

## Stereochemie von Metallocenen, 23. Mitt.<sup>1</sup>:

Optische Aktivität des inhärent symmetrischen, dissymmetrisch gestörten Ferrocenchromophors

(44. Mitt. über Ferrocenderivate)<sup>2</sup>

Von

**H. Falk, Christine Krasa und K. Schlögl**

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 27. September 1968)

Zum Studium des optisch aktiven Ferrocenchromophors wurden (um 450 nm) die Rotationsdispersionen (*ORD*) solcher Ferrocenderivate gemessen, die ein Chiralitätszentrum bekannter Absolutkonfiguration entweder in einem anellierten Ring oder in einer Seitenkette enthalten. Die Untersuchung von Epimerenpaaren ermöglichte die „Eliminierung“ der Ferrocenchiralität, wodurch die dissymmetrische Störung des inhärent symmetrischen Chromophors einer Interpretation zugänglich wird.

*Cottoneffekte* um 450 nm sind auch noch (in abnehmender Intensität) bei solchen, rein zentrochiralen Ferrocenderivaten festzustellen, in denen die Chiralitätszentren durch ein oder zwei C-Atome vom *Fc*-Rest getrennt sind.

*Stereochemistry of the Metallocenes, XXIII. (Ferrocene Derivatives, XLIV.): Optical Activity of the Inherent Symmetric, Dissymmetrically Disturbed Ferrocene Chromophore*

Optical rotatory dispersion curves of ferrocene derivatives having a centre of chirality of known absolute configuration either in an anellated ring or in a side chain have been recorded in order to study the optically active ferrocene chromophore around 450 nm. By investigating pairs of epimers the ferrocene chirality was "eliminated", thus permitting of an interpretation

<sup>1</sup> 22. Mitt.: K. Bauer, H. Falk und K. Schlögl, Mh. Chem. **99**, 2186 (1968).

<sup>2</sup> 43. Mitt.: H. Egger und A. Nikiforov, Mh. Chem. **100**, 242 (1969).

of the dissymmetric perturbation of the inherently symmetric chromophore.

*Cotton* effects around 450 nm can also be observed (though with decreasing intensity) in purely centrochiral ferrocene derivatives, in which the centres of chirality are separated from the *Fc*-residue by one or two C-atoms.

### Einleitung, Problemstellung

Monosubstituierte Metallocene (*Mc*-R) gehören der Punktgruppe  $C_s$  an; homoanulare Substitution mit einem von R verschiedenen Rest R' führt daher zu (disubstituierten) Metallocenen der Punktgruppe  $C_1$ . Solche Verbindungen sind chiral und daher prinzipiell in ihre optischen Antipoden spaltbar. Dieses Gebiet der „Metallocenchiralität“ wurde besonders eingehend an Ferrocenderivaten studiert<sup>3</sup>: Über 90 optisch aktive Ferrocene wurden untereinander konfiguratativ korreliert<sup>3, 4</sup>, die absolute Konfiguration<sup>3, 5</sup> und optische Reinheit<sup>6</sup> von Schlüsselsubstanzen wurde ermittelt; die Rotationsdispersion (*ORD*) besonders im Bereich der „Ferrocenbande“ (um 440—460 nm) zeigte signifikante Beziehungen zwischen dem Vorzeichen des entsprechenden *Cottoneffektes* und der absoluten Konfiguration des Ferrocens (Metallocens) einerseits<sup>7</sup> und der Konformation bestimmter Substituenten andererseits<sup>8</sup>.

Das umfangreiche Untersuchungsmaterial hatte gezeigt, daß die optische Aktivität des Ferrocenchromophors („Ferrocen- bzw. Metallocenchiralität“) zwei Beiträge enthält:

1. Den meist geringen Anteil der eigentlichen molekularen Chiralität des Metallocens, und 2. einen Beitrag aus der Konformationschiralität, dessen Größe sowohl von der  $\pi$ -Konjugation des Substituenten (wie z. B. —CO—R oder —CH=CH—R) als auch von dessen räumlicher Fixierung in bestimmten Lagen abhängt<sup>8</sup>. Obwohl es sich bei dem der „Ferrocenbande“ entsprechenden Elektronenübergang um einen weitgehend am Eisen lokalisierten d—d-Übergang handelt, spielen im angeregten Zustand Wechselwirkungen mit dem  $\pi$ -Elektronensystem der Fünfringe eine gewisse Rolle<sup>9</sup>. Bei einer Klassifizierung der optischen Aktivität eines solchen

<sup>3</sup> 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.

<sup>4</sup> G. Haller und K. Schlögl, Mh. Chem. **98**, 2044 (1967).

<sup>5</sup> O. L. Carter, A. T. McPhail und G. A. Sim, J. Chem. Soc. A **1967**, 365.

<sup>6</sup> P. Reich-Rohrwig und K. Schlögl, Mh. Chem. **99**, 1752 (1968).

<sup>7</sup> H. Falk und K. Schlögl, Tetrahedron [London] **1966**, 3047.

<sup>8</sup> H. Falk, G. Haller und K. Schlögl, Mh. Chem. **98**, 2058 (1967); H. Falk und G. Haller, Mh. Chem. **98**, 2290 (1967).

<sup>9</sup> A. T. Armstrong, F. Smith, E. Elder und S. P. McGlynn, J. Chem. Physics **46**, 4321 (1967); A. T. Armstrong, D. G. Carroll und S. P. McGlynn, J. Chem. Physics **47**, 1104 (1967).

Chromophors<sup>10</sup> ist daher zu beachten, ob das  $\pi$ -Elektronensystem des Substituenten mit jenem des Ringes in Wechselwirkung treten kann (Konjugation, Homokonjugation) und wie weit das System relativ zum Metalloccenrest konformativ fixiert ist.

Daraus folgt, daß man beim Studium der optischen Aktivität von Metalloccenderivaten meist mit einer Vielfalt von (Übergangs-)Fällen zwischen den beiden Extremen — inhärent dissymmetrischer und inhärent symmetrischer, dissymmetrisch gestörter Chromophor<sup>10</sup> — zu rechnen hat.

Bisher waren überwiegend unsymmetrisch substituierte Ferrocenderivate untersucht worden, die ihre optische Aktivität also der „Metalloccenchiralität“ verdanken<sup>3</sup>; bei ihnen handelt es sich je nach Substitutionstyp um Übergangsfälle zwischen den erwähnten Extremen, wobei Verbindungen mit konjugierten  $\pi$ -Systemen und ausgeprägter Konformationschiralität wahrscheinlich näher dem einen Grenzfall (inhärent dissymmetrischer Chromophor) einzuordnen sind.

Es schien daher von Interesse, jetzt solche Verbindungen systematisch zu untersuchen, die ihre optische Aktivität überwiegend einem inhärent symmetrischen, (durch ein Chiralitätszentrum) dissymmetrisch gestörten Ferrocenchromophor verdanken. Hierfür sollten u. a. zentrochirale Ferrocenderivate vom Typ  $Fc(CH_2)_n C(R, R_1, R_2)$  ( $n = 0, 1, 2$ ) herangezogen, und der Einfluß der Chiralitätszentren auf die optische Aktivität der Ferrocenbande (Cottoneffekte um 450 nm) untersucht werden. Hierüber wird im folgenden berichtet.

### Methodik

Eine wesentliche Voraussetzung für das Studium einer dissymmetrischen Störung eines inhärent symmetrischen Chromophors ist die genau bekannte „Relativlage“ der einzelnen Liganden zueinander sowie in bezug auf den fraglichen Chromophor; es müssen daher sowohl die Absolutkonfigurationen von Chiralitätszentren als auch die Art einer allfälligen Konformationsfixierung bekannt sein (vgl. z. B.<sup>10, 11</sup>).

Diese Forderung ist aber praktisch nur bei solchen Verbindungen erfüllt, bei denen ein Chiralitätszentrum in einem anellierten Ring vorliegt und deshalb eine genau bekannte — weil fixierte — Lage im Raum einnimmt<sup>10</sup>. In der Metalloccenreihe weisen solche Verbindungen jedoch meist „Metalloccenchiralität“ auf, weil der Metalloccenrest unsymmetrisch

<sup>10</sup> P. Crabbé, „Optic. Rotat. Dispersion and Circular Dichroism in Org. Chemistry“, Holden-Day, San Francisco, 1965; in: „Topics in Stereochemistry“, hrsg. von N. L. Allinger und E. L. Eliel, Band I, S. 93. Interscience, New York, 1967.

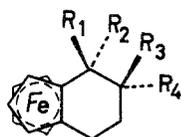
<sup>11</sup> a) J. H. Brewster und J. G. Buta, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 2233 (1966);  
b) L. Verbit und P. J. Heffron, Tetrahedron [London] **1967**, 3865.

substituiert ist<sup>3</sup>. Es ist daher notwendig, diesen Anteil der Chiralität durch ein geeignetes Verfahren zu eliminieren. Dies kann am einfachsten durch einen Vergleich von Epimerenpaaren erreicht werden.

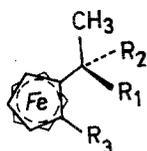
Schon in einer früheren Arbeit<sup>12</sup> konnte gezeigt werden, daß sich bei solchen Metallocenen, die beide Chiralitätselemente (also Metallocenchiralität und Chiralitätszentrum) enthalten, die optischen Drehungen  $[\alpha]_D$  durch ein Inkrementsystem beschreiben lassen.

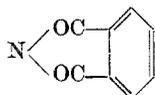
Es sollte dann durch Variation der Substituenten am Ferrocen ein weiterer Einblick in die molekularen Gegebenheiten einer dissymmetrischen Störung des Metallocenchromophors gewonnen werden. Wir haben daher in den Kreis der Betrachtungen auch einige offenkettige Ferrocenderivate mit einbezogen, deren Substituenten jenen analoger cyclischer Verbindungen entsprechen.

Die untersuchten Verbindungen sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt:

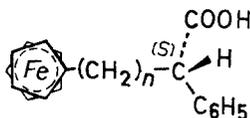
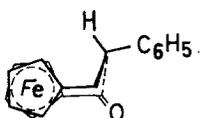


Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
1	OH	H	H	H
2	OAc	H	H	H
3	H	OH	H	H
4	H	OAc	H	H
5	H	NH <sub>2</sub>	H	H
6	H	NHAc	H	H
7	CH <sub>3</sub>	OH	H	H
8	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OH	H	H
9	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H
10	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
11	H	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

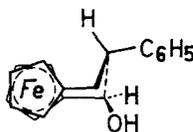


Verbdg. Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
12	OH	H	CH <sub>3</sub>
13	OAc	H	CH <sub>3</sub>
14	H	OH	CH <sub>3</sub>
15	H	OAc	CH <sub>3</sub>
16	H	NH <sub>2</sub>	H
17	H	N=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
18	H	NHCONHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H
19	H	NHAc	H
20	H		H
21	H	OH	H

<sup>12</sup> H. Falk und K. Schlögl, Mh. Chem. **96**, 1081 (1965).

22  $n = 1$ 23  $n = 2$ 

24



25

### Darstellung, Racematspaltung, Absolutkonfiguration

Die Darstellung der Verbindungen 1—4, 8—18 und 21—25 erfolgte nach bereits beschriebenen Verfahren (vgl. exper. Teil). 5 wurde in Analogie zu 16 durch katalytische Hydrierung des Oxims von 1,2-( $\alpha$ -Oxotetramethylen)-ferrocen (26) dargestellt; Acetylierung von 5 lieferte 6. 7 wurde durch Umsetzung des Ketons 26 mit  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  gewonnen. Die Acylderivate 19 und 20 erhielt man aus dem Amin 16 durch Umsetzung mit Essigsäure- bzw. Phthalsäureanhydrid.

Die Ringverbindungen 1—9 wurden aus dem optisch aktiven Keton 26 bekannter optischer Reinheit und der Absolutkonfiguration (+)-(1*S*)<sup>3, 6</sup> dargestellt und lagen daher in optisch aktiver Form vor. Entsprechend wurden die offenkettigen Derivate 12—15 aus dem beschriebenen<sup>7</sup> (—)-(1*S*)- $\alpha$ -Acetyl-methylferrocen erhalten. Zur absoluten Konfiguration von 10 und 11 vgl.<sup>13</sup> Bei den Folgeprodukten von 16 (17—20) ändert sich die Konfiguration des Chiralitätszentrums nicht; es wurde angenommen, daß bei der früher beschriebenen Racematspaltung<sup>14</sup> eine optisch reine Verbindung erhalten wurde. Die Zuordnung der absoluten Konfiguration (+)-(1*S*) für 16 (und damit für 17—20) erfolgte durch Anwendung der kinetischen Racematspaltung von  $\alpha$ -Phenylbuttersäureanhydrid<sup>15</sup>.

Es ist bemerkenswert, daß das analoge  $\alpha$ -Phenäthylamin die Konfiguration (+)-(1*R*) besitzt.

Da zur Spaltung von 21 die kinetische Racematspaltung mit opt. aktivem  $\alpha$ -Phenylbuttersäureanhydrid versagte, wurde die Verteilungs-chromatographie im System Cyclohexan—Diäthyltartrat in einer *BN*-Kammer herangezogen<sup>1</sup>. Die absolute Konfiguration sowie die optische

<sup>13</sup> H. Falk und K. Schlögl, Mh. Chem. **96**, 1065 (1965).

<sup>14</sup> K. Schlögl und M. Fried, Mh. Chem. **95**, 558 (1964).

<sup>15</sup> Vgl. z. B.: H. Falk und K. Schlögl, Mh. Chem. **96**, 276 (1965); R. Weidmann und A. Horeau, Bull. soc. chim. France **1967**, 117.

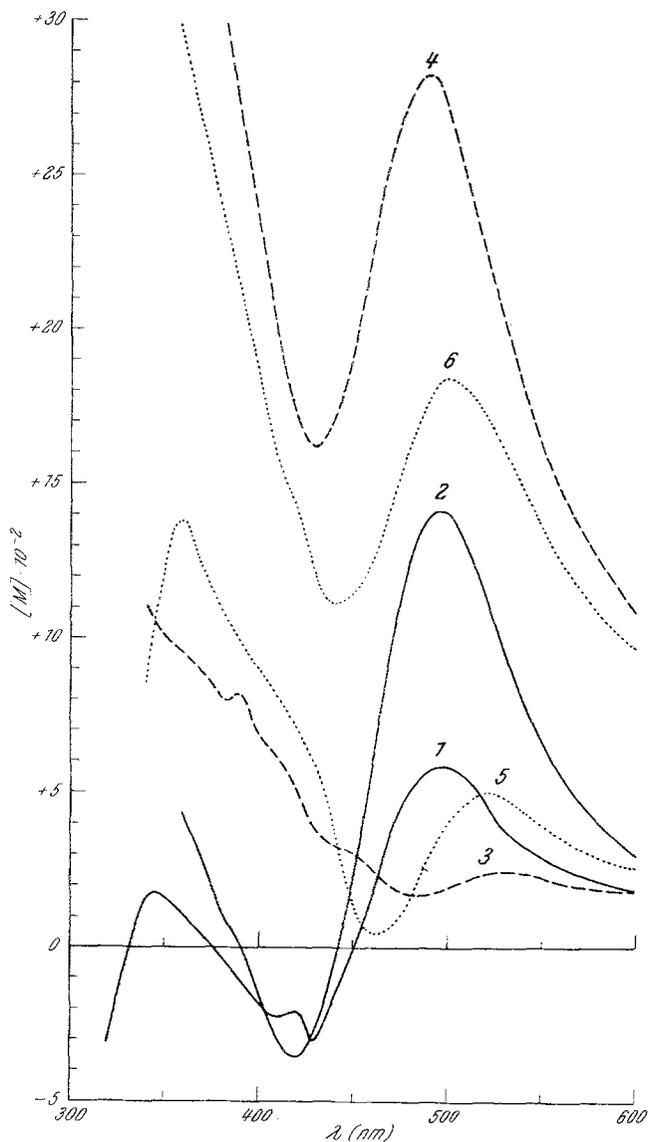


Abb. 1. ORD von Derivaten des 1,2-(Tetramethylen)-ferrocens:  $\alpha$ -*exo*-Hydroxy- bzw. -Acetoxy (1 bzw. 2 ———),  $\alpha$ -*endo*-Hydroxy- bzw. -Acetoxy (3 bzw. 4 - - - -) und  $\alpha$ -*endo*-Amino- bzw. -Acetylamino (5 bzw. 6 ·····)

Reinheit des dabei erhaltenen (+)-**21** konnten vor allem wegen der geringen optischen Aktivierung ( $[\alpha]_D + 2,5^\circ$ ) nicht ermittelt werden.

Die Säure **22**<sup>16</sup> konnte mit Hilfe von (—)- $\alpha$ -Phenäthylamin glatt in die Antipoden gespalten werden; ihre Absolutkonfiguration (—)-(*S*)\* wurde

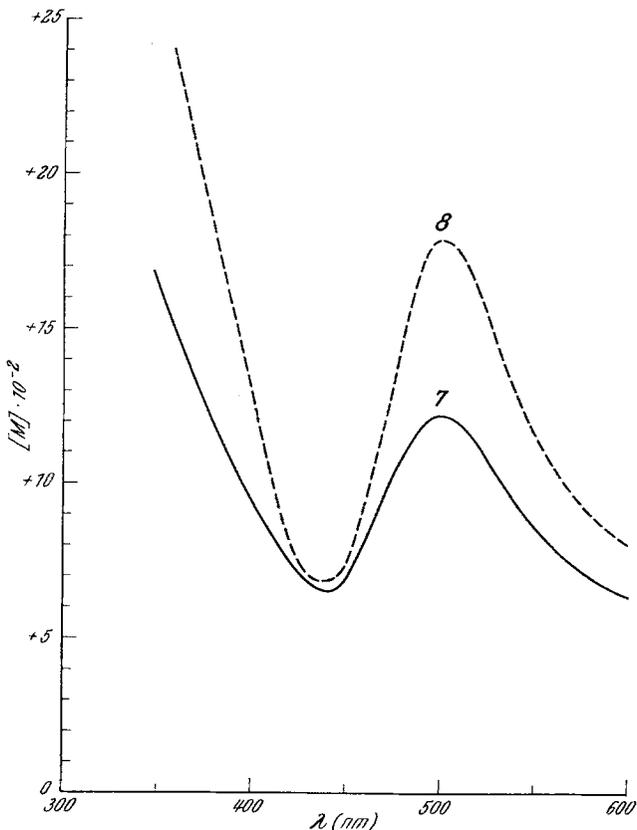


Abb. 2. ORD von 1,2-( $\alpha$ -*exo*-Methyl- bzw. -Phenyl)- $\alpha$ -*endo*-hydroxy-tetramethylen-ferrocen (**7** ——— bzw. **8** - - - -)

\* Hier zeigt sich einmal mehr die Problematik der allgemein gebräuchlichen stereochem. Nomenklatur für Enantiomere (bekannter Absolutkonfiguration), nämlich (+)- bzw. (—)- (*R*) bzw. (*S*), wobei sich die Vorzeichen auf die Drehungsrichtung bei 589 nm beziehen. Wenn jedoch wie bei **22** (trotz optischer Reinheit und einem ausgeprägten Cottoneseffekt in der Nähe von 589 nm) der  $[\alpha]_D$ -Wert sehr klein und daher auch bezüglich des Vorzeichens uncharakteristisch ist, wäre es vielleicht günstiger, für die Kennzeichnung eines Antipoden das Vorzeichen des längstwelligsten Cottoneseffektes zu wählen. Dies wäre dann entsprechend zu indizieren: Im vorliegenden Fall also (—)<sub>CE</sub>-(*S*).

<sup>16</sup> B. Gautheron und J. Tirouflet, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **258**, 6443 (1964).

durch oxydativen Abbau mit  $\text{CrO}_3$  zur (+)-Phenylbernsteinsäure bekannter Konfiguration (*S*) ermittelt. Die gleiche Konfiguration ergab sich aus der kinetischen Racematspaltung des Anhydrids von **22** mit optisch aktivem  $\alpha$ -Phenäthylamin (s. exper. Teil).

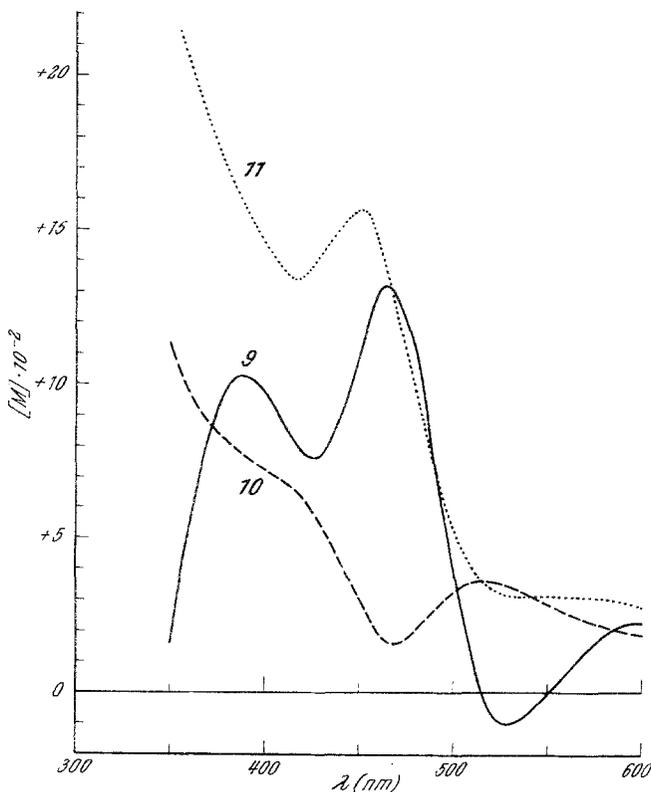


Abb. 3. ORD von Phenylderivaten des 1,2-(Tetramethylen)-ferrocens: **9** (—), **10** (- - -) und **11** (.....)

(+)-**24** erhielt man durch Cyclisierung von (—)-**22** mit Trifluoressigsäureanhydrid nach<sup>16</sup>, und daraus (+)-**25** durch Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$ . **24** und **25** sind somit auch bezüglich ihrer Stereochemie Folgeprodukte von **22**.

Die in der Formelübersicht gezeigten Absolutkonfigurationen entsprechen jenen Enantiomeren, deren ORD in den Abb. 1—6 gezeigt und im folgenden diskutiert werden. Alle ORD (bis auf **21**) sind auf optische Reinheit korrigiert.

## Ergebnisse

Die ORD der erwähnten Verbindungen sind in den Abb. 1—6 im Gebiet der „Ferrocenbande“ mit den Cottoneffekten um 440—460 nm gezeigt.

## Diskussion der Ergebnisse

Wie bereits erwähnt, ist eine sinnvolle Diskussion des Einflusses eines Chiralitätszentrums auf die optische Aktivität der „Ferrocenbande“ nur im Fall von Enantiomerenpaaren bzw. ihrer einfachen Derivate möglich.

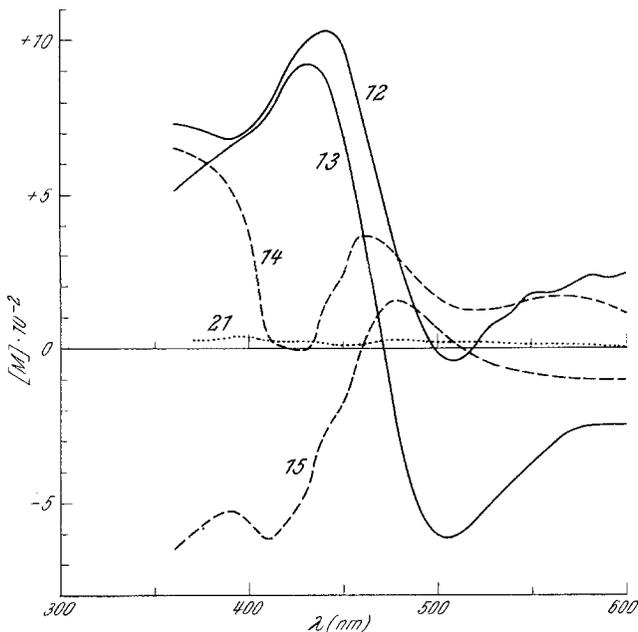


Abb. 4. ORD von Ferrocenyl-methyl-carbinol (21 . . . . .) und seinen kern-methylierten und O-acetylierten Derivaten:  $\psi$ -*exo*-Hydroxy- bzw. -Acetoxy- (12 bzw. 13 ———) und  $\psi$ -*endo*-Hydroxy- bzw. -Acetoxy- (14 bzw. 15 - - - - -)

Beim Vergleich der ORD des *exo*-Carbinols 1 mit dem Epimeren 3 zeigt sich zwischen 600 und 400 nm ein signifikanter Unterschied; während man 1 einen positiven Cottoneffekt bei etwa 460 nm zuordnen kann, ist bei 3 aus dem ORD eine Aussage kaum möglich (Abb. 1) (Vgl. jedoch hierzu die Ergebnisse der CD-Messung, s. unten.) Es scheint aber durchaus berechtigt — und die rechnerischen Ergebnisse bezüglich der Drehung bei der  $\text{Na}_D$ -Linie<sup>12</sup> stützen diese Annahme —, die Beiträge zur optischen Aktivität additiv aufzubauen: Und zwar aus einem Anteil für die reine Molekülchiralität und einem solchen für die Aktivität des Chiralitätszentrums bzw. von chiralen Konformationen des anellierten Ringes.

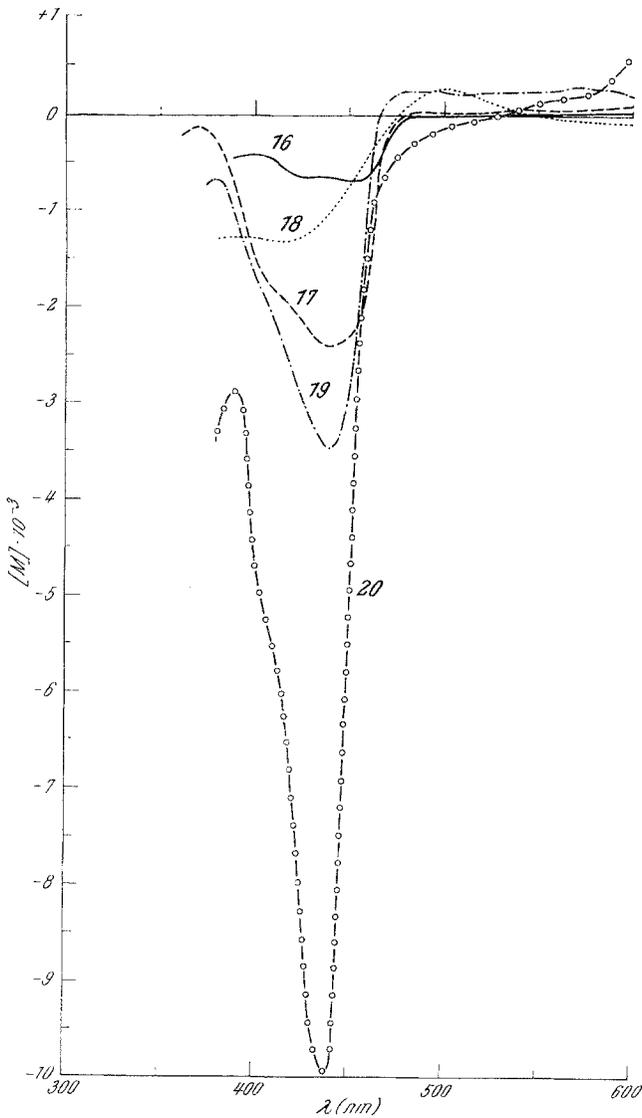


Abb. 5. ORD von  $\alpha$ -Ferrocenyl-äthylamin (**16** ———) und seinen Derivaten: N-Isopropyliden (**17** - - - - -), N-(N'-Phenylcarbonyl) (**18** .....), N-Acetyl (**19**.....) und N-Phthaloyl (**20** -o-o-o-)

Ersteren erhält man, indem man das „arithmetische Mittel der ORD-Kurven“ von (+)-**1** und (+)-**3** bildet, letztere aus dem Mittel der Kurven von (+)-**1** und (—)-**3**.

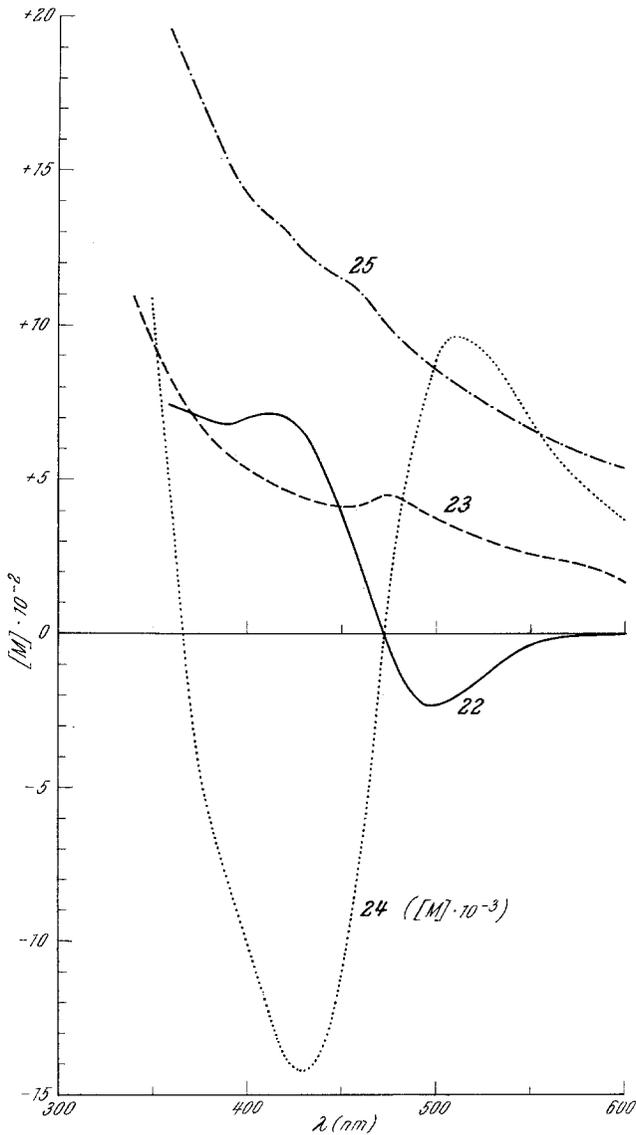


Abb. 6. ORD der  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ - bzw. - $\gamma$ -ferrocenyl-propion- bzw. -buttersäure **22** (—) bzw. **23** (- - - -) und der heteroanular überbrückten Ferrocenderivate **24** (.....) und **25** (- · - · -). (Für **24** ist der Ordinatenmaßstab auf  $[M] \cdot 10^{-3}$  zu ändern)

Wie aus den Absolutkonfigurationen der epimeren Carbinole [(+)-(1*S*), (*S*)-**1**; (+)-(1*S*), (*R*)-**3** und (—)-(1*R*), (*S*)-**3**]\* hervorgeht, „eliminiert“ man ja bei der Operation  $([M_1]_\lambda + [M_3]_\lambda)/2$  im ersten Fall [(+)-**1** und (+)-**3**], den aus dem Chiralitätszentrum stammenden Anteil, im zweiten Fall

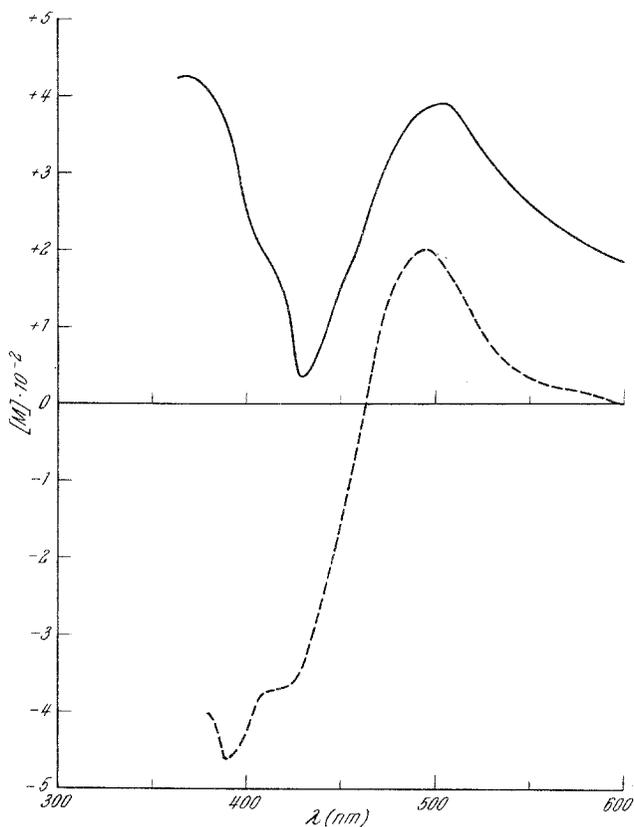


Abb. 7. Anteile der Metallocenchiralität (—) bzw. Zentrochiralität (- - - -) in den ORD der epimeren Carbinole **1** und **3**, erhalten durch Bildung des „arithmetischen Mittels der ORD-Kurven“ von (+)-**1** und (+)-**3** bzw. (+)-**1** und (—)-**3**

[(+)-**1** und (—)-**3**], den Anteil der Aktivität aus der Metallocenchiralität. Das Ergebnis ist in Abb. 7 gezeigt.

Beim *exo*-Carbinol **1** ist demnach einem positiven *Cottoneffekt* für die Molekülchiralität (1*S*) ein positiver *Cottoneffekt* überlagert. Es ist allerdings zu beachten, daß im Anteil für die Zentrochiralität noch ein

\* (1*S*) bzw. (1*R*) beziehen sich auf die Konfiguration des metallocenchiralen Teils (vgl.<sup>3</sup>), (*S*) bzw. (*R*) auf das Chiralitätszentrum.

weiterer Beitrag aus der Konformationschiralität des anellierten Ringes enthalten ist! Es befindet sich ja jedes Ringatom in einer bestimmten (meist chiralen) Lage relativ zum Ort des betrachteten elektronischen Überganges und leistet damit einen gewissen Beitrag zur optischen Aktivität des Chromophors.

Eine Bestätigung dieser Aussagen wurde auch aus der Messung des Circular dichroismus (*CD*) der epimeren Carbinole **1** und **3** erhalten: (+)-**1** weist bei 455 nm einen positiven, (+)-**3** einen negativen *CD* auf. (+)-**1**:  $\Delta \epsilon = +0,20$  ( $\epsilon_{450} \sim 70$ ); (+)-**3**:  $\Delta \epsilon = -0,07$  ( $\epsilon_{450} \sim 100$ ).

Ein Vergleich der *ORD* des *endo*-Carbinols **3** mit jener von **7** und **8** (Abb. 1, 2) liefert eine weitere Stütze für die oben gemachten Annahmen: In **3** wird das *exo*-ständige H-Atom durch CH<sub>3</sub> (**7**) bzw. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**8**) ersetzt; dies hat eine Änderung des Kurventyps zur Folge. Die *ORD*-Kurven nehmen nun bei **7** und **8** eher die Form des *exo*-Carbinols **1** an. Dies läßt sich einerseits als Folge der Größenverhältnisse der Polarisierbarkeiten von H, OH, CH<sub>3</sub> und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und andererseits durch Umklappen der Ringkonformation in eine solche erklären, in der aus der *a'*-*exo*- eine *e'*-*exo*-Position wird.

Der Ersatz von *endo*-OH in **3** durch NH<sub>2</sub> (**5**) führt zu einer *ORD*-Kurve vergleichbaren Typs (Abb. 1).

Acetylierung von **1**, **3** und **5** liefert **2**, **4** bzw. **6**; dabei ergibt sich eine wesentliche Änderung der *ORD* gegenüber den nichtacetylierten Verbindungen (Abb. 1). Einerseits scheint hier der Anteil der Molekülchiralität vorherrschend zu werden, andererseits dürfte aber auch das Konformationsgleichgewicht der Acetylgruppe eine Rolle spielen, da die Kurve des *exo*-Acetylderivates **2** nun unter der des *endo*-Derivates **4** liegt. Bei einer allfälligen weiteren Interpretation ist aber zu beachten, daß die  $[M]_{\lambda}$ -Werte stark konzentrationsabhängig sind, und deshalb bei der Diskussion der *ORD*-Kurven des gleichen Typs große Vorsicht am Platze ist.

Die *ORD* der Phenylderivate **9**, **10** und **11** (Abb. 3) sind insofern schwer zu verstehen, als eine Messung des *CD* dieser Verbindungen auf eine Überlagerung *getrennter Cotton*effekte hinweist: **10** zeigt bei 500 und 440 nm *Cotton*effekte mit  $\Delta \epsilon$  von +0,03 bzw. -0,03 ( $\epsilon_{450} \sim 90$ ); für **11** liegen die Effekte bei 490 und 425 nm,  $\Delta \epsilon = -0,20$  bzw. +0,07 ( $\epsilon_{450} \sim 80$ ).

Erwartungsgemäß sind die *ORD*-Kurven der offenkettigen Verbindungen **12** und **14** (Abb. 4) im Vergleich zu jenen analoger cyclischer Verbindungen (**1** und **3**, Abb. 1) etwa enantiomer. Wieder wird der Effekt durch Acetylierung (zu **13** bzw. **15**) vergrößert (Abb. 4). Da aber hier die Möglichkeiten für die Konformationen der Acetylgruppen durch die benachbarte (Kern-)Methylgruppe eingeschränkt sind, bleibt in beiden Fällen der Kurventyp des entsprechenden Carbinols (**12**, **14**) erhalten.

Die *ORD* der Verbindungen 16—20 (als monosubstituierte Derivate ohne „Ferrocenchiralität“) sind vom gleichen Typ, unterscheiden sich aber in der Größe der Amplituden (Abb. 5). In diesen Verbindungen wird natürlich auch schon die Konformationsfreiheit der Substituenten maßgebliche Beiträge liefern. Dies gilt auch für die *ORD* des Carbinols 21.

Bei zunehmender Entfernung des Chiralitätszentrums vom Kern wird der Effekt (d. h. die dissymmetrische Störung des Ferrocenchromophors und damit die „Amplitude“ des *Cottoneffektes*) erwartungsgemäß geringer; dies geht aus den *ORD*-Kurven der Ferrocenyl-phenylcarbon-säuren 22 und 23 deutlich hervor (Abb. 6).

Bis jetzt ist es uns leider nicht gelungen, die erste Verbindung dieser Reihe, Ferrocenyl-phenyl-essigsäure ( $n = 0$ ), darzustellen.

Sehr deutlich wird der Unterschied zwischen dem weitgehend inhärent dissymmetrischen und dem dissymmetrisch gestörten, inhärent symmetrischen Chromophor in den *ORD*-Kurven von 24 und 25 (Abb. 6).

Mit Aufhebung der (wohl eingeschränkten) Konjugation Ring—C=O in 24 durch Reduktion dieses Ketons zum Carbinol 25 (beide Verbindungen sind ja als *heteroanular* überbrückte Derivate *nicht* „ferrocenchiral“) verschwindet praktisch die gesamte Aktivität der Ferrocenbande.

Auf Grund der angeführten Beispiele ergibt sich, daß die lokale Symmetrie, die für die optische Aktivität des inhärent symmetrischen, dissymmetrisch gestörten Chromophors maßgeblich ist, in Übereinstimmung mit der Symmetrie des monosubstituierten Fünfringes  $C_{2v}$ -Charakter besitzt. Die beiden Extreme hinsichtlich der Klassifizierung der Ursache der optischen Aktivität der „Ferrocenbande“ unterscheiden sich demnach auch in den Symmetrieverhältnissen.

Beim inhärent symmetrischen, dissymmetrisch gestörten Typ (keine Konjugationsmöglichkeit zwischen Substituent und Ring bzw. Ausweitung des  $\pi$ -Elektronensystems des Fünfringes) ist die „Symmetrieregeln“ (vgl. hierzu<sup>17</sup>) vom Typ  $C_{2v}$  (bezogen auf den substituierten Ring!). Beim inhärent dissymmetrischen Typ (Konjugation bzw. Homokonjugation zwischen Substituent und Ring) hat die „Symmetrieregeln“ den Typ  $C_s$  bis  $C_{2h}$  (bezogen auf das Zentralatom). Die dadurch verursachten optischen Aktivitäten (Amplituden der *Cottoneffekte*) sind in der Regel *um Größenordnungen* höher als die durch Störungen der ersten Art verursachten Aktivitäten.

Weitere *ORD*- und *CD*-Untersuchungen an Ferrocenderivaten mit definierter Stereochemie (z. B. Derivaten von Aminosäuren und Peptiden) sollen die bis jetzt gewonnenen Erkenntnisse über den optisch aktiven Ferrocenchromophor (und andere Metallocenchromophore) erweitern und vertiefen.

<sup>17</sup> J. A. Schellman, J. Chem. Physics 44, 55 (1966).

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

### Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte wurden am *Kofler*-Heizmikroskop (Thermometerablesung) ermittelt. Bei den optisch unreinen Produkten sind die Schmelzpunkte oft unscharf und daher wenig charakteristisch. Die Reinigung aller Verbindungen erfolgte durch Chromatographie — entweder an Säulen von Aluminiumoxid (stand. nach *Brockmann*, Akt.-Stufe II—III) oder durch präparative Dünnschichtchromatographie (*DC*) an Kieselgel-G (*Merck*). Die Identifizierung und Charakterisierung erfolgte durch *NMR*-, *IR*- und *UV*-Spektren, die mit den Geräten Spektrometer A-60 A (*Varian*), Spektrometer 237 (*Perkin-Elmer*) und *Beckman*-DU-Spektrophotometer, Modell 2400, aufgenommen wurden.

Die optischen Drehungen wurden mit einem lichtelektrischen Polarimeter 141 (*Perkin-Elmer*) bei 20° (Thermostatierung) in einer 1 dm-Küvette gemessen. Die Aufzeichnung der ORD-Kurven (vgl. Abb. 1—6) erfolgte mit einer bei<sup>18</sup> beschriebenen Anordnung. Der *CD* wurde mit einem *Roussel-Jouan*-Dichrograph (Modell B) gemessen.

Alle  $[\alpha]_D$  und  $[M]_\lambda$ -Werte sind (mit Ausnahme von **21**) auf optische Reinheit korrigiert.

#### (+)-1,2-( $\alpha$ -*exo*- und *endo*-Hydroxy-tetramethylen)-ferrocen (**1** und **3**)

Für die Darstellung aus (+)-1,2-( $\alpha$ -Oxotetramethylen)-ferrocen (**26**) ( $[\alpha]_D + 580^\circ$ )<sup>3, 19</sup> durch Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  und die  $[\alpha]_D$ -Werte vgl. <sup>19</sup>.

**1**: *UV*-Maxima\* sind hier und im folgenden in nm angegeben; die  $\epsilon$ -Werte sind in ( ) angeführt: 450 ( $\sim 70$ ).

*ORD*\*:  $[M]_{500} + 580^\circ$ ,  $[M]_{430} - 305^\circ$ ,  $[M]_{420} - 210^\circ$ ,  $[M]_{410} - 225^\circ$ ,  $[M]_{346} + 175^\circ$  (Abb. 1).

*CD*\*:  $\Delta\epsilon_{455} + 0,20$ .

**3**: *UV*: 450 ( $\sim 100$ ).

*ORD*:  $[M]_{530} + 240^\circ$ ,  $[M]_{485} + 178^\circ$ ,  $[M]_{390} + 823^\circ$ ,  $[M]_{382} + 800^\circ$  (Abb. 1).

*CD*:  $\Delta\epsilon_{445} - 0,07$ .

#### (+)-1,2-( $\alpha$ -*exo*- und *endo*-Acetoxy-tetramethylen)-ferrocen (**2** und **4**)

Darstellung aus **1** bzw. **3** durch Acetylierung mit  $\text{Ac}_2\text{O}$  nach<sup>20, 21</sup>.  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{FeO}_2$ .

**2**:  $[\alpha]_D + 122 \pm 5^\circ$  ( $c = 0,48$ ).

*ORD*:  $[M]_{495} + 1415^\circ$ ,  $[M]_{420} - 355^\circ$  (Abb. 1).

**4**:  $[\alpha]_D + 331 \pm 5^\circ$  ( $c = 0,38$ ).

*ORD*:  $[M]_{490} + 2825^\circ$ ,  $[M]_{430} + 1620^\circ$  (Abb. 1).

\* Alle Messungen ( $[\alpha]_D$ , *UV*, *ORD* und *CD*) erfolgten in Äthanol.

<sup>18</sup> H. Falk und G. Haller, *Allgem. und prakt. Chem.* **19**, 160 (1968).

<sup>19</sup> K. Schlögl, M. Fried und H. Falk, *Mh. Chem.* **95**, 576 (1964).

<sup>20</sup> H. Falk und K. Schlögl, *Mh. Chem.* **96**, 266 (1965).

<sup>21</sup> A. Hill und J. H. Richards, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 4216 (1961).

*(+)-1,2-( $\alpha$ -endo-Amino-tetramethylen)-ferrocen (5)*

Zur Darstellung durch  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion des Oxims von **26** vgl. <sup>22</sup>.

In Analogie zu **16**<sup>14</sup> wurden 200 mg (0,743 mMol) Oxim<sup>23</sup> von **26** in 150 ml Äthanol in Gegenwart von Raney-Nickel bei 75° und 100 atm. 7,5 Stdn. hydriert. Nach Reinigung des Rohproduktes durch Dünnschichtchromatographie (DC) (Benzol—Äthanol 15 : 1) wurden 30 mg **5** (16% d. Th.) erhalten. Gelbes Öl.  $[\alpha]_D + 108 \pm 2^\circ$  ( $c = 1,01$ ).  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{FeN}$ .

ORD:  $[M]_{520} + 500^\circ$ ,  $[M]_{462} + 47^\circ$ ,  $[M]_{360} + 1382^\circ$  (Abb. 1).

*(+)-1,2-( $\alpha$ -endo-Acetamido-tetramethylen)-ferrocen (6)*

15 mg (0,0588 mMol) **5** wurden in üblicher Weise (vgl. <sup>22</sup>) acetyliert. Ausb. 7,4 mg (42% d. Th.) gelbes Öl.  $[\alpha]_D + 312 \pm 5^\circ$  ( $c = 0,36$ ).  $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{FeNO}$ .

ORD:  $[M]_{500} + 1840^\circ$ ,  $[M]_{440} + 1115^\circ$  (Abb. 1).

*(+)-1,2-( $\alpha$ -exo-Methyl- $\alpha$ -endo-hydroxy-tetramethylen)-ferrocen (7)*

Zu einer Lösung von 65 mg (0,256 mMol) Keton **26** in absol. Äther (3 ml) wurde bei Raumtemp. unter Rühren eine Lösung von 10 mMol  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  in absol. Äther (10 ml) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stdn. (DC-Kontrolle) unter Rückfluß erhitzt (Farbänderung von dunkelrot nach gelb). Dann wurde etwas Äther zugegeben, unter Eiskühlung mit Wasser zersetzt und gut ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde gründlich mit Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Reinigung des Rohproduktes durch Chromatographie ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Petroläther [ $P\ddot{A}$ ]) wurden 51 mg (74% d. Th.) **7** erhalten. Gelbes Öl. IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $3560\text{ cm}^{-1}$  (OH).  $[\alpha]_D + 142 \pm 3^\circ$  ( $c = 1,0$ ).  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{FeO}$ .

ORD:  $[M]_{500} + 1225^\circ$ ,  $[M]_{440} + 655^\circ$  (Abb. 2).

*(+)-1,2-( $\alpha$ -exo-Phenyl- $\alpha$ -endo-hydroxy-tetramethylen)-ferrocen (8)*

Die Darstellung erfolgte nach <sup>19</sup>.  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{FeO}$ .

ORD:  $[M]_{500} + 1790^\circ$ ,  $[M]_{435} + 690^\circ$  (Abb. 2).

*(+)-1,2-( $\alpha$ -endo-Phenyl-tetramethylen)-ferrocen (9)*

Zur Darstellung vgl. <sup>24</sup>.  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Fe}$ .

ORD:  $[M]_{527} - 100^\circ$ ,  $[M]_{464} + 1320^\circ$ ,  $[M]_{425} + 760^\circ$ ,  $[M]_{388} + 1025^\circ$  (Abb. 3).

*(+)-1,2-( $\beta$ -exo- und endo-Phenyl-tetramethylen)-ferrocen (10 und 11)*

Darstellung und  $[\alpha]_D$ -Werte sind bei <sup>13</sup> beschrieben.  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Fe}$ .

**10**: UV: 450 ( $\sim 90$ ).

ORD:  $[M]_{515} + 355^\circ$ ,  $[M]_{467} + 155^\circ$  (Abb. 3).

CD:  $\Delta \epsilon_{500} + 0,03$ ,  $\Delta \epsilon_{440} - 0,03$ .

**11**: UV: 450 ( $\sim 80$ ).

ORD:  $[M]_{530} + 312^\circ$ ,  $[M]_{452} + 1565^\circ$ ,  $[M]_{418} + 1340^\circ$  (Abb. 3).

CD:  $\Delta \epsilon_{490} - 0,20$ ,  $\Delta \epsilon_{425} + 0,07$ .

<sup>22</sup> J. Boichard und J. Tirouflet, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **253**, 1337 (1961).

<sup>23</sup> K. Schlögl und H. Mechtler, Mh. Chem. **97**, 150 (1966).

<sup>24</sup> P. Reich-Rohrwig und K. Schlögl, Mh. Chem. **99**, 2175 (1968).

(+)- $\Psi$ -*exo*- und *endo*-1-( $\alpha$ -Hydroxyäthyl)-2-methylferrocen (**12** und **14**)

50 mg (0,207 mMol) (—)-1-Acetyl-2-methylferrocen ( $[\alpha]_D - 562^\circ$ )<sup>7</sup> wurden, wie bei<sup>21</sup> beschrieben, mit LiAlH<sub>4</sub> reduziert. Das Carbinolgemisch wurde durch präparative DC (Benzol—Äthanol 15 : 1) aufgetrennt. Ausb. 19,7 mg **12** und 17,2 mg **14** (zusammen 73% d. Th.). C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>FeO.

**12**:  $[\alpha]_D + 6,4 \pm 1,0^\circ$  ( $c = 0,04$ ).

ORD:  $[M]_{508} - 40^\circ$ ,  $[M]_{440} + 1025^\circ$ ,  $[M]_{390} + 675^\circ$  (Abb. 4).

**14**:  $[\alpha]_D + 29 \pm 2^\circ$  ( $c = 0,86$ ).

ORD:  $[M]_{564} + 170^\circ$ ,  $[M]_{520} + 120^\circ$ ,  $[M]_{460} + 360^\circ$ ,  $[M]_{430} - 8^\circ$  (Abb. 4).

(—)- $\Psi$ -*exo*- und *endo*-1-( $\alpha$ -Acetoxyäthyl)-2-methylferrocen (**13** und **15**)

Darstellung durch Acetylierung von **12** bzw. **14** nach<sup>21</sup>. C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>FeO<sub>2</sub>.

**13**:  $[\alpha]_D - 56 \pm 4^\circ$  ( $c = 0,46$ ).

ORD:  $[M]_{505} - 615^\circ$ ,  $[M]_{430} + 920^\circ$  (Abb. 4).

**15**:  $[\alpha]_D - 16 \pm 3^\circ$  ( $c = 0,42$ ).

ORD:  $[M]_{480} + 150^\circ$ ,  $[M]_{410} - 620^\circ$ ,  $[M]_{390} - 530^\circ$  (Abb. 4).

(+)- $\alpha$ -Ferrocenyl-äthylamin (**16**)

Darstellung und Racematspaltung sind bei<sup>14</sup> beschrieben.

ORD:  $[M]_{450} - 682^\circ$ ,  $[M]_{400} - 430^\circ$  (Abb. 5).

*Bestimmung der absoluten Konfiguration von 16 durch kinetische Racematspaltung*

Eine Lösung von 81,2 mg **16** ( $[\alpha]_D + 21 \pm 1^\circ$ ) in 3 ml absol. Pyridin wurde mit 231 mg  $\alpha$ -Phenylbuttersäureanhydrid<sup>15</sup> (gelöst in 2 ml absol. Benzol und 0,5 ml absol. Pyridin), wie früher beschrieben<sup>15</sup>, umgesetzt. Nach 15stdg. Stehen bei 0° wurde wie üblich aufgearbeitet; dabei erhielt man 126,2 mg freie (—)-(*R*)- $\alpha$ -Phenylbuttersäure:  $[\alpha]_D - 0,5 \pm 0,1^\circ$ ,  $[\alpha]_{500} - 0,7 \pm 0,1^\circ$ ,  $[\alpha]_{400} - 1,6 \pm 0,1^\circ$  (Benzol,  $c = 12,6$ ). Daraus folgt für (+)-**16** die Konfiguration (*S*).

*Derivate von 16*

(+)-*N*-Isopropyliden- (**17**)<sup>14</sup>

ORD:  $[M]_{440} - 2400^\circ$ ,  $[M]_{370} - 150^\circ$  (Abb. 5).

(—)-*N*-(*N'*-Phenylcarbamyl)- (**18**)<sup>14</sup>

$[\alpha]_D - 6,5 \pm 1,0^\circ$  ( $c = 0,47$ ).

ORD:  $[M]_{500} + 260^\circ$ ,  $[M]_{414} - 1310^\circ$ ,  $[M]_{390} - 1280^\circ$  (Abb. 5).

(+)-*N*-Acetyl-( $\alpha$ -ferrocenyl)-äthylamin (**19**)

Die Acetylierung wurde analog<sup>25</sup> ausgeführt.

Eine Lösung von 20,6 mg (0,09 mMol) (+)-**16** in 5 ml absol. Benzol wurde mit 0,05 ml Ac<sub>2</sub>O unter N<sub>2</sub> 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Verdünnen mit Wasser und Ausschütteln mit Benzol lieferte (nach Trocknen

<sup>25</sup> J. M. Osgerby und P. L. Pauson, J. Chem. Soc. [London] **1961**, 4600.

über  $\text{MgSO}_4$  und Verdampfen des Lösungsmittels im Vak.) 24 mg (98% d. Th.) **19**, Schmp. 135—140°.  $[\alpha]_{\text{D}} + 36 \pm 3^\circ$  ( $c = 0,65$ ).

ORD:  $[M]_{440} - 3470^\circ$ ,  $[M]_{380} - 670^\circ$  (Abb. 5).

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{FeNO}$ . Ber. N 5,16. Gef. N 5,04.

(—)-*N*-Phthaloyl-( $\alpha$ -ferrocenyl)-äthylamin (**20**)

Zur Darstellung von *N*-Phthaloylderivaten vgl. u. a.<sup>26</sup>

30 mg (0,131 mMol) (+)-**16** wurden in Eisessig mit 38,8 mg (0,261 mMol) Phthalsäureanhydrid 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Verdünnen mit Wasser und Ausäthern ergab (nach Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  und Abdampfen des Äthers im Vak.) 31 mg (65% d. Th.) **20**, Schmp. 138—142°; gelbbraune Kristalle, die rasch verharzen.  $[\alpha]_{\text{D}} - 7 \pm 1^\circ$  ( $c = 0,75$ ).

ORD:  $[M]_{440} - 9940^\circ$ ,  $[M]_{390} - 2870^\circ$  (Abb. 5).

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{FeNO}_2$ . Ber. N 3,90. Gef. N 3,81.

(+)-*Ferrocenyl-methyl-carbinol* (**21**)

Zur Darstellung des racem. Carbinols vgl.<sup>27</sup>

*Partielle Racematspaltung von 21 durch Verteilungschromatographie*

Das racem. Carbinol **21** wurde einer Dünnschicht-Verteilungschromatographie auf mit (+)-Diäthyltartrat (*DÄT*) gesättigtem Kieselgel-G unter Verwendung von *DÄT*-gesättigtem Cyclohexan als mobiler Phase unterworfen (für die genaue Vorschrift vgl.<sup>1</sup>). Laufzeit: 7 Stdn. Das obere Drittel der ca. 4—5 cm breiten, gelben Bande wurde mit Äther eluiert und durch präparative *DC* (Kieselgel-G, *PÄ*) von noch vorhandenem *DÄT* gereinigt. Dieser 1. Trennschritt wurde mit je 4 Portionen racem. **21** (je 40 mg) durchgeführt. Die vereinigten, rascher wandernden Carbinolfractionen (29 mg, Substanzverlust infolge teilweiser Dehydratisierung auf der *DC*-Platte) wurden einem zweiten analogen Trennschritt unterworfen. Die obere Hälfte der Bande wurde wieder mit Äther eluiert und von *DÄT* befreit. Es wurden dabei 7 mg optisch aktives Carbinol **21** erhalten.  $[\alpha]_{\text{D}} + 2,5 \pm 0,5^\circ$  ( $c = 0,35$ ). Die optische Reinheit ist unbekannt.

ORD:  $[M]_{480} + 23^\circ$ ,  $[M]_{455} + 10,5^\circ$ ,  $[M]_{395} + 31^\circ$  (Abb. 4).

Durch Umsetzung von racem. **21** mit einem Unterschuß (+)- $\alpha$ -Phenylbuttersäureanhydrid (vgl.<sup>15</sup>) in absol. Benzol—absol. Pyridin oder absol. Pyridin konnte keine partielle Racematspaltung erreicht werden.

$\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -ferrocenyl-propionsäure (**22**)

Darstellung nach<sup>16</sup> lieferte racem. Säure **22** vom Schmp. 98—102° (Lit. Schmp.<sup>16</sup> 98°).

*Racematspaltung mit (—)- $\alpha$ -Phenäthylamin: (—)-22*

Äther. Lösungen von 0,5 g (1,5 mMol) **22** und 0,184 g (1,5 mMol) (—)- $\alpha$ -Phenäthylamin ( $[\alpha]_{\text{D}} - 36^\circ$ ) wurden vereinigt, wobei das Salz sofort kristallin ausfiel. 0,666 g (97% d. Th.), orangegelbe Nadeln, Schmp. 155—165°.  $[\alpha]_{\text{D}} - 8,3 \pm 1,0^\circ$  ( $c = 0,36$ ).

$\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{FeNO}_2$ . Ber. N 3,08. Gef. N 3,02.

<sup>26</sup> H. Wolf, E. Bunnenberg und C. Djerassi, Chem. Ber. **97**, 533 (1964).

<sup>27</sup> F. S. Arimoto und A. C. Haven, jr., J. Amer. Chem. Soc. **77**, 6295 (1955).

Dieses Salz wurde wie folgt umkristallisiert:

Salz (g)	umkrist. aus (ml Äthanol)	Kristallisat (g)	Kristallisat (Schmp.)	$[\alpha]_D^{**}$	Freie Säure* $[\alpha]_D^\dagger$
0,451	70	0,276	163—173°	— 16°	— 0,86°
0,250	37	0,175	166—176°	— 17,6°	— 1,07°
0,100	13	0,073	178—188°	— 29,1°	— 1,19°
0,044	6,5	0,031	180—188°	—	— 1,43°
0,030	5	0,023	185—190°	—	— 1,48°

\* Die Säure wurde in üblicher Weise in Freiheit gesetzt.  $C_{19}H_{18}FeO_2$ . Schmp. 123—130°.

\*\*  $\pm 2^\circ$ ,  $c = 0,2-0,5$ .

†  $\pm 0,10^\circ$ ,  $c = 1,4-1,6$ .

ORD:  $[M]_{497} - 235^\circ$ ,  $[M]_{410} + 710^\circ$ ,  $[M]_{390} + 680^\circ$  (Abb. 6).

Die Feststellung der optischen Reinheit erfolgte durch Auswertung der NMR-Spektren der diastereomeren Phenäthylamide (vgl. hierzu<sup>6</sup>). Im Gegensatz zum Phenäthylamid der racemischen Säure **22** zeigte das der optisch aktiven ( $[\alpha]_D - 1,48 \pm 0,10^\circ$ ) in  $CDCl_3$  keine „Aufspaltung“ des Dubletts der  $CH_3$ -Gruppe des Phenäthylaminrestes ( $\delta$  1,28 und 1,39); damit ist (—)-**22** weitgehend optisch rein. (Vgl.<sup>6</sup> für eine Diskussion der Methode.)

#### Bestimmung der absoluten Konfiguration von **22**

##### a) Oxydation von (—)-**22**: (+)-(S)-Phenylbernsteinsäure

Eine Lösung von 400 mg **22** ( $[\alpha]_{550} - 1,4^\circ$ , d. i. 15% optisch rein) in 35 ml Eisessig wurde unter Rühren und Kühlen während 1 Stde. mit 1,076 g  $CrO_3$  in kleinen Portionen versetzt. Dann wurde noch 2 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Nach der bei<sup>13</sup> beschriebenen Aufarbeitung erhielten wir 61 mg eines Säuregemisches, das eine spezif. Drehung  $[\alpha]_D + 8,0 \pm 0,1^\circ$  ( $c = 6,1$ ) aufwies. Am Papierechromatogramm (Butanol—Äthanol—konz. Ammoniak—Wasser, 4:4:1:1) trat ein kräftiger Fleck bei  $R_f$  0,23 auf, der durch eine Vergleichsprobe als Phenylbernsteinsäure identifiziert wurde. Daraus folgt für die Säure (—)-**22** die Konfiguration (S).

##### b) $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -ferrocenylpropionsäure-anhydrid

Das Na-Salz von **22** wurde durch Neutralisieren einer äthanol. Lösung mit der berechneten Menge  $NaOC_2H_5$ -Lösung und Abdampfen im Vak. dargestellt.

Zur Synthese des Säurechlorids wurden 122 mg **22** in 10 ml absol. Benzol gelöst und mit 0,32 ml  $PCl_3$  und 2 Tropfen absol. Pyridin 4 Stdn. am Ölbad auf 80° erhitzt. Übliche Aufarbeitung ergab 128 mg (99,5% d. Th.) Säurechlorid.

Eine Suspension von 129,5 mg (0,363 mMol) des Na-Salzes in 7 ml absol. Benzol wurde unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 128 mg (0,363 mMol) Säurechlorid in 7 ml absol. Benzol versetzt. Nach 1stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde 15 Min. auf 65—70° erhitzt, nach dem Abkühlen vom  $NaCl$  abgesaugt, mit Benzol nachgewaschen und das Lösungsmittel im Vak. verdampft. Gelbbraunes Öl. Ausb. 201 mg (85% d. Th.). IR ( $CCl_4$ ): 1820 und 1750  $cm^{-1}$  ( $C=O$ ).  $C_{38}H_{34}Fe_2O_3$ .

*Umsetzung mit (+)- $\alpha$ -Phenäthylamin (nach<sup>28</sup>)*

Eine in Eis—NaCl gekühlte Lösung von 36,3 mg (0,3 mMol) (+)-(*R*)- $\alpha$ -Phenäthylamin ( $[\alpha]_D + 38,7^\circ$ ) in 3 ml absol. Pyridin wurde unter Kühlung (Eis—NaCl) langsam zu einer Lösung von 260 mg (0,4 mMol) des Anhydrids von **22** in 2 ml absol. Benzol und 0,5 ml absol. Pyridin zugegeben. Nach 15stdg. Stehen bei 0° wurde in Benzol aufgenommen, gut mit 0,2*n*-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung ausgeschüttelt, die vereinigten wäbr. Phasen nochmals gut mit Benzol gewaschen und mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1 : 1) angesäuert. Erschöpfende Extraktion mit Benzol ergab (nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> und Abdampfen des Benzols im Vak.) 58 mg Säure **22**:  $[\alpha]_D - 0,15 \pm 0,05^\circ$  (*c* = 1,93). Daraus folgt für die Säure (—)**22** die Konfiguration (*S*) (vgl. hierzu<sup>15</sup>).

*(+)-(*S*)- $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -ferrocenyl-buttersäure (**23**)<sup>13</sup>*

ORD:  $[M]_{475} + 445^\circ$ ,  $[M]_{455} + 410^\circ$  (Abb. 6).

*(+)-1,1'-( $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -phenyl-trimethylen)-ferrocen (**24**)*

Die Darstellung erfolgte nach<sup>16</sup>, ausgehend von 30 mg (0,09 mMol) (—)**22** ( $[\alpha]_D - 0,93^\circ$ , d. i. 63% optisch rein). Ausb. (nach DC-Reinigung) 9,6 mg **24** (33,8% d. Th.), Schmp. 208—212°. IR (CCl<sub>4</sub>): C=O-Bande bei 1680 cm<sup>-1</sup>.  $[\alpha]_D + 1277 \pm 15^\circ$  (*c* = 0,24). C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>FeO.

ORD:  $[M]_{510} + 9630^\circ$ ,  $[M]_{430} - 14250^\circ$  (Abb. 6).

CD:  $\Delta \epsilon_{467} + 5,2$ ,  $\Delta \epsilon_{370} - 1,8$ .

*(+)-1,1'-( $\alpha$ -Hydroxy- $\beta$ -phenyl-trimethylen)-ferrocen (**25**)*

**24** wurde in der üblichen Weise mit LiAlH<sub>4</sub> reduziert. Ausb. 90% d. Th. Schmp. 136—140°. IR (CCl<sub>4</sub>): keine C=O-Bande, OH-Banden bei 3620 und 3530 cm<sup>-1</sup>.  $[\alpha]_D + 167 \pm 10^\circ$  (*c* = 0,09). C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>FeO.

ORD: zeigt eine „plain curve“ mit einer Inflexion um 440 nm.

<sup>28</sup> H. Falk, K. Schlögl und W. Steyrer, Mh. Chem. **97**, 1029 (1966).