

Stereochemie von Metallocenen, 17. Mitt.¹:

Darstellung und optische Rotationsdispersion von optisch
aktiven Halogen-methylcymantrenen
(4. Mitt. über Cymantrenderivate)²

Von

Heike Gowal und K. Schlögl

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 11. Januar 1968)

Die optisch aktiven Methylcymantren- α - und - β -carbonsäuren bekannter Absolutkonfiguration wurden auf dem Weg: $\text{COCl} \rightarrow \text{CON}_3 \rightarrow \text{NH}_2 \rightarrow \text{Hal}$ in die entsprechenden Chlor-, Brom- und Jod-methylcymantrene umgewandelt, und die *ORD* der genannten Verbindungen sowie die Drehungen der Methylcymantrenylisocyanate (dargestellt aus den Aziden) gemessen. In den Halogen-methylcymantrenen liegen optisch aktive Metallocene vor, bei denen der Beitrag zur Drehung nur aus der Atomchiralität stammen kann, während bei den anderen Methylcymantrenderivaten auch die Konformationschiralität einen Beitrag leistet. Entsprechend sind die $[M]_D$ -Werte der Halogen-methylcymantrene proportional den Polarisierbarkeiten von Hal. Die *NMR*-Daten der neuen Cymantrenderivate werden mitgeteilt und kurz diskutiert.

The optically active methylcymantrene- α - and - β -carboxylic acids of known absolute configuration were converted into the corresponding chloro, bromo and iodo methylcymantrenes *via* their chlorides, azides and amines. The *ORD* of these cymantrene derivatives as well as the rotations of methylcymantrenyl isocyanates (prepared from the azides) are reported. The halogen methylcymantrenes represent optically active metallocenes, in

¹ 16. Mitt.: H. Falk und K. Schlögl, Mh. Chem. **99**, 578 (1968).

² a) 3. Mitt.: Heike Gowal und K. Schlögl, Mh. Chem. **99**, 267 (1968);
b) 2. Mitt.: Heike Gowal und K. Schlögl, Mh. Chem. **98**, 2302 (1967); c) 1. Mitt.:
S. G. Cottis, H. Falk und K. Schlögl, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 2857.

which the contribution to the optical rotations originates only from atomic chirality, whilst in the case of the other methylecymantrene derivatives the conformational chirality also contributes. Correspondingly, the $[M]_D$ values of the halogen methylecymantrenes are proportional to the polarizibilities of Hal. The *NMR* data of the new ecymantrene derivatives are reported and briefly discussed.

Einleitung

In früheren Mitteilungen über Cymantrenderivate*² haben wir über die Racematspaltung von Methylecymantren- α - und β -carbonsäuren (**1a, b**), ihre optische Rotationsdispersion (*ORD*) und die ihrer Derivate^{2b}, sowie über die Ermittlung ihrer absoluten Konfiguration sowohl durch kinetische Racematspaltung (Umsetzung der racem. Anhydride mit optisch aktivem α -Phenäthylamin)^{1, 2b} als auch durch chemische Korrelation (Ringschluß von γ -Methylecymantrenyl-buttersäuren zu Methylecymantreno-cyclohexenonen)^{2a} berichtet (vgl. auch ^{2c}).

Anschließend an diese Arbeiten und vor allem im Zusammenhang mit Untersuchungen in der Ferrocenreihe³ war es von Interesse, solche substituierte Cymantrene darzustellen, bei denen die optische Aktivität nur aus der Atomasymmetrie (= Atomchiralität) stammen konnte.

Nach *Brewster* sind für die optische Aktivität zwei Faktoren maßgebend, nämlich Atom- und Konformations-asymmetrie (bzw. -chiralität)⁴.

Erstere liegt vor, wenn die Liganden (eines Chiralitätszentrums) rotations-symmetrisch um die Bindung (zu diesem Zentrum) sind (C_{2v} — $C_{\infty v}$), d. h., wie etwa Halogen, Methyl oder Äthynyl, keine Konformationsmöglichkeiten besitzen. Andere Substituenten bewirken Konformationschiralität, die meist den größeren Beitrag zur molaren Drehung liefert.

Unter den bisher bekannten, weit über 100 optisch aktiven Metallocenen¹⁻³ sind nur 6 Vertreter, in denen die optische Aktivität allein aus der Atomchiralität stammen kann (die in diesem Fall zur Molekülchiralität wird), nämlich Äthynyl- und Cyano-methyl- bzw. -dimethylferrocene⁵.

* Cymantren = π -Cyclopentadienyl-Mn-tricarbonyl.

³ *K. Schlögl*, Fortschr. chem. Forschung **6**, 479 (1966); *K. Schlögl* in: „Topics in Stereochemistry“, hrsg. von *N. L. Allinger* und *E. L. Eliel*, Band I, S. 39. Interscience, New York, 1967.

⁴ *J. H. Brewster*, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 5475, 5483, 5493 (1959); Tetrahedron [London] **13**, 106 (1961). Vgl. auch *E. L. Eliel*, „Stereochemie d. Kohlenstoffverbindungen“, S. 477, Verlag Chemie, Weinheim, 1966, und *J. H. Brewster* in: „Topics in Stereochemistry“, hrsg. von *N. L. Allinger* und *E. L. Eliel*, Band II, S. 1. Interscience, New York, 1967.

⁵ a) *H. Falk* und *K. Schlögl*, Tetrahedron [London] **22**, 3047 (1966); b) *G. Haller* und *K. Schlögl*, *Mh. Chem.* **98**, 603 (1967).

trenen (**4a** bzw. **4b**) verseift (vgl. hierzu⁷). Die Diazotierung der Amine **4** erfolgte mit Isoamylnitrit in Isopropylalkohol/Salzsäure. Umsetzung der durch Fällen mit absol. Äther isolierten und bei Raumtemperatur weitgehend stabilen Diazoniumsalze in wäßriger Lösung mit HgCl_2 bzw. HgBr_2 , und Erhitzen der dabei ausfallenden Komplexe in Toluol lieferten die gewünschten Chlor- bzw. Brom-methylcymantrene (**5a, b** bzw. **6a, b**). Die Jod-methylcymantrene **7** erhielt man bei Umsetzung der Diazoniumsalze mit einer wäßrigen KJ-Lösung. Dabei entsteht neben den Jodderivaten (**7a, b**) auch etwas Methylcymantren.

Cais und *Narkis*⁶ hatten Fluorcymantren durch Umsetzung des Diazoniumsalzes mit HBF_4 erhalten. Anwendung dieser Methode auf die Amino-methylcymantrene **4** lieferte jedoch nur Spuren (< 5%) der gewünschten Fluorderivate.

Alle Halogen-methylcymantrene wurden durch Schichtchromatographie an Kieselgel und anschließende Destillation gereinigt. Der Anteil von Methylcymantren in **7a** bzw. **7b** (~ 10–20%) wurde gaschromatographisch bestimmt. Die Drehungen bzw. *ORD* (s. unten) sind diesbezüglich korrigiert. Die Verunreinigung durch Methylcymantren läßt sich auch aus dem *NMR*-Spektrum auf Grund der Intensitäten der Ringprotonensignale ermitteln (s. unten): Zum Unterschied von **7** zeigt Methylcymantren ein ziemlich scharfes Signal (4 H) bei 4,57 δ in CCl_4 (Tab. 1). Die Ergebnisse der beiden Methoden (gaschrom. und *NMR*-Analyse) stimmten gut miteinander überein.

Tabelle 1. *NMR*-Spektren von substituierten Methylcymantrenen in CCl_4 *

Formel Nr.	R	Ringprotonen	CH_3	NH_2
—	H	4,57 (4)	1,97 (3)	—
4a	NH_2	4,43 (1) 4,34 (1) 4,20 (1)	1,93 (3)	2,99 (2)
4b	NH_2	4,30 (1) 4,18 (1) 4,08 (1)	1,93 (3)	2,95 (2)
5a	Cl	4,84 (1) 4,50 (2)	2,08 (3)	—
5b	Cl	4,78 (2) 4,41 (1)	1,96 (3)	—
6a	Br	4,88 (1) 4,56 (2)	2,07 (3)	—
6b	Br	4,79 (2) 4,45 (1)	1,97 (3)	—
7a	J	4,91 (1) 4,58 (2)	2,03 (3)	—
7b	J	4,82 (2) 4,46 (1)	1,98 (3)	—

* Die chemischen Verschiebungen sind δ -Werte in ppm unter Verwendung von $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als innerem Standard. Die relativen Bandenintensitäten (Protonenzahlen) sind in () angegeben.

Die Azide **3a, b** konnten durch Erhitzen in Toluol in guten Ausbeuten in die entsprechenden Isocyanate (**8a, b**) umgelagert werden.

Erwartungsgemäß sind sie gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich; es bilden sich daher rasch die entsprechenden Harnstoffe. Deshalb wurden nur die $[\alpha]_D$ -Werte gemessen, nicht aber die *ORD*-Kurven aufgenommen.

NMR-Spektren

Die *NMR*-Spektren der Methylcymantrenderivate sind in der Tab. 1 zusammengefaßt. Wie schon früher ausführlicher diskutiert wurde⁸, sind die *NMR*-Spektren von Methylmetallocenen auf Grund der scharfen Methylsignale zur Analyse von Isomerengemischen und zur Strukturzuordnung gut geeignet.

Bei den Aminoderivaten **4** sind die Methylsignale gegenüber Methylcymantren geringfügig nach höherem Feld verschoben, es tritt aber zwischen α - und β -Isomeren (**a** bzw. **b**) kein Unterschied auf. In den Spektren der α -Halogen-methylcymantrene (**5a**—**7a**) zeigt sich der erwartete „deshielding“-Effekt, d. h. ihre Methylsignale sind nach tieferem Feld verschoben, während in der β -Reihe (**5b**—**7b**) die Signale gegenüber Methylcymantren weitgehend unverändert liegen.

Die Ringprotonensignale von **5**—**7** werden sowohl in der α - als auch β -Reihe vom Cl bis zum J nach tieferem Feld verschoben. Dies bedeutet, daß in der Reihenfolge Cl \rightarrow J der dem induktiven entgegenwirkende mesomere Effekt^{9a} an Einfluß abnimmt, wie dies auch bei den *NMR*-Spektren von Halogenbenzolen beobachtet wurde^{9b}.

Zweifellos wird der „deshielding“-Effekt eines benachbarten Halogens gegenüber dem der CH_3 -Gruppe überwiegen. Der nur geringe Einfluß der Methylgruppe geht aus dem Spektrum von Methylcymantren hervor, in dem alle vier Ringprotonen in einem Signal zusammenfallen. Die dem Halogen benachbarten Protonen werden also bei tiefstem Feld absorbieren: Jeweils 1 H bei den α -Derivaten **a**, und 2 H bei den β -Isomeren **b**. Die Signale der restlichen Ringprotonen (β -Stellung zu Hal) sind gegenüber jenen des Methylcymantrens viel weniger verschoben.

Optische Drehungen und Rotationsdispersion (*ORD*)

Die $[\alpha]_D$ -Werte der optisch aktiven Methylcymantren-derivate sind auf S. 974 angeführt, die *ORD*-Kurven in den Abb. 1 und 2 wiedergegeben. Letztere sind, wie schon früher bei anderen Cymantrenderivaten beobachtet wurde^{2, 3}, im Gegensatz zu den *ORD* von Ferrocenen^{3, 5b} recht einfach, was auf das einfache Elektronenabsorptionsspektrum des Cymantrens zurückzuführen ist, in dem die Elektronenübergänge durch

⁸ K. Schlögl, H. Falk und G. Haller, Mh. Chem. **98**, 82 (1967).

⁹ a) H. A. Staab, Einf. in die theoret. org. Chemie; Verlag Chemie, Weinheim, 1959, S. 586; b) H. Suhr, Anwendung der kernmagn. Resonanz in der org. Chemie, Springer-Verlag, Berlin (1965), S. 173.

Substituenten viel weniger beeinflusst werden, als bei analogen Ferrocen-derivaten¹⁰.

Mit der von uns verwendeten Meßanordnung¹¹ konnte jedoch in allen Fällen nur das 1. Extremum des langwelligen Cotton-Effektes erfaßt werden, der der Metallocenbande um 330 nm entspricht (vgl. auch die von *Cais* und *Narkis* gemessenen UV-Spektren der Halogen-cymantrene⁶).

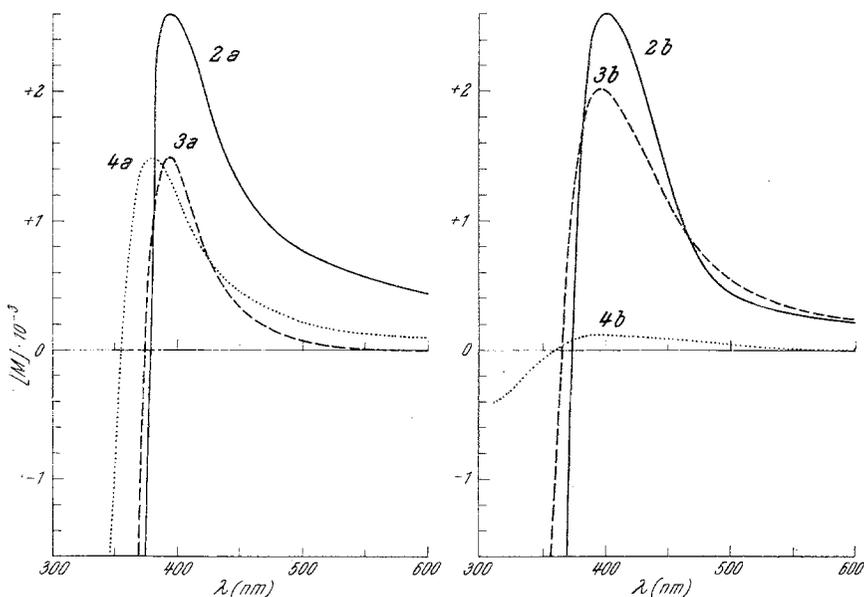


Abb. 1. Optische Rotationsdispersion von isomeren Methylcymantren-carbonsäure-chloriden (**2a, b**), -aziden (**3a, b**) und Aminomethylcymantrenen (**4a, b**) in Cyclohexan (**2, 3**) bzw. Äthanol (**4**). Die Konfiguration der α -Derivate **a** ist (1*S*), die der β -Isomeren **b** (1*R*)

Die $[\alpha]_D$ -Werte und die ORD der Chloride **2** unterscheiden sich von jenen der Carbonsäuren **1** nur in der Größe, nicht aber im Vorzeichen von Drehung bzw. Cotton-Effekt. Dies ist, was **1a** und **2a** betrifft, im Gegensatz zu den Acetyl-methylcymantrenen, wo bei der Umwandlung von COOH in COCH₃ bei den α -, nicht aber bei β -Derivaten ein Wechsel des Vorzeichens zu beobachten ist^{2b, 3b}. Beim Überwiegen von sterischen Effekten sollten aber bei den Derivaten der α -Reihe die Gruppen

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$
und
 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$
in bezug auf die benachbarte Methylgruppe die

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).

¹¹ H. Falk und G. Haller, Allgem. und prakt. Chem., im Druck.

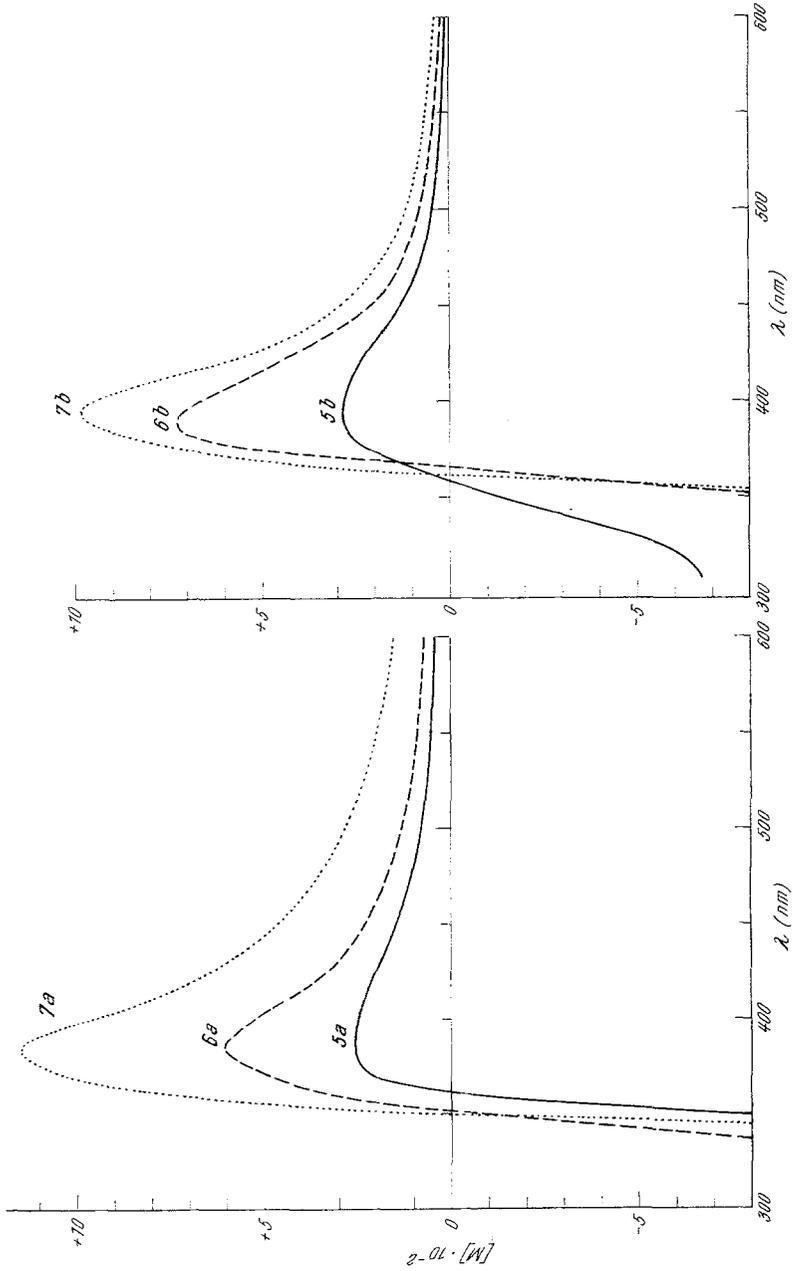


Abb. 2. Optische Rotationsdispersion der isomeren Halogen-methylecymantrene (1*S*)-5a bis -7a und (1*R*)-5b bis -7b in Athanol

gleiche Konformation besitzen. Daß aber die Acetyl- und Chlorcarbonylderivate identischer Konfiguration entgegengesetzte Drehrichtung aufweisen [(—)-(1*S*)- α -Acetyl-methylcymentren^{2a, b} und (+)-(1*S*)-**2a**!] könnte entweder auf Dipol—Dipol-Wechselwirkungen zurückzuführen sein (die zumindest bei Acetylcymantrenen hinsichtlich der Konformationsgleichgewichte überwiegen)¹², oder auf den Einfluß des Liganden Cl, der nach bisherigen Erfahrungen die optische Drehung von Metallocenen deutlich beeinflussen kann^{5a, 13}.

Für die letztere Annahme spricht vor allem die Tatsache, daß auch das Chlorid der optisch aktiven Methylferrocen- α -carbonsäure^{5b} (bei dem also Dipolkräfte eine wesentlich geringere Rolle als beim Cymantren spielen sollten)¹² die gleiche Drehrichtung wie die Säure aufweist [(+)-(1*S*)], während auch hier die Drehrichtung beim entsprechenden Acetylderivat entgegengesetzt ist^{5b}.

Die isomeren Azide **3a** und **3b** weisen gleichfalls sehr ähnliche *ORD*-Kurven auf, die sich lediglich im Gebiet von 589 nm in der Größe der Drehung unterscheiden; **3a**: $[M]_D = 0$ und **3b**: $[M]_D = 260^\circ$.

Die verhältnismäßig hohen Drehungen der Isocyanate **8** (von denen, wie erwähnt, wegen der chemischen Labilität keine *ORD*-Kurven aufgenommen wurden) lassen sich aus den zweifellos vorherrschenden Beiträgen der Konformationschiralität der Gruppe —N=C=O erklären.

Im Gegensatz zu **2** und **3** sind die *ORD*-Kurven der isomeren Amine **4** bezüglich der molaren Amplituden *A* ihrer Cotton-Effekte (zumindest hinsichtlich des erfaßbaren 1. Extremums) deutlich verschieden, wobei das Verhältnis etwa eine Zehnerpotenz beträgt (Abb. 1).

Diese großen Unterschiede können als Folge verschiedener Konformationen der NH₂-Gruppe in **4a** bzw. **4b** gedeutet werden, wobei beim α -Derivat **4a** der Einfluß der benachbarten CH₃-Gruppe sicherlich eine Rolle spielen wird.

Tabelle 2. $[M]_k$ -Werte der isomeren Halogen-methylcymantrene um 390 nm

Verbindung Nr.	Hal	λ (nm)	$[M]_k$	
			a	b
5	Cl	390	260°	280°
6	Br	385	600°	725°
7	J	395	1150°	980°

Auch hier sind jedoch — wie schon bei den isomeren Säuren **1**^{2a, b}, ihren Chloriden **2** und Aziden **3**, sowie auch bei den Halogenderivaten

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

¹³ H. Falk, G. Haller und K. Schlögl, Mh. Chem. **98**, 2058 (1967).

5—7 (Abb. 2) — die Vorzeichen der *Cotton*-Effekte (bei gleicher Absolutkonfiguration) einander entgegengesetzt: (+) für alle α -Derivate **a** und (—) für die β -Isomeren **b** der Konfiguration (1*S*) [In der Übersicht auf S. 974 und den Abb. 1 und 2 sind jeweils die rechtsdrehenden Isomeren, also (1*S*)-**a** und (1*R*)-**b**, wiedergegeben].

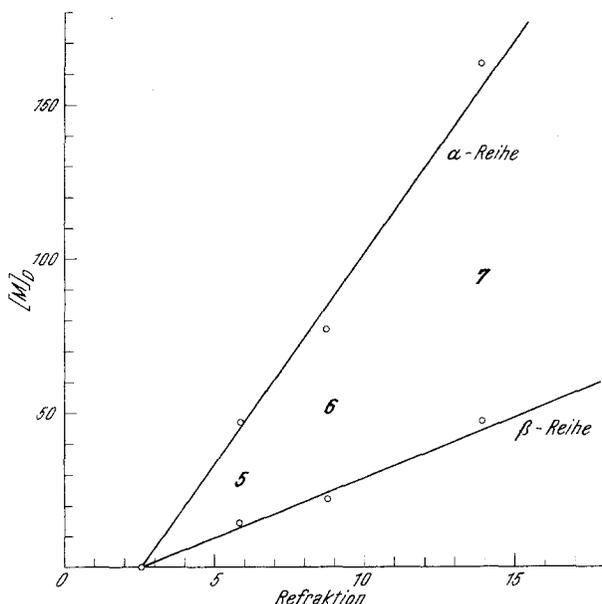


Abb. 3. Abhängigkeit der molaren Drehungen $[M]_D$ isomerer Chlor-, Brom- und Jod-methylcymantrene (5—7) und Dimethylcymantrene von der Refraktion der Substituenten (Hal bzw. CH_3)⁴

Bei den Halogen-methylcymantrenen (5—7) nimmt die Größe der molaren Drehung proportional der Polarisierbarkeit⁴ von Hal zu, wobei wieder die $[\alpha]_D$ -Werte in der α -Reihe höher als in der β -Reihe sind (vgl. S. 974). Die Drehungen beim 1. Extremum der *Cotton*-Effekte unterscheiden sich jedoch nur wenig (Tab. 2).

Erwartungsgemäß sind diese Drehwerte („Halbampplituden“ — wie erwähnt ist A aus meßtechnischen Gründen nicht zugänglich) für solche Verbindungen mit reiner Atomchiralität viel niedriger als in den Fällen mit Konformationschiralität (vgl. hierzu auch die Methylferrocenylacetylene und -nitrile)⁵.

Trägt man die $[M]_D$ -Werte von 5—7 gegen die Atomrefraktionen R der Halogene auf (Abb. 3), und ersetzt man schließlich Hal durch eine Methylgruppe ($R = 2,59$, wobei $[M]_D$ für die Dimethylcymantrene natürlich 0 wird), dann resultiert innerhalb der Meßfehler jeweils eine

Gerade für die α - und β -Reihe; die beiden Geraden schneiden einander im Punkt: $[M]_D = 0$, $R = 2,59$ (Dimethylcymantrene).

Die gute Proportionalität bei 589 nm trotz der Nähe eines Cotton-Effektes um 330 nm ist bemerkenswert.

Dem österr. Forschungsrat danken wir für die Bereitstellung von Mitteln zum Ankauf eines lichtelektrischen Polarimeters, Frau Dr. I. Schuster für die Aufnahme der NMR-Spektren, den Herren Dr. H. Falk und Dr. H. Egger (alle Organ.-chem. Institut) für die Mithilfe bei der Messung der ORD-Kurven (H. F.) und wertvolle Diskussionen (H. F., H. E.). Die Durchführung der gaschromatographischen Analysen verdanken wir Herrn H. Begutter.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn H. Bieler im Mikrolaboratorium des Organ.-chem. Institutes ausgeführt.

Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte wurden am Kofler-Heizmikroskop (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, standard, nach Brockmann, Akt.-Stufe II—III, 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 Verbindungen erfolgte durch spektroskopische Methoden, wie NMR- und IR-Spektren, die mit den Geräten Spektrometer A-60 A (Varian) und Spektrometer 237 (Perkin-Elmer) aufgenommen wurden. Zur Gaschromatographie wurde ein Varian-Aerograph 1525 B verwendet.

Die optischen Drehungen wurden mit dem lichtelektrischen Polarimeter 141 (Perkin-Elmer) bei 20° in einer 1 dm-Küvette gemessen. Zur Aufnahme der ORD-Kurven vgl. ^{2a}, ^{5b}, ¹¹.

Zur Darstellung und Racematspaltung der Methylcymantren- α - und β -carbonsäuren (**1a**, **b**) vgl. ^{2b}.

Die Umsetzungen zu den Halogen-methylcymantrenen (**5**—**7**) und zu den Methylcymantrenyl-isocyanaten (**8**) wurden mit Säuren der Drehung $[\alpha]_D + 55^\circ$ (**1a**) und $+ 32^\circ$ (**1b**) vorgenommen; das entspricht optischen Reinheiten von 66,4 bzw. 55% (**1a** bzw. **1b**)^{2b}. Die in der Übersicht auf S. 974 angegebenen Werte sind auf 100proz. opt. Reinheit korrigiert.

Methylcymantren-carbonsäurechloride (**2**)

2a: Eine Suspension von 1,17 g (4,46 mMol) **1a** in 10 ml CCl₄ wurde mit 2 Tropfen absol. Pyridin und 2 ml SOCl₂ 5 Min. unter Rückfluß erhitzt, anschließend filtriert, und der Abdampfdruckstand im Kugelrohr destilliert. Sdp._{0,3} 80—85°, Ausb. 1,15 g (92% d. Th.), Schmp. 19—38°. IR (CCl₄):

2030, 1960 und 1760 cm^{-1} . $[\alpha]_{\text{D}} + 110^{\circ}$ *; korr. auf opt. Reinheit $+ 166^{\circ}$. $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ClMnO}_4$.

ORD*: $[M]_{395} + 2600^{\circ}$ (Abb. 1).

2b: Aus 550 mg (2,1 mMol) **1b** erhielt man in der eben beschriebenen Weise 530 mg (90% d. Th.) gelbes Öl vom Sdp._{0,3} $80\text{--}85^{\circ}$. IR (CCl₄): 2030, 1960 und 1760 cm^{-1} . $[\alpha]_{\text{D}} + 46^{\circ}$; d. i. $+ 83^{\circ}$ für opt. reines Produkt. $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ClMnO}_4$.

ORD: $[M]_{400} + 2600^{\circ}$ (Abb. 1).

Methylcymantren-carbonsäureazide (3)

3a: Eine Lösung von 1,15 g (4,11 mMol) **2a** in 16 ml Aceton wurde unter Eiskühlung mit 0,50 g (7,7 mMol) aktiviertem NaN_3 versetzt, 45 Min. gerührt, dann mit 80 ml H_2O verdünnt, und die Mischung weitere 15 Min. gerührt. Durch Extraktion mit Äther, Abdampfen, Behandeln des Rückstandes mit Petroläther (PÄ) und erneutes Abdampfen erhielt man 1,13 g (96% d. Th.) Azid als gelbes Öl. IR (CCl₄): 2150 und 1700 cm^{-1} . $[\alpha]_{\text{D}} 0^{\circ}$. $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{MnN}_3\text{O}_4$.

ORD: $[M]_{395} + 1500^{\circ}$ (Abb. 1).

3b: Aus 520 mg (1,85 mMol) **2b** erhielt man 510 mg (96% d. Th.). Schmp. $38\text{--}52^{\circ}$. IR (CCl₄): 2150 und 1700 cm^{-1} . $[\alpha]_{\text{D}} + 53^{\circ}$; d. i. $+ 96^{\circ}$ für opt. reines Produkt. $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{MnN}_3\text{O}_4$.

ORD: $[M]_{397} + 2000^{\circ}$ (Abb. 1).

Amino-methylcymantrene (4)

4a: Eine Lösung von 1,10 g (3,83 mMol) **3a** in 20 ml Ac_2O wurde 1 Stde. unter Rühren auf 120° erhitzt. Hierauf wurde das Anhydrid mit 10proz. NaOH zersetzt, und die Lösung gut ausgeäthert. Trocknen und Abdampfen des Äthers im Vak. lieferten 0,90 g unreines Acetamido-methylcymantren, das ohne Reinigung mit 30 ml 20proz. methanol. HCl 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt wurde. Abdampfen des Methanols im Vak., Aufnehmen des Rückstandes in Äther, Waschen der Ätherphase mit NaHCO_3 -Lösung, Trocknen (MgSO_4) und Abdampfen lieferten ein Rohprodukt, das an Al_2O_3 (Säule $15 \times 1,5\text{ cm}$, Benzol) chromatographiert wurde. Das auf diese Weise isolierte Amin wurde bei 0,3 Torr und $85\text{--}90^{\circ}$ destilliert. Ausb. 0,50 g (56% d. Th.); Schmp. $20\text{--}34^{\circ}$. IR (CCl₄): 3460, 3380, 2010, 1920 und 1610 cm^{-1} . NMR s. Tab. 1. $[\alpha]_{\text{D}} + 30^{\circ}$; d. i. $+ 46^{\circ}$ für opt. reines Produkt.

ORD: $[M]_{376} + 1500^{\circ}$ (Abb. 1).

4b: Aus 510 mg (1,78 mMol) **3b** erhielt man 230 mg (56% d. Th.). Sdp._{0,3} $85\text{--}90^{\circ}$; Schmp. $23\text{--}46^{\circ}$. IR (CCl₄): 3460, 3380, 2010, 1920 und 1610 cm^{-1} . NMR s. Tab. 1. $[\alpha]_{\text{D}} 0^{\circ}$.

ORD: $[M]_{395} + 120^{\circ}$ (Abb. 1).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{MnNO}_3$. Ber. C 46,36; Gef. **4a**: C 46,73; **4b**: C 46,43;
 H 3,43; H 3,69; H 3,29;
 N 6,01. N 5,90. N 5,98.

* Für c und Lösungsmittel in allen Fällen vgl. die Übersicht auf S. 974. Die ORD-Werte sind auf opt. reine Produkte umgerechnet.

Chlor-methylcymantrene (5)

5a: Eine eiskalte Lösung von 100 mg (0,43 mMol) **4a** in 2 ml einer Mischung von Isopropylalkohol mit konz. HCl (ca. 4 : 1) wurde unter Rühren tropfenweise mit 0,09 ml Isoamylnitrit versetzt. Nach 10 Min. wurde das Diazoniumsalz durch Zugabe von 15 ml absol. Äther gefällt (orange Flocken), vom Äther dekantiert, gewaschen und getrocknet. Beim Versetzen einer Lösung dieses Salzes in 1 ml H₂O mit 5 ml einer ges. wäßr. HgCl₂-Lösung fiel das hellrote Komplexsalz aus; es wurde durch Abdekantieren isoliert und im Exsiccator über P₂O₅ gut getrocknet. Die Umwandlung in das gewünschte Produkt **5a** erfolgte durch kurzes Erhitzen in 5 ml sied. Toluol; es wurde durch Filtrieren, Abdampfen des Lösungsmittels im Vak., präparative DC des Rückstandes in *P* \bar{A} und Destillation bei 0,3 Torr und 75–80° isoliert und gereinigt. Ausb. 30 mg (27% d. Th.). *NMR* s. Tab. 1. $[\alpha]_D + 12^\circ$; d. i. + 18° für opt. reines Produkt. *ORD* s. Tab. 2 und Abb. 2.

5b: Aus 70 mg (0,3 mMol) **4b** wurden 41 mg (54% d. Th.) vom Sdp._{0,3} 75–80° erhalten. Schmp. 20–35°. *NMR* s. Tab. 1. $[\alpha]_D + 3,2^\circ$; d. i. + 5,8° für opt. reines Produkt. *ORD* s. Tab. 2 und Abb. 2.

C₉H₆ClMnO₃. Ber. Cl 13,96. Gef. Cl 14,23 (**5a**); Cl 13,81 (**5b**).

Brom-methylcymantrene (6)

6a: Die Diazotierung von 100 mg **4a**, die Umsetzung mit HgBr₂ und die Isolierung und Reinigung des Bromderivates erfolgte in der bei **5a** beschriebenen Weise. Ausb. 30 mg (24% d. Th.) gelbes Öl vom Sdp._{0,3} 80–85°, das laut Gaschromatogramm mit 6% (d. s. 1,8 mg) Chlorderivat **5a** verunreinigt war. *NMR* s. Tab. 1. $[\alpha]_D + 17^\circ$; ber. auf opt. reines Produkt + 26°. *ORD* s. Tab. 2 und Abb. 2.

6b: Aus 80 mg (0,34 mMol) **4b** erhielt man 44 mg (43% d. Th.) vom Sdp._{0,3} 80–85°. Schmp. 35–48°. Das Produkt enthielt laut Gaschromatogramm noch 5% **5b**. *NMR* s. Tab. 1. $[\alpha]_D + 4,0^\circ$; d. i. + 7,4° für opt. reines Produkt. *ORD* s. Tab. 2 und Abb. 2.

C₉H₆BrMnO₃. Ber. Br 26,82. Gef. Br 26,05 (**6a**); Br 26,14 (**6b**).

Jod-methylcymantrene (7)

7a: Aus 110 mg (0,47 mMol) **4a** wurde in der bei **5a** beschriebenen Weise das Diazoniumsalz dargestellt. Bei Umsetzung mit 1 ml ges. wäßr. KJ-Lösung begann sofort die Zersetzung; hierauf wurde noch 2 Min. auf 60° erwärmt, mit H₂O verdünnt und ausgeäthert. Waschen der Ätherphase mit Na-Thio-sulfatlösung und H₂O, Trocknen, Abdampfen des Äthers, präparative DC des Rückstandes in *P* \bar{A} und schließlich Destillation des dabei erhaltenen Produktes bei 0,3 Torr und 85–90° lieferten 42 mg eines gelben Öls, das laut Gaschromatogramm 18% (7,5 mg) Methylcymantren enthielt. *NMR* s. Tab. 1. $[\alpha]_D + 26^\circ$; umgerechnet auf opt. Reinheit und unter Berücksichtigung der Verunreinigung durch Methylcymantren + 48°. *ORD* s. Tab. 2 und Abb. 2.

7b: Die Darstellung und Reinigung erfolgte wie bei **7a** beschrieben. Ausb. 45 mg (38% d. Th.) aus 80 mg **4b**. Sdp._{0,3} 85–90°. Verunreinigung an Methylcymantren 7,1%. *NMR* s. Tab. 1. $[\alpha]_D + 7,0^\circ$; für reines Produkt + 13,8°. *ORD* s. Tab. 2 und Abb. 2.

C₉H₆JMnO₃. Ber. J 36,59. Gef. J 30,12 (**7a**); J 34,43 (**7b**).

Methylcymantrenyl-isocyanate (8)

8a: Eine Lösung von 92 mg (0,32 mMol) **3a** in 10 ml absol. Toluol wurde 3 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten haben wir die dunkle Lösung filtriert, das Toluol im Vak. abgedampft und den Rückstand bei 0,3 Torr und 80—85° destilliert. Ausb. 43 mg (52% d. Th.) eines Öls. *IR* (CCl₄): Die Bande bei 2270 cm⁻¹ beweist das Vorliegen der N=C=O-Gruppe. [α]_D + 46°; d. i. + 69° für das opt. reine Produkt. C₁₀H₆MnNO₄.

8b: Aus 90 mg **3b** wurden 45 mg (55% d. Th.) erhalten. Sdp._{0,3} 80—85°. *IR* vgl. **8a**. [α]_D + 57°, bzw. + 104° für opt. reines Produkt. C₁₀H₆MnNO₄.

Aus den öligen Isocyanaten **8** scheiden sich nach kurzem Stehen (rascher aber in Lösung) die entsprechenden *N,N'*-Di-(methylcymantrenyl)-harnstoffe ab Schmp. 204—208° (α) bzw. 208—209° (β).

C₁₉H₁₄Mn₂N₂O₇. Ber. N 5,69. Gef. N 5,50 (α); N 5,47 (β).