

## Stereochemie von Metallocenen, 16. Mitt.<sup>1</sup>:

Die absolute Konfiguration von isomeren Methyl- und Dimethylbenchrotren-carbonsäuren. Kinetische Racematspaltungen von Methylmetallocencarbonsäuren\*

Von

H. Falk und K. Schlögl

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 5. Dezember 1967)

Die absoluten Konfigurationen der rechtsdrehenden Methylbenchrotren- $\alpha$ - bzw. - $\beta$ -carbonsäuren (**1 a** bzw. **1 b**) sind (1*S*) bzw. (1*R*), obwohl (+)-**1 a** und (+)-**1 b** bei gleichartiger UV-Absorption praktisch identische ORD (mit jeweils positiven Cottoneffekten um 400 nm) aufweisen. Diese Konfigurationen folgen aus dem Vergleich der Ergebnisse kinetischer Racematspaltungen von **1** [Reaktion der Anhydride mit (—)- $\alpha$ -Phenäthylamin] mit jenen von isomeren Methylmetallocencarbonsäuren (**2**, **3**) bekannter Konfiguration sowie von Dimethylbenchrotren-carbonsäuren (**4**, **5**), und wurden durch den Vergleich der Löslichkeiten diastereomerer Salze bestätigt. Zur Racematspaltung von 2,5-Dimethylbenchrotren-carbonsäure (**4**) wurde erstmals eine „iterative kinetische Racematspaltung“ verwendet.

The absolute configurations of the dextrorotatory methylbenchrotrene- $\alpha$ - and - $\beta$ -carboxylic acids (**1 a** and **1 b**) are (1*S*) and (1*R*), resp., although both (+)-**1 a** and (+)-**1 b** along with analogous UV-absorption exhibit practically identical ORD's (with positive Cottoneffects around 400 nm). These configurations follow from comparing the results of kinetic resolutions of **1** [reacting the anhydrides with (—)- $\alpha$ -phenethylamine] with those of isomeric methylmetallocene-carboxylic acids (**2**, **3**) of known configurations as well as of dimethylbenchrotrenecarboxylic acids (**4**, **5**), and were supported by comparison of the solubilities

\* Auszugsweise vorgetragen beim „Symposium on Steric Effects in Organic Chemistry“ (Liblice bei Prag, Okt. 1967).

<sup>1</sup> 15. Mitt.: H. Falk und G. Haller, Mh. Chem. **99**, 279 (1968).

of diastereomeric salts. For the optical resolution of 2,5-dimethylbenchrotrenecarboxylic acid (**4**) an „iterative kinetic resolution“ was employed for the first time.

### Einleitung

Den beiden rechtsdrehenden Antipoden der  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Methylbenchrotrenecarbonsäure\*, (+)-**1 a** bzw. (+)-**1 b**, war auf Grund des Vergleiches ihrer *ORD*-Kurven (bei praktisch identischer *UV*-Absorption dieser strukturell ja weitgehend ähnlichen Verbindungen) mit Vorbehalt die gleiche absolute Konfiguration, nämlich (1*S*)\*\* zugeordnet worden<sup>2</sup>. Für **1 a** erfolgte die Zuordnung der Absolutkonfiguration (1*S*) aus dem Vergleich des Ergebnisses der kinetischen Racematspaltung von **1 a** mit jenem der  $\alpha$ -Methylferrocencarbonsäure **2 a**. In beiden Fällen erhielt man bei der Umsetzung der rac. Anhydride mit (–)- $\alpha$ -Phenäthylamin (*PEA*) rechtsdrehende Säuren, (+)-**1 a** bzw. (+)-**2 a**<sup>2</sup>. Die Konfiguration von **2 a** andererseits war kürzlich mit jener der 1,1'-Dimethylferrocen- $\beta$ -carbonsäure korreliert worden<sup>3</sup>, deren Absolutkonfiguration auf röntgenographischem Weg<sup>4</sup> ermittelt worden war: Damit ergab sich — in Bestätigung früherer Annahmen<sup>2</sup> — für (+)-**2 a** die Konfiguration (1*S*).

Für die analogen Methylcymantren-carbonsäuren\* (**3 a**, **3 b**) konnte eindeutig bewiesen werden<sup>5</sup>, daß hier trotz fast identischer *ORD*-Kurven (und *UV*-Absorption) die Säuren gleicher Drehrichtung entgegengesetzte Konfiguration besitzen: (1*S*) für (+)-**3 a** und (–)-**3 b**. Damit war auch die frühere Annahme<sup>2</sup> für **1 b** fraglich geworden; es war daher von Interesse, die konfigurative Zuordnung für **1 b** mit einer vom direkten optischen Vergleich (*ORD*!) unabhängigen Methode zu überprüfen und gegebenenfalls zu korrigieren.

### Methodik

Für die konfigurative Korrelation von  $\alpha$ - mit  $\beta$ -substituierten Methylferrocenen bzw. -cymantrenen hatten sich eindeutige chemische Verfahren (Kettenverlängerung zu den Methylmetallocenyl-buttersäuren und Ringschluß zu Metalloceno-cyclohexenonen) ausgezeichnet bewährt<sup>3, 5</sup>. Da dieser Weg aber (wegen der verminderten Reaktivität gegenüber *Friedel—Crafts*-Acylierungen<sup>6</sup>) bei den entsprechenden Methylbenchro-

\* Benchrotren =  $\pi$ -Benzol-chromtricarboxyl; Cymantren =  $\pi$ -Cyclopentadienyl-mangantricarboxyl.

\*\* Zur (*RS*)-Nomenklatur von Metallocenen vgl. <sup>8</sup>.

<sup>2</sup> H. Falk, K. Schlögl und W. Steyrer, Mh. Chem. **97**, 1029 (1966).

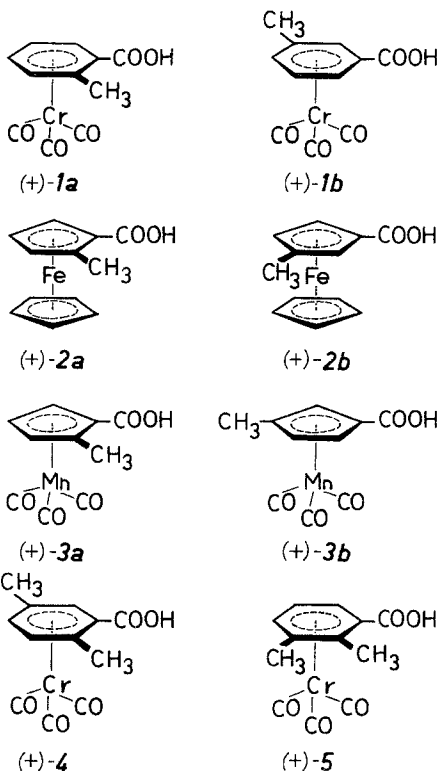
<sup>3</sup> G. Haller und K. Schlögl, Mh. Chem. **98**, 2044 (1967).

<sup>4</sup> O. L. Carter, A. T. McPhail und G. A. Sim, J. chem. Soc. A **1967**, 365.

<sup>5</sup> H. Gowan und K. Schlögl, Mh. Chem. **99**, 267 (1968).

<sup>6</sup> B. Nicholls und M. C. Whiting, J. chem. Soc. **1959**, 551.

trenen (**1 a**, **1 b**) kaum gangbar schien, sollte für das vorliegende Problem die kinetische Racematspaltung herangezogen werden, die bei der Korrelation von Ferrocen- mit Cymantrenderivaten der  $\alpha$ -Reihe korrekte Resultate geliefert hatte<sup>7</sup>.



Außerdem sollten auch die Dimethylbenzochrotren-carbonsäuren (**4**, **5**) in die Untersuchungen mit einbezogen werden. Sie wurden durch Umsetzung von 2,5- bzw. 2,3-Dimethylbenzoesäuremethylester mit  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  und anschließende Verseifung dargestellt. In diesen beiden isomeren Verbindungen (**4**, **5**) ändert sich bei gleichbleibender Stellung der  $\alpha$ -Methylgruppe nur die Position der  $\beta$ -Methylgruppe, wodurch die Konfiguration in bezug auf eben diese Methylgruppe ( $\text{COOH}-\beta\text{-CH}_3$ ) geändert wird.

Die kinetischen Racematspaltungen erfolgten in allen Fällen in der früher beschriebenen Weise<sup>2</sup>: Dazu wurden die Anhydride der rac. Säuren **1—5** (dargestellt aus der Säure mit *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid: **1 a**, **1 b**, **4** und **5**, oder aus Säurechlorid und Alkalisalz: **2 a**, **2 b**, **3 a** und **3 b**) bei Temperaturen um 0° C in Gegenwart von Pyridin als Katalysator mit

<sup>7</sup> H. Goyal und K. Schlögl, Mh. Chem. **98**, 2302 (1967).

(—)-*PEA* umgesetzt; nach üblicher Aufarbeitung (s. exper. Teil) wurde die Drehung der freigesetzten Metallocencarbonsäure gemessen.

Um auszuschließen, daß die beobachteten Drehungen bei der gewählten Aufarbeitung etwa durch Verschleppen von aktivem Material verfälscht würden, haben wir das Verfahren mit dem Anhydrid der (symmetrischen) Ferrocencarbonsäure getestet. Dabei wies die freigesetzte Säure keine meßbare optische Aktivität auf.

Für die Interpretation der Ergebnisse schien es wünschenswert, in allen Fällen auch über die optisch aktiven Säuren (1—5) zu verfügen, und damit ihre optischen Reinheiten zu kennen. Für 1—3 war dies der Fall<sup>8</sup>; bei den Dimethylbenzochromtrencarbonsäuren 4 und 5 versagten aber die konventionellen Racematspaltungsmethoden (Kristallisation von diastereomeren Salzen, etwa mit *PEA*). Es wurde daher in diesen Fällen (u. W.)

Tabelle 1. Kinetische Racematspaltungen von Methylmetallocencarbonsäuren [Umsetzung der Anhydride mit (—)-*PEA*]

| Säure      | $[\alpha]_D$<br>der freigesetzten<br>Säure | $[\alpha]_D$<br>der opt. reinen<br>Säure | opt.<br>Ausb.,<br>% | Säure aus<br>schwerer lösl.<br>Salz m. (—)- <i>PEA</i> | Lit. |
|------------|--|--|---------------------|--|------|
| <b>1 a</b> | + 5,0 ± 0,5° (B) <sup>a</sup>              | 175 ± 5°                                 | 2,8                 | (+)  | 2    |
| <b>1 b</b> | + 10,7 ± 0,5° (B)                          | 146 ± 3°                                 | 7,3                 | (—)  |      |
| <b>2 a</b> | + 3,5 ± 0,4° (A)                           | 53 ± 2°                                  | 6,5 <sup>b</sup>    | (+)  | 2    |
| <b>2 b</b> | — 0,3 ± 0,1° (A)                           | 33 ± 2°                                  | 0,9                 | (+)  |      |
| <b>3 a</b> | + 3,2 ± 0,3° (A)                           | 83 ± 2°                                  | 3,8                 | (+)  | 7    |
| <b>3 b</b> | + 2,5 ± 0,3° (A)                           | 57 ± 2°                                  | 4,4                 | (—)  |      |
| <b>4</b>   | + 11,0 ± 0,4° (A)                          | 58 ± 3°                                  | 19,0                | schwach (—)  |      |
| <b>5</b>   | + 0,5 ± 0,2° (A)                           | —  | —                   | —  |      |

<sup>a</sup>  $c = 0,3$  bis 1,0 in Äthanol (A) oder Benzol (B).

<sup>b</sup> Chemische Ausbeute 90%.

Tabelle 2. „Iterative kinetische Racematspaltung“ von 4 und 5

| g    | Säure 4      |           |              | g    | Säure 5      |           |              |
|------|--------------|-----------|--------------|------|--------------|-----------|--------------|
|      | $[\alpha]_D$ | liefert g | $[\alpha]_D$ |      | $[\alpha]_D$ | liefert g | $[\alpha]_D$ |
| 3,5  | 0            | 1,67      | + 11,0       | 0,50 | 0            | 0,25      | + 0,55       |
| 1,66 | + 11,0       | 0,87      | + 22,6       | 0,25 | + 0,55       | 0,12      | + 0,82       |
| 0,86 | + 22,6       | 0,42      | + 39,0       | 0,12 | + 0,82       | 0,06      | + 1,42       |
| 0,41 | + 39,0       | 0,20      | + 50,7       | 0,06 | + 1,42       | 0,03      | + 1,90       |
| 0,20 | + 50,7       | 0,10      | + 59,0       |      |              |           |              |
| 0,10 | + 59,0       | 0,05      | + 57,5       |      |              |           |              |
| 0,05 | + 57,5       | 0,02      | + 58,0       |      |              |           |              |

<sup>8</sup> K. Schlögl in „Topics in Stereochemistry“ I, 39 (Hrsg. von N. L. Allinger und E. L. Eliel); Interscience 1967.

erstmalig eine „iterative kinetische Racematspaltung“ angewendet. Diese besteht in einer Aufeinanderfolge der Schritte: rac. Säure — rac. Anhydrid — kinetische Racematspaltung mit (—)-*PEA*, Isolierung der freigesetzten (optisch aktiven) Säure — Überführung in ihr Anhydrid — kinetische Racematspaltung mit (—)-*PEA*, usw. Bei halbwegs befriedigenden optischen Ausbeuten (s. unten, Tab. 2) kann man so in wenigen Cyclen zu Verbindungen optischer Reinheit gelangen.

### Ergebnisse

Die Ergebnisse der kinetischen Racematspaltung sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengefaßt; die optischen Ausbeuten wurden unter der Annahme berechnet, daß die bei der Racematspaltung erhaltenen maximalen Drehungen optisch reinen Säuren entsprechen (vgl. <sup>8</sup>; für **1 a** ist dies tatsächlich der Fall, wie durch unabhängige Methoden der optischen Reinheitskontrolle gezeigt werden konnte<sup>9</sup>).

### Diskussion der Ergebnisse

Die in Tab. 1 wiedergegebenen Ergebnisse können im Hinblick auf die konfigurative Korrelation der Benchtrenderivate in zweifacher Weise interpretiert werden.

1. Der bekannte Mechanismus der Amidierung von aromatischen Anhydriden in Gegenwart von Basen<sup>10</sup> erlaubt es, gewisse Modellvorstellungen über den Übergangszustand zu entwickeln, und auf Grund dieser die Resultate bei den einzelnen Verbindungen zu diskutieren. Man kann annehmen, daß die  $\alpha$ -ständige Methylgruppe im Übergangszustand einen „unsymmetrischen Reaktionsraum“ bewirkt, der dann die kinetische Racematspaltung bedingt. Dieses Konzept ist aber bei  $\beta$ -Derivaten kaum brauchbar. Hier sollte der räumliche Einfluß des  $\beta$ -ständigen Liganden nur eine sehr untergeordnete Rolle spielen, da ja der „Reaktionsraum“ durch die beiden  $\alpha$ -ständigen Wasserstoffatome „symmetrisch abgeschirmt“ wird. Es ist daher, wenn überhaupt, nur eine geringfügige kinetische Racematspaltung zu erwarten. (Vgl. hierzu die negativen Ergebnisse bei der kinetischen Racematspaltung von  $\alpha$ -Phenylbuttersäureanhydrid durch solche Carbinole, die ein Chiralitätszentrum in  $\beta$ -Stellung enthalten<sup>11</sup>.) Beim Ferrocenderivat **2 b** ist diese Annahme auch tatsächlich weitgehend erfüllt (opt. Ausb. nur  $\sim 0,9\%$ ), während bei **1 b** und **3 b** die optischen Ausbeuten in derselben Größenordnung wie bei den entsprechenden  $\alpha$ -Derivaten liegen. Dies zeigt, daß beim Cymantren und

<sup>9</sup> P. Reich-Rohrwig und K. Schlögl, unveröffentlicht.

<sup>10</sup> D. B. Denney und M. A. Greenbaum, J. Amer. chem. Soc. **79**, 3701 (1957).

<sup>11</sup> A. Horeau, Tetrahedron Letters [London] **1961**, 506; **1962**, 965.

Benchrotren neben der Raumerfüllung (d. h. dem rein sterischen Einfluß) eines Substituenten auch noch ein anderer Effekt für das Reaktionsgeschehen maßgebend ist: Dieser ergibt sich aus dem relativ hohen Eigendipolmoment von Cymantren und Benchrotren<sup>12</sup>. Da im Übergangszustand sehr polare Gruppen an das Metallocen gebunden sind, könnte dessen Eigenmoment auch die Stabilisierung gewisser Konformationen verursachen<sup>13</sup>. Da bei chiralen Verbindungen das Metallocenhauptdipolmoment nicht mehr mit der Molekülachse zusammenfällt<sup>13</sup>, müssen sich diastereomere Übergangszustände, die durch eine solche Dipol—Dipol-Wechselwirkung stabilisiert werden, in ihrem Energieinhalt unterscheiden, womit im Reaktionsprodukt einer der beiden Antipoden überwiegt.

Wie aus den Daten der Tab. 1 zu entnehmen ist, wirken die beiden Effekte (der „räumliche“ und der „Dipoleffekt“) hinsichtlich des Ergebnisses einer kinetischen Racematspaltung offensichtlich einander entgegen. Diese Aussage wird auch durch die Ergebnisse bei **4** und **5** bestätigt: In **4** wird eine Auslenkung des Hauptmomentes aus der Molekülachse durch die para-ständigen Methylgruppen verhindert; es ist damit nur der sterische Effekt der  $\alpha$ -Methylgruppe wirksam, in **5** hingegen wird dieser „räumliche Effekt“ durch einen verstärkten „Dipoleffekt“ weitgehend kompensiert.

2. Andererseits kann man auch rein *empirisch* auf die Konfigurationen von **1 a** und **1 b** schließen. Auf Grund der Ergebnisse der kinetischen Racematspaltungen bei den Säuren bekannter Absolutkonfiguration (**2 a**, **3 a**, **3 b**, vgl. Tab. 1) müßte der rechtsdrehenden Säure **1 a** in Analogie zu (+)-**2 a** und **3 a** die Konfiguration (1*S*) und — da die geometrischen und strukturellen Verhältnisse bei **3 b** und **1 b** weitgehend analog sind — (+)-**1 b** die Konfiguration (1*R*) [d. i. dieselbe Konfiguration wie (+)-**3 b**] zukommen.

Bei den Dimethylbenchrotrencarbonsäuren (**4** und **5**) bietet sich die zusätzliche Möglichkeit, bei jeweils gleichbleibender Konfiguration der  $\alpha$ -ständigen Methylgruppe [in der gewählten Projektion (vgl. S. 580) z. B. vorn, d. i. (1*S*)] in das Molekül eine weitere,  $\beta$ -ständige Methylgruppe in den beiden möglichen Konfigurationen einzuführen. In den Ergebnissen der kinetischen Racematspaltungen solcher Verbindungen mit „intramolekular kombinierten Konfigurationen“ sollten sich dann die entsprechenden Resultate der (isolierten)  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Derivate (in Summe) widerspiegeln (vgl. Tab. 1). Dies ist auch tatsächlich der Fall: **4** entspricht einer intramolekularen Kombination von (+)-(1*S*)-**1 a** und (+)-(1*R*)-**1 b**, während in **5** die Kombination (+)-(1*S*)-**1 a** und (—)-(1*S*)-**1 b** vorliegt.

<sup>12</sup> z. B.: W. Liptay, W. Strohmeier und H. Hellmann, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **68**, 91 (1964).

<sup>13</sup> H. Falk und G. Haller, Mh. Chem. **98**, 2290 (1967).

Demnach erhält man bei der kinetischen Racematspaltung von **4** (durch Addition gleichgerichteter Effekte) eine wesentlich höhere opt. Aktivität als bei **5**, wo die Effekte einander weitgehend kompensieren.

Damit wurden auch die Ergebnisse der Konfigurationszuordnung für **1 a** und **1 b** bestätigt: Besäßen nämlich (+)-**1 a** und (+)-**1 b** — wie früher angenommen<sup>2</sup> — die gleiche Konfiguration, so wäre bei **5** die größere optische Ausbeute zu erwarten, und bei **4** dürfte (durch intramolekulare Kompensation der entgegengesetzten Partialkonfigurationen), wenn überhaupt, nur ein ganz geringer Effekt auftreten.

Einen weiteren Anhaltspunkt bezüglich der Korrektheit dieser Annahmen bieten die Löslichkeiten der diastereomeren Salze mit (—)-*PEA*: Die Salze der rechtsdrehenden Säuren **1 a**, **2 a**, **3 a** und **2 b** sowie der linksdrehenden Säuren **1 b** und **3 b** sind (in Äthanol) jeweils schwerer löslich (vgl. Tab. 1). Dies spricht in Übereinstimmung mit den oben erwähnten Ergebnissen für identische Konfigurationen von (+)-**1 a**, (+)-**2 a** und (+)-**3 a** einerseits und (—)-**1 b**, (+)-**2 b** und (—)-**3 b** andererseits.

Es folgt also aus beiden Betrachtungsweisen (1 und 2), daß (+)-**1 b** die Absolutkonfiguration (1*R*) besitzt. Dies ist im Gegensatz zu der eingangs erwähnten *ORD*-Korrelation<sup>2</sup>. Ebenso wie beim Cymantren bleibt also auch hier (bei vergleichbarer *UV*-Absorption) beim Positionswechsel einer Methylgruppe von  $\alpha$ - nach  $\beta$ - und gleichzeitigem Konfigurationswechsel das Vorzeichen des *Cottoneffekts* der „Metalloenbande“ unverändert. Ein optischer Vergleich ist demnach bei Metalloenen nur jeweils innerhalb der  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Reihe (nicht aber zwischen  $\alpha$  und  $\beta$ ) möglich.

Da die *ORD* der  $\beta$ -Methoxybenchroten-carbonsäure<sup>14</sup> mit der von **1 b** weitgehend übereinstimmt, kann gefolgert werden, daß auch dieser Verbindung die Konfiguration (+)-(1*R*) zukommt.

Herrn Dr. *E. W. Neuse*, Douglas Aircraft Comp., Santa Monica, Californien, sind wir für die Überlassung von  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  zu großem Dank verpflichtet. Herrn Dr. *H. Egger* und Frau Dr. *I. Schuster*, beide Organchem. Institut der Univ. Wien, danken wir für nützliche Diskussionen (*H. E.*) bzw. die Aufnahme der *NMR*-Spektren (*I. S.*).

Die Mikroanalysen wurden von Herrn *H. Bieler* im Org.-chem. Institut ausgeführt.

### Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte wurden am *Kofler*-Heizmikroskop bestimmt und sind unkorrigiert. Für die Säulenchromatographie wurde Aluminiumoxid, stand. nach *Brockmann*, für die Dünnschichtchromatographie (*DC*) Kieselgel-G (*Merck*) als Adsorbens verwendet. Die optischen Drehungen wurden auf einem

<sup>14</sup> *A. Mandelbaum, Z. Neuwirth und M. Cais, Inorg. Chem. 2, 902 (1963).*

photoelektrischen Polarimeter (*Perkin-Elmer* 141) bei 20° bei einer Schichtdicke von 1 dm gemessen, wobei der Nullpunkt des Gerätes jeweils auf eine Lösung des rac. Produktes gleicher Konzentration eingestellt wurde. Die NMR- bzw. IR-Spektren wurden mit den Geräten Spektrometer A-60 A (*Varian*) bzw. Spektrophotometer 237 (*Perkin-Elmer*) aufgenommen.

Die Darstellung der Verbindungen **1**, **2** und **3** erfolgte nach beschriebenen Verfahren<sup>2, 15, 7</sup>.

#### 2,5-Dimethyl- und 2,3-Dimethyl-benzoessäuremethylester

Diese Ester wurden aus den entsprechenden Säuren durch Veresterung in Methanol/Schwefelsäure erhalten. Ausb. 82 bzw. 80% d. Th.

2,5-Dimethyl-: Sdp.<sub>13</sub> 106—107°.  $n_D^{20}$  1,5172. NMR (CCl<sub>4</sub>): 7,67 (1 H), 7,03 (2 H), 3,77 (3 H), 2,50 (3 H), 2,28 (3 H)\*. C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>.

2,3-Dimethyl-: Sdp.<sub>12</sub> 105—110°.  $n_D^{20}$  1,5162. NMR (CCl<sub>4</sub>): 7,70—7,00 (3 H), 3,86 (3 H), 2,47 (3 H), 2,31 (3 H);  $J_{1,2} = 7$  Hz,  $J_{1,3} = 2$  Hz. C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>.

#### 2,5-Dimethyl-benchrotrencarbonsäuremethylester\*\*

Eine Lösung von 11,2 g (68 mMol) 2,5-Dimethylbenzoessäureester und 6,6 g Cr(CO)<sub>6</sub> (30 mMol) in 70 ml Diäthylenglykoldimethyläther wurde 17 Stdn. unter schwachem Rückfluß erhitzt, wobei das absublimerende Cr(CO)<sub>6</sub> mechanisch in den Kolben rückgeführt wurde. Nach Kühlen haben wir von nicht umgesetztem Cr(CO)<sub>6</sub> abfiltriert (0,8 g), im Vak. eingedampft und den Rückstand an 500 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Petroläther (*PÄ*) chromatographiert. Nach Kristallisation aus *PÄ* erhielt man 5,48 g (69% d. Th., bezogen auf umgesetztes Cr-Carbonyl) vom Schmp. 89—90°. NMR (CCl<sub>4</sub>): Ringprotonen 5,99, 5,40 und 5,10 (je 1 H), 3,90 (OCH<sub>3</sub>), 2,46 und 2,20 (je 3 H);  $J_{1,2} = 6,5$  Hz,  $J_{1,3} = 1,5$  Hz. C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>CrO<sub>5</sub>.

#### 2,5-Dimethyl-benchrotrencarbonsäure (4)\*\*

Zur Verseifung des Esters wurden 5,3 g (17,6 mMol) in einer Lösung von 4 g KOH in 50 ml Methanol unter N<sub>2</sub> 6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Übliche Aufarbeitung (Abdampfen im Vak., Aufnehmen in Wasser, Ausäthern, Ansäuern der wäßr. Phase mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und neuerliches Ausäthern) lieferte nach Umkristallisieren aus Äther—*PÄ* 4,88 g (97% d. Th.) der Säure **4** vom Schmp. 177—180° (Zers.).

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>CrO<sub>5</sub>. Ber. Äqu.-Gew. 286. Gef. Äqu.-Gew. 282 (Tit.).

#### 2,3-Dimethyl-benchrotrencarbonsäuremethylester\*\*

3,5 g (21,4 mMol) 2,3-Dimethylbenzoessäureester wurden mit 4,9 g (22mMol) Cr(CO)<sub>6</sub> in 25 ml Diäthylenglykoldimethyläther 25 Stdn. gekocht und in der

\* Hier und im folgenden sind die chem. Verschiebungen  $\delta$ -Werte in ppm unter Verwendung von Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> als innerem Standard.

\*\* Für die *racem.* Verbindungen **4** und **5** (sowie ihre Dimethylester) wären bei der gewählten Projektion (und Bezifferung im Uhrzeigersinn) die Bezeichnungen 2,5-(3,6)-Dimethyl- (**4**) bzw. 2,3-(5,6)-Dimethyl- (**5**) korrekt. Mit 2,5-Dimethyl- (**4**) wird ja bereits die Konfiguration [z. B. (+)-**4**] festgelegt (vgl. hierzu auch<sup>3</sup>).

<sup>15</sup> H. Falk, G. Haller und K. Schlögl, Mh. Chem. **98**, 592 (1967).



oben beschriebenen Weise aufgearbeitet. Dabei erhielt man 4 g unumgesetztes  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  und 1,7 g des gewünschten Produktes (26% d. Th., bez. auf den Benzoesäureester) als Öl.  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{CrO}_5$ .

#### 2,3-Dimethyl-benchrotrencarbonsäure (5)\*

Aus 1,5 g Ester in der bei **4** beschriebenen Weise 1,18 g (82% d. Th.) vom Schmp. 135—140° (Zers., aus *PÄ*). *NMR* ( $\text{CCl}_4$ ): Ringprotonen 6,50—5,00 (3 H), 2,57 und 2,24 (je 3 H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{CrO}_5$ . Ber. Äqu.-Gew. 286. Gef. Äqu.-Gew. 285 (Tit.).

#### Anhydride der Säuren **1 b**, **4** und **5**

Diese Anhydride wurden — wie früher beschrieben<sup>2</sup> — aus den Säuren mit *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid dargestellt und aus *PÄ* umkristallisiert; Ausb. ~ 90% d. Th. Die Struktur wurde durch die *IR*-Spektren (in  $\text{CCl}_4$ ) gesichert: CO-Doppelbande um 1770 bzw. 1720  $\text{cm}^{-1}$  ( $\Delta \nu \sim 50 \text{ cm}^{-1}$ ).

Anhydrid von **1 b**: Schmp. 134—136°;  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{Cr}_2\text{O}_9$ . Von **4**: Schmp. 136—140°;  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{Cr}_2\text{O}_9$ . Von **5**: Schmp. 130—135°;  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{Cr}_2\text{O}_9$ .

#### Anhydride von **2 b**, **3 b** und der Ferrocencarbonsäure

wurden durch Umsetzung der Säurechloride und der entsprechenden Na-Salze in der früher beschriebenen Weise<sup>2</sup> dargestellt; Ausb. 40—60% d. Th. Im *IR* ( $\text{CCl}_4$ ) traten wieder die charakteristischen CO-Doppelbanden ( $\Delta \nu \sim 50 \text{ cm}^{-1}$ ) auf. Die Anhydride von **2 b** und **3 b** sind ölig ( $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{Fe}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{Mn}_2\text{O}_9$ ), (*Fe*-CO)<sub>2</sub>O schmilzt von 140 bis 142° (Lit.-Schmp.<sup>16</sup>: 141—142°).

#### Kinetische Racematspaltungen (Tab. 1)

Die erwähnten Anhydride wurden in der früher beschriebenen Weise<sup>3</sup> mit (—)-*PEA* in absol. Pyridin bei ~ 0° C 15 Stdn. umgesetzt und aufgearbeitet. Die Amidierung verläuft hierbei praktisch quantitativ, wie durch Isolierung der Phenäthylamide mittels präparativer *DC* (Benzol—Äthanol, 15:1) gezeigt werden konnte. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Tab. 1 zusammengefaßt.

#### Racematspaltung von **4** und **5**

a) *Über die diastereomeren Salze*: Eine Lösung von 4,0 g (14 mMol) **4** in 150 ml Äther wurde mit einer Lösung von 1,8 g (15 mMol) optisch reinem (—)-*PEA* in 20 ml Äther versetzt. Da sich kein Salz abschied, wurde im Vak. abgedampft und der Rückstand mit Äthanol—*PÄ* zur Kristallisation gebracht. Ausb. 4,88 g Salz (87% d. Th.), Schmp. 145—149° C.  $[\alpha]_D - 5,3^\circ$  ( $c = 0,6$ ; Äthanol).

$\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{CrNO}_5$ . Ber. N 3,44. Gef. N 3,40.

Fünffaches Umkristallisieren aus Äthanol—*PÄ* (1:1) lieferte nach Zerlegung des Salzes in der üblichen Weise (mit verd.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) eine schwach linksdrehende Säure **4**:  $[\alpha]_D - 3,4^\circ$  ( $c = 1,5$ ; Äthanol).

\* Vgl. Fußnote\*\* auf S. 585.

<sup>16</sup> H. H. Lau und H. Hart, *J. Org. Chem.* **24**, 280 (1959).

Das (—)-*PEA*-Salz und das Brucinsalz von **5** konnten nicht kristallin erhalten werden.

b) Durch „*iterative kinetische Racematspaltung*“: Hierzu wurden die oben beschriebenen Anhydride der Säuren **4** und **5** entsprechend der Vorschrift für die kinetische Racematspaltung (s. oben) mit (—)-*PEA* umgesetzt. Die dabei in Freiheit gesetzten aktiven Säuren wurden erneut in die Anhydride übergeführt, wieder der kinetischen Racematspaltung unterworfen, und diese Schritte bei **4** solange wiederholt, bis die  $[\alpha]_D$ -Werte konstant blieben; bei **5** konnte die Spaltung wegen Materialmangels nicht zu Ende geführt werden.