

## Stereochemie von Metallocenen, 31. Mitt.<sup>1</sup>:

Optisch aktive Aryl-ferrocene, 2. Mitt.<sup>2</sup>: Darstellung, absolute Konfiguration, Konformation und Circular-dichroismus von  $\alpha$ -substituierten Phenyl-ferrocenen

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

Von

H. Lehner und K. Schlögl

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 16. März 1970)

Ausgehend von optisch aktiver Phenylferrocen- $\alpha$ -carbonsäure (**4a**), die man durch Oxidation von  $\alpha$ -Acetyl-phenylferrocen und Racematspaltung erhielt, wurden mehrere aktive Phenylferrocen-derivate dargestellt. Ihre absolute Konfiguration [(+)-(1*R*)-**4a**] und optische Reinheit ergab sich aus der chemischen Korrelation mit (+)-(1*S*)-Methylferrocen- $\alpha$ -carbonsäure (**17**) über (+)-2-Methyl-phenylferrocen, das aus (+)-**4a** durch Reduktion und aus (+)-**17** durch Umwandlung in (+)-2-Methylaminoferrocen und „Diazotierung“ in Benzol erhalten wurde. Ein optischer Vergleich von Methyl- mit Phenylferrocen-derivaten führte unter Berücksichtigung bevorzugter Konformationen zur selben Konfigurationszuordnung. Die *CD*-Kurven der Phenyl- und Methylferrocen-derivate wurden mit Hilfe eines Kurvenanpassungs-Rechenverfahrens einer Bandenanalyse unterworfen, deren Ergebnisse diskutiert werden.

*Stereochemistry of Metallocenes, XXXI. (Ferrocenes, LIII). Optically Active Arylferrocenes, II: Syntheses, Absolute Configurations, Conformations and Circular Dichroism of  $\alpha$ -Substituted Phenylferrocenes*

Starting from optically active phenylferrocene- $\alpha$ -carboxylic acid (**4a**) which was obtained by oxidation of  $\alpha$ -acetyl phenylferrocene and optical resolution, several active phenylferrocene derivatives were prepared. Their absolute configurations [(+)-(1*R*)-**4a**] and optical purity followed from the chemical

<sup>1</sup> 30. Mitt. (51. Mitt. über Ferrocenderivate): H. Falk und O. Hofer, Mh. Chem. **101**, 477 (1970).

<sup>2</sup> Als 1. Mitt. zählen wir die Arbeit: K. Schlögl und M. Walser, Mh. Chem. **100**, 1515 (1969).

correlation with (+)-(1*S*)-methylferrocene- $\alpha$ -carboxylic acid (**17**) via (+)-2-methyl phenylferrocene, which was obtained from (+)-**4a** by reduction and from (+)-**17** by conversion into (+)-2-methyl aminoferrocene and "diazotation" of the latter in benzene. An optical comparison of methyl- with phenylferrocene derivatives—considering the preferred conformations—led to the same configurational assignment. The *CD*-curves of the phenyl- and methylferrocene derivatives were subjected to a band analysis with the aid of a curve fit-computerprogram, the results of which are discussed.

### Einleitung

In der 1. Mitteilung dieser Reihe<sup>2</sup> wurde über optisch aktive Biferrocenyl-derivate berichtet. In diesen Verbindungen lagen erstmals optisch aktive *Aryl*-ferrocene vor, nachdem bis dahin chirale *Alkyl*-ferrocene (vor allem Methyl-ferrocene und andere Methyl-metallozene) bezüglich ihrer Stereochemie ausführlich untersucht worden waren<sup>3</sup>.

Die bei den Biferrocenylen gewonnenen Ergebnisse<sup>2</sup> sowie theoretische Überlegungen ließen es als wünschenswert erscheinen, auch *Aryl*-ferrocene zu untersuchen, und sie vor allem bezüglich ihrer chiroptischen Eigenschaften ( $[\alpha]_D$ , optische Rotationsdispersion [*ORD*], und Circular-dichroismus [*CD*]) mit entsprechenden Methylferrocenen zu vergleichen.

Im Hinblick auf die Biferrocenyle waren besonders  $\alpha$ -substituierte Phenyl-ferrocene von Interesse, über die in der vorliegenden Arbeit berichtet wird. Optisch aktive  $\alpha$ -(2-Thienyl)-methylferrocene werden in einer folgenden Mitteilung beschrieben<sup>4</sup>.

### Darstellung, Racematspaltung und optische Reinheit

Für die Synthese  $\alpha$ -substituierter, optisch aktiver Phenylferrocene schienen vor allem zwei Wege geeignet:

1. Entsprechende Substitution (Acylierung) von Phenylferrocen, Abtrennung des  $\alpha$ -Isomeren und Umwandlung in Derivate, die zur Racematspaltung geeignet sind (vor allem die Phenylferrocen- $\alpha$ -carbon-säure, **4**).

2. Die dabei zu erwartenden Probleme, wie Isomerentrennung, Racematspaltung, Ermittlung der optischen Reinheit und vor allem der

<sup>3</sup> a) K. Schlögl, Fortschr. chem. Forsch. **6**, 479 (1966); „Topics in Stereochem.“, hrsg. von N. L. Allinger und E. L. Eliel, Bd. I, S. 39, Interscience, New York 1967. b) G. Haller und K. Schlögl, Mh. Chem. **98**, 603, 2044 (1967). c) H. Goual und K. Schlögl, Mh. Chem. **99**, 267 (1968). d) H. Falk und K. Schlögl, Mh. Chem. **99**, 578 (1968). e) O. Hofer und K. Schlögl, J. Organometal. Chem. **13**, 457 (1968).

<sup>4</sup> H. Falk, H. Lehner und K. Schlögl, Stereochem. von Metallocenen, 32. Mitt. Mh. Chem. **101**, im Druck.

absoluten Konfiguration, sollten vermeidbar sein, wenn man von einem  $\alpha$ -disubstituierten, optisch aktiven Ferrocenderivat ausging, in dem eine der beiden Gruppen in Phenyl überföhrbar war.

Hierföhr bot sich vor allem die Methylferrocen- $\alpha$ -carbonsäure (17) gesicherter Absolutkonfiguration <sup>3b</sup> und bekannter optischer Reinheit <sup>5</sup> an. Das Hauptproblem bestand dann in der Umwandlung einer COOH-Gruppe in C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

### 1. Phenylferrocen (1) als Ausgangsmaterial

Als Substitutionsreaktionen für 1 wurden die *Vilsmeier*-Formylierung, die Acylierung mit N,N-Diphenylcarbamylochlorid/AlCl<sub>3</sub> sowie die Acetylierung gewöhlt. In allen Fällen erhielt man die erwarteten Isomerenmischungen, aus denen sich die  $\alpha$ -Isomeren durch präparative Schichtchromatographie (DC) abtrennen ließen.

Bei der Formylierung beträgt das Isomerenverhältnis  $\alpha : \beta : 1' = 15 : 35 : 50$ , wie nach quantitativer Reduktion zum Gemisch isomerer Methylphenylferrocene durch NMR-Spektroskopie festgestellt wurde <sup>6</sup>, bei der Acetylierung 19 : 14 : 67 <sup>7</sup>, und bei den Diphenylamiden 7 lag ein Gemisch von 7 : 14 : 79 vor (nach Hydrolyse zum Gemisch der Carbonsäuren und Reduktion zu den Methylphenylferrocenen wurde das Verhältnis wieder durch NMR-Analyse ermittelt).

Wie bei  $\alpha$ -Formylbiferrocenyl <sup>2</sup> versagte die Oxidation des Aldehydes 2 mit Silberoxid <sup>8</sup>, während die Oxidation mit MnO<sub>2</sub> in Eisessig in Gegenwart von KCN (vgl. <sup>8</sup>) nur etwa 5% des Methylesters 5 lieferte. Recht unbefriedigend verlief auch die Hydrolyse des Nitrils 3, das aus dem Oxim von 2 durch Dehydratisierung zugänglich war. Die dabei in 13proz. Ausb. gewonnene Säure 4 wurde als Methylester 5 bzw. nach Reduktion zum Methylderivat 6 massen- und NMR-spektroskopisch identifiziert.

Zur Darstellung von 4 erwies sich dann  $\alpha$ -Acetylphenylferrocen (8) <sup>7</sup> als geeigneter, da es mit NaOCl mit 43% Ausb. oxidiert werden konnte. Die so erhaltene Säure 4 war mit der aus 2 gewonnenen identisch.

Schließlich konnte ein Gemisch der isomeren Carbonsäuren auch durch Lithionierung von 1 und Carboxylierung erhalten werden. Dieser Weg ist allerdings zur Synthese von reinem 4 nicht gangbar, da die Ausbeuten sehr nieder sind und eine Isomerentrennung (über die Methylester) nicht möglich ist.

Die Racematspaltung von 4 mit  $\alpha$ -Phenäthylamin versagte, gelang aber mit Cinchonidin bzw. Cinchonin, wobei man nach zwei Kristalli-

<sup>5</sup> P. Reich-Rohrwig und K. Schlögl, Mh. Chem. **99**, 1752 (1968).

<sup>6</sup> K. Schlögl, H. Falk und G. Haller, Mh. Chem. **98**, 82 (1967).

<sup>7</sup> M. Rosenblum, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 4530 (1959).

<sup>8</sup> K. Schlögl und M. Walser, Mh. Chem. **100**, 840 (1969).

Tabelle 1. Optisch aktive,  $\alpha$ -substituierte Phenylferrocene

Vorb. Nr.	Substituent R	dargestellt <sup>1</sup> aus	Ausb. % d. Th.	Bruttoformel	Molgew.	$[\alpha]_D^{20,3}$	UV-Max <sup>2</sup> $\lambda_{\max}$ $\epsilon_{\max}$ (nm)	$\lambda$ (nm)	CD <sup>2,3</sup> $\Delta \epsilon$
4a	COOH	4	—	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> FeO <sub>2</sub>	306 <sup>4</sup>	+ 130 <sup>5</sup>	435 343	435	— 1,42
5a	COOCH <sub>3</sub>	4a	91	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> FeO <sub>2</sub>	320	+ 100 <sup>6</sup>	435 368	435	+ 0,73 — 1,57
6a	CH <sub>3</sub>	4a (5a)	86	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> Fe	276 <sup>4</sup>	+ 151 <sup>6</sup>	440 200	440	+ 0,71 + 0,20 — 0,34
10	CH <sub>2</sub> OH	5a	97	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> FeO	292	+ 220 <sup>6</sup>	440 182	440	— 0,94
2a	CHO	10	20	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> FeO	290	— 324 <sup>6</sup>	440 348	440	— 1,93
8a	COCH <sub>3</sub>	4a	94	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> FeO	304	+ 92 <sup>6</sup>	450 460	445	— 1,73 + 0,48
11	CHOH—CH <sub>3</sub> ( $\psi$ - <i>exo</i> )	8a	22	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> FeO	306	+ 240 <sup>6</sup>	440 222	440	+ 0,11 + 0,20
12	CH=CH <sub>2</sub>	8a	71	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> FeO	288 <sup>4</sup>	0 <sup>6</sup>	440 201	460	+ 1,31
13	C $\equiv$ CH	8a	32	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> Fe	286 <sup>4</sup>	+ 360 <sup>6</sup>	440 241	470	— 3,12
14	—	4a	40	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> FeO	288 <sup>4</sup>	+ 570 <sup>6</sup>	410 1150	475	+ 1,73
15	—	14	50	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> Fe	286 <sup>4</sup>	~ 860 <sup>6</sup>	510 1330	485	— 3,50 + 1,70
16	—	14	70	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> Fe	274	~ 500 <sup>6</sup>	470 —	485	~ — 2,0 <sup>6</sup> ~ — 2,3 <sup>6</sup>

<sup>1</sup> Die Darstellung der offenkettigen Derivate (bis einschl. **13**) erfolgte analog jener der entsprechenden Methylferrocenderivate<sup>3b, 10</sup>, ihre Reinigung durch präparative DC. Mit Ausnahme von **4a** (Zers. um 220°) handelt es sich um ölige Produkte, die nicht optisch rein sind ( $p = 71,5\%$ ). Die IR- und NMR-Spektren waren in den geprüften Fällen (NMR bei **2a** und **6a**) in Einklang mit der Struktur. IR von **11**: OH-Banden bei 3600 (*exo*) bzw. 3370 cm<sup>-1</sup> (*endo*).

<sup>2</sup> Bis auf **12** (in Cyclohexan) alle Messungen in Äthanol; die  $[\alpha]_D$ - und  $\Delta \epsilon$ -Werte sind auf optische Reinheit ( $p = 100\%$ ) umgerechnet.

<sup>3</sup>  $c \sim 0,2$  bis  $0,3$  ( $[\alpha]_D$ ) bzw.  $0,02$  bis  $0,06$  (CD).

<sup>4</sup> Das Massenspektrum ist bezüglich Molgewicht und charakt. Bruchstücken in vollem Einklang mit der Struktur.

<sup>5</sup> Konfiguration (IR); vgl. S. 903, Fußnote \*

<sup>6</sup> Wegen der sehr geringen Mengen sind die  $[\alpha]_D$ - und  $\Delta \epsilon$ -Werte unsicher; auf die Angabe der  $\epsilon_{\max}$ -Werte wurde daher verzichtet. Vgl. <sup>12</sup> für das UV-Spektrum von **16**.

sationen der Alkaloidsalze aus Äthanol—Äther (—)- bzw. (+)-**4a** mit  $[\alpha]_D$ -Werten von  $-96^\circ$  bzw.  $+93^\circ$  (Äthanol) erhielt, was optischen Reinheiten ( $p$ ) von 74 bzw. 71,5% entspricht (s. unten).

Die Spaltung der Methylferrocen- $\alpha$ -carbonsäure (**17**) mit den genannten Alkaloiden liefert dagegen bevorzugt den (+)- bzw. (—)-Antipoden<sup>5</sup>.

Zur Ermittlung der optischen Reinheit von **4a** wurde die *NMR*-Methode herangezogen, die auf den unterschiedlichen chemischen Verschiebungen diastereotoper Protonen in geeigneten diastereomeren Derivaten beruht<sup>9</sup>. Wie schon bei der Methylferrocen- $\alpha$ -carbonsäure (**17**)<sup>5</sup> wählten wir hierfür das Phenäthylamid **9** [aus (—)-**4a** und (—)- $\alpha$ -Phenäthylamin]. Die Auswertung der Signale der *Heteroring*-Protonen (5H) und der  $\text{CH}_3$ -Protonen (vgl.<sup>5</sup>) ergab für **4a** mit einem  $[\alpha]_D$ -Wert von  $-41,5^\circ$  eine optische Reinheit von  $p = 32 \pm 3\%$ . Demnach besitzt optisch reines **4a** in Äthanol bei 589 nm eine Drehung von  $130 \pm 13^\circ$ . Dieser Wert ist in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem durch chemische Korrelation von (+)-**4a** mit (+)-**17** (bekannter optischer Reinheit)<sup>5</sup> erhaltenen:  $135^\circ$  (s. Schema 1).

Für die Ermittlung der absoluten Konfiguration von **4a** durch optischen Vergleich mit entsprechenden Methylferrocen-derivaten und für die *CD*-Untersuchungen (s. S. 905) wurden die in der Tab. 1 und Schema 1 zusammengestellten Derivate bzw. Umwandlungsprodukte dargestellt.

Reduktion des Methylesters **5a** lieferte den Alkohol **10**, der mit  $\text{MnO}_2$  zum Aldehyd **2a** oxidiert wurde. Über das Chlorid von **4a** wurde mit  $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$  die Acetylverbindung **8a** erhalten, die einerseits durch Chlorformylierung und anschließende Fragmentierung in das Acetylen **13** umgewandelt wurde (vgl.<sup>10</sup>) und andererseits nach Reduktion zum Carbinolgemisch ( $\psi$ -*exo*- und  $\psi$ -*endo*)-**11** und Dehydratisierung von **11** das Vinylderivat **12** lieferte.

Reduktion von **4a** oder **5a** mit  $\text{LiAlH}_4$ — $\text{AlCl}_3$  ergab den optisch aktiven „Kohlenwasserstoff“  $\alpha$ -Methyl-phenylferrocen (**6a**), die Schlüsselsubstanz für die Korrelation von **4a** mit **17** (Schema 1).

Im Hinblick auf eine „starre Kombination“ von Chromophoren (*Fc*,  $\text{C}=\text{O}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5$ ) sowie einen Vergleich mit früher ausführlich studierten, *homoanular* überbrückten Ketonen und Olefinen (Ferrocenocyclohexanon, **25**<sup>3a</sup>, -pentanon, **26**<sup>11</sup> und -cyclohexadien, **27**<sup>3a</sup>) schienen die optisch aktiven, überbrückten Verbindungen **14** und **15** von Interesse.

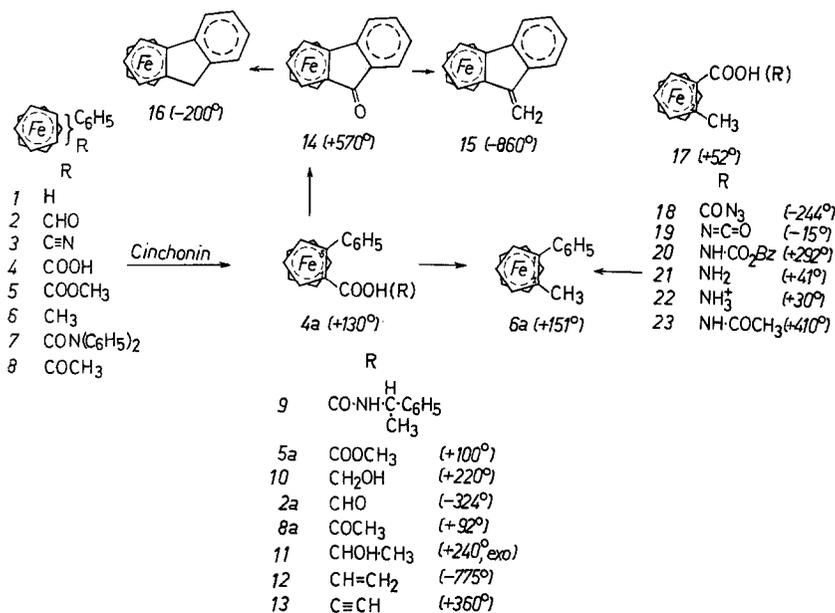
<sup>9</sup> M. Raban und K. Mislow, in: „Topics in Stereochem.“, hrsg. von N. L. Allinger und E. L. Eliel, Bd. II, S. 199, Interscience, New York 1967.

<sup>10</sup> H. Falk und K. Schlögl, *Tetrahedron* **22**, 3047 (1966).

<sup>11</sup> H. Falk, O. Hofer und K. Schlögl, *Mh. Chem.* **100**, 624 (1969).

(Zur Synthese von racem. **14** vgl.<sup>12</sup>.) Man erhielt sie durch Cyclisieren von (+)-**4a** mit Polyphosphorsäure, Reaktion des stark rechtsdrehenden Ferroceno-indenons **14** mit  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  und Dehydratisierung des gebildeten (*endo*)-Carbinols zu **15**. Reduktion von **14** nach *Clemmensen* ergab den „Kohlenwasserstoff“ **16**, der im Vergleich mit Methylphenylferrocen (**6a**) von einigem Interesse war.

Schema 1\*



Wegen der geringen zur Verfügung stehenden Mengen von **15** und **16** und der intensiven Absorption von **14** ( $\epsilon$  bei 589 nm etwa 1300) sind die angeführten  $[\alpha]_D$ -Werte (Schema 1 und 2) mit einiger Unsicherheit behaftet.

Die Diskussion der optischen Aktivität und des *CD* der erwähnten Verbindungen erfolgt weiter unten (S. 905).

## 2. (+)-Methylferrocen- $\alpha$ -carbonsäure (**17**) als Ausgangsmaterial

Wie eingangs erwähnt, war hier das Hauptproblem die Umwandlung von COOH in  $\text{C}_6\text{H}_5$ . Nach einigen vergeblichen Versuchen gelang sie

\* Die Drehungen sind auf optische Reinheit korrigierte  $[\alpha]_D^{20}$ -Werte in Äthanol (**12** in Cyclohexan). Bei **16** lese man  $-500^\circ$  (nicht  $-200^\circ$ ).

<sup>12</sup> M. Cais, A. Modiano und A. Raveh, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 5607 (1965).

dann — wenn auch nicht in präparativ brauchbarem, aber doch für die eindeutige konfigurative Korrelation mit dem auf Weg 1 erhaltenen Phenylferrocenen ausreichendem Maßstab — durch direkte „Diazotierung“ von optisch aktivem  $\alpha$ -Methyl-aminoferrocen (**21**) in Benzol (vgl.<sup>13</sup>). (+)-**21** erhielt man auf eindeutigem Weg aus (+)-**17** über das Azid **18** und das Benzylurethan **20** (vgl.<sup>14</sup>), das alkalisch zu **21** hydrolysiert wurde. **21** war einfacher (aber bezüglich der Gesamtausbeute deutlich schlechter) durch direkte Umsetzung von **17** mit  $\text{NaN}_3$  in Polyphosphorsäure zugänglich (vgl.<sup>15</sup>). Zur Charakterisierung von **21** haben wir auch sein N-Acetylderivat (**23**) dargestellt, und im Hinblick auf die optische Aktivität *einfach* disubstituierter Metallocene (vgl. z. B.<sup>3a, 16</sup>) auch die Drehung (und den *CD*) des Ammoniumsalzes **22** gemessen. Die Derivate von (+)-**17** sind in der Tab. 2 enthalten.

Eine „klassische“ Diazotierung von Aminoferrocen ist bekanntlich nicht möglich<sup>17</sup>. Die Umsetzung von (+)-**21** mit Isoamylnitrit in Benzol nach<sup>13</sup> lieferte jedoch — allerdings in nur 0,3proz. Ausbeute neben 1,2% Methylferrocen (!) — (+)- $\alpha$ -Methyl-phenylferrocen (**6 a**), das durch Vergleich mit den aus  $\alpha$ -Formyl-phenylferrocen (**2**) bzw. aus der Phenylferrocen- $\alpha$ -carbonsäure (**4**) durch Reduktion erhaltenen und demnach isomerenfreien Produkten (*NMR*-Kontrolle!) identifiziert wurde: *DC*, Massenspektrum und vor allem *ORD*- und *CD*-Kurven (für die konfigurative Korrelation und Ermittlung der optischen Reinheit von **4 a**) bewiesen eindeutig die Identität.

Bei der Umsetzung von **21** zu **6** wäre (auf Grund eines möglicherweise radikalischen Mechanismus — vgl. die Bildung von Methylferrocen) eine „Phenylwanderung“ nicht auszuschließen. Eine entsprechende Verschiebung von  $\text{C}_6\text{H}_5$  in die *Heteroposition* (1') müßte aber zu einem achiralen und daher optisch inaktiven Methyl-phenylferrocen führen; das entsprechende  $\beta$ -Isomere sollte sich auf Grund bisheriger Erfahrungen<sup>3b</sup> vom  $\alpha$ -Produkt deutlich in der *ORD* und im *CD* unterscheiden. Dies ist aber nicht der Fall.

Übrigens konnten wir auf diesem Weg, also durch direkte Umsetzung von *Fc*-COOH mit  $\text{NaN}_3$  und anschließende „Diazotierung“ in Benzol, auch Phenylferrocen (**1**) erhalten. Leider zeigten aber einige Vorversuche, daß diese direkte und daher sehr attraktive Methode zur Darstellung von optisch aktiven Aryl-methylferrocenen (aus **17** über **21**) auf andere Arylreste nicht anwendbar sein dürfte.

### Absolute Konfiguration, Konformation

Selbstverständlich war durch die chemische Korrelation der Phenylferrocenderivate **4 a** bis **16** mit (+)-**17** der gesicherten Konfiguration

<sup>13</sup> J. I. G. Cadogan, J. Chem. Soc. **1962**, 4257.

<sup>14</sup> a) K. Schlögl und H. Seiler, Naturwiss. **45**, 337 (1958); b) F. S. Arimoto und A. C. Haven, Jr., J. Amer. Chem. Soc. **77**, 6295 (1955).

<sup>15</sup> R. F. Stockel und D. M. Hall, Nature **197**, 787 (1963).

<sup>16</sup> H. Gowat und K. Schlögl, Mh. Chem. **99**, 972 (1968).

<sup>17</sup> D. E. Bublitz und K. L. Rinehart, Jr., Org. Reactions **17**, 1 (1969).

Tabelle 2. Optisch aktive Derivate der Methylferrocen- $\alpha$ -carbonsäure, (+)-(1S)-17

Verb. Nr.	R	darge- stellt <sup>1</sup> aus	Ausb., % d. Th.	Schmp. <sup>2</sup> °C	Bruttoformel <sup>3</sup>	$[\alpha]_D^{20, 4, 5}$	UV-Max. <sup>4</sup> $\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$	$\lambda$ (nm)	CD <sup>4, 5</sup> $\Delta \epsilon$
17	COOH	—	—	158 (Zers.)	C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> FeO <sub>2</sub>	+ 52°	439	189	434	+ 0,40
18	CON <sub>3</sub>	17	79	Öl	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> FeN <sub>3</sub> O	— 244°	460	564	495	— 0,18
19	N=C=O	18	92	~ 10	C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> FeNO	— 15°	440	143	430	+ 0,88
20	NHCOOCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	18	67	75—78	C <sub>19</sub> H <sub>19</sub> FeNO <sub>2</sub>	+ 292°	430	140	505	— 0,78
21	NH <sub>2</sub>	20 (17)	53 (5)	—	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> FeN	+ 41°	420	237	415	+ 0,11
22	NH <sub>3</sub> <sup>⊕</sup>	21	—	—	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> FeN	+ 30°	410	282	480	— 0,16
23	NHCOCH <sub>3</sub>	21	64	75—78	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> FeNO	+ 410°	420	142	460	+ 1,78
24	COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	17	5	105—110	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> FeO	+ 370°	480	1033	495	+ 1,22

<sup>1</sup> Die Darstellung der Verbindungen 17—23 folgte im wesentlichen jener der entsprechenden Ferrocenderivate *Fc-R*<sup>14</sup>; 24 wurde durch *Friedel-Crafts*-Acylierung von Benzol mit dem Chlorid aus (+)-17 erhalten. Die Reinigung erfolgte bei 20, 21, 23 und 24 durch präparative *DC*. 18 und 19 waren rein (*DC*!) und wurden sofort weiterverarbeitet. Zur direkten Darstellung von 21 aus 17 vgl. S. 910. Die Werte für 22 wurden nach Zugabe von 2*n*-Salzsäure zu einer äthanol. Lösung von 21 ermittelt.

<sup>2</sup> Die angeführten Produkte sind nicht optisch rein,  $p = 56\%$ .

<sup>3</sup> Die N-Bestimmungen (20, 21 und 23) stimmten innerhalb der Fehlergrenzen mit den ber. Werten überein. Die Strukturen von 20, 21, 23 und 24 wurden auch durch *NMR* (20), *IR* (18, 19, 20, 23 und 24) sowie durch Massenspektren (23, 24) gesichert.

<sup>4</sup> Bis auf 18 und 19 (Cyclohexan) alle Messungen in Äthanol; die  $[\alpha]_D$ - und  $\Delta \epsilon$ -Werte sind auf optische Reinheit ( $p = 100\%$ ) umgerechnet.

<sup>5</sup>  $c \sim 0,06$  bis 0,35 ( $[\alpha]_D$ ) bzw. 0,03 bis 0,05 (*CD*).

(1*S*)\* über (+)-(1*S*)\*-2-Methyl-1-phenylferrocen (**6 a**) die absolute Konfiguration aller beschriebenen Phenylferrocen-derivate (Tab. 1, Schema 1) bekannt.

Es ist auffällig, daß Phenyl- und Methyl-ferrocen- $\alpha$ -carbonsäure gleicher Konfiguration entgegengesetzte Drehungsrichtung bei 589 nm aufweisen: (+)-(1*R*)-**4 a** und (—)-(1*R*)-**17**, während die Vorzeichen entsprechender Cottoneneffekte (*CD*, Tab. 1 und 2) identisch sind. Wie schon erwähnt, kristallisieren bei der Racematspaltung mit Alkaloiden bevorzugt die Salze von (+)-**4 a** und (—)-**17** mit Cinchonin bzw. von (—)-**4 a** und (+)-**17** mit Cinchonidin, was gleichfalls als Hinweis auf die identische Konfiguration von (+)**4 a** und (—)-**17** (und *vice versa*) aufzufassen war.

Eine vorläufige — und, wie sich dann zeigte, korrekte — Aussage bezüglich der Konfiguration von **4 a** und seinen Derivaten (vgl. Tab. 1) hatte sich bereits aus dem optischen Vergleich mit entsprechenden Ferrocen- (vor allem  $\alpha$ -Methylferrocen)-derivaten bekannter Konfiguration ergeben.

Ein Versuch zur kinetischen Racematspaltung des Anhydrides von racem. **4** mit (—)- $\alpha$ -Phenäthylamin hatte kein eindeutiges Ergebnis erbracht, da die optische Ausbeute *p* unter 3% lag (vgl. hierzu die guten Erfolge bei Methyl-<sup>3 d</sup>, Trimethylen-<sup>11</sup> und Ferrocenyl-<sup>2</sup>-ferrocen- $\alpha$ -carbonsäuren und anderen Methylmetallocen-carbonsäuren<sup>3 a</sup>).

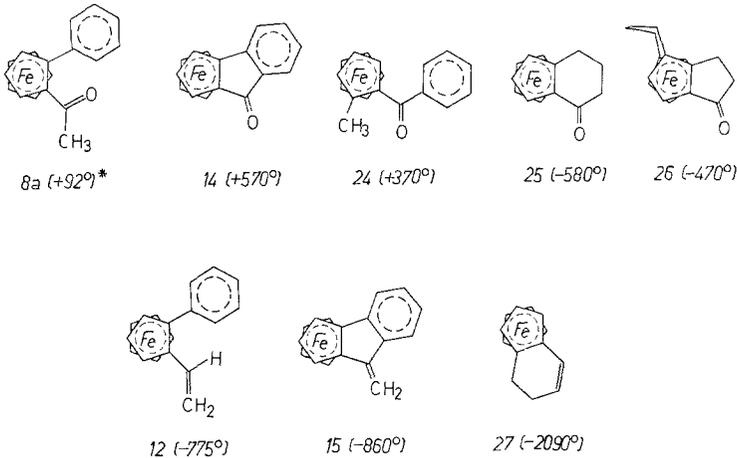
Aus den charakteristischen Änderungen der Drehungsrichtung beim Übergang von (+)-Acetyl- (**8 a**) in (—)-Formyl-phenylferrocen (**2 a**) bzw. von (+)-**8 a** in (—)-Vinyl-phenylferrocen (**12**) (unter Annahme der gezeigten, plausiblen Konformationen; vgl. Schema 2) ergibt sich beim Vergleich mit entsprechenden  $\alpha$ -Substitutionsprodukten des Methyl-<sup>3 b</sup>, 1,1'-Trimethylen-<sup>11</sup> und Ferrocenyl-ferrocens<sup>2</sup> sowie mit *homoanular* überbrückten Ferrocenen (**25** und **27**)<sup>3 a</sup>, daß (+)-**4 a** und seine Folgeprodukte die im Schema 1 und 2 gezeigte Konfiguration, also (1*R*)-(+) **4 a**, (—)-**2 a**, -(+)-**8 a** und -(—)-**12** besitzen.

Offensichtlich wird auch bei den Phenylferrocen-derivaten dort, wo ausgeprägte Konformationen eines (chromophoren) Substituenten, wie Formyl, Acetyl oder Vinyl vorherrschen<sup>3 b</sup>, <sup>18</sup>, die Drehungsrichtung bei 589 nm durch eben diese Konformationen bestimmt. Sie ist damit unabhängig von der Natur des  $\alpha$ -ständigen Substituenten (Phenyl, Methyl, Trimethylen oder Ferrocenyl).

\* Zur (*R,S*)-Nomenklatur von Metallocenen vgl.<sup>3 a</sup>. Für die rechtsdrehende Carbonsäure, (+)-**4 a**, ist die Konfiguration (1*R*), da ja hier — im Gegensatz zu (+)-**6 a** — das Ring-C-Atom, das die COOH-Gruppe trägt, die Stellungsziffer 1 erhält: (+)-5-Phenyl-ferrocen-1-carbonsäure (**4 a**) und (+)-2-Methyl-1-phenylferrocen (**6 a**) (vgl. Schema 1).

<sup>18</sup> Vgl. z. B. H. Falk, G. Haller und K. Schlögl, *Mh. Chem.* **98**, 2058 (1967).

## Schema 2



Wird aber Phenyl durch Überbrückung in eine koplanare Konformation gezwungen, wie in **14** oder **15**, dann kann der Einfluß von Phenyl entscheidend werden und die Drehungsrichtung umkehren (vgl. z. B. **14** und **25**, die bei gleicher absoluter Konformation der C=O-Gruppe entgegengesetztes Vorzeichen von  $[\alpha]_D$  aufweisen). Zur Prüfung dieser Verhältnisse haben wir durch Acylierung von Benzol mit dem Chlorid von (+)-**17** das Keton **24** dargestellt, das (bei Annahme der gezeigten koplanaren Konformation) die gleiche Drehungsrichtung wie **14** besitzt (Schema 2).

In den offenkettigen Derivaten von Phenylferrocen besitzt der Phenylrest Konformationsfreiheit; auf Grund der sterischen Wechselwirkung mit benachbarten Substituenten R sind daher auch Konformationen mit nicht koplanarer Phenylgruppe zu erwarten. Damit wird in solchen Verbindungen der „Ferrocenchromophor“ (um 440 nm) primär durch R (z. B. COCH<sub>3</sub> oder CH=CH<sub>2</sub>) gestört<sup>19</sup>, während in **14** (oder **24**) die Störung durch den koplanaren Phenylrest überwiegen kann.

Dies geht auch aus einem Vergleich der beiden „Kohlenwasserstoffe“ **6 a** und **16** hervor, die bei identischer Konfiguration entgegengesetztes Vorzeichen von  $[\alpha]_D$  besitzen.

Der Einfluß von Phenyl wird auch bei Derivaten wie **6 a** oder **13** ersichtlich: hier liegen Reste (CH<sub>3</sub> oder C≡CH) ohne Konformationsmöglichkeit vor. Während die entsprechenden Derivate des Äthyl- oder Methylferrocens nur sehr geringe  $[\alpha]_D$ -Werte aufweisen (20° bzw. 2°), drehen **6 a** und **13** ziemlich stark (150 und 360°).

<sup>19</sup> Eine Diskussion solcher Probleme findet sich bei: H. Falk, Ch. Krassa und K. Schlögl, Mh. Chem. **100**, 254 (1969).

Die Vinylderivate **12**, **15** und **27** zeigen bei gleicher absoluter Konformation des C=C-Chromophors (vgl. Schema 2) jeweils gleiche Drehungsrichtung bei 589 nm.

### Circulardichroismus, Bandenanalyse

Eine Diskussion der Vorzeichen der *Cottoneffekte* des fraglichen Gebietes (ab etwa 400 nm) wird dadurch erschwert, daß die *CD*-Kurven durch eine Überlagerung von drei Effekten zustande kommen (s. S. 906).

Die eingehendere Betrachtung des *CD* der erwähnten Phenylferrocenderivate (Tab. 1) zeigt zwei Typen von *CD*-Kurven:

A. Solche mit *zwei* *CD*-Peaks im Bereich über 400 nm, wovon einer um 440 nm (also in der Gegend der „Ferrocenbande“ des Elektronenabsorptionsspektrums, in der Tab. kurz als *UV*-Max. bezeichnet) und der zweite um 500 nm liegt (**4 a**, **5 a**, **8 a** und *exo*-**11**). Die Vorzeichen der entsprechenden  $\Delta \epsilon$ -Werte sind einander entgegengesetzt. Eine Ausnahme bilden **6 a**, bei dem beide Peaks hypsochrom verschoben sind sowie **14** mit stark bathochromer Verschiebung. Bei **14** liegt aber durch die Überbrückung ein prinzipiell anderer Gesamtchromophor vor, wie schon aus der Besonderheit des Spektrums im sichtbaren Bereich ersichtlich ist (vgl. Tab. 1 und<sup>12</sup>).

B. Daneben treten *CD*-Kurven mit nur *einem* Peak (über 400 nm) auf, der dann gegenüber der „Ferrocenbande“ bis zu 35 nm bathochrom verschoben ist (**2 a**, **10**, *endo*-**11**, **12** und **13**). Auch hier sind die Verschiebungen bei den überbrückten Verbindungen **15** und **16** besonders stark (Tab. 1).

Abb. 1 zeigt je einen Vertreter der beiden Typen A (**8 a**) und B (**12**).

Außer bei **6 a** und **10** entsprechen die Vorzeichen von  $[\alpha]_D$  jenen der  $\Delta \epsilon$ -Werte des längstwelligigen *CD*-Peaks. Die beiden „Kohlenwasserstoffe“ **6 a** und **16** (gleicher Konfiguration) zeigen (im Gegensatz zu den  $[\alpha]_D$ -Werten) gleiche Vorzeichen der  $\Delta \epsilon$ -Werte bei 475 bzw. 490 nm.

Zur Diskussion des Zusammenhanges zwischen Vorzeichen von  $[\alpha]_D$ , Konfiguration und Konformation s. S. 901.

Die *CD*-Kurven der Derivate von **17** sind viel weniger einheitlich (Tab. 2). Bis auf **17**, **18** (und **24**) liegen ja Verbindungen mit einem Heteroatom (N) am Ferrocenring vor. Dies zeigt sich auch in einer hypsochromen Verschiebung der „Ferrocenbande“ (bei **22** bis 410 nm bzw. bis 411 nm bei *Fc*-NH<sub>2</sub><sup>14b</sup>). Bei **19** und **21** sind die *CD*-Peaks — ähnlich wie bei den Thienyl-methylferrocenen<sup>4</sup> — gegen die Ferrocenbande hypsochrom verschoben.

Bei der Protonierung des Amins **21** ändert sich der Kurventyp von A nach B unter gleichzeitiger stark bathochromer Verschiebung des Peaks von 410 nach 445 nm, während die „Ferrocenbande“ (im *UV*) um 10 nm hypsochrom verschoben wird.

Wie jetzt bereits mehrfach gezeigt werden konnte<sup>2, 4, 20</sup>, sind solche Verschiebungen der *CD*-Peaks gegen die Ferrocen-absorptionsbande auf eine elektronisch bedingte Aufspaltung dieser Bande zurückzuführen. Eine Bandenanalyse mit Hilfe eines Kurvenanpassungsverfahrens<sup>21</sup> zeigte, daß den experimentellen *CD*-Kurven eine Überlagerung von drei Effekten zugrunde liegt: Zwei um 440 nm (üblicherweise entgegengesetzten Vorzeichens) und ein langwelliger Effekt um 500 nm, der vielleicht einem Singlett—Triplet-Übergang zuzuordnen ist und sich in einigen Fällen (Kurventyp A) bereits in der *CD*-Kurve — sehr selten aber im Elektronenabsorptionsspektrum — zeigt.

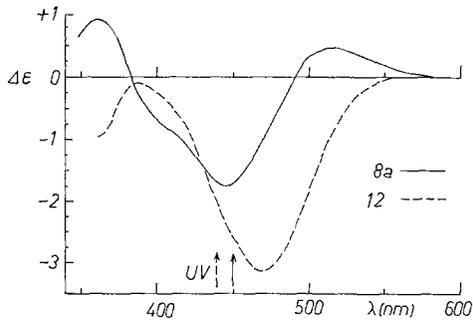


Abb. 1. *CD* von  $\alpha$ -Acetyl- und  $\alpha$ -Vinyl-phenylferrocen, (+)-(1*R*)-**8a** und (—)-(1*R*)-**12**. Die langwelligenen *UV*-Maxima sind durch Pfeile angedeutet

Die Ergebnisse der Bandenanalyse des *CD* der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen (Tab. 1 und 2) mit Hilfe eines FORTRAN-Rechenprogramms<sup>21</sup> sind in der Tab. 3 zusammengestellt.

Die Vorzeichen der Rotationsstärken *R* der Bande I korrelieren (bis auf **19**) in allen Fällen mit den Vorzeichen der kürzerwelligeren Effekte der experimentellen Kurven (Tab. 1 und 2).

Während die Rotationsstärken bei analog  $\alpha$ -substituierten (z. B. methylierten) Phenyl- und 2-Thienyl-ferrocenen von etwa gleicher Größenordnung sind (für die Banden I, II und III 3,4, 3,8 und 0,6 für **6 a** bzw. 4,6, 3,4 und 0,8 für das entsprechende Thiophenderivat<sup>4</sup>), sind sie beim entsprechenden  $\alpha,\alpha'$ -Dimethyl-biferrocenyl um eine Größenordnung höher: 82, 61 und  $1,8 \cdot 10^{40}$  erg  $\cdot$  cm<sup>3</sup>.

Es ist zu hoffen, daß die vorwiegend nur deskriptive Diskussion der optischen Aktivität von Aryl-ferrocenen (vgl. auch<sup>2, 4</sup>) bald durch eine, das reichliche Tatsachenmaterial umfassende theoretische Deutung der gesamten Metallocenchiralität ersetzt werden kann.

<sup>20</sup> H. Falk und O. Hofer, Mh. Chem. **100**, 1540 (1969); H. Falk, Ch. Krassa und K. Schlögl, Mh. Chem. **100**, 1552 (1969).

<sup>21</sup> H. Falk und O. Hofer, Mh. Chem. **100**, 1499, 1507 (1969).

Tabelle 3. Bandenanalyse des *CD* von  $\alpha$ -substituierten Phenylferrocenen und Derivaten der (+)-Methylferrocen- $\alpha$ -carbonsäure (17) mit Hilfe des Kurvenanpassungs-Verfahrens<sup>21</sup>

Verb. Nr.	$R \cdot 10^{40}$ (nm)*			<i>V</i> *	<i>D</i> *	
	I	II	III			
4a	— 4,2 (435)	— 0,8 (445)	+ 2,6 (510)	10	35	
5a	— 5,3 (435)	— 0,1 (445)	+ 2,4 (510)	10	35	
6a	+ 3,4 (440)	— 3,8 (470)	+ 0,6 (510)	30	55	
10	— 9,3 (440)	+ 5,6 (450)	+ 1,0 (510)	10	45	
2a	— 17,6 (440)	+ 10,2 (465)	+ 0,2 (510)	25	55	
8a	— 7,4 (450)	+ 1,8 (480)	+ 1,3 (510)	30	40	
11	<i>(exo)</i>	+ 2,7 (440)	— 6,3 (470)	+ 0,8 (510)	30	55
	<i>(endo)</i>	+ 21,6 (440)	— 17,1 (450)	0,0 (510)	10	50
12	— 34,0 (440)	+ 31,6 (455)	— 8,6 (510)	15	45	
13	+ 19,6 (440)	— 22,1 (470)	+ 2,9 (510)	30	55	
18	+ 19,3 (460)	— 22,4 (475)	+ 3,7 (500)	15	50	
19	— 3,4 (440)	+ 5,1 (470)	0,0 (500)	30	55	
20	+ 24,2 (430)	— 20,9 (435)	+ 1,4 (500)	5	50	
21	— 0,4 (420)	+ 0,2 (450)	+ 0,2 (500)	30	40	
22	— 2,9 (410)	+ 2,8 (425)	— 0,04 (500)	15	50	
23	+ 22,3 (420)	— 29,3 (450)	+ 4,1 (500)	30	55	
24	+ 8,6 (480)	— 4,7 (490)	+ 1,1 (510)	10	50	

\* *R*: Rotationsstärken in  $\text{erg} \cdot \text{cm}^3$ ; *V* und *D*: Relativverschiebung bzw. Bandenbreite der Komponenten I und II (in nm).

### Dank

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftl. Forschung danken wir bestens für die Mittel zum Ankauf eines lichtelektrischen Polarimeters und eines Dichrographen.

Herrn Prof. Dr. *S. Sagoroff*, Institut für Statistik der Universität Wien, sind wir für die Möglichkeit zur Benützung der Rechenanlage IBM/360-44, Herrn Dr. *H. Falk* für *CD*-Messungen und wertvolle Diskussionen und den Herren Dr. *H. Egger* und Dr. *A. Nikiforov* (alle Organ.-chem. Institut) für die Aufnahme und Interpretation der Massenspektren zu großem Dank verpflichtet. Die Aufnahme der *NMR*-Spektren verdanken wir Frl. *H. Martinek*, die Durchführung der N-Analysen Herrn *H. Bieler*, Organ.-chem. Institut.

### Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden am *Kofler*-Mikroskop ermittelt, alle Reaktionen unter  $\text{N}_2$  ausgeführt. Wenn nicht anders angegeben, erfolgte die Reinigung der Produkte durch präparative Schichtchrom. an Kieselgel-G

(Merck) in Benzol. Die *UV*-, *IR*- und *NMR*-Spektren wurden mit den Geräten Spectronic 505 (Bausch & Lomb, Tab. 1 und 2), mit einem Spektrophotometer 237 (Perkin-Elmer) bzw. mit einem Spektrometer A 60-A (Varian) in Äthanol (*UV*) bzw.  $\text{CCl}_4$  (*IR*, *NMR*) aufgenommen, die Massenspektren mit dem Spektrometer CH-7 (Varian-MAT) gemessen. Die optischen Drehungen (Schema 1, 2 und Tab. 1, 2) wurden wie die *ORD*-Kurven (vgl. hierzu<sup>22</sup>) mit einem lichtelektr. Polarimeter (141, Perkin-Elmer) bei 20° (Thermostatierung) in einer 1 dm-Küvette ermittelt, die *CD*-Kurven (Tab. 1, 2 und Abb. 1) mit einem Roussel-Jouan-Dichrograph, Modell B, aufgenommen.

#### *Phenylferrocen- $\alpha$ -carbonsäure* (4)

##### a) Über den Aldehyd 2

Zur Formylierung von **1** wurde der *Vilsmeier*-Komplex aus 2,7 g (20 mMol) *N*-Methyl-formanilid und 3,0 g  $\text{POCl}_3$  in 1,5 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  45 Min. bei 20° gerührt, hierauf mit 2,0 g (10 mMol) **1** versetzt und 3 Tage bei Raumtemp. im Dunkeln aufbewahrt. Nach Zersetzen mit 2*n*-NaOH und üblicher Aufarbeitung sowie Abtrennung von nicht umgesetztem **1** erhielt man 2,0 g (69% d. Th.) eines Isomergemisches, in dem nach *Clemmensen*-Reduktion (vgl. z. B.<sup>3b</sup>) zu **6** auf Grund der Intensitäten der Methylsignale im *NMR*-Spektrum ein Isomerenverhältnis von  $\alpha : \beta : 1' = 15 : 35 : 50$  vorlag. Die  $\text{CH}_3$ -Signale ( $\delta$ -Werte gegen *TMS*) lagen für  $\alpha$  bei 2,15,  $\beta$  bei 2,05 und  $1'$  bei 1,70.

Die nach<sup>23</sup> dargestellte Bisulfit-Additionsverbindung von **2** enthielt laut *NMR* kein  $\alpha$ -Isomeres mehr. Das Verhältnis  $\beta : 1'$  beträgt 20 : 80, ist also zugunsten des *Hetero*-Isomeren verschoben.

Die Isolierung von reinem  $\alpha$ -*Formyl-phenylferrocen* (**2**) gelang durch präparative *DC*. *NMR*: 13 (1H), um 7,5 (5H), 4,95 (1H), 4,70 (1H), 4,60 (1H) und 4,20 (5H). *IR*: CO-Bande bei 1670  $\text{cm}^{-1}$ .  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{FeO}$ .

Die Darstellung von  $\alpha$ -*Cyano-phenylferrocen* (**3**) erfolgte analog der Methylverbindung<sup>23</sup> durch Dehydratisierung des Oxims von **2** mit *N,N'*-Dicyclohexyl-carbodiimid in Benzol. Öl. Ausb. 64% d. Th. *IR*: 2210  $\text{cm}^{-1}$ .  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{FeN}$ .

Zur Hydrolyse von **3** wurden 30 mg (0,1 mMol) 20 Stdn. mit 5 ml 15proz. *n*-Butanol. KOH unter Rückfluß gekocht. Hierauf wurde auf Säuren aufgearbeitet, die saure Fraktion sofort mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  verestert und durch präparative *DC* gereinigt, wobei man 4 mg des Methylesters **5** erhielt. Verseifung mit methanol. KOH lieferte 4 mg (13% d. Th., bezogen auf **3**) der *Phenylferrocen- $\alpha$ -carbonsäure* (**4**); Schmp. 218—221° (Zers.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{FeO}_2$  (306). *MS* (*m/e*): 306; Bruchstücke 168, 138, 73 und 56.

##### b) Durch Oxidation von $\alpha$ -*Acetyl-phenylferrocen* (**8**)

Eine Lösung von 700 mg (2,3 mMol) **8**<sup>7</sup> in 40 ml Methanol und 4 ml Wasser wurde mit 9 ml einer NaOCl-Lösung (aus 3,0 g NaOH, 30 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und 1,2 g  $\text{Cl}_2$ ) 16 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Aufarbeitung auf Säure und Kristallisation des Rohproduktes aus Methanol lieferte 300 mg (43% d. Th.) **4**, Schmp. 220—222° (Zers.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{FeO}_2$ . Ber. Äqu.-Gew. 306. Gef. Äqu.-Gew. 302 (Tit.) und 306 (*MS*)

Der Methyl ester **5** war laut *DC* mit dem auf Weg a) erhaltenen identisch.

<sup>22</sup> H. Falk und G. Haller, *Allgem. und Prakt. Chem.* **19**, 160 (1968).

<sup>23</sup> H. Falk, G. Haller und K. Schlögl, *Mh. Chem.* **98**, 592 (1967).

*Racematspaltung von 4: (—)- und (+)-4 (4a)*

Eine Lösung von 300 mg ( $\sim 1$  mMol) **4** in 3 ml  $\text{CHCl}_3$  wurde mit einer Lösung von 430 mg (1,46 mMol) Cinchonidin in 6 ml  $\text{CHCl}_3$  vereinigt, und die Mischung im Vak. eingedampft. Den Rückstand haben wir aus Äthanol—Äther (5 : 1, 2 ml) umkristallisiert, wobei man 270 mg Salz ( $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{FeO}_2 \cdot \text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ ) erhielt.  $[\alpha]_{\text{D}}$  der freigesetzten Säure  $-50^\circ$  ( $p = 39,4\%$ , s. unten). Nochmalige Kristallisation aus Äthanol—Äther ergab 72 mg (—)-**4**;  $[\alpha]_{\text{D}} -96^\circ$  (Äthanol,  $c = 0,36$ ), was einer opt. Reinheit von 74% entspricht (s. unten).

Die aus der Mutterlauge der 1. Salzkristallisation freigesetzte Säure wurde in analoger Weise mit Cinchonin behandelt, wobei man nach zwei Kristallisationen 89 mg (+)-**4a**,  $[\alpha]_{\text{D}} +93^\circ$  ( $p = 71,5\%$ ) erhielt.

*Ermittlung der optischen Reinheit von 4a*a) *Nach der NMR-Methode: Phenäthylamid (9)*

Eine Lösung von 28 mg (0,09 mMol) (—)-**4** ( $[\alpha]_{\text{D}} -41,5^\circ$ ) in 6 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde mit 0,2 g  $\text{PCl}_3$  und 1 Tropfen Pyridin versetzt und 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das durch Dekantieren und Abdampfen bei 0,2 Torr erhaltene Säurechlorid wurde nach<sup>5</sup> mit 100 mg  $\alpha$ -Phenäthylamin ( $[\alpha]_{\text{D}} -39^\circ$ ,  $p = 98\%$ )<sup>5</sup> umgesetzt. Übliche Aufarbeitung lieferte 36 mg (97% d. Th.) eines halbfesten Diastereomerenmischungs (**9**), das ohne weitere Reinigung der NMR-Analyse<sup>5</sup> unterworfen wurde. Aus den Intensitätsverhältnissen der Signale bei 4,10 und 3,95  $\delta$  (5H) und der Dubletts bei 1,32/1,18 und 1,30/1,12  $\delta$  ( $\text{CH}_3$ ) ergibt sich für das verwendete **4** eine optische Reinheit von  $32 \pm 3\%$ . Optisch reines **4a** besitzt demnach eine Drehung von  $130 \pm 13^\circ$ .

b) Ein Vergleich der molaren Amplituden der ORD-Kurven der beiden, auf verschiedenen Wegen erhaltenen  $\alpha$ -Methyl-phenylferrocene **6a** (s. unten) ergibt aus der Korrelation mit (+)-**17** für **4a** einen maximalen Drehwert,  $[\alpha]_{\text{D}}$ , von  $135^\circ$ .

Darstellung und Eigenschaften der optisch aktiven Phenylferrocen-derivate **2a**, **8a**, **10**, **11**, **12** und **13** s. Tab. 1 (Schema 1).

*(+)-(1S)-2-Methyl-1-phenylferrocen (6a)*

a) *Reduktion* von **4a** (oder **5a**) mit  $\text{LiAlH}_4\text{-AlCl}_3$  in Äther (vgl.<sup>24</sup>) lieferte mit 86% Ausb. den „Kohlenwasserstoff“ **6a**. Öl. NMR: um 7,0 (5H), 4,30 (1H), 4,20 (2H), 3,95 (5H) und 2,15  $\delta$  (3H).  $[\alpha]_{\text{D}} +112^\circ$ ; korr. auf  $p = 100\%$ :  $+151^\circ$ . CD s. Tab. 1.

ORD (Äthanol):  $[M]_{589} +420$ ,  $[M]_{505} +340$ ,  $[M]_{468} +1680$ ,  $[M]_{435} +3330$  und  $[M]_{405} +2880$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{Fe}$  (276). MS ( $m/e$ ): 276; Bruchstücke 211, 155, 121 und 56.

b) *Aus (+)-Amino-methylferrocen (21)*

Eine Lösung von 30 mg (0,13 mMol) **21** ( $[\alpha]_{\text{D}} +23,3^\circ$ ,  $p = 56\%$ ) in 5 ml Benzol wurde mit 30 ml einer benzol. Isoamylnitrit-Lösung (enthaltend etwa 0,23 mMol) versetzt, 30 Min. auf  $80^\circ$  erhitzt und dann noch 2 Stdn. bei  $20^\circ$  aufbewahrt. Entsprechende Aufarbeitung auf Neutralstoffe und DC-

<sup>24</sup> K. Schlögl, A. Mohar und M. Peterlik, Mh. Chem. **92**, 921 (1961).

Reinigung (Hexan) ergab 0,112 mg **6 a** (0,3% d. Th., durch Vergleich mit racem. **6** kolorimetrisch ermittelt) und 0,3 mg (1,2%) Methylferrocen. *CD* s. Tab. 1. *ORD* (Äthanol):  $[M]_{589} + 440$ ,  $[M]_{505} + 350$ ,  $[M]_{468} + 1760$ ,  $[M]_{435} + 3480$ ,  $[M]_{405} 3020$ .

Das *MS* war mit jenem des auf Weg a) erhaltenen Produkts identisch.

(+)-(1*S*)-2-Methyl-aminoferrocen (**21**)

a) *Durch Curtius-Abbau*

Aus 700 mg (2,84 mMol) **17** ( $[\alpha]_D + 29,1^\circ$ ,  $p = 56\%$ ) wurde nach<sup>10</sup> das Chlorid dargestellt, in 5 ml Aceton bei 0° gelöst und mit einer Lösung von 200 mg (3,1 mMol)  $\text{NaN}_3$  in 0,5 ml Wasser versetzt. Nach einer Stde. bei Raumtemp. wurde im Vak. eingeeengt, mit Wasser verdünnt, mit Äther ausgeschüttelt und die Ätherlösung nach dem Waschen ( $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und Wasser) und Trocknen eingedampft, wobei man 600 mg (79% d. Th.) des *Azides* **18** erhielt.  $[\alpha]_D$ , *UV* und *CD* s. Tab. 2. *IR*: 2140 und 1670  $\text{cm}^{-1}$ .  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{FeN}_3\text{O}$ .

80 mg (0,3 mMol) **18** wurden in 3 ml absol. Toluol langsam auf 130° erhitzt und dann 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Abdampfen des Lösungsmittels bei 0,1 Torr und Destillation des Rückstandes (0,01 Torr und 100° Badtemp.) lieferte 66,4 mg (92%) des *Isocyanates* **19**. *IR*: starke Bande bei 2270  $\text{cm}^{-1}$ . Opt. Daten s. Tab. 2.

Zur Darstellung des *Benzylurethans* **20** haben wir 600 mg (2,23 mMol) **18** in Benzylalkohol allmählich auf 200° erhitzt, den Alkohol im Vak. abdestilliert und das Produkt durch präparative *DC* (Benzol—Petroläther, 1:1) gereinigt. Ausb. 520 mg (67% d. Th.). *IR*: 3450 und 1740  $\text{cm}^{-1}$ . *NMR*: 7,3 (5H), 5,10 (2H), 4,44 (1H), um 4,0 (8H) und 1,94  $\delta$  (3H). Schmp. 75—78°. Opt. Daten s. Tab. 2.  $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{FeNO}_2$ .

Die Hydrolyse von **20** erfolgte durch 5stdg. Kochen einer Lösung von 210 mg (0,6 mMol) in 3 ml Äthanol + 4 ml 15 proz. KOH. Nach Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, zuerst mit Äther und dann mit 5*n*-HCl ausgeschüttelt, die saure Phase mit KOH alkalisch gemacht, erneut ausgeäthert, und die Ätherlösung nach dem Waschen ( $\text{H}_2\text{O}$ ) und Trocknen ( $\text{MgSO}_4$ ) im Vak. abgedampft, wobei man *Aminomethylferrocen* (**21**) in Form braungelber, an der Luft rasch zersetzlicher Kristalle erhielt. Ausb. 68 mg (53% d. Th.). *IR*: 3350 und 3450  $\text{cm}^{-1}$ .  $[\alpha]_D + 23^\circ$  (Äthanol,  $c = 0,15$ ); korr. auf  $p = 100\%$ :  $+ 41^\circ$ . *UV* und *CD* s. Tab. 2.  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{FeN}$ .

Das Acetylderivat **23** wurde aus **21** mit Acetylchlorid in Pyridin in üblicher Weise erhalten. Nach *DC*-Reinigung, Schmp. 75—78°. *IR*: 3450  $\text{cm}^{-1}$ . Opt. Daten s. Tab. 2.  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{FeNO}$  (257). *MS* (*m/e*): 257.

b) *Direkt aus 17*

Eine Mischung von 49 mg (+)-**17** (0,2 mMol) wurde mit 0,3 g  $\text{NaN}_3$  in 2,0 g Polyphosphorsäure 6 Stdn. bei 25° gerührt. Übliche Aufarbeitung lieferte 2,0 mg (5% d. Th.) Amin **21** mit den oben angegebenen Eigenschaften (s. auch Tab. 2).

(—)-2,3-Ferroceno-indenon (**14**)

Eine Lösung von 20 mg (0,07 mMol) (—)-**4a** ( $p = 74\%$ ) in 1,0 g Polyphosphorsäure wurde 2 Stdn. bei 20° gehalten und dann 1 Stde. auf 70° erwärmt. Die mit Wasser verdünnte und mit Ascorbinsäure versetzte Mischung wurde ausgeäthert, die Ätherphase mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und

Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, im Vak. eingedampft und der Rückstand durch präparative *DC* gereinigt. Ausb. 8 mg (40% d. Th.) eines violetten Öls.  $[\alpha]_{\text{D}} - 420^\circ$  (Äthanol,  $c = 0,021$ ); korr. auf  $p = 100\%$ :  $- 570^\circ$ . *NMR*: um 7,0 (4H), 4,85 (1H), 4,70 (2H) und 4,0  $\delta$  (5H). *UV* und *CD* s. Tab. 1.  $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{FeO}$  (288). *MS* (*m/e*): 288.

(+)-1-Methylen-2,3-ferroceno-inden (15)

Umsetzung von 4 mg (0,014 mMol) (—)-**14** mit 1 mMol  $\text{CH}_3\text{MgJ}$  in Äther (5 Min. bei  $20^\circ$ ) und Dehydratisierung des rohen Carbinols mit saurem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Woelm) nach<sup>25</sup> lieferte nach Reinigung durch *DC* 1,80 mg (50% d. Th.) **15** als Öl von den in der Tab. 1 angegebenen opt. Eigenschaften.  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Fe}$  (286). *MS* (*m/e*): 286.

(+)-2,3-Ferroceno-inden (16)

*Clemmensen*-Reduktion von (—)-**14** nach<sup>3b</sup> und *DC*-Reinigung (Petroläther) lieferte 70% d. Th. des gewünschten Produktes (2 mg **16** aus 3 mg **14**). Öl. Opt. Daten s. Tab. 1.  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{Fe}$ .

(+)-(1*S*)-2-Methyl-benzoylferrocen (24)

Aus 75 mg (0,31 mMol) **17** ( $[\alpha]_{\text{D}} + 32,2^\circ$ ,  $p = 62\%$ ) wurde nach<sup>10</sup> das Säurechlorid dargestellt und in Benzol während 1 Stde. unter Rühren zu einer sied. Suspension von 80 mg (0,6 mMol)  $\text{AlCl}_3$  in 100 ml absol. Benzol getropft. Hierauf wurde noch 10 Stdn. unter Rückfluß gerührt und in üblicher Weise aufgearbeitet. Reinigung durch präparative *DC* lieferte 2 mg (4,5% d. Th.) Keton **24**. Schmp.  $105\text{--}110^\circ$  *IR*:  $1650\text{ cm}^{-1}$ .  $[\alpha]_{\text{D}} + 229^\circ$  (Äthanol,  $c = 0,1$ ); korr. auf  $p = 100\%$ :  $+ 370^\circ$ . *UV* und *CD* s. Tab. 2.  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{FeO}$  (304). *MS* (*m/e*): 304.

<sup>25</sup> K. Schlögl und A. Mohar, *Mh. Chem.* **92**, 219 (1961).