gruppen wie Acetyl oder Vinyl beeinflussen in *heteroannularer* Position (1') die Drehung einer *homoannular* disubstituierten Stammsubstanz nur wenig. Dies konnte durch Acetylierung des optisch aktiven Ringketons **17** und Reduktion mit nachfolgender Dehydratisierung des Acetylderivates **18** zur Bis-vinylverbin-

dung **19** und Vergleich der Drehwerte (vor allem der molaren Drehungen) von **17** und **18** einerseits und **19** und **20** andererseits gezeigt werden.



Die Hoffnung, eine konfigurative Korrelation der α - mit der β -Reihe durch *ORD* zu erreichen, erfüllte sich aber nicht; trotz weitgehend ähnlicher *UV*-Spektren* der Säuren **1a** und **1b** einerseits und der Acetylene **5** und **6** andererseits sind die *ORD*-Kurven der α - und β -Derivate weitgehend verschieden (Abb. 2, s. auch die *ORD*-Kurven der Säuren **1a** und **1b** bzw. **2b**, Abb. 1).

Dies ist im Gegensatz zu den Methylbenschrotren¹- und Methylcymantren¹¹-carbonsäuren, bei denen die *ORD*-Kurven der α - und β -Säuren fast identisch sind. Allerdings sind bei den Ring-Metalltricarboxyl- π -Komplexen (Benschrotren und Cymantren) die Elektronenabsorptionsspektren und damit die Elektronenübergänge einfacher und werden überdies durch Substituenten viel weniger beeinflusst als beim Ferrocen¹⁰.

Diese Probleme sollen in größerem Zusammenhang und nach Vorliegen von mehr Untersuchungsmaterial ausführlicher diskutiert werden.

Für die konfigurative Korrelation von α - und β -substituierten Ferrocenderivaten wird man also eindeutige chemische Methoden heranziehen müssen. Diesbezügliche Untersuchungen sind bereits in Gange.

Herrn Prof. *K. Mislow*, Princeton, USA, danken wir bestens für die Aufnahme der *ORD*-Kurven der Acetylene **5a**, **6a** und **6b** und Herrn Prof. Dr. *H. Tuppy*, Wien, für die Möglichkeit zur Messung von Drehungen in seinem Institut. Unser Dank gilt ferner Herrn Dr. *H. Falk*, Organ.-chem. Institut, für wertvolle Hilfe bei der Aufnahme und Diskussion der *ORD*-Kurven und dem Österr. Forschungsrat für die Bereitstellung von Mitteln zum Ankauf eines Polarimeters.

* Weitgehend ähnliche Elektronenabsorptionsspektren der achiralen Grundsubstanz (wie *Fc*-COOH oder *Fc*-C \equiv CH) und der entsprechend substituierten chiralen Derivate (im vorliegenden Fall Methylderivate) sind die notwendige Voraussetzung für einen sinnvollen Vergleich von *ORD*-Kurven (siehe^{1, 3, 12}).

¹¹ *Heike Goyal* und *K. Schlögl*, unveröffentlichte Versuche.

¹² *J. Schellman*, *J. Chem. Physics* **44**, 55 (1966).

Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte wurden am *Kofler*-Apparat (Thermometerablesung) ermittelt. Da aber nur in wenigen Fällen optisch reine Enantiomere vorlagen, sind die Schmp. meist 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. Die Siedepunktangaben sind Luftbadtemp. Die Identifizierung und Charakterisierung der Ferrocenderivate erfolgte durch spektroskopische Methoden, wie *NMR*¹³-, *IR*- und *UV*-Spektrum, die mit den Geräten Spektrometer A-60 A (*Varian*), Spektrophotometer 237 (*Perkin-Elmer*) und Spectronic 505 (*Bausch & Lomb*) aufgenommen wurden.

Die optischen Drehungen wurden mit dem lichtelektrischen Polarimeter 141 (*Perkin-Elmer*) bei 20° (Thermostatierung) in einer 1 dm-Küvette gemessen. Zur Aufnahme der *ORD*-Kurven (vgl. Abb. 1—4) 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 $t = 20^\circ$.

(+)-Methylferrocen- α -carbonsäure (**1a**)¹

$[\alpha]_D + 52^\circ$ (Äthanol). *UV*-Maxima und Schultern (*S*) sind hier und im folgenden in $m\mu$ angegeben; die ϵ -Werte sind in () angeführt. (Äthanol): 439 (189), 348 (*S*, 226), 302 (720) und 259 (3360).

ORD (Äthanol): $[M]_{540} + 25^\circ$, $[M]_{460} + 1090^\circ$, $[M]_{419} - 34^\circ$, $[M]_{357} + 960^\circ$ (Abb. 1).

Racematspaltung der Methylferrocen- β -carbonsäure: (+)-**1b**

Zur Darstellung des Salzes wurden äther. Lösungen von **1b**² (3,1 g, d. s. 12,7 mMol, in 190 ml) und (—)- α -Phenäthylamin ($[\alpha]_D - 36,7^\circ$; 1,70 g, d. s. 14 mMol, in 20 ml) unter Eiskühlung vereinigt, wobei 4,33 g (92% d. Th.) des Phenäthylaminsalzes ausfielen. Schmp. 148—155° (Zers.); $[\alpha]_D - 4,27^\circ$ ($c = 0,9$, Äthanol).

$C_{20}H_{23}FeNO_2$. Ber. N 3,84. Gef. N 3,70.

Dieses Salz wurde mehrfach aus Äthanol umkristallisiert:

g Salz	aus ml	g	auskrist. Salz		Säure 1b *
			Schmp., °C	$[\alpha]_D$ ($c \sim 0,8$, Äthanol)	$[\alpha]_D$ ($c = 0,7-1,2$, Äthanol)
4,33	35	2,07	150—157	+ 6,6°	—
2,07	20	1,36	153—161	+ 10,7°	—
1,36	20	0,96	152—162	+ 13,3°	+ 24,0°
0,96	20	0,60	158—161	+ 16,0°	+ 30,9°
0,60	15	0,32	158—162	+ 16,1°	+ 33,0°
0,32	10	0,15	158—161	+ 16,0°	+ 32,8° **

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

** Schmp. 146—149°; $C_{12}H_{11}FeO_2$. Ber. Äqu.-Gew. 244. Gef. Äqu.-Gew. 248.

¹³ K. Schlögl, H. Falk und G. Haller, *Mh. Chem.* **98**, 82 (1967).

UV (Äthanol): 439 (229), 346 (S, 285), 303 (696) und 262 (3940).

ORD (Äthanol): $[M]_{502} + 252^\circ$, $[M]_{462} + 65^\circ$, $[M]_{445} + 130^\circ$, $[M]_{377} - 460^\circ$ (Abb. 1).

Racematspaltungen der 1,1'-Dimethylferrocen-carbonsäuren (2)

(+)-**2 a**: Das Phenäthylaminsalz wurde aus 0,62 g **2 a**² (2,4 mMol in 10 ml Äther) und 0,324 g (—)- α -Phenäthylamin ($[\alpha]_D - 37,5^\circ$) (2,68 mMol) in 4 ml Äther erhalten. Ausb. 0,63 g (69% d. Th.). Schmp. 92—113°; $[\alpha]_D 0^\circ$ ($c = 1,0$, Äthanol).

$C_{21}H_{25}FeNO_2$. Ber. N 3,69. Gef. N 3,50.

Das Salz wurde aus Äthanol-Äther-Mischungen (vgl. Tab.) wie folgt umkristallisiert:

g Salz	aus		g	auskrist. Salz		Säure 2 a	
	Äthanol ml	+ Äther ml		Schmp., °C	$[\alpha]_D$ ($c=1,0$ Äthanol)	$[\alpha]_D$ Äthanol	($c=0,9-1,1$) Benzol
0,63	1	4	0,37	97—113	+ 18,3°	—	—
0,37	0,6	3	0,18	109—118	+ 23,7°	—	—
0,18	0,4	3	0,09	118—127	+ 24,0°	+ 26,2°	+ 20,0°
0,09	0,2*	1,5	0,04	124—129	+ 26,8°	+ 31,0°	+ 23,6°
0,04	0,1*	0,6	0,02	125—130	+ 26,9°	+ 31,0°	+ 23,0°**

* n-Propanol statt Äthanol.

** Schmp. 130—135°; $C_{13}H_{14}FeO_2$. Ber. Äqu.-Gew. 258. Gef. Äqu.-Gew. 261 (Titrl.).

(+)-**2 b**: Die Darstellung des Phenäthylaminsalzes erfolgte aus 1,82 g **2 b**² in Analogie zum Salz von **2 a**. Ausb. 2,16 g (78% d. Th.). Schmp. 127 bis 132°; $[\alpha]_D 0^\circ$ ($c = 1,0$, Äthanol).

$C_{21}H_{25}FeNO_2$. Ber. N 3,69. Gef. N 3,75.

Kristallisation s. Tab.:

g Salz	aus		g	auskrist. Salz		Säure 2 b	
	Äthanol ml	+ Äther ml		Schmp. °C	$[\alpha]_D$ ($c \sim 1,0$, Äthanol)	$[\alpha]_D$ ($c \sim 1,0$, Äthanol)	
2,16	10	40	1,30	132—136	+ 17,2°	—	
1,30	10	15	0,79	135—140	+ 19,3°	—	
0,79	8	8	0,66	140—147	+ 19,7°	+ 32,3°	
0,66	6	6	0,45	146—151	+ 20,9°	+ 36,5°	
0,45	4	4	0,30	147—151	+ 20,4°	+ 36,4°*	

* $[\alpha]_D$ in Benzol + 35,3° ($c = 1,0$), in $CHCl_3$ + 44,3° ($c = 1,5$); Schmp. 115—118°. $C_{13}H_{14}FeO_2$. Ber. Äqu.-Gew. 258. Gef. Äqu.-Gew. 255 (Titrl.). Westman und Rinehart³ geben folgende Werte an: $[\alpha]_D \pm 37^\circ$ ($c = 0,8$, $CHCl_3$); Schmp. 119—121°.

ORD (Äthanol): $[M]_{486} + 450^\circ$, $[M]_{453} + 197^\circ$, $[M]_{442} + 220^\circ$, $[M]_{363} - 670^\circ$ (Abb. 1).

Acetyl-methylferrocene (3 a und 3 b)

3 a: Aus 68 mg **1 a** ($[\alpha]_D + 42^\circ$ in Äthanol, d. i. 80% optisch rein) wurden über das Säurechlorid mit $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ 48 mg (71% d. Th.) **3 a** erhalten (vgl.⁴). Öl. $[\alpha]_D - 435^\circ$ ($c = 1,0$, Benzol) bzw. -450° ($c = 0,78$, Äthanol). Auf opt. Reinheit korrigiert: $[\alpha]_D - 544^\circ$ bzw. -562° . *IR* (CCl_4): 1670 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{FeO}$.

UV (Äthanol): 458 (404), 366 (*S*, 480), 330 (924), 265 (6425) und 221 (14825).

ORD (Äthanol, korr. auf opt. Reinheit): $[M]_{525} - 6600^\circ$, $[M]_{450} + 10570^\circ$, $[M]_{397} + 4320^\circ$, $[M]_{390} + 4540^\circ$, $[M]_{342} - 23400^\circ$ (Abb. 3).

3 b: Aus 103 mg (0,42 mMol) **1 b** ($[\alpha]_D + 33^\circ$ in Äthanol) konnten, wie bei⁴ beschrieben, 86 mg (84% d. Th.) **3 b** erhalten werden. Schmp. 49–52°. $[\alpha]_D + 39,0^\circ$ ($c = 0,68$, Benzol). *IR* (CCl_4): 1665 cm^{-1} . $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{FeO}$.

UV (Äthanol): 455 (492), 372 (*S*, 478), 335 (1050), 268 (6290) und 227 (12560).

ORD (Äthanol): $[M]_{490} + 1490^\circ$, $[M]_{453} - 50^\circ$, $[M]_{448} + 50^\circ$, $[M]_{406} - 760^\circ$, $[M]_{399} - 735^\circ$, $[M]_{365} - 4100$ (Abb. 3).

Acetyl-1,1'-dimethylferrocene (4 a und 4 b)

4 a: Aus 53 mg **2 a** ($[\alpha]_D + 31^\circ$ in Äthanol) erhielt man in der bei **3 a** beschriebenen Weise (vgl.⁴) 44 mg (84%) **4 a**. Gelbes Öl. $[\alpha]_D - 290^\circ$ ($c = 0,4$, Benzol). *IR* (CCl_4): 1660 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{FeO}$.

4 b: 64 mg **2 b** ($[\alpha]_D + 36^\circ$ in Äthanol) lieferten 50 mg (79% d. Th.) **4 b**. Schmp. 65–73°. $[\alpha]_D + 17,0^\circ$ ($c = 0,07$, Benzol). *IR* (CCl_4): 1660 cm^{-1} . $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{FeO}$.

Äthynyl-methylferrocene (5 a und 5 b)

5 a: Aus 150 mg **3 a** ($[\alpha]_D - 435^\circ$ in Benzol, d. i. 80% opt. rein) konnten durch Chlorformylierung mit *DMF*– POCl_3 und Fragmentierung des dabei erhaltenen Chloracroleins mit NaNH_2 (vgl.⁴, ?) 36 mg (26% d. Th.) des Acetylens **5 a** erhalten werden. Gelbes Öl. Sdp._{0,005} 40–50°. $[\alpha]_D - 2,1^\circ$ ($c = 1,1$, Benzol oder Äthanol). Auf opt. Reinheit korrigiert: $[\alpha]_D - 2,6^\circ$. *IR* (CCl_4) 3300 und 2110 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{H}$ und $\text{C}\equiv\text{C}$). $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{Fe}$.

UV (Äthanol): 440 (196) und 342 (*S*, 167).

ORD (Äthanol, korr. auf opt. Reinheit): $[M]_{526} - 180^\circ$, $[M]_{456} + 800^\circ$, $[M]_{402} + 30^\circ$, $[M]_{358} + 395^\circ$, $[M]_{321} - 440^\circ$, $[M]_{278} + 1785^\circ$ (Abb. 2).

5 b: Aus 40 mg **3 b** ($[\alpha]_D + 39^\circ$ in Benzol) erhielt man 15,1 mg (41% d. Th.) **5 b** als gelbes Öl vom Sdp._{0,005} 40–50°. $[\alpha]_D + 35,0^\circ$ ($c = 0,75$, Benzol).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{Fe}$. Ber. C 69,62, H 5,39. Gef. C 69,48, H 5,28.

UV (Äthanol): 437 (182) und 330 (*S*, 140).

ORD (Äthanol): $[M]_{510} + 340^\circ$, $[M]_{465} + 175^\circ$, $[M]_{445} + 262^\circ$, $[M]_{363} - 347^\circ$ (Abb. 2).

Äthynyl-1,1'-dimethylferrocene (6 a und 6 b)

6 a: Aus 40 mg **4 a** ($[\alpha]_D - 290^\circ$ in Benzol) erhielt man 32 mg (86% d. Th.) **6 a** als gelbes Öl vom Sdp._{0,005} 50–60°. $[\alpha]_D + 6,0^\circ$ ($c = 1,6$, Benzol). *IR* (CCl_4): 3310 und 2100 cm^{-1} . $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Fe}$.

UV (Äthanol): 439 (156) und 330 (*S*, 167).

ORD (Äthanol): $[M]_{525} - 92^\circ$, $[M]_{460} + 585^\circ$, $[M]_{401} - 66^\circ$, $[M]_{355} + 207^\circ$, $[M]_{327} - 60^\circ$, $[M]_{303} + 102^\circ$, $[M]_{290} 0^\circ$, $[M]_{278} + 390^\circ$ (Abb. 2).

6 b: Aus 50 mg **4 b** ($[\alpha]_D + 17^\circ$ in Benzol) 20 mg (44% d. Th.) **6 b**. Gelbes Öl, Sdp. $0,005$ 40—50°. $[\alpha]_D + 30,0^\circ$ ($c = 1,0$, Benzol). *IR* (CCl_4): 3316 und 3110 cm^{-1} . $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Fe}$.

UV (Äthanol): 438 (234) und 330 (*S*, 232).

ORD (Äthanol): $[M]_{513} + 150^\circ$, $[M]_{476} + 90^\circ$, $[M]_{443} + 200^\circ$, $[M]_{360} - 380^\circ$, $[M]_{284} + 2800^\circ$ (Abb. 2).

α -Cyano-methylferrocen (**7 a**)

10 mg **1 a** ($[\alpha]_D + 23,2^\circ$ in Äthanol, d. i. 44% opt. rein) wurden mit PCl_3 in Benzol in das Säurechlorid übergeführt⁴. In eine Benzollösung des Chlorides (5 ml) haben wir während 10 Min. NH_3 eingeleitet, hierauf mit Äther verdünnt, gut mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, die Lösungsmittel abgedampft und das rohe Amid durch Chromatographie an Al_2O_3 (Petroläther, *P.Ä*) gereinigt. Ausb. 8,6 mg (86% d. Th.) Nadeln, Schmp. 110—117°. $[\alpha]_D + 57^\circ$ ($c = 0,86$, Äthanol); korr. auf opt. Reinheit: $+ 129^\circ$. $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{FeNO}$ (*Amid* von **1 a**).

Eine Lösung dieses Amids (8,6 mg in 10 ml absol. Benzol) wurde unter kräftigem Rühren mit 0,5 g P_2O_5 etwa 10 Min. auf 70° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde vom P_2O_5 abdekantiert, mit Äther versetzt, mit H_2O u. NaHCO_3 -Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und abgedampft. Dabei erhielt man 7,0 mg (88% d. Th.) reines Nitril (*DC!*) **7 a** als gelbes Öl vom Sdp. $0,005$ 45—55°. $[\alpha]_D - 9,4^\circ$ ($c = 0,68$, Äthanol); d. i. korr. auf opt. Reinheit: $- 21,0^\circ$. *IR* (CCl_4): 2222 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{FeN}$. Ber. N 6,22. Gef. N 6,30.

ORD (Äthanol, korr. auf opt. Reinheit): $[M]_{523} - 380^\circ$, $[M]_{450} + 1200^\circ$, $[M]_{410} - 80^\circ$, $[M]_{360} + 480^\circ$ (Abb. 2).

β -Cyano-methylferrocen (**7 b**)

7 b wurde aus dem Aldehyd **15 b** wie früher beschrieben² dargestellt. Dazu wurden 20 mg **15 b** ($[\alpha]_D - 8^\circ$ in Benzol) in das Oxim übergeführt, und dieses in einigen ml absol. Benzol 8 Stdn. mit 30 mg Dicyclohexylcarbodiimid unter Rückfluß gekocht. Aufarbeitung (vgl.²) lieferte 8,2 mg (41% d. Th.) Öl vom Sdp. $0,005$ 45—55°. $[\alpha]_D + 15,1^\circ$ ($c = 0,4$, Äthanol); korr. auf opt. Reinheit: $+ 24,0^\circ$. *IR* (CCl_4): 2225 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{FeN}$. Ber. N 6,22. Gef. N 6,00.

UV (Äthanol): 440 (115), 336 (*S*, 132) und 256 (2350).

ORD (Äthanol, korr. auf opt. Reinheit): $[M]_{505} + 107^\circ$, $[M]_{455} + 10^\circ$, $[M]_{434} + 23^\circ$, $[M]_{375} - 48^\circ$ (Abb. 2).

Vinyl-methylferrocene (**9 a** und **9 b**)

9 a: Aus 15 mg **3 a** ($[\alpha]_D - 435^\circ$ in Benzol, d. i. 80% opt. rein) konnten in der früher beschriebenen Weise (Reduktion mit LiAlH_4 zum sek. Alkohol und Dehydratisierung mit saurem Al_2O_3)^{4, 8} 6,2 mg (44% d. Th.) Vinylderivat **9 a** erhalten werden. Öl. $[\alpha]_D + 908^\circ$ ($c = 0,4$, Benzol); korr. auf optische Reinheit: $+ 1130^\circ$, *IR* (CCl_4): 1630 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{Fe}$.

UV (Dioxan): 434 (143), 349 (*S*, 355) und 270 (4230).

ORD (Dioxan, korr. auf opt. Reinheit): $[M]_{510} + 5350^\circ$, $[M]_{429} - 4300^\circ$, $[M]_{360} + 320^\circ$ (Abb. 4).

9 b: Aus 31 mg **3 b** ($[\alpha]_D + 39^\circ$ in Benzol) erhielt man 21,8 mg (72% d. Th.) **9 b** als Öl. $[\alpha]_D - 29,0^\circ$ ($c = 1,1$, Benzol). IR (CCl₄): 1625 cm⁻¹ (C=C). C₁₃H₁₄Fe.

UV (Dioxan): 442 (140), 340 (S, 245) und 275 (2962).

ORD (Dioxan): $[M]_{490} - 100^\circ$, $[M]_{429} - 340^\circ$, $[M]_{382} - 220^\circ$ (Abb. 4).

Vinyl-1,1'-dimethylferrocene (**10 a** und **10 b**)

10 a: Aus 35 mg **2 a** ($[\alpha]_D + 8,4^\circ$ in Benzol, d. i. 36,5% opt. rein) wurden über das Acetylderivat **4 a** durch Reduktion mit LiAlH₄ und Dehydratisierung mit saurem Al₂O₃ (wie bei **9 a** beschrieben) 11,1 mg (34% d. Th.) Vinylderivat **10 a** erhalten. Öl. $[\alpha]_D + 259^\circ$ ($c = 0,5$, Benzol); korr. auf opt. Reinheit: + 706°. IR (CCl₄): 1630 cm⁻¹ (C=C). C₁₄H₁₆Fe.

UV (Dioxan): 438 (195), 334 (S, 447) und 273 (4810).

ORD (Dioxan, korr. auf opt. Reinheit): $[M]_{511} + 4000^\circ$, $[M]_{430} - 1050^\circ$ (Abb. 4).

10 b: Aus 34,2 mg Keton **4 b** ($[\alpha]_D + 17^\circ$ in Benzol) erhielt man 12,8 mg (40% d. Th.) **10 b** als Öl. $[\alpha]_D - 45^\circ$ ($c = 0,6$, Benzol). IR (CCl₄): 1625 cm⁻¹ (C=C). C₁₄H₁₆Fe.

UV (Dioxan): 439 (200), 342 (S, 370) und 276 (4450).

ORD (Dioxan): $[M]_{421} - 870^\circ$, $[M]_{387} - 476^\circ$ (Abb. 4).

Methylferrocen-carbonsäuremethylester (**11 a** und **11 b**)

11 a: Wurde aus **1 a** ($[\alpha]_D + 52^\circ$ in Äthanol) mit CH₂N₂ in Äther erhalten¹. $[\alpha]_D - 11,0^\circ$ ($c = 2,6$, Benzol). C₁₃H₁₄FeO₂.

UV (Äthanol): 440 (200), 346 (292), 305 (620) und 259 (3930).

ORD (Äthanol): $[M]_{635} + 67^\circ$, $[M]_{534} - 160^\circ$, $[M]_{460} + 3050^\circ$, $[M]_{416} + 110^\circ$, $[M]_{367} + 1930^\circ$ (Abb. 1).

11 b: Aus **1 b** ($[\alpha]_D + 20,4^\circ$ in Äthanol, d. i. 62% opt. rein) mit CH₂N₂. Schmp. 57—83°. $[\alpha]_D + 11,1^\circ$ ($c = 1,0$ in Benzol); korr. auf opt. Reinheit: + 18°.

C₁₃H₁₄FeO₂. Ber. C 60,45, H 5,46. Gef. C 60,31, H 5,28.

UV (Äthanol): 440 (207), 346 (S, 290), 306 (790) und 262 (3290).

ORD (Äthanol, korr. auf opt. Reinheit): $[M]_{485} + 516^\circ$, $[M]_{460} + 420^\circ$, $[M]_{450} + 450^\circ$, $[M]_{375} - 355^\circ$, $[M]_{335} + 1930^\circ$ (Abb. 1).

1,1'-Dimethylferrocen-carbonsäuremethylester (**12 a** und **12 b**)

12 a: Aus **2 a** ($[\alpha]_D + 31^\circ$ in Äthanol) mit CH₂N₂. Öl, Sdp. 0,00580—90°. $[\alpha]_D - 12,0^\circ$ ($c = 0,9$ in Benzol). C₁₄H₁₆FeO₂.

12 b: Aus **2 b** ($[\alpha]_D + 36^\circ$ in Äthanol) mit CH₂N₂. Öl, Sdp. 0,005 80—90°. $[\alpha]_D + 23,0^\circ$ ($c = 1,2$, Benzol). C₁₄H₁₆FeO₂.

Hydroxymethyl-methylferrocene (**13 a** und **13 b**)

Wurden aus den Estern **11 a** bzw. **11 b** durch Reduktion mit LiAlH₄ in Äther dargestellt.

13 a: $[\alpha]_D + 9,0^\circ$ ($c = 3,4$ in Äthanol); vgl. ⁸. C₁₂H₁₄FeO.

13 b: Aus 68 mg **11 b** ($[\alpha]_D + 11,1^\circ$ in Benzol) 47 mg (78% d. Th.). Schmp. 35—47°. $[\alpha]_D - 1,05^\circ$ ($c = 1,25$, Benzol); korr. auf opt. Reinheit: — 1,70°. C₁₂H₁₄FeO.

Hydroxymethyl-1.1'-dimethylferrocene (14a und 14b)

14a: Aus **12a** ($[\alpha]_D - 12^\circ$ in Benzol) durch LiAlH_4 -Reduktion. $[\alpha]_D - 2,4^\circ$ ($c = 1,2$, Benzol). *IR* (CCl_4): 1035 und 1380 cm^{-1} (C—O und O—H). $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{FeO}$.

14b: Aus **12b** ($[\alpha]_D + 23^\circ$ in Benzol). $[\alpha]_D + 1,7^\circ$ ($c = 1,1$, Benzol). $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{FeO}$.

Formyl-methylferrocene (15a und 15b)

Die Aldehyde **15** wurden aus den entsprechenden Hydroxymethylderivaten **13** durch Oxidation mit akt. MnO_2 in CHCl_3 dargestellt (vgl.^{1, 8}).

15a: $[\alpha]_D + 225^\circ$ ($c = 0,5$, Äthanol)^{1, 8}. $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{FeO}$.

15b: Aus 47 mg **13b** ($[\alpha]_D - 1,05^\circ$ in Benzol, d. i. 62% opt. rein) 22 mg (48% d. Th.) orangerotes Öl. Sdp._{0,005} 80—90°. $[\alpha]_D - 8,0^\circ$ ($c = 0,3$, Benzol) bzw. $- 16,0^\circ$ ($c = 0,1$, Äthanol); korr. auf opt. Reinheit: $- 12,9^\circ$ (Benzol) und $- 25,8^\circ$ (Äthanol). $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{FeO}$.

Formyl-1.1'-dimethylferrocene (16a und 16b)

16a: Aus **14a** ($[\alpha]_D - 2,4^\circ$ in Benzol). Orangerotes Öl. Sdp._{0,005} 80—90°. $[\alpha]_D + 127^\circ$ ($c = 0,2$, Äthanol) bzw. $+ 14,0^\circ$ ($c = 0,65$, Benzol). $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{FeO}$.

16b: Aus **14b** ($[\alpha]_D + 1,7^\circ$ in Benzol). Orangerotes Öl. Sdp._{0,005} 80—90°. $[\alpha]_D - 15,0^\circ$ ($c = 0,3$, Äthanol) bzw. $- 5,0^\circ$ ($c = 0,86$, Benzol). *IR* (CCl_4): 1695 cm^{-1} (C=O). $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{FeO}$.

1'-Acetylferroceno[1.2]-cyclohexen-(1)-on(3) (18)

Eine Lösung von 20 mg (0,25 mMol) Acetylchlorid in 2 ml absol. CH_2Cl_2 wurde unter Eiskühlung mit 50 mg (0,37 mMol) AlCl_3 versetzt. Hierauf haben wir unter Rühren bei 0° eine Lösung von 58 mg (0,228 mMol) **17** ($[\alpha]_D + 385^\circ$ in Äthanol, d. i. 65% opt. rein)⁸ in einigen ml CH_2Cl_2 langsam zugetropft und die Mischung noch 30 Min. bei 30° gerührt. Nach Zugabe von H_2O wurde mit Äther extrahiert, die Ätherschicht gut mit H_2O gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Abdampfen lieferte ein Rohprodukt, das durch präparative *DC* (Benzol—Äthanol, 30 : 1) gereinigt wurde, wobei man 22 mg (32% d. Th.) **18** erhielt. Schmp. 98—105° (Schmp. des Racemates 105—107°); *IR* (CCl_4): 1687 cm^{-1} (C=O). $[\alpha]_D + 284^\circ$ ($c = 0,56$, Benzol); korr. auf opt. Reinheit: $+ 430^\circ$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{FeO}_2$. Ber. C 64,85, H 5,44. Gef. C 64,70, H 5,56.

1'-Vinylferroceno[1.2]-cyclohexadien-(1,3) (19)

Eine Lösung von 20 mg **18** in 5 ml absol. Äther wurde mit etwa 50 mg LiAlH_4 15 Min. bei 20° gerührt. Zersetzen mit wenig H_2O und übliche Aufarbeitung lieferte das rohe Bis-Carbinol, das in 2 ml absol. Benzol gelöst und mit 0,2 g saurem Al_2O_3 10 Min. bei Raumtemp. geschüttelt wurde. Filtration und Reinigung des Produktes durch präparative *DC* (*PÄ*) ergab 7,4 mg (42% d. Th.) **19**. $[\alpha]_D - 875^\circ$ ($c = 0,3$, Benzol); korr. auf opt. Reinheit: $- 1320^\circ$. *IR* (CCl_4): 1630 cm^{-1} (C=C). $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{Fe}$.