

Darstellung, chiroptische Eigenschaften und absolute Konfiguration von 7.7'-Spiro-bi[3]ferrocenophan-6.6'-dion
(Optisch aktive, aromatisch substituierte Spirane, 2. Mitt.¹;
zgl. 56. Mitt. über Ferrocenderivate)¹

Von

H. Falk, W. Fröstl und K. Schlögl*

Aus der Lehrkanzel für Organische Chemie der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 18. März 1971)

Optically Active, Aromatically Substituted Spiranes, II: Synthesis, Chiroptical Properties and Absolute Configuration of 7.7'-Spiro-bi[3]ferrocenophane-6.6'-dion

7.7'-Spiro-bi[3]ferrocenophane-6.6'-dion (**3**) was partially resolved by chromatography on partially acetylated cellulose (optical yield appr. 10%). Optical resolution was also achieved (with optical yields of appr. 33%) by kinetic resolution of the *cis,cis*-diol **4 a** (easily accessible by reduction of **3**) with (+)- α -phenylbutyric anhydride and oxidation to **3**. From the results the absolute configurations and optical purities of **3** and **4 a** could be deduced: (—)-(7*S*)-**3** and (+)-(6*S*,6'*S*)-**4 a**, resp.; $[\alpha]_D^{\max}$ 1070° and 115°, resp. These values were confirmed by application of the *NMR*-method to **4 a**-bis(O-methylmandelate). The circular dichroism of these spiro compounds in the region of the "ferrocene absorption band" (around 440 nm) was recorded and is discussed.

7.7'-Spiro-bi[3]ferrocenophan-6.6'-dion (**3**) wurde durch Chromatographie an partiell acetylierter Cellulose optisch aktiv erhalten (optische Ausb. um 10%). Die optische Aktivierung gelang auch durch kinetische Racematspaltung des durch Reduktion von **3** leicht zugänglichen *cis,cis*-Diols **4 a** mit (+)- α -Phenylbuttersäureanhydrid und Rückoxidation zu **3** (optische Ausb. etwa 33%). Aus den Ergebnissen konnten die absol. Konfigurationen und optischen Reinheiten für **3** und **4 a** abgeleitet werden: (—)-(7*S*)-**3** bzw. (+)-(6*S*,6'*S*)-**4 a**; $[\alpha]_D^{\max}$ 1070° bzw. 115°. Diese Werte wurden durch Anwendung der

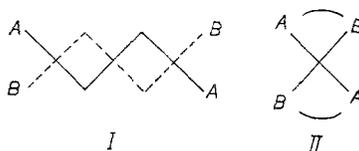
* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny mit besten Wünschen zum Geburtstag gewidmet.

¹ 1. Mitt. (zugleich 55. Mitt. über Ferrocenderivate) H. Falk und W. Fröstl, Mh. Chem. **102**, 1259 (voranstehende Mitt.).

NMR-Methode auf den Bis-(O-methylmandelsäureester) von **4 a** bestätigt. Der Circular dichroismus der beiden Spiroverbindungen im Bereich der „Ferrocenbande“ (um 440 nm) wurde gemessen und wird diskutiert.

Einleitung

Geeignet substituierte Spirane vom Typ I oder II besitzen die Voraussetzung für das Auftreten von Chiralität (Symmetrie C_2 ; I: Axial-, II: Zentrochiralität)² und können daher optisch aktiv erhalten werden. Dies war lange bekannt³, wurde aber erst 1920 an einer Verbindung vom Typ II realisiert⁴. Es dauerte dann noch fast 50 Jahre, bis 1968 erstmalig die absolute Konfiguration einer solchen Spiroverbindung (des Spiro[4.4]nonan-1.6-dions) ermittelt werden konnte⁵.



Im Zuge unserer Arbeiten über die Stereochemie von Ferrocenen⁶, einschließlich der Untersuchungen über den optisch aktiven „Ferrocenchromophor“⁷ und insbesondere über *heteroanular* überbrückte [3]Ferrocenophane⁸ haben wir uns jetzt mit der Stereochemie von Ferrocenspiranen beschäftigt, da hier interessante Systeme mit „gekreuzten“ Ferrocenchromophoren vorliegen. Dabei wurde 7,7'-Spiro-bi[3]ferrocenophan-6,6'-dion (**3**)* optisch aktiv erhalten, seine absolute Konfiguration ermittelt und die chiroptischen Eigenschaften bestimmt.

* Diese Verbindung wurde von *A. Dormond* et al.⁹ als Bis-(α -keto-trimethylen)-1.1'-ferrocen- β , β -spiran bezeichnet. Wir wenden darauf die IUPAC-Nomenklatur für Spirane an, wobei wir uns bei der Bezifferung des „Ferrocenophanteils“ an einen früheren Vorschlag halten^{8a}.

² *R. S. Cahn, C. K. Ingold* und *V. Prelog*, *Angew. Chem.* **78**, 413 (1966); *Internat. Ed.* **5**, 385 (1966).

³ Siehe z. B. *O. Aschan*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **35**, 3389 (1902).

⁴ *W. H. Mills* und *C. R. Nodder*, *J. Chem. Soc. (London)* **117**, 1407 (1920).

⁵ *H. Gerlach*, *Helv. chim. Acta* **51**, 1587 (1968).

⁶ *K. Schlögl*, in: „Topics in Stereochem.“ (Hrsg. *N. L. Allinger* und *E. L. Eliel*), Bd. I, S. 39. New York: Interscience. 1967; *H. Falk* und *K. Schlögl*, *Mh. Chem.* **102**, 33 (1971).

⁷ *H. Falk* und *H. Lehner*, *Tetrahedron*, im Druck.

⁸ a) *H. Falk, O. Hofer* und *K. Schlögl*, *Mh. Chem.* **100**, 624 (1969);

b) *H. Falk* und *O. Hofer*, *Mh. Chem.* **100**, 1540 (1969); c) *H. Falk* und *O. Hofer*, *Mh. Chem.* **101**, 477 (1970).

⁹ *A. Dormond, J.-P. Ravoux* und *J. Decombe*, *C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. C* **262**, 940 (1966).

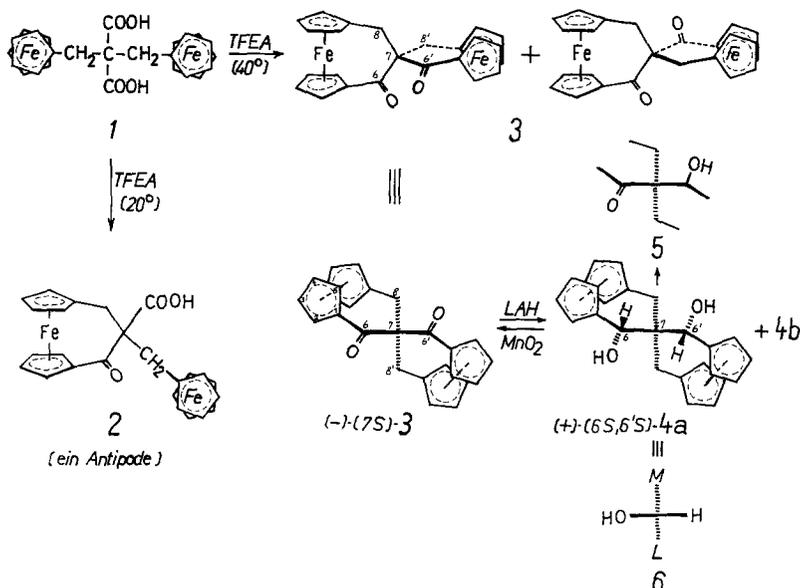
Darstellung, Racematspaltung

3 wurde von *Dormond* et al.⁹ durch direkte Cyclisierung von Bis(ferrocenylmethyl)malonsäure (**1**) mit Trifluoressigsäureanhydrid (*TFEA*) dargestellt. Die knappen Angaben dieser Autoren bezüglich der Charakterisierung von **3*** veranlaßten uns, die Synthese näher zu untersuchen und vor allem die Struktur der entstandenen Verbindung eindeutig zu sichern. Es zeigte sich, daß das gewünschte Produkt **3** (mit 14% Ausb.) nur bei der Cyclisierung in sied. CH_2Cl_2 —*TFEA* entsteht, während bei 20° einfacher Ringschluß zur 7-Ferrocenylmethyl-[3]ferrocenophan-6-on-7-carbonsäure (**2**) (mit 35% Ausb.) erfolgt¹.

Die postulierte Spiro-Struktur **3** haben wir vor allem durch Massen- und *NMR*-Spektren bewiesen (vgl. hiezu den Exper. Teil).

Versuche zum schrittweisen Aufbau des Spirogerüsts aus **1** über **2**, der eine Racematspaltung und sichere konfigurative Zuordnung auf einer früheren Stufe ermöglicht hätte, führte beim Ferrocenderivat im Gegensatz zu anderen Aromaten nicht zum Erfolg. Diese Versuche sind in der vorangehenden Mitteilung beschrieben¹.

Formelschema



Zur teilweisen Spaltung des racem. Diketons **3** in die Enantiomeren haben wir die schon früher bei chiralen Ferrocenketonen mit Erfolg

* Herrn Dr. *Dormond* danken wir für die Bekanntgabe experimenteller Details.

angewendete Chromatographie an partiell acetylierter Cellulose in Benzol herangezogen^{6, 10}. Dabei erhielten wir Fraktionen mit $[\alpha]_D$ -Werten von $+96^\circ$ bis -116° , was optischen Reinheiten von etwa 10% entspricht (s. unten). Dies war allerdings nur ein Beweis für die prinzipielle Spaltbarkeit von **3**, lieferte aber keine Aussagen über Konfiguration oder optische Reinheit. Diese wurden, wie aus vorstehendem Formelschema hervorgeht, ermittelt.

Absolute Konfiguration, optische Reinheit

Für die Lösung dieser Probleme schien auch hier die in der Metallo-chemie schon oft bewährte⁶ Methode von Horeau¹¹ geeignet, die auch zur Konfigurationsermittlung des oben genannten Spiro-nonandions (über das Diol) gedient hatte⁵.

Reduktion von (akt. oder racem.) **3** mit LiAlH_4 in Äther lieferte zwei der drei möglichen* diastereomeren Diole **4**, die sich durch Dünnschichtchromatographie (DC) auftrennen ließen; **4a** : **4b** \approx 80 : 20 (**4a** wandert rascher, Schmp. 229° ; Zers.). Das Hauptprodukt **4a** konnte durch Bildung eines cyclischen Acetals mit *p*-Nitrobenzaldehyd als das *cis,cis*-Isomere erkannt werden (vgl.¹²). Eine Bestätigung dieser Zuordnung war dann noch durch partielle Oxidation mit aktiviertem MnO_2 zu den Ketoalkoholen (Ketolen, **5**) möglich (vgl. hierzu¹³).

Während man dabei aus **4a** nur ein Produkt von Schmp. 179° erhält, liefert **4b** zwei Ketole im Mengenverhältnis von etwa 1 : 1. Es ist damit als das *cis,trans*-Diol identifiziert.

Die IR-Spektren der beiden stereoisomeren Diole **4a** und **4b** sind einander so ähnlich, daß eine Zuordnung auf Grund von H-Brücken-Banden nicht möglich war.

Die Konfigurationen der beiden asymmetrischen C-Atome (6 und 6') in **4a** sind durch die *cis,cis*-Relation miteinander verknüpft und müssen identisch sein. Wir haben sie durch kinetische Racematspaltung von racem. **4a** mit (+)- α -Phenylbuttersäureanhydrid (PBA) ermittelt: Das nach partieller Umsetzung zurückgewonnene (d. h. nicht veresterte) Diol war rechtsdrehend ($[\alpha]_D + 38^\circ$, opt. Ausb. *p* $\sim 33\%$); seine Konfiguration entspricht damit nach¹⁴ der allgemeinen Stereoformel **6**.

* *cis,cis*; *cis,trans* und *trans,trans*; wir folgen dabei der bei⁵ und¹³ verwendeten Bezeichnung. Ferrocenophan-ole haben wir früher auch mit *syn* und *anti* bezeichnet⁸.

¹⁰ H. Falk, K. Schlögl und W. Steyrer, Mh. Chem. **97**, 1029 (1966).

¹¹ A. Horeau, Tetrahedron Letters **1961**, 506.

¹² H. Hibbert und M. G. Sturrock, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 3374 (1928).

¹³ E. Hardegger, E. Maeder, H. M. Semarne und D. J. Cram, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2729 (1959).

¹⁴ R. Weidmann und A. Horeau, Bull. soc. chim. France **1967**, 117.

Daraus läßt sich für (+)-**4a** die Konfiguration (*S*) bezüglich der asymmetrischen C-Atome 6 und 6' ableiten*.

Ein analoges Resultat wurde beim oben erwähnten Spiro-nonan-diol erhalten⁵. Auf Grund der Bestimmungen der Sequenzregel² (bei **4a** hat C-1 Priorität vor C-7, beim Spiro-nonandiol ist es umgekehrt) haben aber dort die Carbinol-C-Atome die Konfiguration (*R*).

Hierauf wurde das so erhaltene, optisch aktive Diol **4a** mit racem. *PBA* umgesetzt¹¹, wobei das rechtsdrehende Enantiomere bevorzugt mit der (—)-Säure reagierte; dies ist in Einklang mit den obigen Befunden bezüglich der Konfigurationszuordnung. Die bei der doppelten partiellen Racematspaltung erhaltenen Ergebnisse ermöglichten nach¹⁵ auch die Berechnung der optischen Reinheit *p* von **4a** (und damit von **3**): Die oben erwähnte kinetische Racematspaltung mit (+)-*PBA* verläuft mit einer optischen Ausbeute von 33%; damit beträgt die Maximaldrehung des dabei (mit einem $[\alpha]_D$ von 38°) erhaltenen Diols **4a** etwa 115°.

Eine zusätzliche Möglichkeit zur Ermittlung der optischen Reinheit von **4a** (und **3**) — und damit zur Überprüfung des nach *Horeau* erhaltenen Wertes von *p* — bot die *NMR*-Methode nach *Raban* und *Mislow*¹⁶:

In den Estern von optisch reiner O-Methyl-mandelsäure (*p* = 100%) mit aktiven Alkoholen (*p* < 100%) liegen diastereotope Protonen (vor allem OCH₃) vor, aus deren Intensitätsverhältnis im *NMR*-Spektrum auf das Enantiomerenverhältnis und damit die optische Reinheit des eingesetzten Carbinols geschlossen werden kann.

Zu diesem Zweck wurde das Chlorid der O-Methyl-mandelsäure (in großem Überschuß) mit **4a** ($[\alpha]_D$ — 31°) zum Bis-ester umgesetzt**. In dessen *NMR*-Spektrum traten zwei OCH₃-Signale bei δ 4.80 und 4.60 im Intensitätsverhältnis von 1 : 1.85 auf, woraus sich für das eingesetzte **4a** eine optische Reinheit von 30% berechnet; das ist in gutem Einklang mit dem nach *Horeau* gefundenen Wert (*p* = 27%).

Oxidation eines aktiven *cis,cis*-Diols **4a** ($[\alpha]_D$ — 31°; d. h. *p* = 27%) mit einem Überschuß von aktiviertem MnO₂ lieferte ein rechtsdrehendes Spiro-bis-keton **3**, $[\alpha]_D$ + 290°; somit beträgt die Drehung von optisch

* Diese Zuordnung basiert auf der plausiblen Annahme, daß der das Spiro-C-Atom 7 enthaltende Rest stereochemisch „größer“ als der „Ferrocenteil“ mit dem sp²-hybridisierten C-Atom ist und somit dem Liganden *L* entspricht. Dies geht auch klar aus der Inspektion von Stereomodellen hervor.

** Von der Verlässlichkeit der Methode (z. B. keine Racemisierung bei der Darstellung des Säurechlorides bzw. bei der Veresterung) hatten wir uns vorher durch Anwendung beim (—)-Menthol vergewissert.

¹⁵ *A. Horeau*, Bull. soc. chim. France **1964**, 2673.

¹⁶ *M. Raban* und *K. Mislow*, Tetrahedron Letters **1966**, 3961; in: Topics in Stereochem., Bd. II, S. 199. New York: Interscience. 1967.

reinem **3** etwa 1070°. Schließlich ergibt sich aus dieser chemischen Korrelation zwischen der Konfiguration der asymmetr. C-Atome mit jener des Spiro-C-Atoms für das Spiro-ke-ton **3** die absolute Konfiguration (—)-(7*S*). (Zur Spezifikation der Chiralität des Spiro-C-Atoms 7 vgl. ².)

Chiroptische Eigenschaften

Wie bereits kurz erwähnt, liegen in den Spiro-bi[3]ferrocenophanen interessante Systeme bezüglich ihrer chiroptischen Eigenschaften (*CD*),

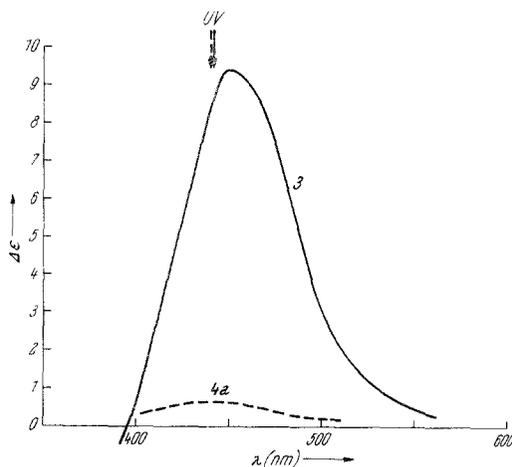


Abb. 1. *CD* von (+)-Spiro-7.7'-bi[3]ferrocenophan-6.6'-dion (**3**) und -*cis,cis*-diol (**4 a**) in Benzol. Die langwelligeren *UV*-Maxima sind durch Pfeile angedeutet

Abb. 1) vor, da ja die beiden Ferrocenreste (und damit auch die zugehörigen optisch aktiven „Ferrocenchromophore“) in zueinander etwa senkrechten Ebenen liegen.

In den früher untersuchten, optisch aktiven Biferrocenylen¹⁷ sind die Ferrocenreste gegeneinander (um etwa 30°) verdreht; es zeigte sich bei der Untersuchung der optischen Aktivität der „Ferrocenbande“⁷, daß bei diesen Systemen Kopplungsphänomene den entscheidenden Beitrag liefern.

Als Kriterium dient hierbei die logarithmische Auftragung der Absolutwerte von Rotationsstärke und Dipolstärke⁷. In einem solchen Diagramm liegen die Wertepaare für „normale, ferrocenchirale“ Verbindungen (der „Ferrocenchromophor“ unterliegt einem elektr. und magn. Übergangsverbot) „oberhalb“ der Geraden: $|\log R| = |\log D| + 2.775$.

¹⁷ K. Schlögl und M. Walser, *Mh. Chem.* **100**, 1515 (1969).

Für die Verbindungen **3** und **4 a** erhält man (unter Anwendung eines früher beschriebenen Kurvenanpassungs-Verfahrens¹⁸) für $|\log R|$ ($= |\log R_I| + |\log R_{II}|$) und $|\log D|$ die Wertepaare (38.15; 35.78) und (38.80; 36.70). Diese liegen knapp „unterhalb“ der angegebenen Geraden in einem Bereich, in den auch α -substituierte [3]Ferrocenophane fallen⁷. Dies bedeutet, daß in **3** und **4 a** die Übergangsverbote analog zu den [3]Ferrocenophanen durch die schwache Verzerrung der Ferrocenstruktur (Überbrückung!) gelockert werden, jedoch *keine* Kopplungsphänomene zwischen den doch räumlich sehr nahen Ferrocenresten wirksam werden. Die beiden „Ferrocenchromophore“ sind demnach weitgehend voneinander unabhängig.

Dem Institut für Statistik der Universität Wien sind wir für die Möglichkeit zur Benützung der Rechenanlage IBM/360-44, Herrn Dr. A. Nikiforov für die Aufnahme und Interpretation der Massenspektren, Frl. H. Martinek für die Aufnahme der NMR-Spektren und Frau A. Fuchs für die UV-Spektren zu großem Dank verpflichtet.

Die Mikroanalyse wurde von Herrn H. Bieler ausgeführt.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Kofler-Heizmikroskop bestimmt. Die Reinigung der Produkte erfolgte durch präparative Schichtchromatographie (DC) an Kieselgel-G (Merck) mit Benzol—Äthanol-, Benzol—Äther- oder Benzol—Hexan-Gemischen. Größere Substanzmengen wurden an Al_2O_3 (stand., Aktivitätsstufe II—III, Merck) mit Benzol, Äthanol und Äther (Mischungen) chromatographisch gereinigt. Die IR-, NMR-, UV- und Massenspektren wurden mit den Geräten Spektrophotometer 237 (Perkin-Elmer), Spektrometer A-60 A (Varian), Cary 15 bzw. dem Spektrometer CH-7 (Varian-MAT) aufgenommen, die optischen Drehungen mit einem lichtelektrischen Polarimeter 141 (Perkin-Elmer) bei 20° in einer 1 dm-Küvette gemessen. Die CD-Kurven wurden mit einem Roussel-Jouan-Dichrographen, Modell B, aufgenommen.

7.7'-Spiro-bi[3]ferrocenophan-6.6'-dion (**3**)

Eine Suspension von 5.0 g (10 mMol) Diferrocenylmethyl-malonsäure⁹ in 50 ml trockenem CH_2Cl_2 wurde unter N_2 mit 8 ml TFEA in 25 ml CH_2Cl_2 versetzt, wobei völlige Lösung eintrat. Nach 14stdg. Erhitzen unter Rückfluß wurde zunächst mit Eis und dann mit 10proz. NaHCO_3 -Lösung zersetzt, mehrfach mit CH_2Cl_2 ausgeschüttelt und nach Abdampfen durch Chromatographie an Kieselgel (Säule 30×4 cm) in Benzol aufgetrennt. Dabei erhielt man 661 mg (14% d. Th.) helloranges, aus Benzol in großen Quadern kristallisierendes **3** vom Schmp. 305° (Zers.).

IR (KBr): 1645 cm^{-1} (C=O). UV (Benzol): 442 nm ($\epsilon = 760$). NMR (CS_2 , CAT-Spektrum, 150 Durchläufe): δ ; 4.2 (16 H) und 3.1 (4 H). MS

¹⁸ H. Falk und O. Hojer, Mh. Chem. **100**, 1499, 1507 (1969).

(*m/e*): 464 (100%, Molgew.), 385 (25%, $M-C_5H_4CH_2$), 371 (32%, $M-C_5H_4C=O$), 341 (17%, $M-FeC_5H_4COC$), 316 und 297 (metastabil).

$C_{25}H_{20}Fe_2O_2$. Ber. C 64.64, H 4.31. Gef. C 64.62, H 4.17.

Die Racematspaltung an Acetylcellulose in Analogie zu¹⁰ (durchschnittl. Acetylierungsgrad 2.5; Säule 250 × 1 cm; Benzol) lieferte folgende Fraktionen:

mg ($[\alpha]_D$ in Benzol, $c = 0.04-0.24$); 0.8 (+ 96°), 2.4 (+ 88°), 1.9 (+ 42°), 0.4 (+ 37°), 1.1 (− 31°), 1.0 (− 69°), 2.0 (− 116°). *CD* (Benzol, $c = 0.08$) für opt. reines Produkt ($p = 100\%$): $\Delta \epsilon_{450} + 9.3$; $\Delta \epsilon_{380} - 2.9$; $\Delta \epsilon_{335} + 9.2$ (Abb. 1).

Spiro-7.7'-bi[3]ferrocenophan-6.6'-cis,cis- und -cis,trans-diol (4 a, 4 b)

Eine Suspension von 100 mg (0.21 mMol) **3** wurde in 30 ml absol. Äther mit 30 mg (0.8 mMol) $LiAlH_4$ 30 Min. unter Rückfluß gut gerührt. Hierauf wurde vorsichtig mit Wasser zersetzt, mit verd. H_3PO_4 (1:1) angesäuert und 4mal mit je 25 ml Äther extrahiert. Waschen mit Wasser, Trocknen mit $MgSO_4$ und Eindampfen ergab 98 mg gelbe Kristalle.

Eine Trennung von **4 a** und **4 b** konnte durch präparative *DC* (Benzol—Äther, 10:1) bei mehrmaligem Durchlauf erzielt werden. Die rascher wandernde Substanz wurde durch Oxidation zu **5 a** bzw. Bildung eines cyclischen Acetals (s. unten) als das *cis,cis*-Isomere **4 a** identifiziert. Schmp. 229° (Zers.). $R_f \approx 0.2$. *IR* (CCl_4): 3605 (freies OH), 3470 cm^{-1} (assoz. OH). *UV* (Benzol): 442 nm ($\epsilon = 290$). $[\alpha]_D$ und *CD* für $p = 100\%$ (Benzol, $c = 0.07$): 115° bzw. $\Delta \epsilon_{450} + 0.62$ (Abb. 1).

$C_{25}H_{24}Fe_2O_2$ (468). *MS* (*m/e*): 468 (62%, Molgew.), 450 (100%, $M-H_2O$). 433 (metastabil).

Bei der am *DC* langsamer wandernden Substanz handelt es sich um das *cis,trans*-Isomere **4 b**: Schmp. 234—236° (Zers.), $R_f \approx 0.15$ (Benzol—Äther, 10:1), *IR* (CCl_4): 3600 und 3475 cm^{-1} (freies bzw. assoz. OH).

p-Nitrobenzaldehyd-acetal von 4 a

20 mg (0.043 mMol) **4 a** wurden in 15 ml Benzol mit einigen mg *p*-Toluolsulfonsäure und 64.5 mg (0.43 mMol) *p*-Nitrobenzaldehyd 40 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten schüttelten wir gut mit Wasser, gesätt. $NaHSO_3$ -Lösung und Wasser aus und reinigten den Benzolrückstand durch präparative *DC* (Benzol—Hexan, 2:1); $R_f \approx 0.4$. Ausb. 17 mg (66% d. Th.), Schmp. 268—269° (Zers.). *IR* (CCl_4): Acetalbande bei 2855 cm^{-1} , Nitrobande bei 1348 cm^{-1} .

$C_{32}H_{27}Fe_2NO_4$ (601). *MS* (*m/e*): 601.

Spiro-7.7'-bi[3]ferrocenophan-6-on-6'-cis-ol (5 a)

40 mg (0.085 mMol) **4 a** wurden in 15 ml Benzol mit 100 mg akt. MnO_2 30 Min. unter Rückfluß gerührt, dann heiß filtriert und der Braunstein noch 2mal mit Benzol ausgekocht, wobei man 17 mg (42.5% d. Th.) **5 a**, Schmp. 178—179° (Zers.), erhielt. *IR* (CCl_4): 3560 und 3480 cm^{-1} (freies bzw. assoz. OH) und 1672 cm^{-1} (C=O). *UV* (Benzol): 442 nm ($\epsilon = 374$).

$C_{25}H_{22}Fe_2O_2$ (466). *MS* (*m/e*): 466 (100%, Molgew.), 372 (55%, $M-C_5H_4-CHOH$), 344 (15%, 372—C=O), 317 und 298 (metastabil).

Spiro-7.7'-bi[3]ferrocenophan-6-on-6'-trans-ol (5 b)

Die Oxidation von **4 b** und die Aufarbeitung erfolgte wie bei **4 a** → **5 a**. Das Rohprodukt (aus 10 mg **4 b**) konnte durch präparative *DC* (Benzol) nach etwa 30maligem Durchlauf in 2 Ketole (je 3 mg) aufgetrennt werden. Bei der stärker adsorbierten Verbindung handelte es sich um **5 a** (s. oben), das rascher wandernde Produkt **5 b** schmilzt bei 258—260° (Zers.). Sein *IR*-Spektrum ist mit jenem von **5 a** identisch.

Mono- und -bis- α -Phenylbuttersäureester von 4 a

Eine Lösung von 81.6 mg (0.175 mMol) **4 a** in 1 ml absol. Pyridin wurde mit 270.1 mg (+)-*PBA* (0.87 mMol, $[\alpha]_D = +88^\circ$, $p = 91.2\%$)¹⁴ in 1 ml absol. Pyridin versetzt. Nach 16 Stdn. bei Zimmertemp. wurde wie üblich^{14, 15} aufgearbeitet, wobei man durch *DC* in Benzol 11.2 mg (37.3%) Di-Ester, 42.8 mg (39.9%) Mono-Ester und 30.4 mg (37.3%) Diol **4 a** erhielt.

Das zurückgewonnene Diol (**4 a**) zeigte ein $[\alpha]_D$ von $+38^\circ$ (Benzol, $c = 0.203$).

Mono-Ester von **4 a**, Schmp. 116—118°. *IR* (CCl₄): 3575 und 3500 cm⁻¹ (OH-Banden), 1742 cm⁻¹ (C=O). C₃₅H₃₄Fe₂O₃.

Di-Ester von **4 a**, Schmp. 127°. *IR* (CCl₄): 1740 cm⁻¹ (C=O). C₄₅H₄₄Fe₂O₄

Das aus dem Monoester durch Verseifung mit äthanol. KOH freigesetzte Diol **4 a** besaß ein $[\alpha]_D$ von -31° (Benzol, $c = 0.24$).

(+)-Spiro-7.7'-bi[3]ferrocenophan-6.6'-dion (3) aus (—)-4 a

15 mg **4 a** ($[\alpha]_D -31^\circ$, $p = 27\%$) wurden in 15 ml Benzol mit 2 Spatelspitzen akt. MnO₂ 30 Min. unter Rückfluß gerührt. Nach Filtration reinigten wir das Spiran-dion durch *DC* in Benzol. Ausb. 6 mg (40% d. Th.). $[\alpha]_D +290^\circ$ (Benzol, $c = 0.25$), d. s. 1070° für $p = 100\%$.

Bis-(O-methylmandelsäureester) von 4 a

50 mg (0.30 mMol) O-Methylmandelsäure ($[\alpha]_D +145^\circ$, $p = 96\%$) wurden mit 5 ml SOCl₂ 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abdampfen im Vak. wurde in 5 ml trockenem Petroläther (Sdp. 40—60°) aufgenommen, mit 7 mg (0.015 mMol) **4 a** ($[\alpha]_D -31^\circ$) versetzt, 14 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, das Lösungsmittel im Vak. abgedampft und Ausgangsmaterial durch präparative *DC* (Benzol—Hexan, 1 : 2) abgetrennt. Ausb. 5.6 mg (49% d. Th.) *Bis-ester* vom Schmp. 235—238° (Zers.). *NMR* (CDCl₃, *CAT*-Spektrum, 64 Durchläufe): δ : 7.40 (10 H), 6.47 (2 H), 5.46 (2 H), 4.80 und 4.60 (2 Singletts, 6 H), 4.24 (16 H) und 2.79 (4 H).

C₄₃H₄₀Fe₂O₆ (764). *MS* (*m/e*): 764 (Molgew.).