

### Stereochemie von Metallocenen, 33. Mitt.<sup>1</sup>:

Optisch aktive Aryl-ferrocene, 4. Mitt.<sup>1</sup>: Optisch aktive Ferroceno[*b*]indene, -hydrindene und verwandte Verbindungen

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

Von

H. Lehner und K. Schlögl\*

Aus der Lehrkanzel für Organische Chemie der Universität Wien

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 29. September 1970)

Optisch aktives Ferroceno[*b*]indenon (**2**) wurde durch kinetische Racematspaltung des gut zugänglichen *endo*-Ferroceno-indenols **3** mit (+)- $\alpha$ -Phenylbuttersäure-anhydrid in optischen Ausbeuten um 20% erhalten. Aus den Ergebnissen dieser Racematspaltung (auch für das *exo*-Carbinol **5**) ließen sich auf Grund der bekannten Absolutkonfiguration (+)-(1*R*)-**2** die relativen stereochemischen Größen von Ferrocen und Benzol (*Fc* > Phenyl) erstmals festlegen.

Mehrere Folgeprodukte von (+)-**2** (darunter Ferroceno-hydrindene) wurden dargestellt und ihre chiroptischen Eigenschaften mit jenen von strukturell verwandten Ferrocenderivaten (wie **13**—**18**) verglichen (und diskutiert). Die *CD*-Kurven wurden einer Bandenanalyse unterworfen.

*Stereochemistry of Metallocenes, XXXIII. (Ferrocenes, LIV). Optically Active Arylferrocenes, IV: Optically Active Ferroceno[*b*]indenes, Hydrindenes, and Related Compounds*

Optically active ferroceno[*b*]indenon (**2**) was obtained by kinetic resolution of the easily accessible *endo* ferroceno indenol (**3**) with (+)- $\alpha$ -phenylbutyric anhydride with optical yields of 20%. From the results of this resolution (also for the *exo*-carbinol **5**) on the basis of the known absolute configuration (+)-(1*R*)-**2** the relative stereochemical sizes of ferrocene and benzene could be established for the first time: *Fc* > phenyl.

Several subsequent products of (+)-**2** (amongst them ferroceno hydrindenes) were prepared and their chiroptical

\* Herrn Prof. Dr. M. Pailer in herzlicher Verbundenheit zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> 32. Mitt. (3. Mitt. über optisch aktive Aryl-ferrocene, 53. Mitt. über Ferrocenderivate): H. Falk, H. Lehner und K. Schlögl, Mh. Chem. **101**, 967 (1970).

properties compared with those of structurally related ferrocenes (such as **13**—**18**) (and discussed). The *CD*-curves were subjected to a band analysis.

### Einleitung

In der 2. Mitt. dieser Reihe<sup>2</sup> haben wir über die Darstellung und Ermittlung der absoluten Konfiguration der optisch aktiven Phenylferrocen- $\alpha$ -carbonsäure (**1**) berichtet. Unter ihren Derivaten war vor allem das Ferroceno-indenon (**2**) von Interesse, dessen rechtsdrehenden Antipoden\* man durch Cyclisierung von (+)-**1** erhielt. Damit war auch die Absolutkonfiguration und optische Reinheit von **2** bekannt. In **2** muß der Benzolring weitgehend koplanar zum Fünfring des Ferrocens angeordnet sein. Aus dem Studium der chiroptischen Eigenschaften dieser Verbindung und daraus zugänglicher, weiterer Ferrocenoiden-derivate waren wertvolle Informationen über den Einfluß konformativ fixierter chromophorer Gruppen (wie C=O, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und C=CH<sub>2</sub>) auf die optische Aktivität des Ferrocenchromophors zu erhoffen. Ferner sollten kinetische Racematspaltungen an solchen Systemen Aufschlüsse über die relativen stereochemischen „Größen“ von Phenyl und Ferrocenyl liefern.

### Darstellung, kinetische Racematspaltungen

Die Säure **1** ist verhältnismäßig schwer zugänglich<sup>2</sup>. Zur Darstellung größerer Mengen von optisch aktivem **2** schien daher die Cyclisierung von **1** nicht geeignet. Racem. **2** ist hingegen durch Ringschluß der leicht zugänglichen *o*-Ferrocenyl-benzoesäure bequem zu erhalten<sup>3</sup>.

Versuche zur Racematspaltung von **2** über sein Menthydraxon [in Analogie zur Spaltung von Ferroceno-cyclohexenon (**14**)]<sup>4</sup> scheiterten an der geringen Löslichkeitsdifferenz der Diastereomeren sowie an präparativen Schwierigkeiten bei der Hydrolyse des Menthydraxons.

Gleichfalls ergebnislos war die Spaltung über Phthalsäure- bzw. Bernsteinsäure-halbestere des *endo*-Carbinols **3**, das man durch stereoselektiv ver-

\* Wegen der intensiven Absorption bei 589 nm ( $\epsilon = 1300$ ) kann der  $[\alpha]_D$ -Wert von **2** nur bei optischer Reinheit ( $p = 100\%$ ) ermittelt werden; auch dann sind ausreichend genaue Messungen schwierig. Wesentlich günstiger ist die Messung des Circular dichroismus (*CD*). **2** zeigt bei 485 nm einen *Cottoneffekt* mit  $\Delta \epsilon = 3,5$  (für  $p = 100\%$ )<sup>2</sup>. Hier und im folgenden beziehen sich Angaben wie (+)- bzw. (—)-Keton **2** auf Produkte, die bei 485 nm einen negativen bzw. positiven *Cottoneffekt* aufweisen (vgl. Tab. 1).

<sup>2</sup> H. Lehner und K. Schlögl, Mh. Chem. **101**, 895 (1970).

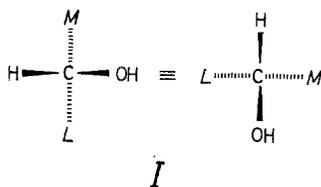
<sup>3</sup> D. E. Bublitz, W. E. McEwen und J. Kleinberg, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 1845 (1962); M. Cais, A. Modiano und A. Raveh, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 5607 (1965).

<sup>4</sup> K. Schlögl, M. Fried und H. Falk, Mh. Chem. **95**, 576 (1964).

laufende Reduktion als *einziges* Produkt bei der Reduktion des Ketons **2** mit  $\text{LiAlH}_4$  oder  $\text{NaBH}_4$  erhält; die erwähnten Ester sind nämlich extrem hydrolyseempfindlich.

Auch ein Versuch zur Spaltung durch Chromatographie an partiell acetylierter Cellulose (vgl. hierzu die positiven Ergebnisse bei **14**)<sup>5</sup> blieb ohne Erfolg.

Aus racem. *endo*-Carbinol **3** konnte das optisch aktive Keton **2** jedoch durch eine kinetische Racematspaltung mittels (+)-(*S*)- $\alpha$ -Phenylbuttersäure-anhydrid (nach *Horeau*)<sup>6</sup> erhalten werden. Partielle Umsetzung von **3** mit dem genannten Anhydrid liefert einen Phenylbuttersäure-ester, aus dem man nach Verseifung und Oxidation des anfallenden (–)-Carbinols mit  $\text{MnO}_2$  rechtsdrehendes Keton (+)-(*1R*)-**2**\* erhält. Aus dem Circular dichroismus (*CD*) ( $\Delta \epsilon$  bei 485 nm = – 0,69) berechnet sich eine optische Ausbeute der kinetischen Racematspaltung von  $p = 20\%$ \*\*. Zur Erzielung höherer optischer Reinheit müßte diese Methode iterativ angewendet werden (vgl.<sup>7</sup> für eine „iterative kinetische Racematspaltung“).



Nach <sup>6</sup> reagiert (+)-Phenylbuttersäureanhydrid bevorzugt mit Carbinolen, die der Stereoformel **I** entsprechen. Demnach ergibt sich

\* Zur (*R*) (*S*)-Nomenklatur von Metallocenen vgl. <sup>5</sup>. Die bei <sup>3</sup> verwendete Bezeichnung 2,3-Ferroceno-indenon für **2** (vgl. auch <sup>2</sup>) ist unkorrekt; als anelliertes System ist **2** ein Derivat von *Ferroceno[b]inden* (**10**), wobei die Ferrocen-H-Atome die Stellungsziffern 1, 2, 3, 3a und 8a, das Carbonyl-C-Atom die Stellungsziffer 8 erhält. Bei den hydrierten Verbindungen **7**, **8** und **11** handelt es sich um Derivate von 3b,4,5,6,7,7a-Hexahydroferroceno[b]inden (**9**), das wir kurz als Ferroceno-hydrinden bezeichnen wollen.

Wegen der viel besseren Vergleichsmöglichkeit mit anderen optisch aktiven Ferrocenen<sup>5</sup> beziffern wir aber für die (*R*) (*S*)-Nomenklatur das Schlüssel-C-Atom im Ferrocen mit 1 (vgl. Formelschema): (+)-(*1R*)-**2**.

\*\* Eine weitere Möglichkeit zur Ermittlung der optischen Reinheit von **2** besteht in der Reduktion zum Carbinol **3**, dessen  $[\alpha]_D$  im Gegensatz zu **2** bequem meßbar ist, und Rückoxidation zum Keton **2**. Beide Reaktionen verlaufen glatt und praktisch verlustlos.

<sup>5</sup> K. Schlögl, „Topics in Stereochem.“ (N. L. Allinger und E. L. Eliel Ed.) Bd. I, S. 39, Interscience, New York 1967.

<sup>6</sup> R. Weidmann und A. Horeau, Bull. soc. chim. France **1967**, 117.

<sup>7</sup> H. Falk und K. Schlögl, Mh. Chem. **99**, 578 (1968).

unter der Annahme, daß beim *endo*-Carbinol **3** der Ferrocenrest raum-erfüllender als der Benzolring ist (vgl. Abb. 1) (also dem Liganden *L* in **I** entspricht), für das Carbinol-C-Atom in (—)-**3** die Konfiguration (*S*). Hieraus folgt dann für das aus (—)-**3** durch Oxidation erhaltene (+)-Keton **2** die Konfiguration (*1R*).

Aus der eindeutigen chemischen Korrelation von (+)-**2** mit der (+)-Methylferrocen- $\alpha$ -carbonsäure gesicherter Konfiguration (*1S*) [über (+)-**1**] ist — wie eingangs erwähnt — die Konfiguration von **2** als (+)-(*1R*) bewiesen. Daraus folgt die Bestätigung für die oben postulierte Größenfolge: „Ferroceno“ = *L*, „Benzo“ = *M*, H = *S*.

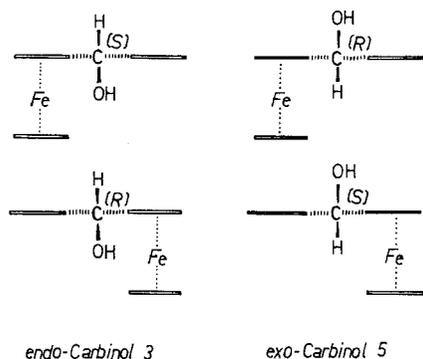


Abb. 1. Stereoisomere Ferroceno[b]indenole **3** und **5**

Im Hinblick auf die in Abb. 1 gezeigten Verhältnisse war es natürlich auch von Interesse, das isomere *exo*-Carbinol **5** der analogen kinetischen Racematspaltung zu unterwerfen, um zu prüfen, ob und wie sich die Größenunterschiede Ferroceno—Benzo bei einem „Angriff“ von „außen“ bzw. „oben“ (auf das Benzopentalensystem) auswirkten.

Das gewünschte *exo*-Carbinol **5** stellten wir (in Analogie zu früheren Arbeiten, vgl. <sup>8</sup>) durch eine stereoselektive Solvolyse des Acetats **4** des *endo*-Carbinols **3** in Aceton—Wasser dar. (Plouzenec und Dabard hatten zwar beide epimeren Carbinole erwähnt, aber keine experimentellen Details zur Synthese mitgeteilt<sup>9</sup>.) Aus dem Ergebnis der Umsetzung von racem. **5** mit (+)- $\alpha$ -Phenylbuttersäure-anhydrid (nach Verseifung des gebildeten Esters und Oxidation zum Keton **2** mit einem  $\Delta \epsilon_{485}$  von + 0,175) folgt eine deutlich geringere optische Ausbeute als beim *endo*-Carbinol.

Da bevorzugt das (+)-Carbinol reagiert — aus dem dann das (—)-Keton (*1S*)-**2** entsteht —, folgt aus dem oben Gesagten, daß auch

<sup>8</sup> H. Falk und K. Schlögl, Mh. Chem. **96**, 266 (1965).

<sup>9</sup> M. Plouzenec und R. Dabard, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **C 268**, 1721 (1969).

bei **5** der „Ferrocenteil“ dem Liganden *L* entspricht, wenn auch der Unterschied der Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Enantiomeren (und damit der Größen von *L* und *M*) geringer ist als beim *endo*-Carbinol **3**, also beim Angriff von „unten“ (Abb. 1).

Eine erste Annahme, diese Unterschiede könnten nur auf die verschiedenen Abstände der OH-Gruppen zum 5- bzw. 6-Ring zurückzuführen sein (wodurch also ein kleinerer Abstand OH-Ferrocen einen „größeren“ Ferrocenrest vortäuscht), ist nicht zutreffend: Aus Röntgenstrukturuntersuchungen bei vergleichbaren Systemen (vgl.<sup>10</sup>) geht hervor, daß vielmehr die Bindungslänge Carbinol-C—Ferrocen-C größer ist als die entsprechende Distanz zum Benzolring; daraus folgt ein größerer Abstand zwischen OH und Ferrocen-H (als OH—Benzol-H).

Es muß also die *van-der-Waals*-Sphäre des „Ferrocens von oben“ größer sein als die des „Benzols von oben“.

Während die mitgeteilten Ergebnisse eine erste hinreichende Information über die relativen stereochemischen Größen von Ferrocenyl und Phenyl liefern, ist natürlich eine exaktere Bestimmung der relativen Größen (und der Konformationsenergie) von Ferrocenyl von großer Bedeutung. Diesbezügliche Untersuchungen an Verbindungen vom Typ **17** sind bereits im Gange.

### Optisch aktive Ferroceno-indene und -hydrindene (Folgeprodukte von **2**)

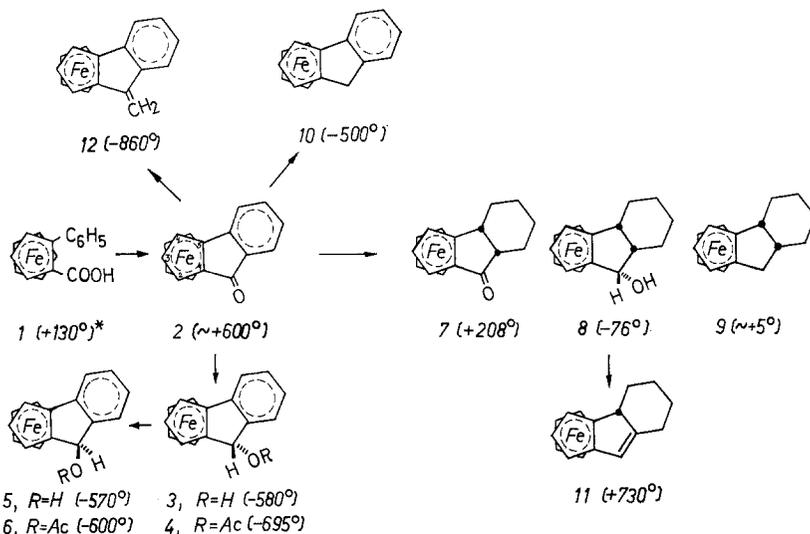
Wie bereits erwähnt, liefert Reduktion von (+)-**2** ausschließlich das *endo*-Carbinol, (—)-**3**; aus dem Acetylderivat (—)-**4** erhält man bei stereoselektiver Solvolyse das *exo*-Produkt (—)-**5** und daraus sein Acetylderivat (—)-**6**, das sehr hydrolyseempfindlich ist. Die beiden isomeren Carbinole **3** und **5** verhalten sich durchaus erwartungsgemäß: So tritt beim *endo*-Carbinol (**3**) im *IR* eine für die H-Brücke zum Eisen typische OH-Bande bei etwa 3560 cm<sup>-1</sup> auf, und **3** wird viel schwächer adsorbiert als das *exo*-Isomere **5**, das also am *DC* deutlich langsamer wandert.

Katalytische Hydrierung von **2** (mit Pt in Äthanol) führt zu einem Gemisch der drei Produkte (+)-**7**, (—)-**8** und (+)-**9**. Die *cis*-Verknüpfung im Hydrindenteil der drei Verbindungen folgt aus der Tatsache, daß die Hydrierung aromatischer Systeme mit Pt/H<sub>2</sub> bei niederen Temperaturen und Drucken überwiegend all-*cis* erfolgt (vgl.<sup>11</sup>) sowie aus der Annahme, daß die „Unterseite“ des zu hydrierenden Benzolrings offensichtlich gegen Adsorption abgeschirmt ist (vgl. Abb. 1) und daher die H<sub>2</sub>-Addition an der Verknüpfungsstelle ausschließlich von „außen“ (bzw. „oben“) erfolgen wird (vgl. auch <sup>4</sup>).

<sup>10</sup> E. B. Fleischer und S. W. Hawkinson, *Acta Cryst.* **22**, 376 (1967).

<sup>11</sup> Siehe z. B.: R. L. Burwell, jr., *Chem. Rev.* **57**, 895 (1957).

Dieses Postulat wird noch durch die Tatsache gestützt, daß es sich bei dem gebildeten Carbinol (—)-**8** um ein einheitliches *endo*-Carbinol handelt (*DC*, *IR!*), daß also auch hier die  $H_2$ -Addition an die  $C=O$ -Gruppe von „außen“ erfolgt ist.



\* Auf optische Reinheit ( $p = 100\%$ ) korrigierte  $[\alpha]_D$ -Werte in Äthanol (11, 12 und 15 in Cyclohexan)

$LiAlH_4$ -Reduktion bzw. *Clemmensen*-Reduktion von (+)-**7** liefert gleichfalls (—)-**8** bzw. (+)-**9**; [*Clemmensen*-Reduktion von **2** führt zum Ferroceno-inden (—)-**10**]<sup>2</sup>.

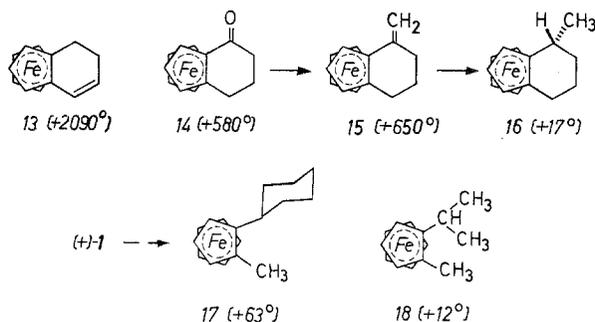
Bei der Dehydratisierung von (—)-**8** mit  $KHSO_4$  in trock. Benzol erhält man (+)-**11**; die Lage der Doppelbindung folgt aus dem *NMR*-Spektrum (Vinylproton!; s. exper. Teil).

Das *exo*-Methylen-derivat (—)-**12** ist entweder durch Umsetzung von **2** mit  $CH_3MgJ$  und Dehydratisierung des gebildeten Carbinols mit  $Al_2O_3$ <sup>2</sup> oder besser durch direkte *Wittig*-Reaktion aus **2** zugänglich. Überraschenderweise kann (—)-**12** mit  $MnO_2$  in glatter Reaktion zum Keton **2** oxidiert werden. Es erfolgt hier also eine bemerkenswert leichte oxidative Sprengung der  $C=C$ -Bindung zu  $C=O$ !

Weitere, zum optischen Vergleich benötigte aktive Ferrocenderivate

Für den Vergleich der chiroptischen Eigenschaften, vor allem der „Kohlenwasserstoffe“ **9**, **11** und **12**, benötigten wir einige opt. aktive,

$\alpha$ -disubstituierte Ferrocene, deren Synthese im folgenden kurz beschrieben ist:



**13** war bereits bekannt<sup>4</sup>. Die *exo*-Methylenverbindung  $(+)$ -**15** erhält man durch *Wittig*-Reaktion (*Corey*-Variante)<sup>12</sup> aus  $(+)$ -Ferrocenocyclohexanon (**14**); katalytische Hydrierung von  $(+)$ -**15** liefert die *endo*-Methylverbindung  $(+)$ -**16**. Für eine Konfigurationsbestimmung der Phenylferrocen-carbonsäure **1** war ursprünglich ein optischer Vergleich von  $\alpha$ -Cyclohexyl-methylferrocen (**17**) mit  $\alpha$ -Isopropyl-methylferrocen (**18**) geplant gewesen.  $(+)$ -**17** wurde durch katalytische Hydrierung von  $(+)$ - $\alpha$ -Phenyl-methylferrocen erhalten, das seinerseits aus der Säure  $(+)$ -**1** zugänglich ist<sup>2</sup>.  $(+)$ -**18** bekannter Konfiguration gewinnt man schließlich aus der  $(+)$ -Methylferrocen- $\alpha$ -carbonsäure über  $(-)$ - $\alpha$ -Acetyl-methylferrocen<sup>13</sup> und  $(-)$ - $\alpha$ -(Isopropenyl)-methylferrocen.

Vergleich und Diskussion der chiroptischen Eigenschaften (vgl. Tab. 1); Bandenanalyse (Tab. 2)

Bei der Betrachtung von Ferroceno-inden (**10**) und seinen einfachen Derivaten **3**—**6** fällt auf, daß diese Verbindungen stark linksdrehend sind ( $[\alpha]_D$  zwischen  $-500$  und  $-700^\circ$ ) und [wie auch  $(+)$ -**2**] um  $485$  nm einen negativen *Cotton*effekt mit  $\Delta \epsilon$ -Werten von  $-2,3$  bis  $-3,5$  zeigen. Wie schon früher mehrfach beobachtet, sind auch hier die langwelligen *CD*-Peaks gegenüber den *UV*-Maxima zwischen  $445$  und  $450$  nm um  $40$ — $45$  nm bathochrom verschoben (vgl. hierzu auch<sup>1, 2, 14</sup>). Einfache Substituenten wie OH oder OAc am asymmetrischen C-Atom haben also — auch was ihre Stellung (*exo* oder *endo*) betrifft — wenig oder keinen Einfluß auf  $[\alpha]_D$  und *CD*, zumindest im gemessenen Bereich von  $400$  bis  $600$  nm (vgl. auch Abb. 2).

<sup>12</sup> R. Greenwald, M. Chaykovsky und E. J. Corey, J. Org. Chem. **28**, 1128 (1963).

<sup>13</sup> H. Falk und K. Schlögl, Tetrahedron [London] **22**, 3047 (1966).

<sup>14</sup> K. Schlögl und M. Walser, Mh. Chem. **100**, 1515 (1969).

Tabelle 1. Optisch aktive Ferroceno-indene, -hydrindene und verwandte Ferrocenderivate

Verbg.	Bruttoformel	Mol. gew.	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>20</sup> *** (°)	UV-Max.*		CD***	
				$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$	$\lambda$ (nm)	$\Delta\epsilon$
<b>2</b>	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> FeO	288	~ + 600***	410	1150	485	— 3,50
				510	1330	560	+ 1,70
<b>3</b>	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> FeO	290	— 580	450	370	490	— 2,80
<b>4</b>	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> FeO <sub>2</sub>	332	— 695	445	390	490	— 2,30
<b>5</b>	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> FeO	290	— 600	450	340	490	— 2,90
<b>6</b>	C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> FeO <sub>2</sub>	332	— 570	445	388	485	— 2,30
<b>7</b>	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> FeO	294	+ 208	470	460	460	— 1,43
						530	+ 1,10
<b>8</b>	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> FeO	296	— 76	445	128	435	+ 0,05
						495	— 0,08
<b>9</b>	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> Fe	280	~ + 5	435	100	485	— 0,06
						560	+ 0,05
<b>10</b>	C <sub>17</sub> H <sub>14</sub> Fe	274	— 500	450	345	485	— 2,30
<b>11</b>	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> Fe	278	+ 730	450	220	485	+ 2,20
<b>12</b>	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> Fe	286	— 860	410	230	485	— 2,30
				470	210		
<b>15</b>	C <sub>15</sub> H <sub>16</sub> Fe	252	+ 650	440	223	460	+ 1,70
<b>16</b>	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> Fe	254	+ 17	445	82	440	— 0,08
						510	+ 0,03
<b>17</b>	C <sub>17</sub> H <sub>22</sub> Fe	282	+ 63	440	92	415	— 0,025
						480	— 0,020
<b>18</b>	C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> Fe	242	+ 12	435	96	455	— 0,10

\* **11**, **12** und **15** in Cyclohexan, alle übrigen Messungen in Äthanol; die [ $\alpha$ ]<sub>D</sub>- und  $\Delta\epsilon$ -Werte sind auf optische Reinheit ( $p = 100\%$ ) umgerechnet.

\*\*  $c \sim 0,1$  bis  $1,0$  ([ $\alpha$ ]<sub>D</sub>) bzw.  $0,02$  bis  $0,4$  (CD).

\*\*\* Vgl. Fußnote auf S. 278.

Tabelle 2. Bandenanalyse des CD von Ferroceno-indenen, -hydrindenen und verwandten Verbindungen nach<sup>17</sup>

Verbg.	$R \cdot 10^{40}(\text{nm})^*$			$V^*$	$D^*$
	I	II	III		
<b>3</b>	— 26,4 (450)	+ 29,2 (480)	— 4,5 (520)	30	55
<b>7</b>	— 7,8 (470)	+ 3,3 (500)	+ 2,8 (540)	30	45
<b>8</b>	+ 0,2 (445)	— 0,4 (475)	+ 0,05 (515)	30	50
<b>11</b>	+ 20,1 (450)	— 3,0 (480)	0,0 (520)	30	50
<b>12</b>	— 26,3 (470)	+ 17,8 (480)	0,0 (540)	10	50
<b>15</b>	+ 27,1 (440)	— 19,6 (450)	0,0 (510)	10	55
<b>16</b>	— 0,4 (445)	+ 0,1 (475)	+ 0,1 (510)	30	45
<b>18</b>	— 1,0 (440)	+ 0,6 (455)	0,0 (510)	15	55

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

Stärker wird dieser Einfluß jedoch beim Übergang vom Inden- zum Hydrinden-system (wie in 7, 8 oder 9). Die Verbindungen 7 und 9 sind von ähnlichem *CD*-Typ (Abb. 3, 4), jedoch nimmt die Rotationsstärke von 7 zu 8 und 9 um eine Größenordnung ab (Tab. 2). Auch der  $[\alpha]_D$ -Wert ändert sich, von  $+208^\circ$  auf  $-76^\circ$  und  $+5^\circ$ .

Wie bereits erwähnt, liegen im Gegensatz hierzu bei den Verbindungen 2, 3 bis 6 und 10 die *Cottoneffekte* (und  $\Delta \epsilon$ -Werte) in recht engen Grenzen.

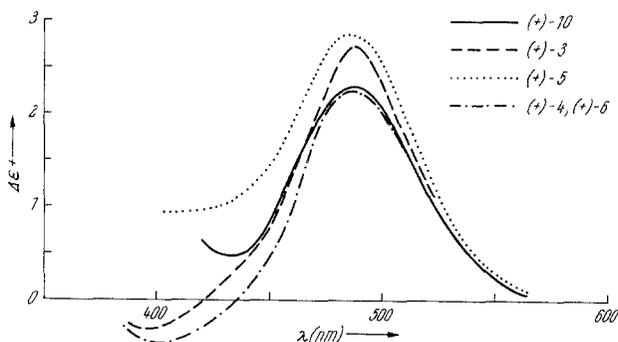


Abb. 2. *CD* von Ferroceno[*b*]inden, (+)-10, und seinen Hydroxy- und Acetoxy-derivaten, (+)-3 und (+)-5 bzw. (+)-4 und (+)-6

Die „Kohlenwasserstoffe“ 9, 16, 17 und 18 mit durchaus vergleichbaren Strukturen und Konfigurationen drehen bei 589 nm alle (schwach) positiv (vgl. Tab. 1). Die *CD*-Kurven sind jedoch recht verschieden (vgl. Abb. 3). Auffällig sind diese Unterschiede vor allem bei 17 und 18. Der ursprünglich beabsichtigte konfigurative Vergleich dieser Verbindungen (vgl. S. 283) wäre also auf Grund der *CD*-Kurven unmöglich gewesen.

Mit Ausnahme von 17 sind auch hier die *CD*-Peaks gegen die *UV*-Maxima bathochrom verschoben.

Ein Vergleich der „ungesättigten“ Verbindungen 11 und 13 bzw. 12 und 15 bestätigt eine schon öfter gemachte Beobachtung: Es sind nämlich die  $[\alpha]_D$ -Werte von Ferrocenderivaten mit chromophoren Gruppen bevorzugter Konformation wesentlich von diesen Konformationen und kaum von dem  $\alpha$ -ständigen Substituenten (Alkyl, Phenyl<sup>2</sup> oder Ferrocenyl<sup>14</sup>) abhängig<sup>15</sup>. Auch im *CD*-Typ der genannten Verbindungen (12 und 15, Abb. 5) zeigen sich große Ähnlichkeiten.

Diese Regel galt bisher ausnahmslos auch für Carbonylderivate<sup>5, 15</sup> (etwa vom Typ 14 oder Ferroceno-cyclopentenone<sup>16</sup>). Sie versagt jedoch

<sup>15</sup> Vgl. K. Schlögl, J. pure appl. Chem. **23**, 413 (1970).

<sup>16</sup> H. Falk, O. Hofer und K. Schlögl, Mh. Chem. **100**, 624 (1969).

bei **7**, ( $[\alpha]_D + 208^\circ$ ), für das man beim Vergleich mit **14** einen negativen Drehwert erwartet hätte.

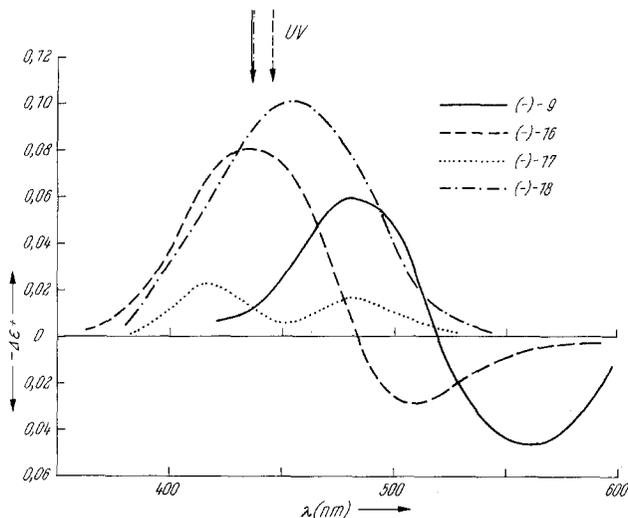


Abb. 3. CD von Ferroceno-hydrinen, (—)-**9**, und verwandten Ferrocen-kohlenwasserstoffen (—)-**16**, -**17** und -**18**. Die langwelligen UV-Maxima sind durch Pfeile angedeutet

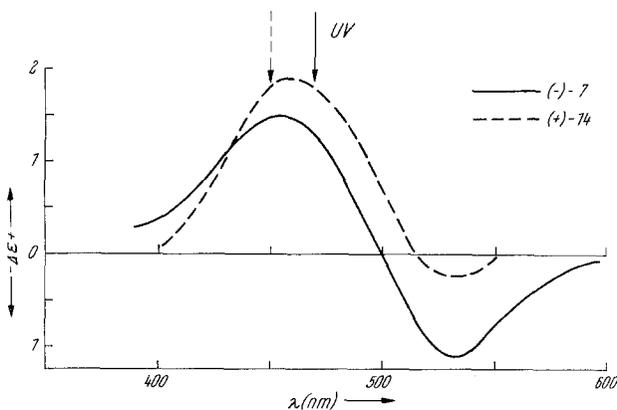


Abb. 4. CD von Ferroceno-*cis*-hydrinen-on, (—)-**7** und 2,3-Ferroceno-cyclohexenon, (+)-**14**. Die UV-Maxima sind durch Pfeile angedeutet

In **2** liegt ein spezieller „Gesamtchromophor“ vor; seine Drehungsrichtung kann also nicht mit jener von Ketonen wie **14** verglichen werden<sup>2</sup>.

In **7** ist der mittlere Fünfring durch die Ungleichheiten der Bindungslängen offensichtlich stark verzerrt; dies könnte die „Anomalie“ er-

klären. Deutlich verschieden sind auch die *CD*-Kurven von **7** und **14** (Abb. 4).

Allerdings ist der optische Verschiebungssatz auch bei **7** gültig, da auch hier — wie schon früher oft beobachtet [z. B. (—)-**14** → (+)-**13**] —

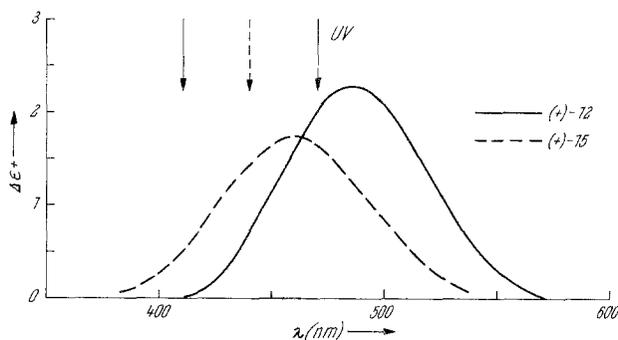


Abb. 5. *CD* von Metylen-ferroceno-inden, (+)-**12**, und Metylen-ferroceno-cyclohexen, (+)-**15**. Die *UV*-Maxima sind durch Pfeile angedeutet

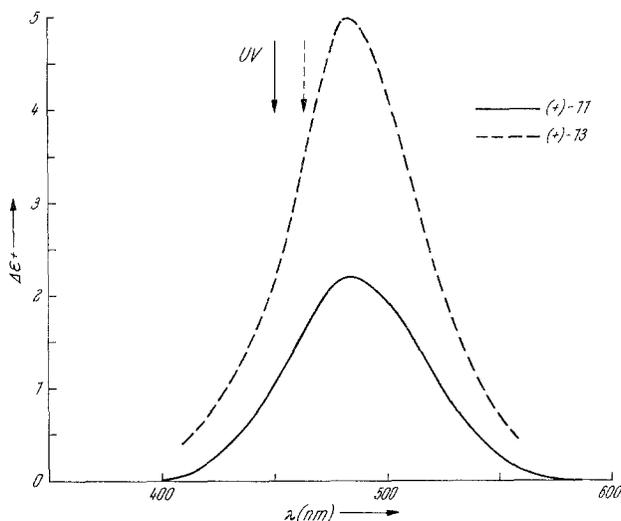


Abb. 6. *CD* von Tetrahydro-ferroceno-inden, (+)-**11**, und Ferroceno-cyclohexadien, (+)-**13**. Die *UV*-Maxima sind durch Pfeile angedeutet

beim Übergang vom Keton (**7**) zum „Vinylderivat“ (**11**) eine deutlich positive Verschiebung der Drehungsrichtung (von +208° nach +730°) auftritt. Dies bestätigt die für (+)-**7** und (+)-**11** im Schema angegebene Konfiguration, die allerdings schon durch die eindeutige Korrelation mit **1** gesichert war<sup>2</sup>.

Die Ergebnisse der Bandenanalyse des *CD* der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen mit Hilfe der früher beschriebenen Rechenmethodik<sup>17</sup> sind in der Tab. 2 zusammengestellt.

Eine zusammenhängende Diskussion der hier beschriebenen Ergebnisse soll in einem größeren Zusammenhang zu einem späteren Zeitpunkt erfolgen (vgl. auch <sup>1, 2</sup>).

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

Dem Institut für Statistik der Universität Wien sind wir für die Möglichkeit zur Benützung der Rechanlage IBM/360-44, Herrn Dr. H. Falk für *CD*-Messungen und wertvolle Diskussionen und Herrn Dr. A. Nikiforov (alle organ.-chem. Institut) für die Aufnahme der Massenspektren sehr zu Dank verpflichtet. Die Aufnahme der *NMR*-Spektren verdanken wir Herrn Dr. W. Silhan und Fr. H. Martinek.

### Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden am *Kofler*-Mikroskop ermittelt; alle Reaktionen unter N<sub>2</sub> ausgeführt. Wenn nicht anders angegeben, erfolgte die Reinigung der Produkte durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel-G (Merck) in Benzol bzw. Petroläther (*PÄ*, bei den „Kohlenwasserstoffen“ **9**, **10**, **11**, **12**, **15**, **16**, **17** und **18**). Die *UV*-, *IR*- und *NMR*-Spektren wurden mit den Geräten Spectronic 505 (Bausch & Lomb), mit dem Spektrometer 237 (Perkin-Elmer) bzw. mit dem Spektrometer A 60-A (Varian) in Äthanol (*UV*) bzw. CCl<sub>4</sub> (*IR*) aufgenommen, die Massenspektren mit dem Spektrometer CH-7 (Varian-MAT) gemessen. Die optischen Drehungen (Tab. 1 und Formelübersichten) wurden mit einem lichtelekt. Polarimeter (141, Perkin-Elmer) bei 20° in einer 1-dm-Küvette ermittelt, die *CD*-Kurven (Tab. 1 und Abb. 2—6) mit einem Roussel-Jouan-Dichrographen (Modell B) aufgenommen.

Für die optischen Eigenschaften aller Verbindungen vgl. Tab. 1.

#### (+)-*Ferroceno*[*b*]inden-8-on (**2**) durch kinetische Racematspaltung

##### a) des *endo*-Carbinols **3**

Eine Lösung von 950 mg (3,3 mMol) racem. **3** (dargestellt nach<sup>3</sup>) in 3 ml absol. Pyridin wurde bei 0° mit einer Lösung von 500 mg (1,62 mMol) (+)-(*S*)- $\alpha$ -Phenylbuttersäureanhydrid<sup>6</sup> in 2 ml kaltem, absol. Benzol vereinigt. Nach 10 Stdn. bei 0° wurde mit Benzol verdünnt, nacheinander mit viel Wasser, verd. HCl und Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, und der Abdampfrückstand (Phenylbuttersäureester von **3** und nichtumgesetztes Carbinol **3**) durch *DC* aufgetrennt. Dabei erhielt man 320 mg Ester (d. s. 94% d. Th., bezogen auf eingesetztes Säureanhydrid), der sofort mit 10proz. methanol. KOH verseift wurde, wobei man 200 mg (—)**3** erhielt; [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> — 116° (*p* = 20%, s. u.). Das aktive Carbinol wurde mit einem Überschuß von aktiviertem MnO<sub>2</sub> 20 Min. in siedendem Benzol gerührt; das dabei erhaltene Keton **2** zeigte nach Reinigung (*DC*) im *CD* bei 485 nm ein  $\Delta \epsilon$  von

<sup>17</sup> H. Falk und O. Hofer, Mh. Chem. **100**, 1499 und 1507 (1969).

-- 0,69, woraus sich nach <sup>2</sup> eine optische Reinheit von 20% berechnet und die im Formelschema gezeigte Konfiguration (+)-(1*R*)-**2** ergibt.

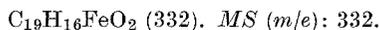
b) *des exo-Carbinols 5*

Unter analogen Bedingungen erhält man aus 100 mg (0,34 mMol) rac. **5** und 50 mg (0,16 mMol) (+)- $\alpha$ -Phenylbuttersäureanhydrid 20 mg (0,047 mMol) Phenylbuttersäureester von **5** (die geringe Ausb. erklärt sich aus der partiellen Verseifung bei der Aufarbeitung) und daraus rechtsdrehendes Carbinol **5**,  $[\alpha]_D + 31^\circ$ ; Oxidation mit MnO<sub>2</sub> liefert ein Keton **2** mit einem  $\Delta \epsilon$  von + 0,175, was einem  $p$  von 5% und der Konfiguration (1*S*) entspricht.

(-)-8-*endo*-Hydroxy-ferroceno[b]inden (**3**)

Reduktion von 288 mg (1 mMol) (+)-**2** mit LiAlH<sub>4</sub> in absol. Äther bei 20° liefert nach üblicher Aufarbeitung und Reinigung durch DC 270 mg (-)-**3** (96% d. Th.). Schmp. 92°. IR: breite OH-Bande bei 3560 cm<sup>-1</sup>. Opt. Daten s. Tab. 1. C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>FeO.

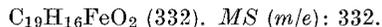
Das Acetat (-)-**4** wird daraus durch Umsetzung mit Ac<sub>2</sub>O in Benzol—Pyridin gewonnen (10 Stdn. bei 20°, Aufarbeitung wie beim Phenylbuttersäureester). Aus 145 mg (0,5 mMol) erhielt man 136 mg (82% d. Th.). Schmp. 96°. IR: C=O-Bande bei 1720 cm<sup>-1</sup>.



(-)-8-*exo*-Hydroxy-ferroceno[b]inden (**5**)

Eine Lösung von 136 mg (0,4 mMol) (-)-**4** in Aceton—Wasser (4:1) wurde 60 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, hierauf im Vak. eingengt, die Lösung mit Äther ausgeschüttelt und das Carbinol durch DC gereinigt. Ausb. 101 mg (87% d. Th.), Schmp. 93°. IR: scharfe OH-Bande bei 3600 cm<sup>-1</sup>. **5** wandert am DC (Benzol) deutlich langsamer ( $R_F \sim 0,2$ ) als das *endo*-Isomere **3** ( $R_F \sim 0,5$ ). C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>FeO.

Das Acetat (-)-**6** wurde, wie bei (-)-**4** beschrieben, dargestellt; bei der Aufarbeitung muß jedoch rasch und bei möglichst tiefer Temp. gearbeitet werden. Die Reinigung muß wegen der Hydrolyseempfindlichkeit auf desaktivierten DC-Platten erfolgen. Ausb. 23% d. Th., Schmp. 98°. IR: C=O-Bande bei 1720 cm<sup>-1</sup>. Opt. Daten s. Tab. 1.



(+)-3*b*,4,5,6,7-Tetrahydro-ferroceno[b]inden (**11**)

10 mg (0,034 mMol) des *endo*-Carbinols (-)-**8** (s. unten) wurden mit 50 mg trock. KHSO<sub>4</sub> in 5 ml absol. Benzol 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Reinigung durch DC lieferte 4 mg (42% d. Th.) instabiles (+)-**11** vom Schmp. 28—34°. NMR (CAT-Spektrum in CCl<sub>4</sub>):  $\delta$ ; 6,4 (1*H*), um 4,0 (8*H*) und um 2,0 ppm (9*H*). Opt. Daten s. Tab. 1. C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>Fe.

(-)-8-Methylen-ferroceno[b]inden (**12**)

a) Zur Darstellung aus **2** und CH<sub>3</sub>MgJ mit anschließender Dehydratisierung vgl. <sup>2</sup>.

b) Eine Mischung von 0,78 mMol Methylen-triphenylphosphoran (nach <sup>12</sup>) und 100 mg (0,35 mMol) (+)-**2** ( $p = 20\%$ ) in insgesamt 5 ml Dimethyl-

sulfoxid wurde unter N<sub>2</sub> bei Raumtemp. bis zum Farbumschlag violett → gelb aufbewahrt (etwa 20 Min.), hierauf mit Wasser und Äther versetzt und mehrfach mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen (MgSO<sub>4</sub>) wurde der Abdampfrückstand unter N<sub>2</sub> an einer desaktivierten DC-Platte (Kieselgel, P $\ddot{A}$ ) chromatographiert. Ausb. 70 mg (69% d. Th.). **12** ist recht instabil; bereits nach einer Stunde tritt an der Luft merkliche Veränderung unter Bildung von **2** ein (DC!). Durch Oxidation mit MnO<sub>2</sub> in Benzol kann die Sprengung der C=CH<sub>2</sub>-Bindung zu C=O wesentlich beschleunigt werden. Gelbes Öl; Opt. Daten s. Tab. 1. NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta$ ; 7,2 (4H), Dublett bei 5,65 (2H) und um 4,0 ppm (8H).

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>Fe (286). MS (*m/e*): 286.

(+)-1,2-( $\alpha$ -Methylen-tetramethylen)-ferrocen (**15**)

wurde in Analogie zur Synthese des rac. Produktes<sup>18</sup> dargestellt. Das NMR-Spektrum in Benzol war in Übereinstimmung mit den Angaben der Lit.<sup>18</sup>:  $\delta$ ; Dublett um 5,0 (2H), 4,40 (1H), um 4,0 (7H) und um 2,0 ppm (6H).

Die in Tab. 3 genannten Produkte wurden durch katalyt. Hydrierung unter Verwendung von PtO<sub>2</sub> als Katalysator bei 20° und Normaldruck erhalten. Sie wurden (nach Filtrieren) durch Abdampfen des Lösungsmittels und präparative DC isoliert. Es wurden jeweils zwischen 15 und 60 mg der ungesätt. Verbindung eingesetzt.

Tabelle 3. Katalytische Hydrierungen

Verbg.	erhalten aus	Lösungsmittel	Zeit, Stdn.	Ausb., % d. Th.	Schmp., ° C
(+)-7	(+)-2	Äthanol	18	20	82—90
(—)-8				25	96—105
(+)-9				12	45—49
(+)-16	(+)-15	Essigester	1	87	Öl
(+)-17	(+)- $\alpha$ -Phenylmethylferrocen <sup>2</sup>	Äthanol	20	96	Öl
(+)-18	(—)- $\alpha$ -Isopropenylmethylferrocen <sup>19</sup>	Essigester	2	90	Öl

(+)-cis-Hexahydro-ferroceno[b]inden-8-on (**7**)

Opt. Daten s. Tab. 1. IR: C=O-Bande bei 1710 cm<sup>-1</sup>.

C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>FeO (294). MS (*m/e*): 294.

(—)-8-endo-Hydroxy-cis-hexahydro-ferroceno[b]inden (**8**)

kann entweder durch Hydrierung von (+)-2 (s. obige Tabelle) oder durch LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion (Äther, 20°) von (+)-7 gewonnen werden. Opt. Daten s. Tab. 1. IR: breite OH-Bande um 3560 cm<sup>-1</sup>.

<sup>18</sup> M. J. Nugent und J. H. Richards, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 6138 (1969).

<sup>19</sup> H. Falk, G. Haller und K. Schlögl, Mh. Chem. **98**, 2058 (1967).

*(+)-cis-Hexahydro-ferrocenof[b]inden (9)*

wurde entweder durch Hydrierung von (+)-**2** (s. Tab. 3) oder durch *Clemmensen*-Reduktion von (+)-**7** (nach <sup>20</sup>) mit etwa 90% Ausb. erhalten. Opt. Daten s. Tab. 1.

$C_{17}H_{20}Fe$  (280). *MS* (*m/e*): 280.

*(+)-1,2-( $\alpha$ -endo-Methyl-tetramethylen)-ferrocen (16)*

Opt. Daten s. Tab. 1.  $C_{15}H_{18}Fe$  (254). *MS* (*m/e*): 254.

*(+)-1-Cyclohexyl-2-methyl-ferrocen (17)*

Opt. Daten s. Tab. 1.  $C_{17}H_{22}Fe$  (282). *MS* (*m/e*): 282.

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

Das zur Hydrierung benötigte (—)-1-Isopropenyl-2-methyl-ferrocen wurde aus (+)-Methylferrocen- $\alpha$ -carbonsäure über (—)-1-Acetyl-2-methyl-ferrocen<sup>13</sup> nach<sup>19</sup> dargestellt. *NMR* ( $CDCl_3$ ):  $\delta$ ; um 4,0 (8H), Multiplett um 2,7 (1H), 1,95 (3H) und Dubletts um 1,30 (3H) und 1,05 ppm (3H).

$C_{14}H_{18}Fe$  (242). *MS* (*m/e*): 242.

---

<sup>20</sup> Z. B.: G. Haller und K. Schlögl, *Mh. Chem.* **98**, 2044 (1967).