

## Stereochemie von Metallocenen, 27. Mitt.<sup>1</sup>:

Optisch aktive Biferrocenyl-derivate: Konformation,  
Konfiguration, optische Rotationsdispersion und  
Circulardichroismus\*

(48. Mitt. über Ferrocenderivate<sup>1</sup>)

Von

K. Schlögl und M. Walser

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Mai 1969)

Ausgehend von den stereoisomeren  $\alpha, \alpha'$ -Bis-(dimethylamino-methyl)-biferrocenylen (**1**, **15**) wurden etwa 20 optisch aktive Biferrocenyl-derivate dargestellt. Die Ergebnisse der Racematspaltung erlaubten die Zuordnung der Konfigurationen: **1** = Mesoform, **15** = Racemat. Aus UV- und NMR-Spektren sowie Dipolmomentmessungen ergibt sich für **1** eine annähernd koplanare (*s-trans*-) Konformation, während in **15** (und seinen Derivaten) die beiden *Fc*-Ebenen gegeneinander verdreht sind. Damit existiert zwischen zwei Konformeren mit jeweils inhärent chiraler Struktur ein Gleichgewicht, dessen Lage aus der Temperaturabhängigkeit des *CD* von optisch aktivem  $\alpha, \alpha'$ -Dimethylbiferrocenyl (**20**) berechnet werden konnte. Dieser „Atropisomerie“ (in **15** bzw. **20**) ist die „Ferrocenchiralität“ überlagert, die in den optisch aktiven Derivaten von **1** allein maßgebend ist.

Die absoluten Konfigurationen ließen sich (mit einiger Sicherheit) durch optischen Vergleich und kinetische Racematspaltung ermitteln. *CD ORD* und der optisch aktiven Biferrocenyle werden mitgeteilt.

---

\* Auszugsweise vorgetragen bei der „IV. Intern. Conference on Organometallic Chemistry“ (Bristol, 27. 7.—1. 8. 1969).

<sup>1</sup> 26. Mitt. (47. Mitt. über Ferrocenderivate): H. Falk und O. Hofer, Mh. Chem. **100**, 1507 (1969).

*Stereochemistry of Metallocenes, XXVII. (Ferrocenes, XLVIII).  
Optically Active Derivatives of Biferrocenyl: Conformations,  
Configurations, Optical Rotatory Dispersion and Circular Di-  
chroism*

Starting from the stereoisomeric  $\alpha,\alpha'$ -bis-(dimethylamino-methyl)biferrocenyls (**1**, **15**) 20 optically active biferrocenyls were prepared. The results of the optical resolutions allowed the assignment of the configurations: **1** = meso form, **15** = racemate. From *UV* and *NMR* spectra and dipol moment measurements for **1** a nearly coplanar (*s-trans*) conformation was deduced, whilst in **15** (and its derivatives) the *Fc*-planes are twisted from coplanarity. Hence, between two conformers with inherently chiral structures an equilibrium exists, the position of which was computed from the temperature dependence of the *CD* of optically active  $\alpha,\alpha'$ -dimethyl biferrocenyl (**20**). Onto this "atropisomerism" (in **15** and **20**, resp.) the "ferrocene chirality" is superimposed, which is solely decisive in optically active derivatives of **1**.

The absolute configurations were established (with some certainty) by means of optical comparison and kinetic resolution. *CD* and *ORD* of the optically active biferrocenyls are reported.

### Einleitung

Stereochemische Untersuchungen von optisch aktiven Ferrocen-(und Metallocen-)derivaten<sup>2</sup> hatten sich bisher auf asymmetrisch (*homoanular*) substituierte *Alkyl*-ferrocene (vor allem jedoch Methyl-metallocene) erstreckt, deren relative und absolute Konfiguration<sup>3</sup>, Konformation<sup>4</sup>, optische Rotationsdispersion (*ORD*)<sup>5</sup> und Circular dichroismus (*CD*)<sup>1</sup> ermittelt und diskutiert wurden.

Es handelte sich in allen Fällen also im wesentlichen um eine Störung des (z. B. durch Methyl) weitgehend unbeeinflussten Ferrocenchromophors (Übergang um 440 nm) durch Substituenten wie  $\text{—C}=\overset{\text{I}}{\text{C}}\text{—}$  oder  $\text{—CO—R}$ , wodurch die optische Aktivität (mit *Cottoneffekten* in der erwähnten Gegend) verursacht wird (vgl. hiezu<sup>1, 6</sup>).

<sup>2</sup> K. Schlögl, Fortschr. chem. Forsch. **6**, 479 (1966); K. Schlögl in: „Topics in Stereochem.“, hrsg. von N. L. Allinger und E. L. Eliel, Bd. I, S. 39. Interscience, New York 1967.

<sup>3</sup> a) G. Haller und K. Schlögl, Mh. Chem. **98**, 2044 (1967); b) H. Gowal und K. Schlögl, Mh. Chem. **99**, 267 (1968); c) O. Hofer und K. Schlögl, J. Organometal. Chem. **13**, 457 (1968).

<sup>4</sup> a) H. Falk, G. Haller und K. Schlögl, Mh. Chem. **98**, 2058 (1967); b) H. Falk und G. Haller, Mh. Chem. **99**, 279 (1968); c) H. Falk und G. Haller, **98**, 2290 (1967); **99**, 1103 (1968).

<sup>5</sup> a) G. Haller und K. Schlögl, Mh. Chem. **98**, 603 (1967); b) H. Gowal und K. Schlögl, Mh. Chem. **98**, 2302 (1967).

<sup>6</sup> H. Falk und O. Hofer, Mh. Chem. **100**, 1499 (1969).

Nicht zuletzt aus theoretischen Überlegungen bezüglich der Ursachen dieser optischen Aktivität war es wünschenswert, auch optisch aktive *Aryl*-ferrocene (*Aryl* = z. B. Phenyl,  $\alpha$ -Thienyl oder Ferrocenyl) in die stereochemischen Untersuchungen mit einzubeziehen.

Durch die interessanten Arbeiten von *Rockett* und Mitarbeitern<sup>7</sup> sind nun in jüngster Zeit in  $\alpha$ -Stellung\* substituierte Biferrocenyle zugänglich geworden. Diese sollten außer im Hinblick auf die eben erwähnten Aspekte auch wegen einer möglichen Atropisomerie von Interesse sein.

Kupplung von  $\alpha$ -(Dimethylaminomethyl)-ferrocenborsäure, die man durch Lithionierung der *Mannich*base *Fc*-CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Umsetzung der Li-Verbindung mit B(*O-n-Bu*)<sub>3</sub> erhält<sup>9</sup>, liefert zwei stereoisomere Bis-*Mannich*-basen —  $\alpha, \alpha'$ -Bis-(dimethylaminomethyl)-biferrocenyle — vom Schmp. 203—205° (**A**) bzw. 103—105° (**B**)<sup>7</sup>.

Die Gruppe CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ist dann vielfachen chemischen Variationen zugänglich: so z. B. einer nucleophilen Substitution des Methojodides mit OH<sup>-</sup> oder CN<sup>-</sup> bzw. einer direkten Oxidation mit MnO<sub>2</sub> zu CHO<sup>10</sup>.

Aus **A** erhält man z. B. über das *Mono*-methojodid ein  $\alpha$ -(Dimethylaminomethyl)- $\alpha'$ -methyl-biferrocenyl und daraus durch weitere Umwandlung der CH<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Gruppe zahlreiche substituierte Methylbiferrocenyle<sup>7</sup>.

In der vorliegenden Arbeit soll über die Racematspaltung solcher Biferrocenyl-derivate und weitere stereochemische Untersuchungen dieser interessanten, neuartigen optisch aktiven Ferrocenderivate berichtet werden.

### Racematspaltung der Biferrocenyl-*Mannich*basen — optisch aktive Folgeprodukte

Schon die Ergebnisse der Racematspaltung mußten eine eindeutige Zuordnung der Konfiguration (Meso- bzw. Racem-form) für die beiden Bis-*Mannich*basen **A** und **B** ermöglichen.

\* Wie in anderen Fällen (vgl.<sup>2</sup>) impliziert natürlich auch hier die von *Rockett*<sup>7</sup> und auch von *Goldberg* und *Matteson*<sup>8</sup> gewählte — übrigens nach den IUPAC-Regeln inkorrekte — Bezifferung von Substituenten (z. B. 2,7-disubstituiertes Biferrocenyl) bereits eine bekannte Absolutkonfiguration. Für racem. Verbindungen oder Derivate unbekannter Konfiguration ist also auch hier die Bezeichnung  $\alpha$  bzw.  $\alpha'$  vorzuziehen.

Im Hinblick auf die IUPAC-Regeln A-52, A-52-4 und A-53-2 wäre das Biferrocenyl-skelett mit den Stellungsziffern 1—5, 1'—5', 1''—5'' und 1'''—5''' zu versehen (Verknüpfung C-1—C-1', s. Abb. 2).

<sup>7</sup> *G. Marr, R. E. Moore* und *B. W. Rockett*, *Tetrahedron Letters* **1968**, 2517; *Tetrahedron* **25**, 3477 (1969).

<sup>8</sup> *S. I. Goldberg* und *R. L. Matteson*, *J. Org. Chem.* **29**, 323 (1964).

<sup>9</sup> *G. Marr, R. E. Moore* und *B. W. Rockett*, *J. Chem. Soc. London C*, **1968**, 24.

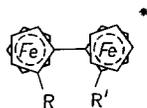
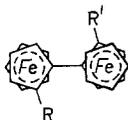
<sup>10</sup> *K. Schlögl* und *M. Walser*, *Tetrahedron Letters* **1968**, 5885.

Basierend auf *NMR*-Spektren und auf der Tatsache, daß **A** unter milden Bedingungen nur ein Mono-methojodid gibt, hatte *Rockett* in der vorläufigen Mitteilung<sup>7</sup> **A** eher willkürlich als Racemat und **B** als Mesoform bezeichnet.

Die Racematspaltungen wurden über die Salze mit (—)-Dibenzoyl-(*R*)-weinsäure ausgeführt. Während diese Spaltung bei **A** (= **1**) versagte, erhielt man aus dem daraus abgeleiteten Methylderivat **2** sowie aus dem tiefer schmelzenden Bis-amin **B** (= **15**) nach mehrfacher Kristallisation der Salze (s. exper. Teil) recht hoch drehende Verbindungen: **2**,  $[\alpha]_D + 760^\circ$ ; **15**,  $[\alpha]_D + 700^\circ$  (s. Tab. 1).

Ausgehend von diesen optisch aktiven Verbindungen **2** und **15** stellten wir mit Hilfe von z. T. bereits von *Rockett* et al.<sup>7</sup> beschriebenen, z. T. von uns früher bei Methylferrocen-derivaten angewendeten Reaktionen (vgl. <sup>5a</sup>) die folgenden, optisch aktiven Biferrocenyle dar:

Aus den Methojodiden **3** und **16** erhielt man bei der Reaktion mit NaOH die Hydroxymethylderivate **4** bzw. **17**. Neben der Bisverbindung **17** entsteht dabei in beträchtlichem Ausmaß der überbrückte Äther **18**, was sich auf Grund der bevorzugten Konformation (s. S. 1521) erklären läßt.



	R	R'		R	R'
<b>1</b>	CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	<b>15</b>	CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
<b>2*</b>	CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	<b>16</b>	CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> J	CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> J
<b>3</b>	CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> J	CH <sub>3</sub>	<b>17</b>	CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>2</sub> OH
<b>4</b>	CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub>	<b>18</b>	—CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> —	
<b>5</b>	CHO	CH <sub>3</sub>	<b>19</b>	CHO	CHO
<b>6</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<b>20</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>7</b>	CHOHCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>			
<b>8</b>	COCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>			
<b>9</b>	CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>			
<b>10</b>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>			
<b>11</b>	C≡N	CH <sub>3</sub>			
<b>12</b>	CONH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>			
<b>13</b>	COOH	CH <sub>3</sub>			
<b>14</b>	COOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>			

\* Ab **2** (bis auf **6**) jeweils ein Antipode; die angedeutete *koplanare* Anordnung ist für **15**—**17** sowie **19** und **20** nicht korrekt (s. S. 1521).

Die Aldehyde **5** und **19** waren durch MnO<sub>2</sub>-Oxidation der Alkohole **4** und **17** und durch direkte Oxidation der *Mannichbasen* **2** bzw. **15** zugänglich (vgl. <sup>10</sup>). Reduktion von **4** oder **5** einerseits und **17**, **18** oder **19**

andererseits mit  $\text{LiAlH}_4\text{—AlCl}_3$  lieferte die  $\alpha,\alpha'$ -Dimethylbiferrocenyle **6** bzw. **20**, die vor allem bezüglich der Zuordnung der Konfigurationen (Meso- bzw. Racemat) für **1** bzw. **15** von besonderem Interesse waren.

Während das aus der optisch aktiven Bis-*Mannich*base **15** erhaltene Dimethylderivat **20** eine hohe Drehung ( $[\alpha]_D + 1150^\circ$ ) aufweist, ist das aus dem Monomethyl-derivat (+)-**2** zugängliche Produkt **6** bei allen Wellenlängen optisch inaktiv.

Zusammen mit den Ergebnissen der Racematspaltung folgt daraus eindeutig, daß es sich beim hochschmelzenden Isomeren **A** um die Mesoform **1** handelt, während bei **B** die Racemform (**15**) vorliegt. Demnach müssen die vorläufigen Annahmen<sup>7</sup> in diesem Sinne revidiert werden.

Bei der Umsetzung von **5** mit  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  entstand das Carbinol **7**, das einerseits mit aktivem  $\text{MnO}_2$  zum Acetylderivat **8** oxidiert und andererseits mit saurem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zur Vinylverbindung **9** dehydratisiert werden konnte. **7** und **8** lieferten bei der Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4\text{—AlCl}_3$   $\alpha$ -Äthyl- $\alpha'$ -methyl-biferrocenyl **10**.

Bei Versuchen zur Darstellung der Säure **13**, die für die kinetische Racematspaltung (und damit für die Ermittlung der absoluten Konfiguration) benötigt wurde (s. S. 1529), versagte sowohl die direkte Oxidation des Aldehyds **5** mit Silberoxid (vgl.<sup>11</sup>) als auch die Oxidation des Acetylderivates **8** mit Jod in Pyridin. Auch der Weg: Aldehyd **5**  $\rightarrow$  Oxim  $\rightarrow$  Nitril **11** (durch Dehydratisierung mit *N,N*-Dicyclohexylcarbodiimid) und Verseifung (vgl.<sup>12</sup>) lieferte nur schlechte Ergebnisse, da die Hydrolyse von **11** hauptsächlich nur bis zum Amid **12** führte, das auch unter drastischen Bedingungen nur in sehr mäßiger Ausbeute ( $\sim 5\%$ ) zur Säure **13** verseifbar ist. **13** wurde über den Methylester **14** gereinigt.

Es sei erwähnt, daß der optisch aktive Aldehyd nicht nur aus der aktiven Vorstufe **2** erhalten wurde, sondern auch durch Spaltung von racem. **5** über das Menthydrazon (vgl.<sup>13</sup>) — in allerdings nur mäßiger optischer Ausbeute (15% nach vier Kristallisationen) — zugänglich ist.

Die optischen Daten aller erwähnten Biferrocenylderivate (*UV*,  $[\alpha]_D$ , *ORD* und *CD*) — abgeleitet von (+)-**2** bzw. (+)-**15** und umgerechnet auf optische Reinheit ( $p = 100\%$ ) — sind in Tab. 1, die *NMR*-Daten in Tab. 2 zusammengestellt.

### Konformation

Nimmt man für Biferrocenyl und seine Derivate als bevorzugte Konformation die *s-trans*-Form (mit den beiden *Fc*-Resten *transoid*

<sup>11</sup> K. Schlögl und M. Walser, Mh. Chem. **100**, 840 (1969).

<sup>12</sup> H. Falk, G. Haller und K. Schlögl, Mh. Chem. **98**, 592 (1967).

<sup>13</sup> Siehe z. B. K. Schlögl und M. Fried, Mh. Chem. **95**, 558 (1964).

Tabelle 1. Optisch aktive Biferrocenyl-derivate

Formel Nr.	R	R'	$[\alpha]_D^{20a}$	Extrema (°): $[M] \cdot 10^{-2}$ (nm)	ORD <sup>a</sup>	$\Delta \epsilon$ (nm)	CD <sup>b</sup>	UV <sup>b</sup> log $\epsilon$ (nm)	
2	CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	+ 760°	+ 197 (850)	- 16 (450)	+ 99 (516)	+ 12,03 (290)	+ 3,24 (475)	2,68 (450)
3	CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> J	CH <sub>3</sub>	+ 1000°c		- 219 (433)	+ 245 (504)	- 3,82 (345)	+ 8,97 (470)	2,43 (442)
4	CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub>	+ 340°		- 5 (457)	+ 88 (518)	+ 3,30 (385)	+ 1,30 (487)	2,70 (451)
5	CHO	CH <sub>3</sub>	- 900°	- 172 (857)	+ 175 (428)	- 209 (497)	+ 2,21 (378)	- 9,56 (470)	2,98 (461)
7	CHOHCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	+ 450°		- 28 (446)	+ 56 (511)	+ 8,60 (290)	+ 2,25 (475)	—
8	COCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	+ 340°	+ 120 (370)	- 75 (473)	+ 34 (532)	+ 2,79 (370)	- 1,52 (452)	2,92 (458)
9	CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	- 1170°	- 24 (370)	+ 63 (427)	- 126 (502)	- 0,59 (390)	- 4,53 (466)	2,79 (451)
10	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	+ 240°		- 10 (436)	+ 32 (505)	+ 3,07 (295)	+ 1,04 (476)	2,74 (452)
11	CN	CH <sub>3</sub>	- 1080°	+ 1 (416)	- 149 (476)		- 0,88 (385)	- 3,95 (443)	2,86 (447)
12	CONH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	+ 230°	+ 46 (355)	- 26 (460)	+ 23 (523)		- 0,71 (435)	2,86 (447)
13	COOH	CH <sub>3</sub>	- 140°	+ 20 (415)	- 85 (473)	- 6 (540)	- 0,24 (390)	- 1,23 (435)	2,77 (448)
14	COOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	- 130°	+ 12 (415)	- 118 (465)	0 (385)	- 0,42 (390)	- 1,22 (430)	2,70 (450)
15	CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub>	+ 700°		- 112 (432)	+ 115 (502)	+ 11,50 (285)	- 2,98 (337)	2,49 (440)
16	CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> J	CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> J	+ 540°c		- 111 (434)	+ 145 (498)	+ 7,66 (280)	- 2,88 (338)	2,46 (435)
18	-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> -	—	+ 360°	+ 52 (360)	- 3 (412)	+ 47 (476)	- 3,15 (293)	+ 2,24 (335)	2,80 (448)
19	CHO	CHO	+ 150°	+ 234 (385)		- 50 (490)	+ 4,36 (375)	- 2,83 (460)	3,01 (456)
20	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	+ 1150°		- 78 (432)	+ 175 (500)	+ 11,45 (283)	- 1,17 (335)	2,38 (443)

<sup>a</sup> Wenn nicht anders angegeben, in Benzol,  $c \sim 0,1$  ( $[\alpha]_D$ ) bzw. 0,01 (ORD). Alle Werte sind auf optische Reinheit ( $p = 100\%$ ) korrigiert.

<sup>b</sup> In Äthanol,  $c \sim 0,03$  (CD).

<sup>c</sup>  $[\alpha]_D$  und ORD in Methanol.

zueinander) an (vgl. die Röntgenstrukturbefunde<sup>14</sup>), dann sind in der Meso-Verbindung **1** (und ihren Derivaten) die beiden Substituenten R und R' (in  $\alpha, \alpha'$ -Position) gleichfalls *trans* zueinander angeordnet; es kann daher eine weitgehend koplanare Anordnung der beiden Fünfringe erhalten bleiben. Im Racemat **15** und seinen Derivaten hingegen liegen R und R' auf derselben Seite der Einfachbindung (C-1—C-1'); dies geht u. a. auch aus dem glatt erfolgenden Ringschluß zum cycl. Äther **18** hervor. Wegen der dadurch bedingten sterischen Wechselwirkung werden zweifellos die beiden Ebenen der Fünfringe gegeneinander verdreht sein.

Beweise für diese Annahmen ergaben sich aus physikalischen Daten:

#### UV-Spektren (Tab. 1)

In den Elektronenabsorptionsspektrum einer Meso-Verbindung (wie **1**) ist im Vergleich zum isomeren Racemat (wie **15**) die langwellige Ferrocenbande deutlich bathochrom verschoben und zudem deutlich intensiver, was sich auf Grund der ungestörten Konjugation beim Meso-Isomeren erklären läßt: **1**,  $\epsilon_{450} = 435$ ; **15**,  $\epsilon_{440} = 310$ .

#### NMR-Spektren (Tab. 2)

Bei einem Vergleich von Racem- mit Mesoform (z. B. **15** mit **1** und **20** mit **6**) fallen hier vor allem die starken Verschiebungen der Methylsignale auf. In den „Meso“-Verbindungen liegen die Methylgruppen (seien es die N—CH<sub>3</sub>- oder die Ring-CH<sub>3</sub>-Gruppen) etwa in der Ebene des benachbarten aromatischen Ringes, und ihre Signale werden daher nach tieferem Feld verschoben; in den stereoisomeren Derivaten (wie **15** oder **20**) kommen sie durch die erwähnte Verdrehung „über“ bzw. „unter“ die Ringebene des jeweils benachbarten Ringes (und auch des „Hetero“-Ringes) zu liegen und absorbieren daher bei höherem Feld. So zeigt Methylferrocen ein Methylsignal bei 2,20  $\delta$  (in CDCl<sub>3</sub>), die Dimethylbiferrocenyle absorbieren bei 2,26 (**6**) und 1,82 (**20**).

Entsprechendes gilt für die Signale der Ring-CH<sub>2</sub>-Protonen (s. Tab. 2). Auffällig sind ferner die starken Unterschiede in den chem. Verschiebungen der „Hetero“-Ringprotonensignale (jeweils 10H, jedoch oft aufgespalten in zwei Singletts, 5H + 5H), wobei in den Derivaten der Mesoform (**1**) die Signale gegenüber Biferrocenyl selbst (3,97  $\delta$ ) nicht oder nur wenig verschoben sind.

#### Dipolmomente (gemeinsam mit H. Falk)

Die Messung der Dipolmomente war schon früher in unserem Arbeitskreis mit Erfolg zur Struktur- und Konformationsanalyse von Metallocen-

<sup>14</sup> A. C. Macdonald und J. Trotter, Acta Cryst. **17**, 872 (1964); Z. Kaluski und Y. T. Struchkov, Bull. Acad. Polon. Sci. **16**, 557 (1968).

Tabelle 2. NMR-Spektren von Biferrocenyl-Derivaten

Formel Nr.	R	R'	Heteroprotonen <sup>b</sup>	Ringprotonensignale <sup>a</sup> übrige <sup>b</sup>	—CH <sub>2</sub> —N	Ring—CH <sub>3</sub>	N—CH <sub>3</sub>
—	H	H	3,97 (10)	4,32 (4) 4,18 (4)			
1	CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub> <sup>c</sup>	3,94 (10)	4,79 (2) 4,31 (2) 4,14 (2)	um 3,56 (4)		2,32 (12)
15	CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub>	4,25 (10)	4,45 (2) um 4,25 (4)	3,22 (4)		1,97 (12)
2	CH <sub>2</sub> NMe <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	3,99 (5) 3,93 (5)	4,92—4,00 (6)	um 3,33 (2)	2,38 (3)	2,25 (6)
4	CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub>	4,11 (5) 4,02 (5)	4,70—4,20 (6)		2,18 (3)	
5	CHO	CH <sub>3</sub>	4,18 (5) 3,97 (5)	4,98—4,18 (6)		2,23 (3)	
6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3,98 (10)	um 4,40 (2) um 4,13 (4)		2,26 (6)	
20	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4,19 (10)	um 4,41 (2) um 4,14 (4)		1,82 (6)	
7	CHOHCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4,16 (5) 3,97 (5)	5,00—3,97 (6)		2,29 (3)	
8	COCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4,16 (5) 3,98 (5)	4,78—3,98 (6)		2,34 (3)	
9	CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	4,01 (5) 3,98 (5)	4,58—4,07 (6)		2,22 (3)	
10	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3,99 (5) 3,97 (5)	um 4,40 (2) um 4,15 (4)		2,29 (3)	
11	CN	CH <sub>3</sub>	4,20 (5) 4,04 (5)	4,86—4,20 (6)		2,20 (3)	
12	CONH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	4,17 (5) 4,03 (5)	4,91—4,17 (6)		2,41 (3)	
14	COOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4,13 (5) 3,96 (5)	4,73—4,13 (6)		2,31 (3)	
18	—CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> —	CH <sub>3</sub>	3,97 (10)	4,36 (2) 4,13 (4) <sup>d</sup>			
19	CHO	CHO	4,31 (10)	um 4,95 (4) um 4,75 (2)			
—	CHO	CHO <sup>e</sup>	4,16 (10)	5,06—4,76 (6)			

<sup>a</sup> Alle Spektren in CDCl<sub>3</sub>. Die chem. Verschiebungen sind  $\delta$ -Werte in ppm (60 MHz) unter Verwendung von Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> als innerem Standard. Die relativen Bandenintensitäten (Protonenzahlen) sind in ( ) angegeben.

<sup>b</sup> Durchwegs Multiplets.

<sup>c</sup> F<sub>c</sub>—CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>: 4,09 (5), um 4,09 (4); 3,28 (CH<sub>2</sub>—N); 2,18 (N—CH<sub>3</sub>).

<sup>d</sup> Die —CH<sub>2</sub>—OCH<sub>2</sub>—Protonen absorbieren bei 4,77 (4, Dublett).

<sup>e</sup> Derivat der Mesof orm.

derivaten herangezogen worden<sup>4c, 15</sup>. Es sollte auch bei den Biferrocenyl-derivaten möglich sein, damit nicht nur die Zuordnung der Konfigurationen (Meso- bzw. Racemform) für **1** bzw. **15** zu bestätigen, sondern auch Anhaltspunkte für die bevorzugten Konformationen dieser Verbindungen in Lösung zu erhalten.

Da u. W. in der Literatur noch keine Angaben über Momentgröße und -richtung der Gruppe  $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  an aromatischen Systemen vorliegen, haben wir zunächst die Momente der Verbindungen **21** bis **26** gemessen. Sie sind zusammen mit jenen von **1** und **15** in Tab. 3 enthalten.

Tabelle 3. Dipolmomente

Nr.	Verbindung	Dipolmoment (D) in Cyclohexan
<b>21</b>	$\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0,91
<b>22</b>	$\text{C}_6\text{H}_5\text{---Cl}$	1,59 (Lit. <sup>16</sup> 1,58)
<b>23</b>	<i>Fc</i> — $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0,92
<b>24</b>	<i>p</i> -Cl— $\text{C}_6\text{H}_4\text{---CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	2,25
<b>25</b>	<i>p</i> -Me— $\text{C}_6\text{H}_4\text{---CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0,73
<b>26</b>	<i>o</i> -Me— $\text{C}_6\text{H}_4\text{---CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	0,87
<b>1</b>		0,87
<b>15</b>		1,28

Als Partialmoment der Gruppe  $\text{---CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  wird das Moment von **21** angesetzt. Die zugehörige Momentrichtung errechnet sich nach dem Cosinussatz<sup>16</sup> aus den Momenten der Verbindungen **21**, **22** und **24** zu  $43,5^\circ$ . Zur Kontrolle kann man nun unter Verwendung eines Partialmomentes von 0,4 D für die  $\text{CH}_3$ -Gruppe<sup>16</sup> das Moment für **25** (unter Annahme der freien Drehbarkeit der Dimethylaminomethylgruppe) aufbauen; dabei erhält man 0,68 D, was mit dem gemessenen Wert (0,73 D) gut übereinstimmt. Wird die gleiche Operation für das *o*-Methylderivat **26** ausgeführt, dann erhält man [wieder bei freier Drehbarkeit von  $\text{---CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ] 0,88 D (ber. nach<sup>4c, 16</sup>), einen Wert, der gleichfalls mit dem gefundenen (0,87 D) ausgezeichnet übereinstimmt.

Dies legt den Schluß nahe, daß eine *o*-ständige Gruppe von der „Größe“ der Methylgruppe keinen nennenswerten Einfluß auf die „freie“ Drehbarkeit der  $\text{CH}_2\text{---N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe haben sollte.

Für eine Abschätzung der Momente für die Bis-Amine **1** und **15** kann man zunächst die bereits oben diskutierte (S. 1519) vereinfachende Annahme treffen, daß die beiden *Fc*-Reste in einer *s-trans*-Konformation angeordnet sind. Daraus berechnet sich für die Meso-Verbindung [wieder

<sup>15</sup> H. Egger und H. Falk, Mh. Chem. **99**, 1056 (1968).

<sup>16</sup> C. P. Smyth, „Dielectric Behaviour and Structure“, McGraw Hill, New York 1955, S. 233 und 253.

unter der Voraussetzung freier Drehbarkeit der  $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Reste] ein Moment von 0,98 D, was dem für **1** gemessenen Wert (0,87 D) recht nahekommt. Führt man unter den gleichen Annahmen die Berechnung für ein racem. Produkt aus, dann ergibt sich ein Wert von 1,47 D — also deutlich höher als der für **15** gefundene Wert von 1,28 D. Aus dem oben erwähnten Grund [sterische Behinderung der benachbarten  $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen in **15**] scheint es vernünftig, entweder eine stark eingeschränkte Drehbarkeit der genannten Substituenten oder eine Verdrehung der

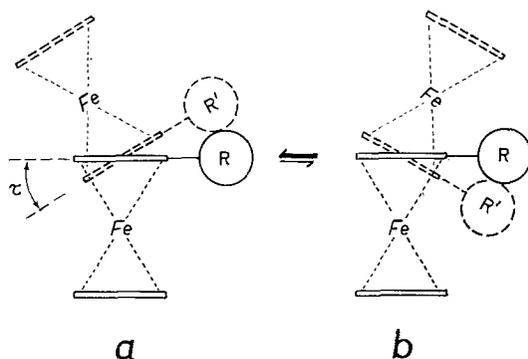


Abb. 1. Konformationsgleichgewicht von **15** (und seinen Derivaten)

beiden Ringebenen gegeneinander anzunehmen. Um das beobachtete Moment (1,28 D) zu erhalten, wäre in grober Näherung ein Torsionswinkel  $\tau$  (der beiden Ebenen gegeneinander) von etwa  $30^\circ$  anzunehmen.

Hierfür kommen die in Abb. 1 gezeigten Konformationen **a** und **b** in Frage, wovon **a** sicherlich energetisch begünstigt sein wird, da hier die beiden Gruppen R und R' (in  $\alpha$  bzw.  $\alpha'$ ) dem benachbarten Ferrocenrest „ausweichen“.

Dieses Konformationsgleichgewicht (zur Ermittlung seiner Lage vgl. S. 1526) besitzt auch Auswirkungen auf die optische Aktivität (vgl. S. 1529).

Eine Entscheidung über die Richtigkeit der getroffenen Annahmen — zumindest was die Konformation in der festen Phase betrifft — ist von der Röntgenstrukturanalyse zu erwarten.

### Optische Aktivität

Schließlich können auch aus der optischen Aktivität Hinweise bezüglich der Konformation der Biferrocenyle gewonnen werden. Im aktiven **15** und seinen Derivaten sollte wegen der Verdrillung des „Biferrocenyl-chromophors“ (s. Abb. 1) ein inhärent chiraler Chromophor

vorliegen. Demnach sollten z. B. in der *ORD* die molaren Amplituden  $A$  der entsprechenden *Cottoneffekte* deutlich höher sein, als in analogen Derivaten von **1** mit koplanarer Anordnung<sup>17</sup>.

Leider sind aber zur Zeit *analoge* Derivate von Meso- und Racemform [mit jeweils identischen Paaren von Resten  $R$  und  $R'$ , etwa  $R = \text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $R' = \text{CH}_3$ , vgl. **2**] nicht zugänglich.

In diesem Zusammenhang war auch das Problem einer möglichen *Atropisomerie* von Biferrocenylderivaten zu diskutieren.

Es war a priori kaum anzunehmen, daß sich eine solche Stereoisomerie in den vorliegenden Verbindungen manifestieren könnte.

1. Es handelt sich ja um  $\alpha, \alpha'$ -*di*-substituierte Biferrocenyle mit verhältnismäßig „kleinen“ Resten; schon bei Biphenylen mit zwei raumerfüllenden Gruppen in *o*- und *o'*-Position erfolgt sehr leicht Racemisierung<sup>18</sup>.

2. Die Geometrie von zwei durch eine Einfachbindung verbundenen aromatischen Fünfringen ist für das Auftreten von *Atropisomerie* (wegen der Aufweitung der entsprechenden Winkel und der damit vergrößerten Distanz der  $\alpha, \alpha'$ -Positionen) ungünstiger als beim Biphenyl.

Wie erwähnt, konnte **1** nicht optisch aktiv erhalten werden; es treten also hier keine durch *Atropisomerie* bedingten, optisch *stabilen* Enantiomeren auf. Um zu prüfen, ob der durch Ferrocenchiralität bedingten optischen Aktivität eine durch *Atropisomerie* verursachte überlagert sei, haben wir optisch aktives **15** einem Versuch der thermischen Racemisierung unterworfen. (Nur bei der *Atropisomerie* sollte ja eine thermische Racemisierung möglich sein!) Mehrstündiges Erhitzen von (+)-**15** in Benzol änderte jedoch die Drehung ( $[\alpha]_D + 660^\circ$ ) innerhalb der Fehlergrenzen nicht.

Wohl aber konnte beim stark rechtsdrehenden Dimethylderivat **20** eine überraschend starke Temperaturabhängigkeit des *CD* ( $\Delta \epsilon_{465} + 4,87$ ) beobachtet werden. In den beiden Konformeren **a** und **b** (Abb. 1) liegen Biferrocenyl-chromophore mit jeweils entgegengesetzten Chiralitäten vor. Zum Unterschied von *atropisomeren* Biphenylderivaten sind aber hier die beiden Konformeren energetisch nicht gleichwertig (*Diastereomere*!); aus den auf S. 1524 diskutierten Gründen ist **a** bevorzugt. Bei einer Temperaturänderung verschiebt sich also das Konformationsgleichgewicht (Abb. 1)  $\mathbf{a} \rightleftharpoons \mathbf{b}$  und damit das „Enantiomeren“-Verhältnis (*Enantiomere* nur bezüglich der Chiralität des Biferrocenyl-systems),

<sup>17</sup> Vgl. z. B. P. Crabbé, „*ORD* and *CD* in Organic Chemistry“. Holden-Day, San Francisco 1965, S. 180.

<sup>18</sup> E. L. Eliel, „Stereochemistry of Carbon Compounds“. McGraw Hill, New York 1962, S. 160.

was in der Änderung der Amplitude des *Cottoneffektes* um 460 nm (bzw. von  $\Delta \epsilon$ ) zum Ausdruck kommt.

Bei einem optisch reinen Antipoden von **20** liegt bezüglich des Anteils der „Ferrocenchiralität“ nur *ein* Enantiomeres vor — z. B. (1*S*)-2-Methyl-(5'-methylferrocenyl)-ferrocen, vgl. S. 1529 —, das durch die Temperaturänderung selbstverständlich nicht beeinflusst wird.

Die Analyse der Temperaturabhängigkeit des *CD* von **20** (der in zwei Komponenten I und II um 440 bzw. 430 nm aufgespalten ist) erfolgte mit Hilfe eines kürzlich beschriebenen Kurvenanpassungsverfahrens<sup>1, 6</sup> und lieferte folgende Ergebnisse:

Tabelle 4. Temperaturabhängigkeit des *CD* von **20**

$T$ (°K)	$R_I^T \cdot 10^{40}$	(nm)	$R_{II}^T \cdot 10^{40}$	(nm)	$V$ (nm)	$D$ (nm)
188,2	105,1		— 79,3			
		(443)		(428)	15	50
293,2	82,4		— 61,2			

Die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Parameter — 6 Meßpunkte — wurden einer Linearregression unterworfen, da die Abweichungen von einer Geraden experimentell nicht signifikant erscheinen;  $R$  sind die Rotatorstärken,  $V$  und  $D$  die relativen Verschiebungen bzw. Halbwertsbreiten der Komponenten I und II.

Die thermodynamische Auswertung dieser Ergebnisse mit Hilfe des Rechenprogramms „FIBO“<sup>19</sup> lieferte für  $T = 293,2^\circ$  K folgende Ergebnisse (Tab. 5); es wurden die Parameter  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $R_a$  und  $R_b$  (Rotationsstärken der Konformer **a** und **b**) variiert,  $\Delta S$  wurde über die Hauptträgheitsmomente<sup>1, 6</sup> der Konformer **a** und **b** mit einem angenommenen Torsionswinkel von etwa  $30^\circ$  (vgl. Abb. 1 und S. 1524) zu  $1,0 \pm 0,1 \text{ cal} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{Grad}^{-1}$  abgeschätzt.

Tabelle 5. Konformationsgleichgewicht von **20**

Bandenkomponente	$\Delta H$ (cal/Mol)	$R_a \cdot 10^{40}$	$R_b \cdot 10^{40}$	$\Delta G$ (cal/Mol)	% <b>a</b> im Gleichgewicht
I	1202	117,7	— 85,3	909	~ 85
II	1203	— 89,3	77,6	910	~ 85

<sup>19</sup> H. Joshua, R. Gans und K. Mislow, J. Amer. chem. Soc. **90**, 4884 (1968).

Diese Ergebnisse bestätigen also die obigen Annahmen bezüglich des starken Überwiegens des Konformeren **a** im Gleichgewicht.

Die ausgezeichnete Übereinstimmung der aus den Komponenten I und II erhaltenen Daten (Tab. 5) beweist auch, daß die Aufspaltung der Bande nicht auf Konformations- oder Solvatationseinflüsse, sondern auf elektronische Ursachen zurückzuführen ist (s. auch S. 1531).

### Konfiguration

Die relativen Konfigurationen der optisch aktiven Biferrocenyle ergeben sich aus den chemischen Korrelationen (S. 1518—1519).

Zur Ermittlung der absoluten Konfigurationen schienen zwei Methoden geeignet: Einmal ein optischer Vergleich zwischen Biferrocenyl- und analog substituierten Methylferrocen-derivaten bekannter Konfiguration, zum anderen die kinetische Racematspaltung der Carbonsäure **13**.

Bei den optisch aktiven Biferrocenylen liegt bezüglich der Ferrocenchiralität eine Kombination von *zwei* chiralen Molekülhälften vor. Ermittlung der absoluten Konfiguration einer der „Hälften“ — z. B. (*R*) oder (*S*)\* bezüglich des durch COOH substituierten Ferrocenrestes in der Säure **13** — mußte zwangsläufig auch die Konfiguration der anderen Hälfte ergeben: Und zwar „entgegengesetzt“ in der von der Mesoform **1** abgeleiteten Verbindung **2** und ihren Folgeprodukten, bzw. „identisch“ in **15** und seinen Derivaten. Im ersten Fall handelt es sich ja um die Gesamtkonfiguration (*R*) (*S*)\* (vgl. auch Abb. 2).

Aus der (+)-Methyl-*Mannich*base **2** entsteht ein (—)-Aldehyd (**5**), ein (+)-Acetyl- und ein (—)-Vinyl-derivat (**8** bzw. **9**) (s. Tab. 1); bei analogen Reaktionsschritten — ausgehend von der (+)-Methylferrocen- $\alpha$ -carbonsäure bekannter absoluter Konfiguration (1*S*) [ $\equiv$  (2*R*) bezüglich des durch CH<sub>3</sub> substituierten Ring-C-Atoms-2]<sup>3a</sup> — erhält man (+)-Formyl-, (—)-Acetyl- und (+)-Vinyl-methylferrocen<sup>2, 5a</sup>. Analoge Drehrichtungsänderungen treten auch bei [3]-Ferrocenophan-derivaten<sup>21</sup> und anderen Methyl-metallocenen auf<sup>3c, 5b</sup>; man könnte daraus also für (+)-**2** und seine Folgeprodukte die in der Abb. 2 gezeigte absolute Konfiguration (1*S*) für den durch R substituierten Ferrocenteil [bzw. (1'*R*) für die methylierte „Hälfte“] postulieren.

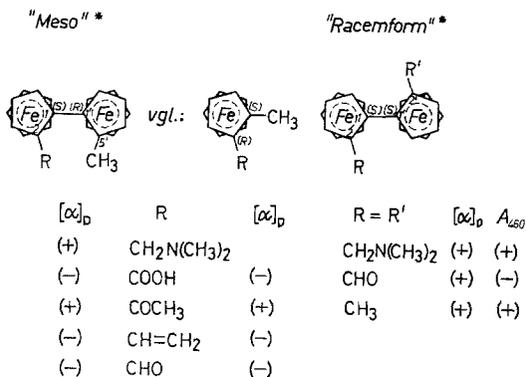
Es sei allerdings betont, daß sich bei einem Vergleich von *ORD* bzw. *CD* der erwähnten Methylferrocen-derivate einerseits und substituierten Bi-

\* Zur (*R*) (*S*)-Nomenklatur von Metallocenen nach *Cahn, Ingold* und *Prelog* vgl.<sup>2, 20</sup>. Bei den aktiven Biferrocenylen wird man als „Chiralitätszentren“ wohl zweckmäßig diejenigen Ringatome wählen, die miteinander verknüpft sind (C-1 und C-1') (s. Abb. 2).

<sup>20</sup> *R. S. Cahn, C. K. Ingold* und *V. Prelog*, *Angew. Chem.* **78**, 413 (1966).

<sup>21</sup> *H. Falk, O. Hofer* und *K. Schlögl*, *Mh. Chem.* **100**, 624 (1969).

ferrocenyle andererseits Schwierigkeiten ergeben, weil die Lagen der *Cotton*-effekte z. T. deutlich verschoben sind (Abb. 3) bzw. in den Biferrocenylen zusätzliche Effekte auftreten können.



\*jeweils ein Antipode

Abb. 2. Optischer Vergleich und absolute Konfiguration von Biferrocenyl-derivaten. Wegen der besseren Übersicht sind die Biferrocenyle in der (ungünstigen) *s-cis*-Konformation gezeichnet

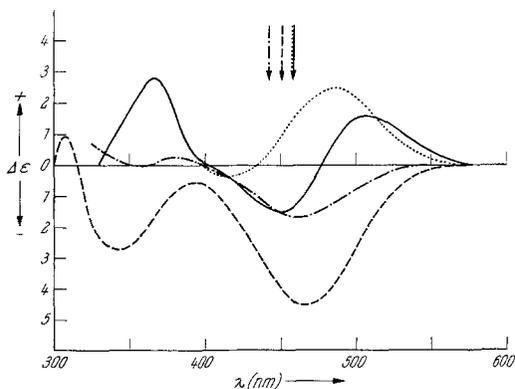


Abb. 3. CD von Acetyl- bzw. Vinyl-methylbiferrocenyl (+)-(1*S*)-**8** (—) bzw. (-)-(1*S*)-**9** (---) und (+)- $\alpha$ -Acetyl- (.....) bzw. (-)- $\alpha$ -Vinyl-methylferrocen (-.-.-) in Äthanol bzw. Cyclohexan(Vinyl-methylferrocen). (Zur Konfiguration s. Abb. 2). Die langwelligen UV-Maxima sind durch Pfeile angedeutet

Die für die Drehungsrichtung (bzw. für die Vorzeichen der *Cotton*effekte) maßgebenden bevorzugten Konformationen der weitgehend koplanaren Gruppen ( $\text{COCH}_3$ ,  $\text{CHO}$  oder  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ) werden jedoch hier und bei den Methylferrocenen<sup>4a</sup> weitgehend vom benachbarten Rest (*Fc* bzw.  $\text{CH}_3$ ) determiniert sein, wodurch ein optischer Vergleich berechtigt erscheint.

Zum gleichen Resultat gelangt man auf Grund der kinetischen Racematspaltung (von **13**), die sich bei Methylmetallocen-<sup>22</sup> und [3]-Ferrocenophan- $\alpha$ -carbonsäuren<sup>21</sup> zur Konfigurationsermittlung sehr gut bewährt hat.

Aus den Anhydriden der genannten (racem.) Säuren erhält man bei der Umsetzung mit (—)- $\alpha$ -Phenäthylamin in opt. Ausbeuten von 3 bis 19% jeweils Säuren der durch unabhängige Methoden gesicherten Konfiguration (1*S*) (COOH-Gruppe an C-1)<sup>21, 22</sup>. Da nun aus dem Anhydrid von racem. **13** mit (—)-Phenäthylamin in Pyridin rechtsdrehende Säure in 4% opt. Ausbeute gebildet wird, scheint man bei allem Vorbehalt — es werden ja  $\alpha$ -Methyl- mit  $\alpha$ -Ferrocenylferrocencarbonsäuren verglichen\* — berechtigt, auch für (+)-**13** die Konfiguration (2*S*)  $\equiv$  (1*R*) anzunehmen. Da (+)-**13** ja mit dem (+)-Aldehyd **5**, (—)-Acetyl- (**8**) und (+)-Vinyl-biferrocenyl (**9**) chemisch verknüpft ist, liegt also in Übereinstimmung mit dem oben erwähnten Resultat des optischen Vergleiches (—)-(1*S*) (1'*R*)- bzw. (+)-(1*R*) (1'*S*)-Carbonsäure **13** vor (s. Abb. 2).

Über die absolute Konfiguration der stereoisomeren Form [Bis-Mannichbase (+)-**15**] ist derzeit keine sichere Aussage möglich. Es sei denn, man vergleicht das rechtsdrehende Methylderivat, (+)-**2**, mit (+)-**15** — auch die *ORD* und *CD* beider Verbindungen sind einander recht ähnlich (s. Tab. 1 und Abb. 4) — und nimmt daher in Analogie zu (+)-**2** für (+)-**15** die Konfiguration (1*S*) (1'*S*) an (Abb. 2).

Demnach sollte der Rest (Molekülhälfte) (1*S*)-( $\alpha$ -Dimethylaminomethyl)-ferrocenyl (s. Abb. 2, R = CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>) ebenso wie das davon abgeleitete Methylderivat (R = CH<sub>3</sub>) einen stark positiven Beitrag zu  $[\alpha]_D$  bzw. zum *Cottoneffekt* um 460 nm liefern (s. Tab. 1. Molare Amplituden *A* bei 465 nm für **15** + 22 700, für **20** + 25 300). Der Bis-aldehyd **19** gleicher Konfiguration besitzt hingegen bei mäßig positivem  $[\alpha]_D$  (+ 150°) einen stark negativen *Cottoneffekt* (*A* bei 460 nm — 28 400), womit für den Anteil (1*S*)-( $\alpha$ -Formyl)-ferrocenyl ein stark negativer Beitrag zu erwarten ist.

Allerdings steckt in diesen Beiträgen neben dem ferrocenchiralen Anteil sicherlich auch noch der Anteil aus der bevorzugten Konformation und daher der Chiralität des Biferrocenyl-chromophors (s. Abb. 1).

---

\* Es ist aber doch anzunehmen, daß die Lage der großen Reste (*Fc* bzw. CH<sub>3</sub>) in  $\alpha$ -Stellung für die relative Stabilität der diastereomeren Übergangszustände in gleichem Sinn maßgebend sein und damit die Ergebnisse der kinetischen Racematspaltung gleichsinnig beeinflussen wird (vgl. auch die Ferrocenophan-carbonsäuren)<sup>21</sup>.

<sup>22</sup> H. Falk und K. Schlögl, Mh. Chem. **99**, 578 (1968).

Addiert man diese Partialbeiträge zu den entsprechenden „Meso“-Verbindungen, dann erhält man qualitativ korrekte Ergebnisse.

Wie in der Abb. 2 angedeutet, ergibt sich für (+)-**2** eine Kombination eines positiven (*S*)-( $\alpha$ -Dimethylaminomethyl)-ferrocenyl- mit einem ne-

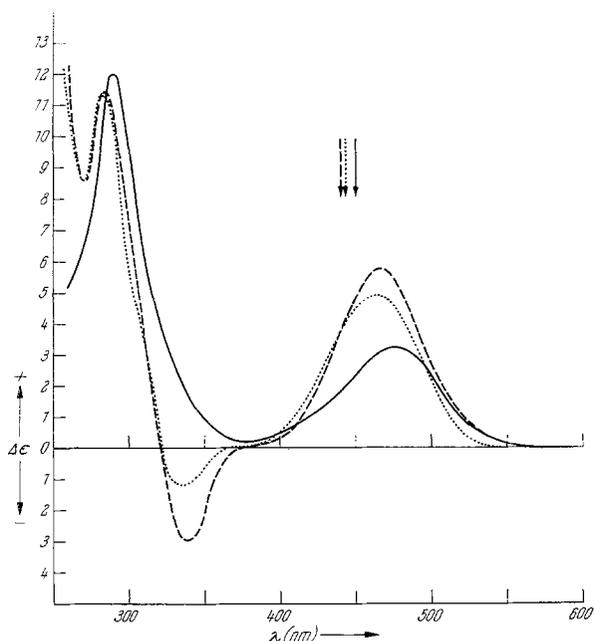


Abb. 4. CD von (+)-(1*S*)-**2** (—), (+)-(1*S*)-**15** (-----) und (+)-(1*S*)-**20** (.....) in Äthanol. (Zur Konfiguration s. Abb. 2). Die langwelligen UV-Maxima sind durch Pfeile angedeutet

gativen (*R*)-( $\alpha$ -Methyl)-ferrocenyl-Anteil; insgesamt resultiert ein Biferrocenyl-derivat mit eher schwach positivem Cottoneneffekt ( $A_{475} + 11\,500$ ). Es scheint also der erwähnte positive Anteil zu überwiegen. In (—)-**5** addieren sich beide Effekte — negativer (*S*)-Formyl-ferrocenyl- und negativer (*R*)-Methylferrocenyl-Anteil: es ergibt sich ein stark negativer Gesamteffekt ( $A_{470} - 38\,400$ ).

Wiederum ist bei diesen qualitativen Betrachtungen zu beachten, daß ja in den Derivaten von **1** wegen der Koplanarität des Biferrocenyl-systems der Anteil des inhärent chiralen Biferrocenyl-chromophors der „Racemat“-derivate entfällt oder zumindest bei nur kleinen Abweichungen von der Koplanarität weitgehend kompensiert wird; die beiden Reste R und R' (wie z. B.  $\text{CH}_2\text{NMe}_2$  und  $\text{CH}_3$ ) entsprechen einander in der Größenordnung der Raumerfüllung weitgehend, womit die den Konformeren **a** und **b** (Abb. 1) entsprechenden Konformationen also einander energetisch annähernd gleichwertig sind.

In diesem Zusammenhang sind auch Methyl-äthyl-biferrocenyl (**10**) und der cyclische Äther **18** von Interesse. In (+)-**10** sind zwei sehr ähnliche Hälften (Äthyl- bzw. Methyl-ferrocenyl) mit einander entgegengesetzten Chiralitäten (1*S*) bzw. (1'*R*) „gegeneinander geschaltet“. Der positive Effekt der (*S*)-Äthylkomponente überwiegt gegenüber dem negativen von (*R*)-Methyl-ferrocenyl geringfügig: der Gesamteffekt ist schwach positiv ( $A_{476} + 4200$ ).

In **18** liegt ein Derivat von **15** vor, in dem wegen der  $\alpha, \alpha'$ -Überbrückung das Biferrocenyl-skelett (laut Stereomodell) weitgehend eingeebnet ist (dies geht auch aus einem Vergleich der *UV*-Maxima mit z. B. **20** hervor, s. Tab. 1); es kommt daher die inhärente Chiralität des Biferrocenyls (vgl. Abb. 1) nicht zum Ausdruck. Entsprechend ist auch hier der Gesamteffekt gering (**18**,  $A_{435} + 5000$ ; **20**,  $A_{465} + 25\,300$ ).

### Optische Rotationsdispersion, Circular dichroismus

Viele Ergebnisse der entsprechenden Messungen (s. Tab. 1) wurden in bisherigen Diskussionen bereits vorweggenommen (s. z. B. Tab. 4).

In allen Fällen ist die z. T. große Diskrepanz zwischen den Lagen der *Cottoneffekte* und jener der langwelligen Maxima im Elektronenabsorptionsspektrum („Ferrocenbande“ um 440 nm) auffällig (vgl. Abb. 3). Nur bei wenigen Verbindungen, z. B. (–)-**5**, (+)-**8**, (–)-**11** und (+)-**19**, stimmen die Lagen weitgehend überein.

In vielen Fällen macht sich zusätzlich ein im Elektronenabsorptionsspektrum nicht sichtbarer, langwelliger Effekt um 500 nm bemerkbar (s. Tab. 1, *CD*), der möglicherweise einem Singlett—Triplet-Übergang zuzuordnen ist.

Die Aufspaltung der „Ferrocenbande“ selbst in zwei Anteile wurde vor kurzem an Hand der Temperaturabhängigkeit des *CD* von Ferrocenderivaten demonstriert und rechnerisch ausgewertet<sup>1, 6</sup>. Es konnte gezeigt werden, daß diese Aufspaltung sehr wahrscheinlich elektronische Gründe hat (s. auch S. 1526; Tab. 5).

Wie aus den Ergebnissen der Messung der Temperaturabhängigkeit des *CD* von **20** hervorgeht (Tab. 4, 5), sind die Rotationsstärken *R* für die beiden Konformeren **a** und **b** wesentlich höher, als sie für analoge Derivate mit reiner „Ferrocenchiralität“ zu erwarten sind<sup>1, 6</sup>. Es liegt damit der Schluß nahe, daß es sich hier (also bei Derivaten von **15** mit der nicht koplanaren Konformation, s. Abb. 1) im Hinblick auf den Ursprung der optischen Aktivität der Ferrocenbande um ein System gekoppelter Oszillatoren handelt, bei dem jedes der beiden Konformeren eine Einheit von inhärent chiraler Struktur darstellt.

Damit wäre auch die elektronische Ursache für die Aufspaltung des *CD* der Ferrocenbande dieses Verbindungstyps (z. B. in die Komponenten

I und II, S. 1526) gegeben: Es sollte sich um eine Symmetrieaufspaltung der gekoppelten Chromophore handeln; diese kann natürlich von einer (um eine Größenordnung kleineren) Aufspaltung durch Entartungsaufhebung bzw. Änderung des „inneren“ Termschemas<sup>1, 6</sup> überlagert sein.

Bei den optisch aktiven Derivaten von **2** (mit weitgehend koplanarem Biferrocenylsystem) sollte es sich um Verbindungen handeln, deren optische Aktivität überwiegend durch die „Ferrocenchiralität“ verursacht wird. Sie sind daher viel eher mit den bisher ausführlich untersuchten, *homoanular* disubstituierten Ferrocenderivaten vergleichbar. Allerdings sind auch hier — wie erwähnt — die *Cottoneffekte* z. T. deutlich bathochrom verschoben (vgl. Abb. 3, 4). Qualitativ können die hier auftretenden Aktivitäten durch Kombination aus zwei „ferrocenchiralen“ Molekülhälften erklärt werden (s. S. 1530).

Es ist zu hoffen, daß die mitgeteilten Ergebnisse weitere Beiträge zum Verständnis des komplexen Gebietes der Metallocenchiralität liefern werden. Sicherlich werden sich eines Tages alle Befunde zwanglos in ein Gesamtbild einfügen.

#### Dank

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für die Mittel zum Ankauf eines lichtelektrischen Polarimeters bzw. Dichrographen, der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Herrn Dr. *B. Rockett*, Wolverhampton, sind wir für die Überlassung von Ausgangs- und Zwischenprodukten sowie für die Bekanntgabe einiger Resultate vor deren Veröffentlichung, Herrn Prof. *K. Mislow*, Princeton, für die Überlassung eines „FIBO“-outprints, den Herren Prof. Dr. *S. Sagoroff* und Prof. Dr. *F. Kohler*, Wien, für die Möglichkeit zur Benützung der Rechenanlage IBM/360-44 bzw. der Dipolmoment-Meßanlage, Herrn Dr. *H. Falk*, Wien, für die *CD*-Messungen, Berechnungen (vgl. Tab. 4 und 5) und wertvolle Diskussionen und Herrn *O. Hofer* für die Messung der Temperaturabhängigkeit des *CD* zu großem Dank verpflichtet. Die Aufnahmen der *NMR*-Spektren verdanken wir Erl. *H. Martinek*, die Ausführung der Mikroanalysen Herrn *H. Bieler* (Mikrolaboratorium des organ.-chem. Institutes).

#### Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte wurden am *Kofler*-Mikroskop (Thermometerablesung) ermittelt. Da aber nur in einigen Fällen optisch reine Enantiomere vorlagen, sind die Schmelzpunkte meist unscharf und daher wenig charakteristisch. Die Reinigung der Verbindungen erfolgte durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel-G (Merck) oder durch Säulenchromatographie (Aluminiumoxid [stand. nach *Brockmann*]). Die Identifizierung und Charak-

terisierung der Biferrocenylderivate erfolgte vor allem durch spektroskopische Methoden, wie *NMR*- (Tab. 2), *IR*- ( $\text{CCl}_4$ ) und *UV*-Spektren (Tab. 1), 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 Polari-  
meter 141 (Perkin-Elmer) bei  $20^\circ$  (Thermostatierung) in einer 1-dm-Küvette,  
wenn nicht anders angegeben, in Benzol bei Konzentrationen  $c$  zwischen  
0,09 und 0,11 gemessen. Zur Aufnahme der *ORD*-Kurven vgl. <sup>23</sup>.

Die *CD*-Messungen wurden mit einem *Roussel—Jouan*-Dichrograph  
(Modell B) in Äthanol ( $c$  etwa 0,03) ausgeführt.

Die Dipolmomente (Tab. 3) wurden in Cyclohexan bei  $20^\circ\text{C}$  mit dem  
WTW-Dipolmeter DM 01 (Meßzelle DFL 1) gemessen und nach dem Ver-  
fahren von *Hedstrand* und *Guggenheim* (vgl. <sup>4c</sup>) ausgewertet.

Die in Tab. 1 angegebenen Werte für  $[\alpha]_D$ ,  $[M]$  und  $\Delta \epsilon$  sind auf 100% opt.  
Reinheit umgerechnet.

#### *Racematspaltung von $\alpha$ -Dimethylaminomethyl- $\alpha'$ -methyl-biferrocenyl (2)*

Eine warme Lösung von 706 mg (1,6 mMol) **2** in 25 ml Äther wurde mit  
einer warmen Lösung von 602 mg (1,6 mMol) Dibenzoyl-(*R*)-weinsäure-hydrat  
( $[\alpha]_D - 104^\circ$ ) in 20 ml Äther vereinigt und nochmals kurz zum Sieden erhitzt.  
Nach dem Erkalten wurde eine Stunde im Kühlschrank aufbewahrt und  
filtriert: 1,248 g (97,5% d. Th.), Schmp. 178—180° (Zers.).

$\text{C}_{42}\text{H}_{41}\text{Fe}_2\text{NO}_8$ . Ber. N 1,75. Gef. N 1,77.

Dieses Salz wurde wie folgt aus Methanol— $\text{H}_2\text{O}$  umkristallisiert: Zuerst  
in reinem Methanol in der Hitze gelöst, hierauf mit der angegebenen Menge  
 $\text{H}_2\text{O}$  versetzt, nochmals kurz erhitzt, bis die Lösung wieder klar war und  
hierauf langsam gekühlt:

Salz (g)	umkrist. aus		Kristallisat		Amin <b>2</b> *
	Methanol (ml)	$\text{H}_2\text{O}$ (ml)	(g)	$[\alpha]_D$ (Äthanol)	$[\alpha]_D$ (Benzol)
1,25	70	50	0,725	+ 260°	+ 379°
0,72	50	32	0,54	+ 421°	+ 587°
0,54	50	20	0,35	+ 444°	+ 570°
0,35	33	13	0,185	+ 472°	+ 637°
0,185	17	6,5	0,107	+ 474°	+ 634° **

#### (—)-(1*R*)(1'*S*)-5-Dimethylaminomethyl-2'-methyl-biferrocenyl (2)

Für die Umsetzungen (—)-**2** → (—)-**3** → (—)-**4** → (+)-**5** → **6**  
(—)-**10** ← (+)-**9** ← (—)-**8** ← (—)-**7** ← \_\_\_\_\_  
wurde ein Amin **2** der Drehung:  $[\alpha]_D - 627^\circ$  ( $p = 83\%$ ) verwendet.

$\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{Fe}_2\text{N}$  (**2**). Ber. N 3,17. Gef. N 3,28.

\* Das Amin wurde aus dem Salz in üblicher Weise (Suspendieren in Äther  
und Ausschütteln mit 1*n*-NaOH) in Freiheit gesetzt.

\*\* Das aus der Mutterlauge erhaltene Amin zeigte ein  $[\alpha]_D$  von + 760°  
und wurde als Bezugspunkt für die opt. Reinheit der „Meso“-Reihe genommen.  
Schmp. 102—105° (Lit. Schmp. <sup>7</sup> 126—128,5° für das Racemat).

<sup>23</sup> *H. Falk* und *G. Haller*, *Allgem. und Prakt. Chem.* **19**, 160 (1968).

*Methojodid (—)-3*

Das Methojodid wurde in der üblichen Weise in  $\text{CH}_3\text{CN}$  hergestellt. Aus 240 mg (0,545 mMol) (—)-**2** erhielt man 302 mg (95% d. Th.) (—)-**3**. Zers. ab  $169^\circ$ .  $[\alpha]_D - 825^\circ$  (Methanol,  $c = 0,1$ ).  $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{Fe}_2\text{JN}$ .

*(—)-(1R) (1'S)-5-Hydroxymethyl-2'-methyl-biferrocenyl (4)*

Eine Suspension von 201 mg (0,345 mMol) (—)-**3** in 70 ml 0,5*n*-NaOH wurde unter Rühren in einer  $\text{N}_2$ -Atmosphäre erhitzt, wobei sich die Kristalle nur langsam lösten. Knapp vor dem Siedepunkt wurde die Lösung klar, um kurze Zeit später unter  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ -Entwicklung wieder trüb zu werden. Nach 10 Min. Kochen war die wäbr. Lösung praktisch farblos. Sie wurde mit Äther extrahiert, die Ätherphase mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Abdampfen des Lösungsmittels im Vak. lieferte ein reines Carbinol (*DC!*). Ausb. 141 mg (99% d. Th.). Schmp.  $169-186^\circ$  (Lit. Schmp.<sup>7</sup>  $184-185^\circ$  für das Racemat).  $[\alpha]_D - 279^\circ$ . *IR* ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $3600\text{ cm}^{-1}$  (OH).  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{Fe}_2\text{O}$ .

*(+)-(1R) (1'S)-5-Formyl-2'-methyl-biferrocenyl (5)*

Eine Lösung von 129 mg (0,31 mMol) (—)-**4** in 10 ml  $\text{CHCl}_3$  wurde mit 0,6 g frisch gepulvertem, aktivem  $\text{MnO}_2$  15 Min. bei Raumtemp. gerührt. Filtrieren, Waschen mit Äther und Reinigung des Rückstands durch präparative *DC* (Benzol) (Abtrennung von etwas nicht umgesetztem **4**, das nochmal oxidiert wurde) lieferte insgesamt 103 mg (81% d. Th.) reinen Aldehyd.  $[\alpha]_D + 745^\circ$ . *IR*:  $2850\text{ cm}^{-1}$  (CHO),  $1670\text{ cm}^{-1}$  (C=O).  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{Fe}_2\text{O}$ .

*(1R) (1'S)-2,5'-Dimethyl-biferrocenyl (6)*

Eine Lösung von 20 mg  $\text{AlCl}_3$  (0,15 mMol) und 15 mg (0,4 mMol)  $\text{LiAlH}_4$  in 3 ml absol. Äther wurde mit einer Lösung von 30 mg (0,073 mMol) (+)-**5** in 2 ml Äther versetzt und gerührt. Nach beendeter Reduktion (*DC!*) wurde mit wenig  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt und die äther. Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Der Rückstand wurde durch Chromatographie an einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule (Benzol) gereinigt, wobei man 25 mg (86% d. Th.) erhielt. Keine opt. Drehung von 600–300 nm. Schmp.  $153-159^\circ$  (Lit. Schmp.<sup>7</sup>  $158-159^\circ$ ). *NMR* siehe Tab. 2.  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{Fe}_2$ .

Aus (+)-**3** ( $[\alpha]_D + 960^\circ$ ;  $p = 96\%$ ) konnte durch direkte Reduktion mit Na-Amalgam ebenfalls eine opt. inaktive Dimethylverbindung **6** (neben sehr viel Carbinol (+)-**4** und dem entsprechenden Äther) in geringer Ausbeute erhalten werden.

*(—)-(1R) (1'S)-5-( $\alpha$ -Hydroxyäthyl)-2'-methyl-biferrocenyl (7)**(—)-(1R) (1'S)-5-Acetyl-2'-methyl-biferrocenyl (8)**(+)-(1R) (1'S)-5-Vinyl-2'-methyl-biferrocenyl (9)*

Zu einer Grignard-Lösung aus 60 mg (2,5 mMol) Mg und 0,15 ml (2,4 mMol)  $\text{CH}_3\text{J}$  in 3 ml Äther wurde eine Lösung von 76 mg (0,185 mMol) (+)-**5** ( $p = 83\%$ ) in 3 ml absol. Äther unter Rühren zugetropft. Das Reaktionsgemisch verfärbte sich von Rot nach Orange-gelb. Es wurde mit wenig  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt, mit Äther und  $\text{H}_2\text{O}$  mehrmals ausgeschüttelt, die Ätherphase mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und abgedampft: Beim Rückstand (75 mg) handelte es sich laut *DC* um viel **7** und wenig **9**.

**MnO<sub>2</sub>-Oxidation:** Diese Mischung wurde in 7,5 ml CHCl<sub>3</sub> mit 380 mg frisch gepulvertem, aktivem MnO<sub>2</sub> 15 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. (Laut DC lag immer noch sehr viel Carbinol vor.) Daher wurden nochmals 200 mg MnO<sub>2</sub> zugesetzt und 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Das Rohprodukt wurde durch präparative DC (Benzol) in (—)-7, (—)-8 und (+)-9 aufgetrennt. Die Acetylverbindung wanderte etwas langsamer als das Carbinol. Sowohl die Vinylverbindung als auch die Acetylverbindung wurden nochmals durch präparative DC (Petroläther bzw. Benzol) gereinigt. Alle drei Verbindungen waren mit entsprechenden, für die NMR-Spektren (Tab. 2) aus racem. 5 dargestellten Verbindungen laut IR und DC identisch.

7: 27,6 mg [35% d. Th. bezogen auf (+)-5]. Schmp. (Racem.) 97—105°.  $[\alpha]_D - 368^\circ$ ; IR: 3570 cm<sup>-1</sup> (OH). C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>Fe<sub>2</sub>O.

8: 5 mg (6,3% d. Th.). Schmp. (Racem.) 114—117°.  $[\alpha]_D - 283^\circ$ ; IR: 1660 und 1680 cm<sup>-1</sup> (CO). C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>Fe<sub>2</sub>O.

9: 5,2 mg (6,9% d. Th.). Schmp. 60—70° (Racemat: 97—100°).  $[\alpha]_D + 967^\circ$ ; IR: 1625 cm<sup>-1</sup> (C=C). C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>Fe<sub>2</sub>.

(—)-(1R) (1'S)-5-Äthyl-2'-methyl-biferrocenyl (10)

Eine Lösung von 20 mg (0,15 mMol) AlCl<sub>3</sub> und 15 mg (0,4 mMol) LiAlH<sub>4</sub> in 3 ml absol. Äther wurde mit einer Lösung von 30 mg (0,07 mMol) (—)-7 und (—)-8 in 2 ml absol. Äther 10 Min. gerührt. Hierauf wurde mit H<sub>2</sub>O zersetzt, mit MgSO<sub>4</sub> getrocknet und der Ätherrückstand durch präparative DC (Petroläther) gereinigt. Ausb. 27,5 mg (95% d. Th.).  $[\alpha]_D - 197^\circ$ ; IR: keine CO- und OH-Banden. Schmp. 115—121° (Racemat: 85—89°). C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>Fe<sub>2</sub>.

(+)-2: Die Korrelation der Säure 13 mit 2 wurde auf folgendem Weg vorgenommen: (+)-2 → (—)-5 → (—)-11 → (+)-12 → (—)-14 → (—)-13. Ausgehend von 137 mg (0,31 mMol) (+)-2 ( $[\alpha]_D + 663^\circ$ ,  $p = 87\%$ ) wurde in der bereits oben beschriebenen Weise der Aldehyd (—)-5 erhalten. Ausb. 95 mg [74% d. Th., bezogen auf (+)-2].  $[\alpha]_D - 788^\circ$  ( $p = 87\%$ ).

Aldoxim von (—)-5

Eine Mischung von 95 mg (0,23 mMol) (—)-5, 1 ml Äthanol, 48 mg (0,7 mMol) NH<sub>2</sub>OH · HCl, 110 mg Na-Acetat und 0,5 ml H<sub>2</sub>O wurde 30 Min. unter N<sub>2</sub> am Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und ausgeäthert, die äther. Phase zweimal mit 1*n*-NaOH ausgeschüttelt, mehrfach mit H<sub>2</sub>O gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, im Vak. eingedampft und der Rückstand über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> im Exsiccator getrocknet; Ausb. 91 mg (93% d. Th.).

C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>Fe<sub>2</sub>NO. Ber. N 3,28. Gef. N 3,27.

(—)-(1S) (1'R)-2-Cyano-5'-methyl-biferrocenyl (11)

Eine Lösung von 91 mg (0,213 mMol) Aldoxim in 2 ml absol. Benzol wurde mit 65 mg (0,316 mMol) *N,N'*-Dicyclohexyl-carbodiimid 1 Stde. unter Rückfluß gekocht; hierauf wurden nochmals 30 mg (0,145 mMol) Carbodiimid zugegeben und eine weitere Stde. erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit 100 mg Eisessig das überschüss. Carbodiimid zerstört. Nach 1 Stde. haben wir mit wenig Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> einen Teil der Essigsäure neutralisiert und filtriert. Der Niederschlag wurde mit Benzol gut gewaschen, der Benzolrückstand in

wenig Äther aufgenommen, filtriert und durch präparative *DC* (Benzol) gereinigt: 78 mg (89% d. Th.) (—)-**11**. Schmp. 136—141°; Schmp. des Racemats 113—118°.  $[\alpha]_D - 903^\circ$  ( $p = 87\%$ ). *IR*: 2220  $\text{cm}^{-1}$  (CN).

$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{Fe}_2\text{N}$ . Ber. N 3,42. Gef. N 3,42.

(+)-*(1S)*-(*1'R*)-5'-Methyl-biferrocenyl-2-carbonsäureamid (**12**) und  
(—)-*(1S)*-(*1'R*)-5'-Methyl-biferrocenyl-2-carbonsäure-methylester (**14**)

78 mg (0,19 mMol) (—)-**11** wurden in 5 ml 15proz. *n*-butanol. KOH 7 Stdn. in einer  $\text{N}_2$ -Atmosphäre unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit sehr viel  $\text{H}_2\text{O}$  verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Die äther. Phase wurde eingeeengt und das restliche Butanol im Vak. (0,5 Torr) soweit als möglich entfernt. Der Rückstand wurde durch präparative *DC* (Benzol—Äthanol, 15:1) von braunem Harz abgetrennt. Die gelbe Bande wurde mit Äther eluiert und nochmals durch präparative *DC* (Benzol—Methanol—Aceton, 10:1:4) gereinigt. Ausb. 24 mg (+)-**12** (29,5% d. Th.). Zers. ab 200°.  $[\alpha]_D + 204^\circ$  ( $p = 87\%$ ). *IR* ( $\text{CHCl}_3$ ): 3510 und 3400  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NH}_2$ ), 1660 und 1580  $\text{cm}^{-1}$  (CO).  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{Fe}_2\text{NO}$ .

Die wäbr. alkal. Phase wurde mit Äther überschichtet, mit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1:1) angesäuert und zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wurde mit  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und abgedampft, wobei man 4 mg rohe Säure **13** erhielt, die mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  verestert, und der Ester (**14**) durch präparative *DC* (Benzol) gereinigt wurde. Ausb. 3,5 mg (4,2% d. Th.) (—)-**14**. Schmp. 105—110°.  $[\alpha]_D - 114^\circ$ . *IR*: 1730  $\text{cm}^{-1}$  (CO).  $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{Fe}_2\text{O}_2$ .

(—)-*(1S)*-(*1'R*)-5'-Methyl-biferrocenyl-2-carbonsäure (**13**)

Die Verseifung des Esters **14** (3,5 mg) erfolgte in methanol. KOH. Übliche Aufarbeitung lieferte 3,2 mg (94% d. Th.) (—)-**13**, Zersp. ab 150°.  $[\alpha]_D - 124^\circ$ ,  $p = 87\%$ .  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{Fe}_2\text{O}_2$ .

#### Racematspaltung von **5**

##### Menthylhydraton von **5**

453 mg (1,1 mMol) **5**, 257 mg (1,2 mMol) Mentylhydratin ( $[\alpha]_D - 80^\circ$ ) und 4 ml einer Lösung von 100 mg Na-Acetat und 63 mg Eisessig in 5 ml Äthanol wurden 2 Stdn. unter  $\text{N}_2$  am Wasserbad zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen fielen 603 mg (90% d. Th.) aus.

$\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{Fe}_2\text{N}_2\text{O}_2$ . Ber. N 4,61. Gef. N 4,75.

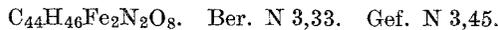
Das Mentylhydraton wurde wie folgt aus Äthanol umkristallisiert:

mg	aus ml Äthanol	mg	Kristallisiert Schmp., (°C)	$[\alpha]_D$ (Benzol)	Mutterlauge $[\alpha]_D$ (Benzol)
603	8	511	ab 179 (Zers.)	+ 10°	—
511	8	255	ab 180 (Zers.)	+ 65°	— 49°
255	5	122	181—183 (Zers.)	+ 75°	+ 22°
122	6 (+0,8 ml H <sub>2</sub> O)	70	181—183 (Zers.)	+ 120°	+ 42°

Zur Hydrolyse wurde eine Lösung von 23 mg (0,38 mMol) Menthylhydraton ( $[\alpha]_D + 120^\circ$ ) in 2 ml Methanol mit 0,33 ml 30proz. Formaldehydlösung und einem Tropfen  $H_3PO_4$  (85%) 1 Stde. (unter  $N_2$ ) am Wasserbad erhitzt. Nach Einengen im Vak. wurde mit  $H_2O$  verdünnt und mit Äther extrahiert, die Ätherphase mit  $NaHCO_3$  und  $H_2O$  gewaschen, über  $MgSO_4$  getrocknet und eingedampft. Reinigung durch präparative DC (Benzol) lieferte 9,6 mg (61% d. Th.) (+)-5.  $[\alpha]_D + 145^\circ$ ,  $p = 16\%$ .

*Racematspaltung von 15:  $\alpha, \alpha'$ -Bis-(dimethylaminomethyl)-biferrocenyl*

Eine warme Lösung von 679 mg (1,4 mMol) **15** in 25 ml Äther wurde mit einer vorgewärmten Lösung von 527 mg (1,4 mMol) Dibenzoyl-(*R*)-weinsäure-hydrat ( $[\alpha]_D - 104^\circ$ ) in 15 ml Äther vereinigt, wobei sofort ein Nd. ausfiel. Nach kurzem Erwärmen und Kühlen wurde filtriert: 1,11 g (94% d. Th.). Schmp. 146—148° (Zers. ab 150°). NMR ( $CD_3OD$ ): Verhältnis *Fc*-Heteroringprotonen zu Benzolringprotonen  $\approx 1 : 1$ .



Dieses Salz wurde wie folgt aus Äthanol—Äther umkristallisiert:

Salz (g)	umkrist. aus		Kristallisat		Amin <b>15</b> * [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> (Benzol)	
	Äthanol (ml)	Äther (ml)	(mg)	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> (Methanol)	aus Kristallisat	aus Mutterlauge
1,11	40	30	660	+ 104°	+ 227°	— 363°
0,66	30	50	450	+ 188°	+ 349°	— 233°
0,45	15	5	360	+ 261°	+ 555°	— 264°
0,36	27	10	252	+ 337°	+ 622°	+ 259°
0,252	20	5	151	+ 333°	+ 598°	+ 470°
0,151	20	5	92	+ 346°	+ 686°	+ 518°
0,092	13	3	75	—	—	+ 653°
0,075	10	2	53	—	—	+ 740°
0,053	7	1,5	35	—	+ 696°**	+ 658°

\* Das Amin wurde aus dem Salz durch Suspendieren in Äther und Ausschütteln mit *n*-NaOH in Freiheit gesetzt.

\*\* Bezugspunkt für die opt. Reinheit der „Racem“-Reihe. Schmp. 50 bis 53° (Lit. Schmp.<sup>7</sup> 103—105,5°).

*(—)-(1R) (1'R)-5,5'-Bis-(dimethylaminomethyl)-biferrocenyl (15)*

Für die Reaktionsfolge (chem. Korrelation) (—)-**15** → (—)-**16** → (—)-**18** → (—)-**20** (—)-**19** ← (?)**-17** ←

wurde das Salz der ersten Mutterlauge verwendet. Das freigesetzte Amin besaß ein  $[\alpha]_D$  von — 363°,  $p$  beträgt daher hier und im folgenden 52%.

*Di-methojodid von (—)-15: (—)-16*

Das Di-methojodid wurde in der üblichen Weise in  $CH_3CN$  dargestellt. Aus 252 mg (0,52 mMol) (—)-**15** erhielt man 400 mg (100% d. Th.) (—)-**16**. Zers. ab 190°.  $[\alpha]_D - 279^\circ$  (Methanol,  $c = 0,1$ ).  $C_{28}H_{38}Fe_2J_2N$ .

*(—)-(1R) (1'R)-5,5'-(β-Oxapropylen)-biferrocenyl (18)*

205 mg (0,267 mMol) (—)-**16** wurden in 20 ml 2*n*-NaOH 3,5 Stdn. unter N<sub>2</sub> am Rückfluß gekocht, bis kein (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N mehr nachzuweisen war. Die kalte wäßr.-alkal. Lösung wurde mit Äther und Benzol extrahiert, die organ. Phase mit H<sub>2</sub>O gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Reinigung des Rückstandes durch präparative DC (Benzol) lieferte 31 mg (28% d. Th.) (—)-**18**. Schmp. 147—162° (Lit.-Schmp. für das Racemat 160—162°)<sup>10</sup>. [α]<sub>D</sub> — 187°. C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>Fe<sub>2</sub>O.

*(—)-(1R) (1'R)-5,5'-Di-formyl-biferrocenyl (19)*

Die bei der präparativen DC von (—)-**18** am Start zurückbleibende Substanz wurde mit Äther eluiert, wobei man 11 mg (?) **17** erhielt, die in 5 ml CHCl<sub>3</sub> mit 0,2 g gepulv. aktivem MnO<sub>2</sub> gerührt wurden. Die Oxidation war nach 10 Min. beendet. Bei der präparativen DC des Rohproduktes (Benzol—Äthanol, 15 : 1) traten neben einer breiteren rotorangen Zone, die mit bereits früher hergestelltem Dialdehyd **19**<sup>10</sup> identisch war, noch einige orangegefärbte, schnellere Banden unbekannter Zusammensetzung auf. Ausb. an **19**: 3 mg [2,6% d. Th. bezogen auf (—)-**16**]. [α]<sub>D</sub> — 77°. IR: 2850 cm<sup>-1</sup> (CHO), 1680 cm<sup>-1</sup> (CO). C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

*(—)-(1R) (1'R)-5,5'-Dimethyl-biferrocenyl (20)*

Eine Suspension von 20 mg (0,15 mMol) AlCl<sub>3</sub> und 15 mg (0,4 mMol) LiAlH<sub>4</sub> in 5 ml absol. Äther wurde mit einer äther. Lösung von 30,7 mg (0,075 mMol) (—)-**18** in 2 ml absol. Äther versetzt und 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Übliche Aufarbeitung und Auftrennung durch präparative DC (zunächst Benzol, dann Petroläther) ergab 4,5 mg nicht reduziertes (—)-**18** und 19,5 mg (66% d. Th.) (—)-**20**. [α]<sub>D</sub> — 602°. NMR siehe Tab. 2. C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>Fe<sub>2</sub>.

*Kinetische Racematspaltung von 13**Anhydrid von 13*

Aus 412 mg (1 mMol) racem. **5** wurde in den bereits oben beschriebenen Reaktionsschritten die Säure **13** wie folgt erhalten: 412 mg (1 mMol) **5** ergaben 423 mg (99% d. Th.) Oxim vom Schmp. 50—80° (*syn/anti*-Gemisch). Aus 412 mg (0,96 mMol) konnte mittels *N,N'*-Dicyclohexyl-carbodiimid 381 mg (96% d. Th.) Nitril **11** vom Schmp. 113—118° (Petroläther) erhalten werden. 300 mg (0,73 mMol) **11** lieferten bei der Verseifung mit 15proz. *n*-butanol. KOH und Veresterung des Rohproduktes 15 mg (4,7% d. Th.) **14** (Öl), das sich mit 15proz. methanol. KOH zu 14 mg (96% d. Th.) **13** verseifen ließ. Zers. ab 155°.

Davon wurden 7 mg (0,0163 mMol) mit der entsprechenden Menge CH<sub>3</sub>ONa in das Na-Salz umgewandelt. Die andere Hälfte wurde in 2 ml absol. Benzol gelöst und mit 3 Tropfen PCl<sub>3</sub> 1 Stde. bei 70° gerührt. Nach dem Erkalten wurde über Glaswolle in ein Kölbchen gegossen, mit wenig absol. Benzol nachgespült und im Vak. zur Trockene gedampft. Hierauf wurde nochmals mit 1 ml absol. Benzol abgedampft, das Säurechlorid in 2 ml absol. Benzol gelöst und die Lösung mit dem getrockneten Na-Salz vereinigt. Es wurde unter Rühren 45 Min. am Rückfluß gekocht. Die Reinigung erfolgte mittels präparativer DC (Benzol), wobei man 3,5 mg (26% d. Th.) Anhydrid erhielt. IR: 1720 und 1770 cm<sup>-1</sup> (CO—O—CO). C<sub>44</sub>H<sub>38</sub>Fe<sub>4</sub>O<sub>3</sub>.

*Umsetzung mit (—)- $\alpha$ -Phenäthylamin*

Das Anhydrid von **13** (3,5 mg) wurde mit 1 ml einer Lösung von 38 mg (—)- $\alpha$ -Phenäthylamin (0,31 mMol) versetzt und die Mischung 4 Tage bei Zimmertemp. aufbewahrt. (Bei 0° erfolgt kaum eine Reaktion.) Hierauf haben wir mit Äther verdünnt, mit 1*n*-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ausgeschüttelt, die äther. Phase zweimal mit wäbr. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung extrahiert, die wäbr. Phase mit Äther überschichtet und mit 1*n*-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> angesäuert. Aus der gewaschenen (H<sub>2</sub>O) und getrockneten (MgSO<sub>4</sub>) organischen Phase erhielt man 0,7 mg (39% d. Th.) (+)-**13**. Die optische Reinheit *p* der so erhaltenen Säure wurde sowohl aus der Amplitude der ORD-Kurve (Cottoneffekt um 440 nm) bzw. aus den  $\Delta \epsilon$ -Werten (495 und 435 nm) des CD (vgl. Tab. 1) zu 3,9 bzw. 4,2% berechnet.