

## Stereochemie von Metallocenen, 24. Mitt.<sup>1</sup>:

Optisch aktive [3] und [3][3]Ferrocenophane, 1. Mitt.:  
Darstellung, Racematspaltung und absolute Konfiguration

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

Von

**H. Falk, O. Hofer und K. Schlögl**

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 8. Januar 1969)

Aus [3] und [3][3](1,3)Ferrocenophan wurden die isomeren Carbonsäuren über ihre *N,N*-Diphenylamide dargestellt und über die  $\alpha$ -Phenäthylaminsalze in die Antipoden gespalten. Die absoluten Konfigurationen der Säuren (und damit aller Derivate und Folgeprodukte) wurden sowohl durch chemische Korrelation mit Methylferrocen- $\alpha$ - und - $\beta$ -carbonsäuren bekannter Konfiguration als auch durch kinetische Racematspaltung ihrer Anhydride mit (—)- $\alpha$ -Phenäthylamin ermittelt.

Aus der Methylferrocen-1'-carbonsäure wurden durch Kettenverlängerung zur Propionsäure, Cyclisierung und Racematspaltung der Ringketone mit Menthydrazid ebenfalls aktive Ferrocenophane gewonnen, und ihre Konfiguration durch chemische Korrelation bestimmt.

Die beschriebenen 45 optisch aktiven Ferrocenophanderivate sind wegen ihrer starren Konformation und der dadurch bedingten Fixierung chromophorer Gruppen — vor allem im Vergleich mit analogen *homo*anular überbrückten Ferrocenen — für die Diskussion und Interpretation der Ferrocenchiralität von großem Interesse.

*Stereochemistry of Metallocenes, 24. (Ferrocenes, 45). Optically Active [3] and [3][3]Ferrocenophanes. 1: Syntheses, Optical Resolution and Absolute Configurations.*

From [3] and [3][3](1,3)ferrocenophane the isomeric carboxylic acids were prepared *via* their *N,N*-diphenylamides and resolved

<sup>1</sup> 23. Mitt. (44. Mitt. über Ferrocenderivate): *H. Falk, Christine Krasa und K. Schlögl*, Mh. Chem. **100**, 254 (1969).

via the  $\alpha$ -phenethylamine salts. The absolute configurations of the acids (and thereby of all derivatives and subsequent products) were established both by chemical correlations with methylferrocene- $\alpha$ - and - $\beta$ -carboxylic acids of known configurations and by kinetic resolutions of their anhydrides with (—)- $\alpha$ -phenethylamine.

From methylferrocene-1'-carboxylic acid by chain lengthening, cyclization of the propionic acid and resolution of the ring ketones with menthydrazide, likewise active ferrocenophanes were obtained and their configurations determined by chemical correlations.

The described 45 optically active ferrocenophane derivatives are because of their rigid conformations and the thereby caused fixation of chromophoric groups—mainly in comparison with analogous homoanular bridged ferrocenes—of great interest for the discussion and interpretation of the ferrocene chirality.

### Einleitung

Unter den etwa 90 bisher bekannten, optisch aktiven Ferrocenderivaten<sup>2</sup> befinden sich viele homoanular\* überbrückte Verbindungen; darunter nehmen 1,2-( $\alpha$ -Oxotetramethylen)-ferrocene und die davon abgeleiteten 1,2-( $\alpha$ -Butenyl)-ferrocene Schlüsselstellungen ein<sup>2</sup>. In solchen Verbindungen sind die chromophoren Gruppen (C=O bzw. C=C) zwangsläufig etwa koplanar zum Fünfring angeordnet; damit konnte aus ihren optischen Eigenschaften (vor allem der Rotationsdispersion, ORD) auf die Konformation analoger offenkettiger Derivate, wie etwa  $\alpha$ -Acetyl- oder  $\alpha$ -Vinyl-methylferrocen, geschlossen werden<sup>3</sup>.

Im Hinblick auf eine theoretische Interpretation der optischen Aktivität des Ferrocenchromophors (vgl. z. B.<sup>1, 2b</sup>) war es von großem Interesse, auch solche optisch aktive Ferrocenderivate zu untersuchen, in denen durch heteroanulare Überbrückung die freie Drehbarkeit im Ferrocen aufgehoben ist; in solchen Ferrocenophanen (zur Nomenklatur vgl. S. 626) ist der Ferrocenrest in der weitgehend prismatischen (also ekliptischen) Konformation fixiert<sup>4</sup>. Es sind damit auch Derivate möglich, in denen bei chromophoren Gruppen (C=O bzw. C=C) *in den Brücken* die Konjugation

\* *anular* leitet sich von *annulus* ab (vgl. auch *anelliert*) und sollte daher (wie auch *Anulene*) mit einem *n* geschrieben werden.

<sup>2</sup> a) K. Schlögl, Fortschr. chem. Forsch. **6**, 479 (1966); b) K. Schlögl in „Topics in Stereochemistry“, hrsg. von N. L. Allinger und E. L. Eliel, Band I, S. 39. Interscience, New York 1967; c) G. Haller und K. Schlögl, Mh. Chem. **98**, 2044 (1967).

<sup>3</sup> H. Falk, G. Haller und K. Schlögl, Mh. Chem. **98**, 2058 (1967).

<sup>4</sup> Vgl. z. B.: a) M. Rosenblum, A. K. Banerjee, N. Danieli, R. W. Fish und V. Schlatter, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 316 (1963); b) B. H. Smith, „Bridged Aromatic Compounds“, Acad. Press, New York 1964; c) N. D. Jones, R. E. Marsh und J. H. Richards, Acta Cryst. **19**, 330 (1965); d) W. E. Watts, Organomet. Chem. Reviews **2**, 231 (1967).

mit dem Ferrocenring praktisch aufgehoben ist. Die optischen Eigenschaften solcher Verbindungen sollten also im Vergleich mit den oben erwähnten (koplanaren) Derivaten wichtige Aufschlüsse nicht nur bezüglich des „Ferrocenchromophors“, sondern auch im Hinblick auf die Konformation der Brücken liefern<sup>4</sup>.

Wir haben deshalb ein umfangreicheres Programm zur Untersuchung von optisch aktiven Ferrocenophanen in Angriff genommen, das Darstellung geeigneter Ausgangsprodukte, Racematspaltung, Synthese von Folgeprodukten, Ermittlung der absoluten Konfiguration (und der optischen Reinheit) durch chemische Korrelation mit geeigneten optisch aktiven Ferrocenderivaten, Messung und Interpretation der *ORD* und des Circular-dichroismus (*CD*) sowie Konformationsanalysen umfassen soll.

In der vorliegenden Mitteilung wird über die Darstellung und Racematspaltung von [3] und [3][3]Ferrocenophan-carbonsäuren, die Synthese zahlreicher — auch zweifach *heteroanular* sowie *homo- und heteroanular* überbrückter — Folgeprodukte und die Ermittlung der absoluten Konfiguration (durch chemische Korrelation und kinetische Racematspaltung) berichtet.

### Nomenklatur

Zur Bezeichnung *heteroanular* überbrückter Ferrocene ist zweifellos die von *Smith* vorgeschlagene „Ferrocenophan“-Nomenklatur<sup>4b</sup> am besten geeignet (vgl. hiezu auch <sup>4d</sup>). Allerdings bietet die vorgeschlagene Bezifferung der C-Atome (fortlaufende Numerierung, beginnend mit dem 1.C-Atom der längsten Brücke) Nachteile\*, weil damit je nach Zahl und Länge der Brücken die Ringpositionen des Ferrocens ganz verschiedene Nummern erhalten. Dies mag bei Cyclophanen und ähnlichen Verbindungen mit einem oder mehr voneinander weitgehend unabhängigen aromatischen Ringen<sup>4b</sup> vertretbar sein. Bei Ferrocenderivaten sollten die beiden Fünfringe aber doch als geschlossene Einheit betrachtet und nach der bisherigen Ferrocennomenklatur (vgl. z. B. <sup>2b, 5</sup>) mit 1 bis 5 bzw. 1' bis 5' beziffert werden. Die Brücken-(C)-Atome erhalten dann die Nummern ab 6. Damit wird auch erst die von *Smith* vorgeschlagene Bezeichnung der relativen Stellung der Brücken zueinander — (1,2) bzw. (1,3) — sinnvoll. Nach *seinem* Vorschlag beziehen sich ja die Positionen 1, 2 und 3 *nicht* auf Ferrocen-Ringpositionen.

Aus der von uns vorgeschlagenen Bezifferung (s. unten) ist *sofort* erkennbar, ob sich ein Substituent am Ferrocenkern (und an welchem der beiden Fünfringe) oder an der Brücke (und an welcher) befindet.

Vorbehaltlich einer endgültigen Regelung schlagen wir daher für *heteroanular* überbrückte Ferrocene folgende Nomenklatur vor:

\* Wie viele andere Autoren nimmt auch *Smith* darauf nicht Rücksicht, daß man es bei vielen Ferrocenderivaten mit chiralen Verbindungen zu tun hat, und daß daher die Bezifferung der Stellung eines Substituenten exakt nur für *einen* Antipoden gilt.

<sup>5</sup> *M. Rosenblum*, „Chem. of the Iron Group Metallocenes“, I, S. 32. Interscience, New York 1965.

1. Die Bezifferung der Metallocenringe (z. B. auch beim Ruthenocen) erfolgt bei Betrachtung „von außen“ im Uhrzeigersinn: 1—5 bzw. 1'—5' (vgl. <sup>2b</sup>, 5).

2. Die längste Brücke geht von C-1 aus\*, weitere Brücken werden so angeordnet, daß sie von Ring-C-Atomen mit den niedrigsten Nummern ausgehen, also z. B. von C-1 und C-3 und nicht von C-1 und C-4.

3. Die Zahl der Brückenatome (Heteroatome eingeschlossen, dann Oxa- bzw. Aza-Nomenklatur) wird nach *Smith* in [ ] angegeben, die Position der Brücken zueinander in ( )\*\*. Z. B. [3][3](1,3)Ferrocenophan (früher 1,1'—3,4'-Bis-trimethylen-ferrocen)<sup>7</sup>.

Ist eine Brücke länger als 2 oder 3 Atome, also z. B. bei [4]Ferrocenophanen, und damit (theoretisch) eine Überbrückung zu zwei verschiedenen C-Atomen im „unteren“ Fünfring möglich, dann ist die Angabe der Verknüpfungs-C-Atome erforderlich: [4](1—1')- oder (1—5')Ferrocenophan (s. Beispiel V).

4 a. Die Brücken-Atome werden — beginnend mit der längsten Brücke — immer von „oben“ nach „unten“ (d. h. von ungestrichelten nach gestrichelten Positionen) beziffert; also 6 bis 8 bzw. 6 bis 9 in [3] bzw. [4]Ferrocenophanen, dann weiter ab 9 bzw. 10 für die nächste(n) Brücke(n); die „Reihung“ der Brücken erfolgt nach Regel (2) (s. auch Beispiele II und V).

4 b. Substituenten an den Brücken sollen möglichst niedrige Bezifferung erhalten; die Regeln (1), (2) und (4 a) haben jedoch Priorität: also z. B. 12-Oxo-[4][3](1—5', 3—4')ferrocenophan und nicht 6-Oxo-[3][4](1—1', 2—4')ferrocenophan (Beispiel V).

5. Die Bezeichnung *homoanularer* Brücken folgt der früher vorgeschlagenen Nomenklatur<sup>2c</sup>, also z. B. (trimethylen) = (propylen) bzw. (tetramethylen) = (butylen) für die anellierte Cyclopenten- bzw. Cyclohexen-ringe. Substituenten an diesen Ringen erhalten die Stellungsbezeichnungen  $\alpha$ ,  $\beta$  usw. (s. Beispiel III).

6. Racem. Ferrocenophane sind als solche zu kennzeichnen: z. B. die racem. Säure **3 a** (s. unten) als [3]Ferrocenophan-2(5)-carbonsäure bzw. (wenn halbwegs möglich) *besser* als [3]Ferrocenophan- $\alpha$ -carbonsäure<sup>2a, b</sup>.

Die folgenden Beispiele mögen zur Erläuterung dienen:

I: 2-Methyl-[3]ferrocenophan

II: 3-Methyl-6-oxo-[3]ferrocenophan bzw. 3-Methyl-[3]ferrocenophan-6-on

III: 2,3-( $\gamma$ -Oxotrimethylen)- bzw. 3,2-( $\alpha$ -Oxotrimethylen)-[3]ferrocenophan

IV: 5-Acetyl-[3][3](1,3)ferrocenophan

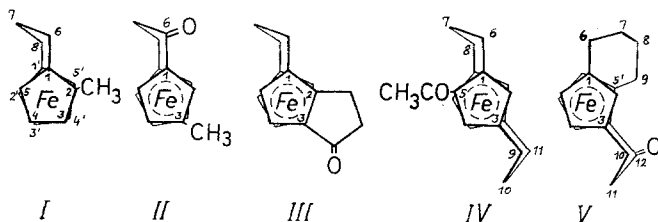
V: 12-Oxo-[4][3](1—5',3)ferrocenophan bzw. [4][3](1—5',3)Ferrocenophan-12-on.

\* Die Regel für die (stereochem.) (*R, S*)-Nomenklatur würde fordern<sup>2a, b, 6</sup>, daß der Rest mit Priorität (also z. B. COOH oder COCH<sub>3</sub>) sich am Ring-C-Atom 1 befindet; dennoch scheint es sinnvoll, die Grundkörper zu berücksichtigen, und diese Position (C-1) für die längste Brücke zu reservieren.

\*\* Die Verwendung von ( ) wäre nicht notwendig; vgl. hierzu z. B. *A. M. Patterson, L. T. Capell und D. F. Walker, The Ring Index, 2. Aufl., Amer. Chem. Soc., 1959.* Vor allem im Hinblick auf die bessere Lesbarkeit der Namen wollen wir sie aber in Übereinstimmung mit<sup>4b</sup> beibehalten.

<sup>6</sup> *R. S. Cahn, C. K. Ingold und V. Prelog, Angew. Chem. 78, 413 (1966).*

<sup>7</sup> a) *K. Schlögl, M. Peterlik und H. Seiler, Mh. Chem. 93, 1309 (1962);*  
b) *K. Schlögl und M. Peterlik, Mh. Chem. 93, 1328 (1962).*



### Darstellung und Racematspaltung von [3]Ferrocenophan-carbonsäuren

Von den bei der Darstellung isomerer Methylferrocen-carbonsäuren untersuchten Verfahren<sup>8</sup> erwies sich zur Synthese der Ferrocenophan-carbonsäuren **3** und **15** die *Friedel—Crafts*-Acylierung der Ferrocenophane **1** bzw. **13** mit *N,N*-Diphenylcarbamylochlorid— $\text{AlCl}_3$  als am besten geeignet. Die dabei aus **1** entstandenen isomeren Diphenylamide **2** sind chromatographisch gut trennbar, wobei man 16%  $\alpha$ -Isomeres **2 a** und 50%  $\beta$ -Derivat **2 b** erhält. Alkalische Verseifung liefert mit über 80% Ausbeute die gewünschten Säuren **3 a** und **3 b**, die durch Kristallisation ihrer Salze mit (—)- $\alpha$ -Phenäthylamin in die Antipoden gespalten wurden. Aus den in Äthanol—Äther schwerer löslichen Salzen erhielt man jeweils die rechtsdrehenden Säuren:  $[\alpha]_{\text{D}} + 20^\circ$ \* (**3 a**) bzw.  $+ 155^\circ$  (**3 b**).

Wie aus der unten beschriebenen chemischen Korrelation mit den Methylferrocen-carbonsäuren **45** folgt (Schema 6), liegen optisch reine Produkte vor<sup>9</sup>. Der niedrige  $[\alpha]_{\text{D}}$ -Wert von **3 a** ist darauf zurückzuführen, daß die *ORD*-Kurve bei etwa 578 nm durch die Null-Linie geht. Wie bei den Methylferrocen-carbonsäuren **45**<sup>10</sup> besitzt auch hier das  $\alpha$ -Isomere (**3 a**) die viel höhere Amplitude des *Cottoneffektes* der Ferrocenbande um 430 nm ( $+ 17\,000$  für **3 a**,  $- 9000$  für **3 b**).

Die [3][3](1,3)Ferrocenophan-carbonsäure (**15**) wurde in analoger Weise aus **13**<sup>7</sup> dargestellt (s. Schema 2). In diesem Fall ist die Substitution in Stellung 2 (= 5') offensichtlich sterisch sehr stark gehindert; es entsteht daher das Diphenylamid **14** in großem Überschuß, während die isomere Verbindung (Diphenylamid der 2-Carbonsäure) nur in geringer Menge (< 10%) gebildet wird. Hier wie in anderen Fällen wurden die Strukturen isomerer Verbindungen durch ihre *NMR*-Spektren gesichert (vgl. Tab. 2).

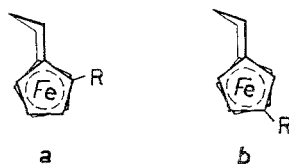
\* Wenn nicht anders angegeben, wurden alle  $[\alpha]_{\text{D}}$ -Werte bei  $20^\circ$  in Äthanol ( $c = 0,3\text{—}1,0$ ) gemessen und auf optisch reine Produkte umgerechnet.

<sup>8</sup> H. Falk, G. Haller und K. Schlögl, Mh. Chem. **98**, 592 (1967).

<sup>9</sup> Zur Ermittlung der optischen Reinheit von **45a** s. P. Reich-Rohrwig und K. Schlögl, Mh. Chem. **99**, 1752 (1968).

<sup>10</sup> G. Haller und K. Schlögl, Mh. Chem. **98**, 603 (1967).

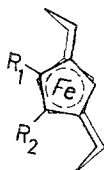
Schema 1



	R	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>*</sup>	
		a	b
1	H	—	—
2	CON(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	—	—
3	COOH	+ 20°	— 155°
4	COOCH <sub>3</sub>	+ 57°	— 360°
5	CH <sub>2</sub> OH	+ 34°	+ 38°
6	CHO	+ 54°	— 360°
7	CH <sub>3</sub>	+ 7°	+ 34°
8	CH=CHCOOH	—	—
9	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	—	—
10	COCH <sub>3</sub>	+ 587°	— 300°
11	CHOH—CH <sub>3</sub>	—	+ 27°
12	CH=CH <sub>2</sub>	— 660°	+ 120° (Cyclohexan)

\* Siehe Fußnote auf S. 628.

Schema 2



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub>
13	H	H	—
14	CON(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> , H*		—
15	COOH	H	— 220°
	H	COOH	+ 220°
16	COCH <sub>3</sub>	H	— 970°
17	CH=CH <sub>2</sub>	H	+ 410° (Cyclohexan)

\* Racemat!

Bei der Säure **15**, die man aus **14** durch alkalische Verseifung erhält, versagte die Racematspaltung über das Phenäthylaminsalz. Wir haben

dann — wie schon früher bei anderen Metallocencarbonsäuren<sup>11</sup> — die kinetische Racematspaltung des Anhydrids mit (—)- $\alpha$ -Phenäthylamin herangezogen (s. S. 636). Damit war gleichzeitig die absolute Konfiguration der dabei entstehenden linksdrehenden Säure **15** ( $[\alpha]_D$  — 17,5°) bekannt, nämlich (5*S*) (vgl. S. 638).

Die optische Reinheit *p* von (—)-**15** konnte aus dem *NMR*-Spektrum ihres Phenäthylamides, das bei der kinetischen Racematspaltung anfällt und ein Gemisch der Diastereomeren darstellt, zu etwa 8% abgeschätzt werden (vgl. hierzu<sup>9</sup>): Daraus ergibt sich  $[\alpha]_D$  für optisch reines **15** zu etwa 220°.

### Optisch aktive Ferrocenophane

#### 1. *Derivate und Folgeprodukte der Ferrocenophan-carbonsäuren* (Schema 1, 2, 3 und 6)

Zur Darstellung von optisch aktiven [3]Ferrocenophanen aus den Carbonsäuren **3** bzw. **15** bzw. durch Umwandlung der Methylferrocen-carbonsäuren **45** (Schema 6) folgten wir durchwegs bereits früher erprobten synthetischen Verfahren<sup>2a, b, 7, 10</sup>:

Reduktion der Methyl ester **4** lieferte die Hydroxymethyl derivative **5** (**46**), die mit aktivem  $MnO_2$  zu den Aldehyden **6** (**47**) oxydiert wurden; diese Aldehyde wurden nach *Knoevenagel* mit Malonsäure zu den Acrylsäuren **8** (**48**) kondensiert und letztere zu den Propionsäuren **9** (**49**) hydriert. Diese sind meist nicht sehr stabil und wurden daher sofort (ohne Messung von  $[\alpha]_D$ ) mit Trifluoressigsäureanhydrid (*TFEA*) zu den Oxo-Ferrocenophanen **18** bzw. **23** cyclisiert.  $LiAlH_4$ — $AlCl_3$ -Reduktion der Ester, Alkohole oder Aldehyde ergab die Methyl derivative **7**. Reaktion der Carbonsäurechloride mit  $Cd(CH_3)_2$  führte zu den Acetyl derivative **10** bzw. **16**, aus denen nach Reduktion mit  $LiAlH_4$  und Dehydratisierung der gebildeten Hydroxyäthylverbindungen (z. B. **11**) mit saurem  $Al_2O_3$  die Vinyl derivative **12** bzw. **17** zugänglich waren.

Cyclisierung der optisch aktiven Propionsäuren **9** bzw. **49** mit *TFEA* führt, wie erwähnt, zu den aktiven Oxo-[3]ferrocenophanen **18** bzw. **23** (Schema 3 bzw. 4). Aus dem  $\alpha$ -Isomeren **9 a** entsteht dabei in Übereinstimmung mit der Literatur<sup>12</sup> neben dem [3][3](1,2)Ferrocenophan-derivat **18 a** in mäßigen Ausbeuten die *homoanular* überbrückte Verbindung **19**. Dieses Keton war vor allem wegen des optischen Vergleichs mit der eingangs erwähnten Schlüsselsubstanz 1,2-( $\alpha$ -Oxotetramethylen)-ferrocen (und seinen Methyl derivative)<sup>2c</sup> von Interesse. In Übereinstimmung mit Ferroceno-cyclohexenonen gleicher Konfiguration<sup>2</sup> ist es

<sup>11</sup> H. Falk und K. Schlögl, Mh. Chem. **99**, 578 (1968).

<sup>12</sup> K. L. Rinehart jr., D. E. Bublitz und D. H. Gustafson, J. Amer. chem. Soc. **85**, 970 (1963).

linksdrehend; das daraus durch Reduktion und Dehydratisierung gebildete 3,2-( $\alpha$ -Propenyl)-[3]ferrocenophan (**22**) ist — gleichfalls in Analogie zu analogen Umwandlungen bei anderen Metalloceno-cyclohexenonen<sup>2, 13</sup> — stark rechtsdrehend (vgl. Schema 3).

Die Reduktion von **18 a** mit  $\text{LiAlH}_4$  lieferte erwartungsgemäß zwei stereoisomere Carbinole (**20 a** und **21 a**), die wir als *syn*- und *anti*- bezeichnen wollen (mit der OH-Gruppe jeweils *syn* oder *anti* zur zweiten Brücke, vgl. Schema 3). Sie entstehen im Verhältnis **20 a** : **21 a** = 8 : 1 und sind durch *DC* trennbar, wobei **20 a** rascher wandert. Die konfigurative Zuordnung war auf Grund des Mengenverhältnisses (Angriff des Hydridions von „außen“ führt zu einem Überschuß der *syn*-Form **20 a**), der Wanderungsgeschwindigkeit (das Carbinol mit *anti* = *exo*-ständiger OH-Gruppe wird stärker adsorbiert)\* und vor allem durch Ermittlung der absoluten Konfiguration des Carbinol-C-Atoms nach *Horeau*<sup>14</sup> möglich:

Bei der Umsetzung des als Hauptprodukt gebildeten Carbinols **20 a** mit racem.  $\alpha$ -Phenylbuttersäureanhydrid entsteht linksdrehende Säure mit einer opt. Ausbeute von 25%. Das Chiralitätszentrum besitzt also die Konfiguration (*S*)<sup>2a, b, 14</sup>; da die Absolutkonfiguration bezüglich des ferrocenchiralen Teils bekannt ist (vgl. S. 636), handelt es sich beim fraglichen Carbinol also um die *syn*-Form (s. Schema 3).

Bei der Reduktion des isomeren Ketons **18 b**, das man aus **9 b** als einziges Cyclisierungsprodukt erhält, entstand nur eine chromatographisch nicht trennbare Substanz (Carbinolgemisch). Von den vermutlich in etwa gleichen Mengen gebildeten isomeren Carbinolen (**20 b** + **21 b**) wird auf Grund der gleichartigen Topologie der Umgebung der OH-Gruppe keines bevorzugt adsorbiert.

In den Formelübersichten sind die  $[\alpha]_D$ -Werte aller Verbindungen (wenn nicht anders angegeben in Äthanol bei 20° und auf optische Reinheit korrigiert) angeführt.

Bei jenen  $\alpha$ -substituierten [3]Ferrocenophanderivaten, in denen wie bei den Acetyl- und Vinyl-derivaten (**10 a** und **16** bzw. **12 a** und **17**) eine bevorzugte Konformation der Substituenten bezüglich der benachbarten Brücke zu erwarten ist (vgl.<sup>3</sup>), stimmen die Vorzeichen der  $[\alpha]_D$ -Werte mit jenen der entsprechenden Methylferrocen-derivate identischer Konfigura-

\* Vgl. hierzu die Verhältnisse bei den *exo*- und *endo*-Carbinolen aus 1,2-( $\alpha$ -Oxotetramethylen)-ferrocen und seinen Derivaten<sup>2</sup>. Hier sind jedoch auf Grund der durch die Molekülgeometrie bedingten eher starren Konformationen die  $R_F$ -Wert-Unterschiede viel größer (etwa 0,2) als bei den stereoisomeren Hydroxy-ferrocenophanen (**20 a**, **21 a**; **24 a**, **25 a**; **26 a**, **27 a**; **40 a**, **41 a**; **42 a**, **43 a**), bei denen sie maximal 0,05 betragen.

<sup>13</sup> H. Goyal und K. Schlögl, Mh. Chem. **99**, 267 (1968).

<sup>14</sup> A. Horeau, Tetrahedron Letters **1961**, 506; **1962**, 965; vgl. auch H. Falk und K. Schlögl, Mh. Chem. **96**, 276 (1965).

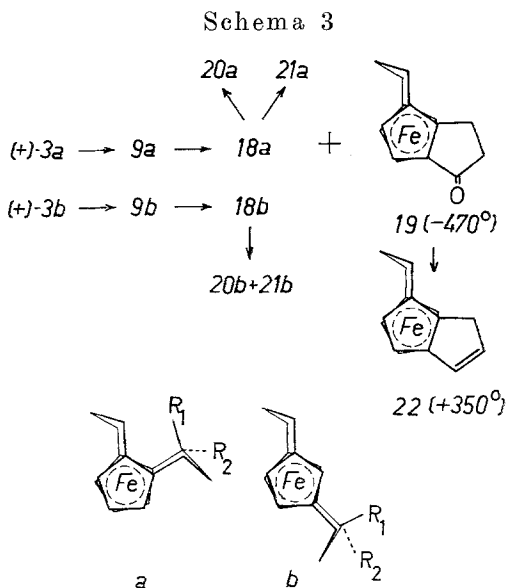


tion<sup>10</sup> überein. Dabei tritt auch hier die charakteristische Umkehr der Drehungsrichtung bei der Umwandlung von Acetyl in Vinyl auf<sup>10</sup> (vgl. Schema 1 und 2). Diese Ergebnisse hätten also bereits einen Schluß auf die absolute Konfiguration der  $\alpha$ -substituierten Ferrocenophane erlaubt (zur eindeutigen Ermittlung vgl. S. 636).

Bei den Säuren und Aldehyden ist eine solche Übereinstimmung der Vorzeichen von  $[\alpha]_D$  nicht mehr festzustellen: vgl. **3 a** und **15** mit **45 a** bzw. **6 a** mit **47**). Eine eingehendere Diskussion der optischen Aktivitäten der [3]Ferrocenophane — vor allem auch der Verbindungen mit C=O und C=C in den Brücken — soll später auf Grund der ORD und des CD erfolgen.

## 2. Ferrocenophan-Folgeprodukte aus Methylferrocen- $\alpha$ - und - $\beta$ -carbonsäure (Schema 4)

Wie auf S. 636 ausgeführt, waren die entsprechenden optisch aktiven Derivate **7** und **23** vor allem für die konfigurative Verknüpfung der [3]Ferrocenophan- mit den entsprechenden Methylferrocen-carbonsäuren (**3** mit **45**) erforderlich.



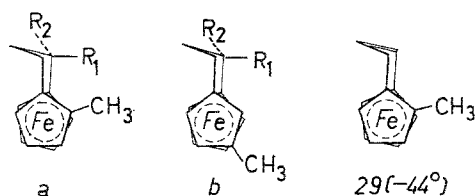
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>		[ $\alpha$ ] <sub>D</sub>	
			<b>a</b>		<b>b</b>
<b>18</b>		=O		-860°	+794°
<b>20</b>	OH	H	( <i>syn</i> )	-78°	} +18°
<b>21</b>	H	OH	( <i>anti</i> )	+34°	

Außerdem lagen in den überbrückten Ketonen **23** (wie schon in **18**) sowie im [3]Ferrocenophan-derivat mit der C=C-Doppelbindung in der Brücke (**29**, erhalten aus dem Tosylhydrazon von **23 a** nach<sup>15</sup>) optisch aktive Ferrocene vor, in denen die chromophoren Gruppen C=O bzw. C=C beträchtlich aus der Ebene des Fünfrings gedreht sein mußten<sup>4c</sup>; damit sollte eine Konjugation mit dem Ferrocenrest weitgehend aufgehoben sein (vgl. hierzu S. 625/626). Wie schon bei **18 a**, erhielt man auch aus dem  $\alpha$ -methylierten Keton **23 a** bei der Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub> sowie mit MeMgJ jeweils zwei chromatographisch trennbare Carbinole (**24 a** und **25 a**) bzw. Methylcarbinole (**26 a** und **27 a**), wobei bei den Carbinolen (**24** und **25**) das Isomerenverhältnis wohl zugunsten der *syn*-Verbindung verschoben ist, aber keineswegs so deutlich wie bei den Carbinolen **20 a** und **21 a** (8 : 1); **24 a** : **25 a**  $\approx$  3 : 1, **26 a** : **27 a**  $\approx$  1 : 1. (Siehe auch **40** und **41** bzw. **42** und **43**, Schema 5.)

Die Methylcarbinole (**26** und **27**) ließen sich mit saurem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu den *exo*-Methylenverbindungen **28** dehydratisieren, in denen wie in **29** wieder eine mit dem Fünfring nicht konjugierte — weil annähernd senkrecht angeordnete — C=C-Doppelbindung vorliegt.

Aus dem isomeren Keton **23 b** wurde bei der Reduktion (wie schon aus **18 b**) nur ein nicht trennbares Carbinol(gemisch) (**24 b** + **25 b**) erhalten.

Schema 4



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub>	
			a	b
7	H	H	+ 7°	+ 32°
23	=O		+ 246°	— 101°
24	OH	H ( <i>syn</i> )	+ 79°	} + 15°
25	H	OH ( <i>anti</i> )	— 76°	
26	OH	CH <sub>3</sub> ( <i>syn</i> )	+ 21°	} + 16°
27	CH <sub>3</sub>	OH ( <i>anti</i> )	— 25°	
28	=CH <sub>2</sub>		+ 118°	— 3°

### 3. Optisch aktive Ferrocenophan-Folgeprodukte aus Methylferrocen-1'-carbonsäure (Schema 5)

Methyl-[3]ferrocenophan-6-one (**39**), die man ausgehend von der Methylferrocen-1'-carbonsäure (**34**) nach Kettenverlängerung zur Pro-

<sup>15</sup> M. N. Applebaum, R. W. Fish und M. Rosenblum, J. Org. Chem. **29**, 2452 (1964).

pionsäure **38** und Ringschluß erhalten konnte, waren als Isomere mit der CO-Gruppe am methylierten Ring im Vergleich mit den eben beschriebenen Methyl-[3]ferrocenophan-8-onen (**23**) von Interesse.

Als Ausgangsprodukt hierfür wurde eine größere Menge der Säure **34** benötigt. Die bisherigen Synthesen waren eher unergiebig bzw. langwierig<sup>8, 16</sup>. Wir wählten daher zur Darstellung von **34** folgenden Weg:

Bei der Reduktion von Ferrocen-1,1'-dicarbonsäuredimethylester (**30**) mit  $\text{LiAlH}_4$  entsteht nach kurzer Zeit neben 1,1'-Bis-hydroxymethyl-ferrocen auch der Hydroxymethylferrocen-1'-carbonsäuremethylester (**31**).  $\text{MnO}_2$ -Oxydation liefert das Formylderivat **32**, das bei *Clemmensen*-Reduktion und nachfolgender Verseifung von **33** die gewünschte Säure **34** liefert. Unterwirft man das rohe Reduktionsprodukt des Bis-esters **30** den erwähnten Schritten ( $\text{MnO}_2$ -Oxydation, dann Reduktion), dann liegt ein Gemisch chromatographisch leicht trennbarer Produkte vor (**30**, 1,1'-Dimethyl-ferrocen und **33**), daraus wird der Methylester **33** mit einer Ausbeute bis 37% d. Th. (bez. auf reduziertes **30**) erhalten.

Aus diesem Ester **33** wurde die Methylferrocen-1'-propionsäure (**38**) auf dem üblichen Weg (**33** → **35** → **36** → **37** → **38**) erhalten und mit *TFEA* zu einem Gemisch der isomeren Ketone **39** cyclisiert. Das Isomerenverhältnis **a** : **b** betrug 1 : 4; die Strukturzuordnung erfolgte auf Grund der *NMR*-Spektren (Auswertung vor allem des Methylsignals, vgl.<sup>17</sup>, s. auch Tab. 2).

Die Spaltung der racem. Ketone **39** gelang in Analogie zum 1,2-( $\alpha$ -Oxotetramethylen)-ferrocen über die Menthydrazone<sup>18</sup>. Die Zuordnung der absoluten Konfigurationen und gleichzeitige Ermittlung der optischen Reinheiten war nach Reduktion zu den Methyl-[3]ferrocenophanen **7** durch Vergleich mit den aus **45 a** bzw. **45 b** gewonnenen „Kohlenwasserstoffen“ möglich (s. Schema 6).

An Folgeprodukten wurden auch hier die aktiven, stereoisomeren Carbinole (**40**, **41**) bzw. Methylcarbinole (**42**, **43**) durch Umsetzung mit  $\text{LiAlH}_4$  bzw. *MeMgJ* dargestellt.

Sehr überraschend liegt bei den Carbinolen **40** und **41 a** das Isomerenverhältnis auf der Seite der *anti*-Form; **41 a** : **40 a**  $\approx$  2,5 : 1 (vgl. hierzu *syn* : *anti*  $\approx$  8 : 1 bei **20** und **21 a**, und 3 : 1 bei **24** und **25 a**). Die Methylcarbinole **42** und **43 a** entstehen wie **26** und **27 a** in etwa gleichen Mengen.

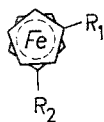
Die Zuordnung der Konfigurationen von **40** und **41 a** erfolgte nicht allein auf Grund der Adsorbierbarkeit (**41 a** wandert am *DC* etwas langsamer als **40 a**), sondern wurde auch durch die Ermittlung der absoluten Konfigurationen der Carbinol-C-Atome nach *Horeau* bestätigt (vgl. S. 631): (*S*) für (—)-**40 a** und (*R*) für (+)-**41 a** (siehe Schema 5).

<sup>16</sup> K. Schlögl und H. Soukup, Mh. Chem. **99**, 927 (1968).

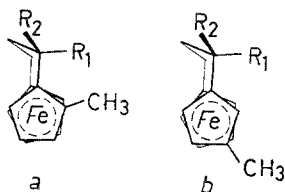
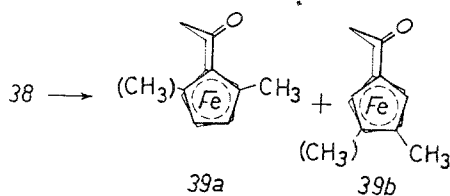
<sup>17</sup> K. Schlögl, H. Falk und G. Haller, Mh. Chem. **98**, 82 (1967).

<sup>18</sup> K. Schlögl, M. Fried und H. Falk, Mh. Chem. **95**, 576 (1964).

Schema 5



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
30	COOCH <sub>3</sub>	COOCH <sub>3</sub>
31	CH <sub>2</sub> OH	COOCH <sub>3</sub>
32	CHO	COOCH <sub>3</sub>
33	CH <sub>3</sub>	COOCH <sub>3</sub>
34	CH <sub>3</sub>	COOH
35	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OH
36	CH <sub>3</sub>	CHO
37	CH <sub>3</sub>	CH=CH-COOH
38	CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	a	[α] <sub>D</sub>	b
39		=O	-	400°	+ 48°
40	OH	H ( <i>syn</i> )	-	4°	} + 21°
41	H	OH ( <i>anti</i> )	+	30°	
42	OH	CH <sub>3</sub> ( <i>syn</i> )	+	13°	} + 1°
43	CH <sub>3</sub>	OH ( <i>anti</i> )	+	16°	
44		=CH <sub>2</sub>	-	120°	+ 32°

Der bevorzugte Hydridionen-Angriff von der der  $\text{CH}_3$ -Gruppe zugewandten Seite läßt sich auf Grund einer (geringfügig) bevorzugten Konformation des Übergangszustandes bei der  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion deuten. Diese Frage soll später im Rahmen der Konformationsanalysen von Ferrocenophanen ausführlicher diskutiert werden.

Dehydratisierung von (42 + 43) ergab wieder die *exo*-Methylenverbindung 44.

### Absolute Konfiguration

#### 1. Chemische Korrelation (Schema 6)

Die absoluten Konfigurationen der beiden isomeren Methylferrocencarbonsäuren 45 a und 45 b waren nicht nur durch indirekte chemische Methoden<sup>2c, 10, 11</sup>, sondern vor allem auch durch Röntgenstrukturanalyse als (+)-(1*S*)\* gesichert<sup>19</sup>. Zusätzlich wurde kürzlich die optische Reinheit von 45 a bestimmt<sup>9</sup>.

Es war daher naheliegend, die Konfigurationen (und optischen Reinheiten) der [3]Ferrocenophan-carbonsäuren (3 a und 3 b) sowie der Ketone 39 — und damit aller ihrer Derivate und Folgeprodukte — durch chemische Korrelation mit 45 a bzw. 45 b zu ermitteln. Dies gelang auf dem in Schema 6 gezeigten Weg:

Dazu wurden jeweils die rechtsdrehenden (1*S*)-Methylferrocencarbonsäuren durch die oben erwähnte Reaktionsfolge in die Propionsäuren 49 umgewandelt, diese mit *TFEA* zu den Methyl-[3]ferrocenophan-8-onen (+)-23 a bzw. (—)-23 b cyclisiert und letztere mit  $\text{LiAlH}_4\text{—AlCl}_3$  zu den Methyl-[3]ferrocenophanen (+)-7 a bzw. (+)-7 b reduziert.

Diese „Kohlenwasserstoffe“ waren ihrerseits aus den optisch aktiven [3]Ferrocenophan-carbonsäuren (+)-3 a bzw. (—)-3 b (durch Reduktion ihrer Methylester mit  $\text{LiAlH}_4\text{—AlCl}_3$ ) bzw. aus den Ketonen (—)-39 a und (+)-39 b zugänglich, womit die eindeutige konfigurative Verknüpfung aller in den Formelübersichten 1—5 gezeigten [3]Ferrocenophan-derivate mit den Methylferrocencarbonsäuren (+)-(1*S*)-45 a bzw. -45 b gegeben war.

Demnach besitzen (vgl. Schema 1) (+)-3 a und (—)-3 b die Konfigurationen (1*S*) bzw. (2*R*)\* (für 3 a) und (3*R*)\* (für 3 b).

#### 2. Kinetische Racematspaltung

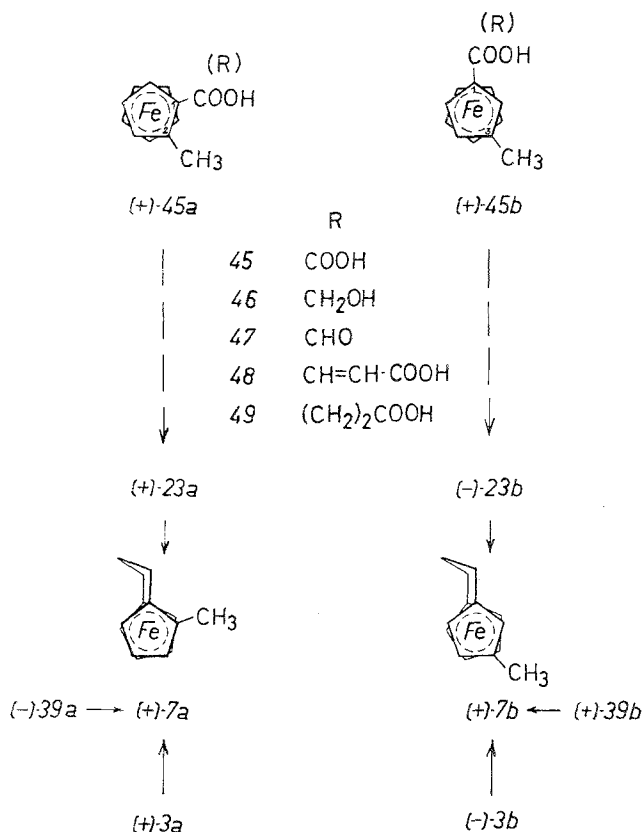
Die kinetische Racematspaltung durch Umsetzung racem. Anhydride mit opt. aktivem  $\alpha$ -Phenäthylamin hatte sich schon früher für die konfigu-

\* Zur (*R*, *S*)-Nomenklatur von Metallocenen vgl.<sup>2a, b, 6</sup>.

<sup>19</sup> O. L. Carter, A. T. McPhail und G. A. Sim, J. Chem. Soc. [London] 1967 A, 365.

relative Korrelation (und damit Ermittlung der absoluten) Konfiguration von Methylmetallocen-carbonsäuren sehr gut bewährt<sup>11</sup>.

Schema 6



Aus dem Anhydrid von **45 a** erhält man dabei mit (—)- $\alpha$ -Phenäthylamin rechtsdrehende Säure der gesicherten Konfiguration (1*S*) (Tab. 1). Eine analoge Umsetzung des Anhydrids von **3 a** liefert (—)-**3 a**. Damit kann man wegen der ähnlichen Topologie in beiden Fällen die gleiche sterische Anordnung der Gruppen COOH und CH<sub>3</sub> bzw. (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> zueinander annehmen. Somit besitzen in Übereinstimmung mit den oben beschriebenen Resultaten (+)-**45 a** und (—)-**3 a** die gleiche Konfiguration (1*S*) bzw. (2*S*)\*.

\* Man beachte, daß die strukturell nahe verwandten  $\alpha$ -Isomeren **3 a** und **45 a** gleicher Drehungsrichtung den Alkylrest (Trimethylen bzw. Methyl) jeweils auf „verschiedenen“ Seiten der Carboxylgruppe tragen, also zueinander „enantiomer“ sind. Dies wird deutlich, wenn man bei der konfigurativen Nomenklatur diejenigen Ring-C-Atome vergleicht, welche die Carboxylgruppe tragen: (1*S*) für (+)-**45 a** und (2*R*) für (+)-**3 a** bzw. (3*R*) für (—)-**3 b**.

Dieselbe Konfiguration (5*S*) ergibt sich aus der kinetischen Racematspaltung (Tab. 1) auch für die zweifach überbrückte Carbonsäure (—)-**15** (Schema 2).

Wie aus der Tab. 1 hervorgeht, sind die optischen Ausbeuten bei den  $\alpha$ -substituierten Ferrocenophanen **3 a** und **15** deutlich höher als bei der Methylferrocen- $\alpha$ -carbonsäure **45 a**. Selbst beim  $\beta$ -Derivat **3 b** tritt im Gegensatz zu **45 b** überraschend noch Spaltung mit einer signifikanten opt. Ausbeute auf (etwa 5%; bei **45 b** beträgt die opt. Ausbeute 0,9%)<sup>11</sup>.

Die starre Konformation der Ferrocenophane mit den drei C-Atomen der Brücke in ekliptischer Anordnung (vgl. auch<sup>4a</sup>) dürfte sich also bezüglich der Unterschiede in den Aktivierungsenergien diastereomerer Übergangszustände und damit für die Ergebnisse der kinetischen Racematspaltung (opt. Ausbeuten!) günstig auswirken.

Tabelle 1. Kinetische Racematspaltungen von Methylferrocen- und [3]Ferrocenophan-carbonsäuren durch Umsetzung der Anhydride mit (—)- $\alpha$ -Phenäthylamin in Pyridin

Racem. Säure	$[\alpha]_D$ der freige- setzten Säure	der opt. rei- nen Säure	opt. Ausb., %	absol. Konfig.	Lit.
<b>45 a</b>	+ 3,5°	55,6° <sup>9</sup>	6,3	(+) - (1 <i>S</i> )	<sup>11</sup>
<b>45 b</b>	— 0,3°	33,0°	0,9	(—) - (1 <i>R</i> )	<sup>11</sup>
<b>3 a</b>	— 3,2°	20°	13,2*	(—) - (2 <i>S</i> )	
<b>3 b</b>	— 8,5°	155°	5,5	(—) - (3 <i>R</i> )	
<b>15</b>	—20°	220°	9,0	(—) - (5 <i>S</i> )	

### Schluß und Ausblick

Zusammen mit den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen 45 optisch aktiven Ferrocenophan-derivaten sind nun insgesamt 135 opt. aktive Ferrocenderivate gesicherter Absolutkonfiguration und opt. Reinheit bekannt.

Wie erwähnt, soll über weitere Aspekte der hier beschriebenen Verbindungen, vor allem *ORD*, *CD* und Konformation, in folgenden Arbeiten berichtet werden.

Dem österr. Fonds zur Förderung der wissenschaftl. Forschung danken wir für die Mittel zum Ankauf eines Polarimeters, der Hochschuljubiläumstiftung der Stadt Wien für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

Unser Dank gilt ferner Herrn Dr. *G. Schaden*, Darmstadt, für die Aufnahme und Herrn Dr. *H. Egger*, Wien, für die Interpretation der Massen-

\* Wegen des geringen  $[\alpha]_D$ -Wertes wurde die opt. Ausbeute in diesem Fall durch Vergleich der molaren Amplituden des *Cottoneffektes* bei 425 nm ermittelt.

Tabelle 2. NMR-Spektren von substituierten Ferrocenophanen

Nr.	R	Stellung R/Brücke	Ringprotonensignale <sup>a</sup>	Methylsignale <sup>a</sup>
<i>[3]Ferrocenophane (Schema 1)</i>				
1 <sup>b</sup>	H	—	4,00 (8)	
2 <sup>a</sup>	CON(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	2 bzw. 5 (α)	4,32 (1)	3,95 (6) <sup>c</sup>
2 <sup>b</sup>		3 bzw. 4 (β)	4,23 (4)	3,99 (1)
4 <sup>a</sup>	COOCH <sub>3</sub>	α	4,69 (1)	4,21 (3)
4 <sup>b</sup>		β	4,66 (2)	4,24 (3)
10 <sup>a</sup> <sup>b</sup>	COCH <sub>3</sub>	α	4,60 (1)	4,29 (3)
10 <sup>b</sup> <sup>b</sup>		β	4,64 (2)	4,27 (3)
7 <sup>a</sup>	CH <sub>3</sub>	α	4,12 (1)	3,93 (5)
7 <sup>b</sup>		β	4,12 (2)	3,95 (4)
<i>[3][3](1,3)Ferrocenophane (Schema 2)</i>				
13 <sup>b</sup>	H	—	3,90 (4)	3,86 (2)
14	CON(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	4 bzw. 5	4,20 (1)	3,93 (3)
16 <sup>b</sup>	COCH <sub>3</sub>	4 bzw. 5	4,53 (1)	4,20 (2)
				3,72 (1)
				3,87 (1)
				3,81 (1)
<i>6- bzw. 8-Oxo-[3]ferrocenophane (Schema 3, 4, 5)</i>				
—	H <sup>b</sup>	—	4,83 (2)	4,60 (2)
39 <sup>a</sup>	CH <sub>3</sub>	2 bzw. 5	4,86 (1)	4,37 (2)
39 <sup>b</sup>		3 bzw. 4	4,77 (2)	4,33 (2)
23 <sup>a</sup>	CH <sub>3</sub>	2 bzw. 5	4,81 (1)	4,56 (1)
23 <sup>b</sup>	CH <sub>3</sub>	3 bzw. 4	4,95 (1)	4,31 (1)
18 <sup>b</sup> <sup>b</sup>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	3—4'	4,86 (1)	4,75 (1)
				4,55 (3) <sup>e</sup>
				4,25 (1)
				4,03 (2)
				4,03 (3)
				4,13 (2)
				3,92 (3)
				4,45 (2)
				4,00 (2) <sup>d</sup>
				3,82 (1)
				2,19 (3)
				1,98 (3)
				2,12 (3)
				1,85 (3)

<sup>a</sup> Alle Spektren in CDCl<sub>3</sub>. Die chem. Verschiebungen sind δ-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> Vgl. 12 für die NMR-Spektren in Benzol.

<sup>c-e</sup> Zentren sehr breiter Multipletts. Signalbreite in ppm: <sup>c</sup> 0,34; <sup>d</sup> 0,25; <sup>e</sup> 0,30.



spektren. Die Aufnahmen der *NMR*-Spektren verdanken wir Frl. *H. Martinek*.

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

### Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte wurden am *Kofler*-Mikroskop (Thermometerablesung) ermittelt. Da aber nur in wenigen Fällen optisch reine Enantiomere vorlagen, sind die Schmelzpunkte meist unscharf und daher wenig charakteristisch. Die Reinigung der Verbindungen erfolgte durch Chromatographie entweder an Säulen von Aluminiumoxid (*Brockmann*) bzw. Kieselgel (*Merck*, 0,05—0,20 mm) oder durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel-G (*Merck*) in Benzol (nötigenfalls unter Zusatz von etwas Äthanol). Die Identifizierung und Charakterisierung erfolgte vor allem durch *NMR*- und *IR*-Spektroskopie (in einigen Fällen auch durch Massenspektroskopie). Die *NMR*- bzw. *IR*-Spektren wurden mit einem Spektrometer A-60 A (*Varian*) in  $\text{CDCl}_3$  bzw. mit dem Spektrophotometer 237 (*Perkin-Elmer*) in  $\text{CCl}_4$  aufgenommen. Die optischen Drehungen wurden mit einem lichtelektrischen Polarimeter (141, *Perkin-Elmer*) bei  $20^\circ$  (Thermostatierung) in einer 1 dm-Küvette in Äthanol bzw. Cyclohexan ( $c \sim 0,3\text{—}1,0$ ) gemessen. Die  $[\alpha]_D^{20}$ -Werte für die optisch reinen Verbindungen sind in den Formelübersichten 1—6 angeführt.

Im folgenden werden die Formelnummern (Schema 1—6) der Einfachheit halber sowohl für die Enantiomeren als auch für die Racemate verwendet. Formelnummern ohne Vorzeichen beziehen sich auf die Racemate; sonst entscheidet (+) bzw. (—). (Zur absol. Konfiguration der jeweiligen Enantiomeren vgl. Schema 1—6.)

#### [3] Ferrocenophan-carbonsäuren (**3 a** und **3 b**)

Eine Lösung von 10,0 g (0,044 Mol) [3]Ferrocenophan (**1**)<sup>7a</sup> in 150 ml trock. Äthylenchlorid wurde mit 10,6 g (0,08 Mol) gepulvertem  $\text{AlCl}_3$  versetzt; hierauf tropfte man unter Rühren bei Raumtemp. eine Lösung von 18,5 g (0,08 Mol) *N,N*-Diphenylcarbamylochlorid in 100 ml trock. Äthylenchlorid zu. Nach  $2\frac{1}{2}$  stdg. Erhitzen unter Rückfluß wurde mit Eis und Wasser zersetzt und in üblicher Weise (vgl.<sup>8</sup>) aufgearbeitet.

Das Gemisch der rohen Diphenylamide (**2 a** und **2 b**) wurde durch Chromatographie an einer Kieselgel-Säule (30 × 4 cm) in Benzol aufgetrennt. Mit Benzol erhält man zuerst nicht umgesetztes **1** und Diphenylcarbamylochlorid, dann 3,0 g (16% d. Th.) reines **2 a** als gelbes Glas; weitere Elution mit Benzol—Äthanol (10 : 1) lieferte 9,2 g (50% d. Th.) kristallines **2 b** vom Schmp. 170 bis  $173^\circ$ .

*NMR* ( $\text{CDCl}_3$ ): Ringprotonen s. Tab. 2. Phenylprotonen als Multipllett bei  $\delta$  7,15 und 7,20 (10H) für **2 a**, bei 7,30 (10H) für **2 b**. Die  $\text{CH}_2$ -Protonen erscheinen als Multipllett bei  $\delta$  2,10 (6H) für **2 a** und als Singlett bei 1,89 (6H) für **2 b**.

Die Verseifung der Diphenylamide **2 a** bzw. **2 b** zu den Carbonsäuren **3 a** und **3 b** erfolgte durch Kochen (36 Stdn.) mit 20proz. äthanol. KOH unter  $\text{N}_2$  und übliche Aufarbeitung. Ausb. 80 bzw. 85% d. Th.

[3]Ferrocenophan-2- bzw. 5-carbonsäure ([3]Ferrocenophan- $\alpha$ -carbonsäure)  
(**3 a**): Schmp. 174—178°.

$C_{14}H_{14}FeO_2$ . Ber. Äqu.-Gew. 270; C 62,25; H 5,22.

Gef. Äqu.-Gew. 267 (Titr.); C 62,36; H 5,10.

[3]Ferrocenophan-3- bzw. 4-carbonsäure ([3]Ferrocenophan- $\beta$ -carbonsäure)  
(**3 b**): Schmp. 176—180°.

$C_{14}H_{14}FeO_2$ . Ber. Äqu.-Gew. 270; C 62,25; H 5,22.

Gef. Äqu.-Gew. 272; C 62,42; H 5,15.

#### Racematspaltung

(+)-**3 a**: Eine Lösung von 1,6 g (5,9 mMol) **3 a** in 20 ml Äther wurde mit 0,8 g (6,6 mMol) (—)- $\alpha$ -Phenäthylamin ( $[\alpha]_D - 37,8^\circ$ ) in 5 ml Äther versetzt und die Lösung gekühlt. Dabei erhielt man 1,2 g (52% d. Th.) Salz vom Schmp. 90—95°.

$C_{22}H_{25}FeNO_2$ . Ber. N 3,58. Gef. N 3,64.

Dieses Salz wurde wie folgt aus Äthanol—Äther umkristallisiert:

Salz (mg)	aus Äthanol (ml)	+ Äther (ml)	mg	auskrist. Salz Schmp., °C	$[\alpha]_D^{20}$	Säure <b>3 a</b> $[\alpha]_D^{20}$
1200	—	20	886	92—96	+ 0,3°	—
886	—	15	700	93—96	+ 0,5°	+ 7,4°
700	—	13	550	93—97	+ 1,5°	—
550	0,5	15	200	103—107	+ 4,0°	—
200	0,3	10	110	109—113	+ 5,1°	+ 16,8°
110	0,3	8	60	109—114	+ 5,0°	+ 19,0°
60	0,4	8	25	110—114	+ 5,5°	+ 20,3° *

\* Schmp. 160—166°.

(+)-**3 b**: Bei der Vereinigung einer Lösung von 4,8 g (17,8 mMol) **3 b** in 20 ml Äther mit einer Lösung von 2,4 g (19,8 mMol)  $\alpha$ -Phenäthylamin ( $[\alpha]_D - 37,8^\circ$ ) in 5 ml Äther fiel sofort das Salz aus (5,1 g, d. s. 73% d. Th.), Schmp. 146—153°  $[\alpha]_D + 20,5^\circ$ .

$C_{22}H_{25}FeNO_2$ . Ber. N 3,58. Gef. N 3,67.

Dieses Salz wurde aus Äthanol—Äther umkristallisiert:

Salz (g)	aus Äthanol (ml)	+ Äther (ml)	g	auskrist. Salz Schmp., °C	$[\alpha]_D^{20}$	Säure <b>3 b</b> $[\alpha]_D^{20}$
5,1	30	—	2,2	147—150	+ 39,7°	—
2,2	20	20	1,1	151—155	+ 68°	—
1,1	10	15	0,65	156—160	+ 66°	+ 132°
0,65	7	—	0,40	159—161	+ 77°	+ 155°
0,40	4	7	0,32	159—162	+ 78°	+ 154° *

\* Schmp. 172—176°.

## [3][3](1,3)Ferrocenophan-4- bzw. 5-carbonsäure (15)

Die Darstellung des entsprechenden Diphenylamids **14** erfolgte aus **13**<sup>7</sup>,  $\text{AlCl}_3$  und *N,N*-Diphenylcarbamyldchlorid in der für **2** beschriebenen Weise (Molverhältnis 1 : 2 : 2). Nach 3 Stdn. wurde aufgearbeitet (vgl. <sup>8</sup>) und **14** durch präparative *DC* isoliert. Ausb. aus 600 mg **13** 600 mg (57% d. Th.) vom Schmp. 199—203°. Neben **14** entstanden das isomere Diphenylamid der [3][3](1,3)Ferrocenophan-2-carbonsäure (am *DC* rascher als **14**) und langsamer wandernde diacylierte Produkte. Betr. *NMR* von **14** vgl. Tab. 2.

Bei der Verseifung von **14** (vgl. bei **3 a** und **3 b**) erhielt man **15** in 80% Ausb. Schmp. 227—232° (Zers.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{FeO}_2$ . Ber. Äqu.-Gew. 310; C 65,83; H 5,85.  
Gef. Äqu.-Gew. 314; C 65,95; H 5,96.

*Racematspaltung, absolute Konfiguration und optische Reinheit von 15*

Wegen der guten Löslichkeit und des tiefen Schmp. des  $\alpha$ -Phenäthylaminsalzes gelang die Spaltung von **15** über dieses Salz nicht. Es wurde daher die kinetische Racematspaltung herangezogen<sup>11, 20</sup>.

Dazu wurde das *Anhydrid* von **15** in der beschriebenen Weise<sup>20</sup> aus dem Chlorid und dem K-Salz von **15** dargestellt: Schmp. 68—71°; *IR*: 1710 und 1770  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

$\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Ber. C 67,80; H 5,69. Gef. C 68,05; H 5,85.

Bei der Reaktion von 34 mg (0,056 mMol) mit 10 mg (0,083 mMol)  $\alpha$ -Phenäthylamin ( $[\alpha]_D - 37,8^\circ$ ) in 2 ml absol. Pyridin erhielt man nach 24 Stdn. bei 5° und üblicher Aufarbeitung (vgl. <sup>11</sup>) 15 mg (—)-**15** ( $[\alpha]_D - 15^\circ$ ), 4 mg nicht umgesetztes Anhydrid (daraus nach Verseifung mit methanol. KOH noch 4 mg (—)-**15**;  $[\alpha]_D - 25^\circ$ ) und 20 mg (44,3% d. Th.) *Phenäthylamid* von **15** [Schmp. 155—159°; *IR*: N—H bei 3440, C=O bei 1665  $\text{cm}^{-1}$ ; *NMR*: Ringprotonen bei  $\delta$  4,34 (1*H*), 4,04 (2*H*), 3,82 (1*H*) und 3,58 (1*H*), N—H um 5,83,  $\text{CH}_2$ -Protonen um 1,95 (12*H*) und Methylprotonen als Quadruplett bei 1,51] (vgl. <sup>9</sup>).

Bei der erhaltenen Säure (—)-**15** (Gesamtmenge 19 mg, d. s. 56% d. Th., bezogen auf das Anhydrid;  $[\alpha]_D - 17,5^\circ$ ) handelt es sich auf Grund der kinetischen Racematspaltung (vgl. Tab. 1) um die (—)-[3][3](1,3)Ferrocenophan-5-carbonsäure (vgl. Schema 2), beim Amid um [3][3](1,3)Ferrocenophan-4-carbonsäure- $\alpha$ -phenäthylamid. Laut *NMR* (Aufspaltung des Methylsignals, vgl. hierzu<sup>9</sup>) enthält dieses Amid Säure von etwa 10proz. optischer Reinheit. Da es mit einer chem. Ausb. von 44,3% erhalten wurde, errechnet sich für die Gesamtausb. an opt. aktiver Säure (19 mg, 55,7%,  $[\alpha]_D - 17,5^\circ$ ) eine opt. Reinheit von etwa 8%. Demnach beträgt  $[\alpha]_D$  für optisch reines **15**  $\approx 220^\circ$ .

Bei weiteren Versuchen lag die ermittelte optische Reinheit zwischen 8 und 11%.

[3]Ferrocenophan-carbonsäuremethylester [(+)-**4 a** und (—)-**4 b**]

wurden aus den Säuren (+)-**3 a** bzw. (—)-**3 b** mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  in Äther erhalten. (+)-**4 a** ist ein Öl. (—)-**4 b**, Schmp. 51—58° (*p* = 91%).  $[\alpha]_D$  s. Schema 1. *NMR* vgl. Tab. 2.

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{FeO}_2$ . Ber. C 63,41; H 5,67. Gef. C 63,59; H 5,57. (**4 b**)

<sup>20</sup> H. Falk, K. Schlögl und W. Steyrer, Mh. Chem. **97**, 1029 (1966).

*Acetyl-ferrocenophane* [(+)-**10 a**, (—)-**10 b** und (—)-**16**]

Die Darstellung dieser Ketone erfolgte in der früher beschriebenen Weise<sup>10, 21</sup> aus den Säuren (+)-**3 a**, (—)-**3 b** und (—)-**15** durch Umsetzung ihrer Chloride mit  $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ . Ausb. 70—80% d. Th.  $[\alpha]_{\text{D}}$  s. Schema 1, 2.

(+)-2-Acetyl-[3]ferrocenophan (**10 a**); Schmp. 75—93° ( $p = 48\%$ ). Lit.-Schmp.<sup>12</sup> 78—78,5° (Racemat). IR identisch mit Lit.<sup>12</sup>. NMR s. Tab. 2.  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{FeO}$ .

(—)-3-Acetyl-[3]ferrocenophan (**10 b**); Schmp. 119—126° ( $p = 91\%$ ). Lit.-Schmp.<sup>12</sup> 99—100° (Racemat). IR identisch mit Lit.<sup>12</sup>. NMR s. Tab. 2.

(—)-5-Acetyl-[3][3](1,3)ferrocenophan (**16**); Schmp. 144—147° ( $p = 8\%$ ). Lit.-Schmp.<sup>12</sup> 148,5—149,8° (Racemat). NMR s. Tab. 2.  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{FeO}$ .

*Vinyl-ferrocenophane* [(—)-**12 a**, (+)-**12 b** und (+)-**17**]

Diese Verbindungen wurden in der beschriebenen Weise<sup>10</sup> durch Reduktion der Acetylderivate (+)-**10 a**, (—)-**10 b** und (—)-**16** mit  $\text{LiAlH}_4$  in Äther und Dehydratisierung der erhaltenen Carbinole mit saurem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Woelm) in Benzol dargestellt. Ausb. um 80% d. Th.  $[\alpha]_{\text{D}}$  s. Schema 1, 2.

(—)-2-Vinyl-[3]ferrocenophan (**12 a**); Öl ( $p = 48\%$ ). IR: C=C-Bande bei 1628  $\text{cm}^{-1}$ .  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{Fe}$ .

(+)-3-Vinyl-[3]ferrocenophan (**12 b**); Öl ( $p = 91\%$ ). IR: 1632  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

(+)-5-Vinyl-[3][3](1,3)ferrocenophan (**17**); Öl ( $p = 8\%$ ). IR: 1625  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{Fe}$ .

*Hydroxyalkyl-ferrocenophane* [(+)-**5 a**, (+)-**5 b** und (+)-**11 b**]

Diese Alkohole wurden durch  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion der Methylester (+)-**4 a** bzw. (—)-**4 b** und der Acetylverbindung (—)-**10 b** in absol. Äther mit Ausb. um 90% d. Th. dargestellt.  $[\alpha]_{\text{D}}$  s. Schema 1.

(+)-2-(Hydroxymethyl)-[3]ferrocenophan (**5 a**); Schmp. 70—76° ( $p = 48\%$ ). IR: OH-Banden bei 3620 (frei) und 3540  $\text{cm}^{-1}$  (assoz.)  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{FeO}$ .

(+)-3-(Hydroxymethyl)-[3]ferrocenophan (**5 b**); Öl ( $p = 46\%$ ). IR s. **5 a**.

(+)-3-( $\alpha$ -Hydroxyäthyl)-[3]ferrocenophan (**11 b**); Öl ( $p = 91\%$ ). IR: OH-Banden bei 3615 und 3545  $\text{cm}^{-1}$  (frei bzw. assoz.)  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{FeO}$ .

*Formyl-ferrocenophane* [(+)-**6 a** und (—)-**6 b**]

Oxydation der Hydroxymethyl-derivate (+)-**5 a** bzw. (+)-**5 b** mit akt.  $\text{MnO}_2$  in Äthylenchlorid (vgl.<sup>10</sup>) lieferte die Aldehyde mit 45 bzw. 85% Ausb. (**6 a** bzw. **6 b**). Neben **6 a** entsteht der entsprechende Äther aus (+)-**5 a** ( $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{Fe}_2\text{O}$ ) in 45% Ausb. Schmp. 115—127° ( $p = 48\%$ ). IR: 1060  $\text{cm}^{-1}$  (C—O—C).  $[\alpha]_{\text{D}} + 204^\circ$  (korrigiert auf  $p = 100\%$ ).

(—)-**6 b** konnte auch aus dem Methyl-derivat (+)-**7 b** durch 24stdg. Kochen mit akt.  $\text{MnO}_2$  in Äthylenchlorid mit 70% Ausb. erhalten werden.  $[\alpha]_{\text{D}}$  der Aldehyde s. Schema 1.

<sup>21</sup> H. Falk und K. Schlögl, Tetrahedron [London] **22**, 3047 (1966).

(+)-2-Formyl-[3]ferrocenophan (**6 a**); Schmp. 87—103° ( $p = 48\%$ ). *IR*: 1780  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

(-)-3-Formyl-[3]ferrocenophan (**6 b**); Schmp. 55—67° ( $p = 46\%$ ); 72—79° ( $p = 92\%$ ). *IR*: 1778  $\text{cm}^{-1}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{FeO}$ . Ber. C 66,17; H 5,55. Gef. C 66,32; H 5,68 (**6 a**)  
66,40; H 5,72 (**6 b**).

*Kettenverlängerung und Cyclisierung zu den zweifach überbrückten Ketonen*  
(-)-**18 a**, (+)-**18 b** und (-)-**19**

Dazu wurden bereits früher erprobte Verfahren herangezogen: Die Kettenverlängerung der Aldehyde (+)-**6 a** bzw. (-)-**6 b** erfolgte durch *Knoevenagel*-Kondensation mit Malonsäure nach<sup>7</sup>. Die so erhaltenen Acrylsäuren **8** wurden unter Verwendung von  $\text{PtO}_2$  als Katalysator in Äthanol zu den Propionsäuren **9** hydriert, die sofort mit *TFEA* nach<sup>7, 12</sup> cyclisiert wurden. Die *IR*-Spektren der erhaltenen Ketone stimmten mit den Literaturangaben<sup>12</sup> für die Racemate überein.  $[\alpha]_D$  s. Schema 3.

(-)-6-Oxo-[3][3](1,2)ferrocenophan (**18 a**)\*; Schmp. 189—195° ( $p = 48\%$ ). Lit.-Schmp.<sup>12</sup> 199—201° (Racemat).  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{FeO}$ .

(+)-6-Oxo-[3][3](1,3)ferrocenophan (**18 b**); Schmp. 97—105° ( $p = 46\%$ ). Lit.-Schmp.<sup>12</sup> 107—110° (Racemat). *NMR* s. Tab. 2.

(-)-2,3-( $\gamma$ -Oxotrimethylen)-[3]ferrocenophan (**19**); Schmp. 118—126° ( $p = 48\%$ ). Lit.-Schmp.<sup>12</sup> 132—133° (Racemat).  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{FeO}$ .

*Methylferrocen-1'-carbonsäure (34)*

Eine Lösung von 31,5 g (0,104 Mol) Ferrocen-1,1'-dicarbonsäuredimethylester (**30**) in 600 ml absol. Äther wurde bei Raumtemp. unter kräftigem Rühren portionenweise mit 3,0 g (0,079 Mol)  $\text{LiAlH}_4$  versetzt. Hierauf wurde noch 5 Min. gerührt und dann mit feuchtem Äther und Wasser vorsichtig zersetzt. Filtrieren, Waschen mit Äther, Trocknen ( $\text{MgSO}_4$ ) und Abdampfen der ätherischen Lösung ergab 28,7 g Rohprodukt, in dem laut *DC* 1,1'-Bis-hydroxymethyl-ferrocen, **31** und unumgesetztes **30** vorlagen. Die Mengenverhältnisse ergaben sich aus präparativer *DC* eines aliquoten Teils: 18% Diol, 45% **30** und 23% der gewünschten Verbindung **31**: Öl, *IR*: 3620 und 3500  $\text{cm}^{-1}$  (freie bzw. assoz. OH), 1720  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). *NMR*:  $\delta$  4,82 (2 Ringprotonen), 4,44—4,23 (8 H, 6 Ring- und 2  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Protonen), 3,82 ( $\text{OCH}_3$ ), 2,30 (breit, OH).

28,6 g dieses Gemisches wurden mit 50 g aktivem  $\text{MnO}_2$  in 500 ml  $\text{CHCl}_3$  3 Stdn. unter Rühren gekocht. Nach Filtrieren und Abdampfen des Filtrats erhielt man 26 g eines Rohproduktes, in dem laut *DC* 1,1'-Diformylferrocen, die gewünschte Zwischenstufe **32** und wieder unumgesetztes **30** vorlagen. **32** zeigte nach Isolierung durch präparative *DC* einen Schmp. von 81—84°. Lit.-Schmp.<sup>16</sup> 81—83°. *IR*: C=O-Banden bei 1760 und 1690  $\text{cm}^{-1}$ .

Die *Clemmensen*-Reduktion des obigen Gemisches (26,0 g) (mit 35 g amalgam. Zn-Staub, je 50 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , konz. HCl,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und Benzol 1,5 Stdn. unter Rückfluß kochen) lieferte nach üblicher Aufarbeitung 24,0 g Rohprodukt, das in Benzol an Kieselgel (Säule  $4 \times 25$  cm) chromatographiert

\* Nicht: (-)-11-Oxo-[3][3](1,2)ferrocenophan (Schema 3); vgl. hierzu Nomenklaturregel (4 b) (S. 627).

wurde. Als rascheste Fraktion erhielt man 3,5 g (15,6% d. Th.) 1,1'-Dimethylferrocen, anschließend wurden 5,8 g (21,7% bzw. 37% d. Th., bezogen auf umgesetztes **30**) *Methylferrocen-1'-carbonsäuremethylester* (**33**) vom Schmp. 36—38° (Lit.-Schmp.<sup>8</sup> 36—38°) eluiert. C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>FeO<sub>2</sub>. Mit Benzol—Äthanol (10 : 1) konnten schließlich noch 13,0 g (41,3% d. Th.) unumgesetzter Bisterester **30** eluiert werden.

Die Verseifung von **33** zur Methylferrocen-1'-carbonsäure (**34**) gelang glatt mit 15proz. methanol. KOH. **34** besaß die in der Lit.<sup>8, 16</sup> angegebenen Eigenschaften.

*Methyl-6-oxo-[3]ferrocenophane* [(—)-**39 a** und (—)-**39 b**]

LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion von **33** ergab in 85% Ausb. *1'-Hydroxymethyl-methylferrocen* (**35**), das mit aktivem MnO<sub>2</sub> in siedendem CHCl<sub>3</sub> nach 30 Min. quantitativ oxydiert war (DC!). Das so erhaltene *1'-Formyl-methylferrocen* (**36**, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>FeO, vgl.<sup>8, 17</sup> für die Synthese bzw. das NMR-Spektrum eines Isomeren-gemisches) wurde nach<sup>7</sup> zur Acrylsäure **37** umgesetzt, diese mit Pt/H<sub>2</sub> in Äthanol zur Propionsäure **38** hydriert und letztere in erprobter Weise<sup>7, 12</sup> mit TFEA cyclisiert. Das Gemisch der isomeren Ketone **39** wurde an einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule (4 × 15 cm) in Benzol aufgetrennt. Man erhielt dabei aus 4,25 g (18,7 mMol) **36** 0,27 g (5,7% d. Th.) racem. *2-* bzw. *5-Methyl-6-oxo-[3]ferrocenophan* (**39 a**) und 1,04 g (22% d. Th.) racem. *3-* bzw. *4-Methyl-6-oxo-[3]ferrocenophan* (**39 b**). Schmp. 118—120° (**a**) bzw. 73—78° (**b**). IR: C=O-Bande bei 1675 cm<sup>-1</sup>. Die Massenspektren zeigen intensive Molekülspitzen bei *m/e* = 254 und nur geringe Fragmentierung.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>FeO. Ber. C 66,17; H 5,55. Gef. C 66,40; H 5,57 (**39 a**)  
C 66,12; H 5,71 (**39 b**).

Die Racematspaltung dieser Ketone erfolgte über die *Menthylhydrzone*, die mit Mentylhydrazid ([α]<sub>D</sub> — 80°) nach<sup>18</sup> dargestellt wurden.

Das Mentylhydrzon von **39 a** ist sehr gut in Äthanol bzw. Methanol löslich, fällt bei Zusatz von H<sub>2</sub>O ölig aus, und wurde daher zweimal aus Petroläther umkristallisiert. Schmp. 131—138°; [α]<sub>D</sub> — 43°.

Das Mentylhydrzon von **39 b** wurde zweimal aus sehr wenig Äthanol umkristallisiert; Schmp. 204—206°; [α]<sub>D</sub> — 39°.

C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>FeN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. N 6,22. Gef. N 6,33 bzw. 6,25  
(Mentylhydrzon aus **39 a** bzw. **39 b**).

Aus diesen Mentylhydrzonen wurden die Ketone in der beschriebenen Weise<sup>18</sup> mit methanol. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in Gegenwart von Formaldehyd in Freiheit gesetzt. Es genügte kurzes Erwärmen (10 Min.) der Reaktionsmischung: Dabei erhielt man (—)-**39 a**, [α]<sub>D</sub> — 44° und (—)-**39 b**, [α]<sub>D</sub> — 6,2°. Die Korrelation über die Methyl-[3]ferrocenophane durch Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub>—AlCl<sub>3</sub> (vgl. Schema 5 bzw. 1) ergab, daß die opt. Reinheit (*p*) 11 bzw. 13% (**39 a** bzw. **39 b**) beträgt.

*Methyl-8-oxo-[3]ferrocenophane* [(+)-**23 a** und (—)-**23 b**]

Als Ausgangsprodukte dienten die bereits früher beschriebenen<sup>10</sup>, optisch aktiven α- bzw. β-Formyl-methylferrocene (+)-**47 a** bzw. (—)-**47 b**, die ihrerseits aus den entsprechenden Methylferrocen-carbonsäuren (+)-**45 a** bzw. (+)-**45 b** erhalten worden waren<sup>10</sup>. Kettenverlängerung zu den Acrylsäuren

**48** und Propionsäuren **49** sowie anschließende Cyclisierung mit *TFEA* lieferte die aktiven Ringketone **23** (vgl. Schema 6).  $[\alpha]_D$  s. Schema 4.

(+)-2-Methyl-8-oxo-[3]ferrocenophan (**23 a**); aus 640 mg (+)-**47 a** ( $p = 67\%$ ) 380 mg (53% d. Th.) Keton vom Schmp. 91—106°. *IR*: 1680 cm (C=O). *NMR* s. Tab. 2.

(—)-3-Methyl-8-oxo-[3]ferrocenophan (**23 b**); aus 261 mg (—)-**47 b** ( $p = 100\%$ ) 194 mg (67% d. Th.); Schmp. 90—94° (*DC* rein). *IR*: 1680 cm<sup>-1</sup> (C=O). *NMR* s. Tab. 2.

Die Massenspektren beider Ketone zeigen intensive Molekülspitzen bei  $m/e = 254$ .

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>FeO. Ber. C 66,17; H 5,55. Gef. C 66,10; H 5,43 (**23 a**)  
C 66,38; H 5,78 (**23 b**).

#### *Hydroxy- und Methyl-hydroxy-ferrocenophane* (Tab. 3)

Die Carbinole bzw. Methyl-carbinole wurden durch Reduktion der entsprechenden Ketone (s. Tab. 3) mit LiAlH<sub>4</sub> in absol. Äther bzw. durch Reaktion mit überschüssigem CH<sub>3</sub>MgJ in absol. Äther in Ausb. um 90% d. Th. dargestellt. Um Ätherbildung zu vermeiden, wurden die Grignardreaktionen neutral aufgearbeitet.

Die Trennung der stereoisomeren *syn*- und *anti*-Carbinole (jeweils bei **a**) erfolgte durch präparative *DC*; in einigen Fällen (**20—21**, **40—41** und **42—43**) unterschieden sich die *R<sub>F</sub>*-Werte nur geringfügig (0,02—0,05). Bei den Isomeren **b** konnte keine Auftrennung erzielt werden.

(—)-**20 a**, (+)-**21 a** (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Benzol; Mengenverhältnis 8 : 1). (+)-**24 a**, (—)-**25 a** (Kieselgel-G, Benzol—Äthanol, 15 : 1; 3 : 1). (—)-**40 a**, (+)-**41 a** (Kieselgel-G, Benzol—Äthanol, 15 : 1; 1 : 2,5). (+)-**26 a**, (—)-**27 a** (Kieselgel-G, Benzol—Äthanol, 15 : 1; 1 : 1). (+)-**42 a**, (+)-**43 a** (Kieselgel-G, Benzol—Äthanol, 15 : 1; 1 : 1). *IR*: OH-Banden in allen Fällen bei 3620 cm<sup>-1</sup>.

Bei (—)-**20 a**, (+)-**24 a**, (—)-**40 a** und (+)-**41 a** haben wir die Konfiguration (*syn* bzw. *anti*) nicht nur auf Grund des chromatographischen Verhaltens getroffen, sondern auch durch kinetische Racematspaltung (Methode von *Horeau*)<sup>2, 14</sup> gesichert.

#### *Kinetische Racematspaltung* (Tab. 1)

Die Anhydride der racem. Säuren **3 a** und **3 b** wurden nach<sup>11, 20</sup> aus den Säurechloriden und den K-Salzen dargestellt (vgl. hierzu beim Anhydrid von **15**, S. 642). *IR*: C=O-Banden bei 1773 und 1718 cm<sup>-1</sup>.

Die Umsetzung der Anhydride mit  $\alpha$ -Phenäthylamin ( $[\alpha]_D - 37,8^\circ$ ) in absol. Pyridin und die Aufarbeitung erfolgte nach<sup>11, 20</sup>. Die Phenäthylamide von **3 a** und **3 b** wiesen im *IR* dieselben charakt. Banden auf: 3445 (3350) cm<sup>-1</sup> (scharfe freie bzw. breite, assoz. N—H), 1660 cm<sup>-1</sup> (C=O). Für die Ergebnisse der kinetischen Racematspaltung s. Tab. 1.

#### *Methylen-ferrocenophane* [(+)-**28 a**, (—)-**28 b**, (—)-**44 a** und (+)-**44 b**] (Tab. 3)

Die angeführten Derivate konnten aus den entsprechenden Methyl-carbinolen (s. Tab. 3) durch Dehydratisierung mit saurem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*Woelm*) (Erwärmen in absol. Benzol) erhalten werden. Nach *DC* war die Reaktion nach 10—15 Min. beendet. Ausb. um 80% d. Th. *IR*: C=C-Banden bei 1635 cm<sup>-1</sup>. Übrige Eigenschaften s. Tab. 3.

Tabelle 3. Hydroxy- bzw. Methylhydroxy- und Methylhydroxy-ferrocenophane

Nr.	aus Keton Nr.	-Ferroceno- phan	Stellung von		Konfig. von OH	Schmp., °C	p, %	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>20</sup> für p = 100%	Formel
			Ring- CH <sub>3</sub>	Brücken- CH <sub>3</sub> (= CH <sub>2</sub> )					
20a	(-)-18a	[3][3](1,2)	6	---	<i>syn</i>	169—174	48	-78°	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> FeO
21a	(-)-18a	[3][3](1,2)	6	---	<i>anti</i>	169—173	48	+34°	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> FeO
(20 + 21)b	(+)-18b	[3][3](1,3)	6	---	<i>syn + anti</i>	91—94	46	+18°	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> FeO
24a	(+)-23a	[3]	8	2	<i>syn</i>	102—105	67	+79°	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> FeO
25a	(+)-23a	[3]	8	2	<i>anti</i>	77—81	67	-76°	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> FeO
(24 + 25)b	(-)-23b	[3]	8	3	<i>syn + anti</i>	46—51	100	+15°	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> FeO
26a	(+)-23a	[3]	8	2	<i>syn</i>	Öl	67	+21°	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> FeO
27a	(+)-23a	[3]	8	2	<i>anti</i>	111—120	67	-25°	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> FeO
(26 + 27)b	(-)-23b	[3]	8	3	<i>syn + anti</i>	60—64	100	+16°	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> FeO
40a	(-)-39a	[3]	6	2	<i>syn</i>	107—111	11	-4°	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> FeO
41a	(-)-39a	[3]	6	2	<i>anti</i>	131—135	11	+30°	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> FeO
(40 + 41)b	(+)-39b	[3]	6	3	<i>syn + anti</i>	60—64	13	+21°	C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> FeO
42a	(-)-39a	[3]	6	2	<i>syn</i>	91—97	11	+13°	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> FeO
43a	(-)-39a	[3]	6	2	<i>anti</i>	150—165	11	+16°	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> FeO
(42 + 43)b	(+)-39b	[3]	6	3	<i>syn + anti</i>	48—53	13	+1°	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> FeO
28a	(+)-23a	[3]	---	2	---	Öl	67	+118°	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> Fe
28b	(-)-23b	[3]	---	3	---	Öl	100	-3°	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> Fe
44a	(-)-39a	[3]	---	2	---	59—62	11	-120°	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> Fe
44b	(+)-39b	[3]	---	3	---	Öl	13	+32°	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> Fe



*(-)-2-Methyl-7,8-dehydro-[3]ferrocenophan* [( $-$ )-**29**]

Die Darstellung erfolgte nach<sup>15</sup> aus dem Tosylhydrazon (Schmp. 172 bis 176°) von (+)-**23 a**. Chromatographische Reinigung lieferte 6,2 mg (10% d. Th.) ( $-$ )-**29 a** vom Schmp. 76–91° ( $p = 67\%$ ).  $[\alpha]_D - 44^\circ$ .  $C_{14}H_{14}Fe$ .

(+)-2,3-( $\beta$ -Propenyl)-[3]ferrocenophan [(+)-**22**] wurde durch Reduktion des Ketons ( $-$ )-**19** mit  $LiAlH_4$  und Dehydratisierung des entstandenen Carbinolgemisches mit saurem  $Al_2O_3$  in absol. Benzol dargestellt. Ausb. 65% d. Th. (nach Reinigung durch *DC*, Kieselgel-G, Benzol).  $C_{16}H_{16}Fe$ .

*Methyl-[3]ferrocenophane* [(+)-**7 a** und (+)-**7 b**]

(+)-**7 a** wurde durch Reduktion von ( $-$ )-**39 a**, (+)-**23 a** und (+)-**3 a** mit  $LiAlH_4-AlCl_3$  in absol. Äther, (+)-**7 b** entsprechend aus (+)-**39 b**, ( $-$ )-**23 b** und ( $-$ )-**3 b** in Ausb. von 80–90% d. Th. erhalten. Die Identität der aus verschiedenen Verbindungen erhaltenen „Kohlenwasserstoffe“ ergab sich aus den *IR*- und *NMR*-Spektren (Tab. 2) sowie aus identischen *ORD*- und *CD*-Kurven. In den Massenspektren von beiden Isomeren ist neben intensiven Molekülspitzen bei  $m/e = 240$  nur geringe Fragmentierung festzustellen.

(+)-2-Methyl-[3]ferrocenophan (**7 a**). Gelbes Glas.  $[\alpha]_D + 7^\circ$ .

(+)-3-Methyl-[3]ferrocenophan (**7 b**). Schmp. 39–47° ( $p = 91\%$ ); 43 bis 48° ( $p = 100\%$ ).  $[\alpha]_D + 34^\circ$ .

$C_{14}H_{16}Fe$ . Ber. C 70,03; H 6,71. Gef. C 70,31; H 6,77 (**7 b**).