

Stereochemie von Metallocenen, 36. Mitt.¹:

Chemische Korrelation und absolute Konfiguration von optisch aktiven, disubstituierten Benchrotrenen

Von

J. Paul und K. Schlögl

Aus der Lehrkanzel für Organische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 14. Januar 1971)

Chemical Correlations and Absolute Configurations of Optically Active, Disubstituted Benchrotrenes (Stereochemistry of Metallocenes, XXXVI)

The two optically active methylbenchrotrenecarboxylic acids (**1 a** and **1 b**) with absolute configurations established by the X-ray method were chemically correlated with several o- and m-disubstituted benchrotrenes.

Curtius degradation of the carboxylic acids **1** afforded amino methylbenchrotrenes (**4**) which were also obtained by reduction of the active aminobenchrotrenecarboxylic acids (**2**). From the amines **4** by diazotation and methylation methoxy methylbenchrotrenes (**5**) were accessible which in turn were prepared by reduction of the active methoxybenchrotrene carboxylic acids (**3**). The m-isomer **3 b** was transformed by Curtius degradation into m-methoxy aminobenchrotrene (**6 b**).

Thereby the absolute configurations of some sixty optically active benchrotrene derivatives are now established.

Die beiden optisch aktiven Methylbenchrotren-carbonsäuren (**1 a** und **1 b**) mit röntgenographisch gesicherter Absolutkonfiguration wurden chemisch mit mehreren o- und m-disubstituierten Benchrotrenen korreliert und damit deren Konfigurationen ermittelt.

*Curtius*abbau der Carbonsäuren **1** lieferte Amino-methylbenchrotrene (**4**), die man auch durch Reduktion der aktiven Aminobenchrotren-carbonsäuren (**2**) erhielt. Aus den Aminen **4** waren (über die Diazotierung und Methylierung) Methoxymethylbenchrotrene (**5**) zugänglich, die ihrerseits bei der Reduktion der aktiven Methoxybenchrotren-carbonsäuren (**3**) entstanden. Das m-Isomere **3 b** wurde durch *Curtius*abbau in m-Methoxy-aminobenchrotren (**6 b**) umgewandelt.

Damit sind nun die absoluten Konfigurationen von über 60 optisch aktiven Benchrotrenenderivaten bekannt.

¹ 35. Mitt.: H. Falk und H. Lehner, Tetrahedron, im Druck.

Einleitung

Benchrotrene* sind bei entsprechender Substitution chiral und können durch Racematspaltung in die Enantiomeren getrennt und damit optisch aktiv erhalten werden. Dies wurde erstmals 1963 am Beispiel der Methoxybenchrotren-m-carbonsäure (**3 b**) gezeigt²; inzwischen wurden von französischen Forschern und in unserer Arbeitsgruppe etwa 60 optisch aktive Benchrotrene dargestellt³⁻¹⁰.

Mit Hilfe der kinetischen Racematspaltung des racem. Anhydrides mit optisch aktivem Phenäthylamin war erstmals 1966 eine Aussage bezüglich der absoluten Konfiguration der Methylbenchrotren-o-carbonsäure **1 a** möglich³; sie wurde dann auch auf das m-Isomere **1 b** erweitert⁵. Diese Methode sowie die Anwendung einer Regel bezüglich des Zusammenhanges zwischen Vorzeichen von $[\alpha]_D$, Konfiguration und Konformation¹¹ gestattete auch die Ermittlung der Konfiguration der Methoxybenchrotren-o-carbonsäure **3 a**⁸. Schließlich wurden die obigen Ergebnisse bezüglich **1 a** und **1 b** durch die absolute Methode der anomalen Röntgenbeugung bestätigt¹²: Demnach besitzen die Säuren **1 a** bzw. **1 b** die absoluten Konfigurationen (+)-(1*S*) bzw. (—)-(1*S*)*.*.

Wir haben jetzt mit Hilfe einfacher chemischer Reaktionsfolgen mehrere Benchrotrene untereinander und mit **1 a** bzw. **1 b** korreliert und somit ihre absolute Konfiguration ermittelt.

Diese Beziehungen sind in der Formelübersicht zusammengefaßt.

Ausgangsprodukte, Racematspaltungen

Die racemischen Benchrotrenenderivate wurden nach¹⁴ durch Umsetzung der entsprechenden Benzolderivate mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in einer *Stroh-*

* Benchrotren = π -Benzol-Cr-tricarbonyl.

** Zur (*R,S*)-Nomenklatur von Metallocenen vgl.¹³.

² A. Mandelbaum, Z. Neuwirth und M. Cais, Inorg. Chem. **2**, 902 (1963).

³ H. Falk, K. Schlögl und W. Steyrer, Mh. Chem. **97**, 1029 (1966).

⁴ R. Dabard und A. Meyer, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. C **264**, 903 (1967).

⁵ H. Falk und K. Schlögl, Mh. Chem. **99**, 578 (1968).

⁶ H. Falk und G. Haller, Mh. Chem. **99**, 1103 (1968).

⁷ R. Dabard, A. Meyer und G. Jaouen, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. C **268**, 201 (1969).

⁸ J. Besançon und J. Tirouflet, Bull. Soc. chim. France **1969**, 861.

⁹ R. Dabard und G. Jaouen, Tetrahedron Letters **1969**, 3391.

¹⁰ G. Jaouen und R. Dabard, J. Organometal. Chem. **21**, P-43 (1970).

¹¹ H. Falk und K. Schlögl, Tetrahedron **22**, 3047 (1966).

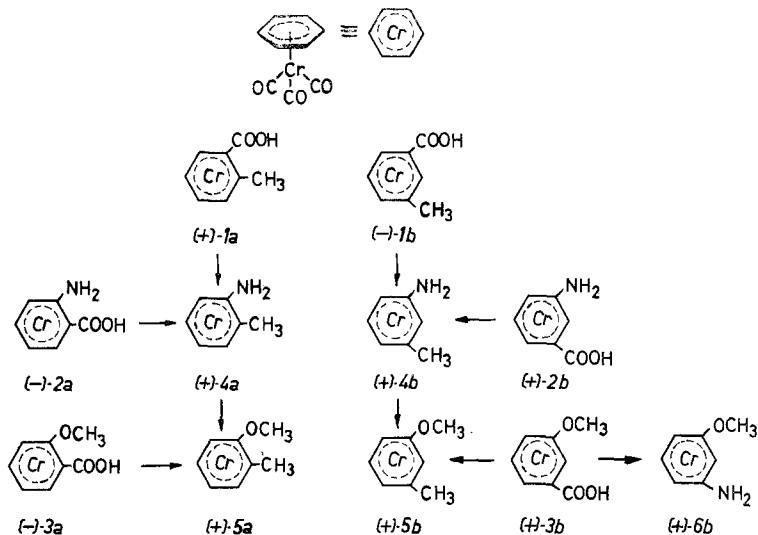
¹² M. A. Bush, T. A. Dullforce und G. A. Sim, Chem. Commun. **1969**, 1491.

¹³ K. Schlögl, in: Topics in Stereochem. (N. L. Allinger und E. L. Eliel, Ed.), Bd. I, 39. New York: Interscience, 1967.

¹⁴ B. Nicholls und M. C. Whiting, J. Chem. Soc. **1959**, 551.

meier-Apparatur (vgl.¹⁵) in Di-n-butyläther dargestellt. Die Racemat-spaltung der Methylbenchrotren-carbonsäuren **1** erfolgte über die Salze mit (—)- α -Phenäthylamin nach³, die der Amino- und Methoxy-benchrotren-carbonsäuren **2** und **3** mit Chinin⁷ bzw. Brucin^{2, 8}.

Formelübersicht



Die $[\alpha]_D$ -Werte der erwähnten Carbonsäuren sowie der von ihnen abgeleiteten Verbindungen sind in der Tab. 1 zusammengestellt. Als Lösungsmittel hierfür ist das vor allem bei ⁷ verwendete Chloroform wenig geeignet, da meist mehr oder weniger rasche Zersetzung (schon während der polarimetrischen Messung) erfolgt; wir haben daher die $[\alpha]_D$ -Werte auch in anderen Lösungsmittel bestimmt (vgl. Tab. 1).

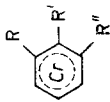
Chemische Korrelation, absolute Konfiguration und optische Reinheit

1969 war die Darstellung der optisch aktiven Amino-methylbenchrotrene **4** durch Reduktion der entsprechenden Säuren **2** kurz beschrieben worden⁷; kürzlich wurde auch über die direkte Racematspaltung der (sehr schwach basischen) Amine **4** mit Hilfe von (+)-Campher-sulfonsäure berichtet¹⁶; **4 a** und **4 b** wurden dabei aber offensichtlich nicht optisch rein erhalten ($[\alpha]_D$ 15° bzw. 5°; vgl. hierzu Tab. 1).

Eine einfache chemische Korrelation von **1** und **4** gelang durch *Curtius*-abbau: Die über die Säurechloride von **1 a** bzw. **1 b** leicht zu-

¹⁵ W. Strohmeier, Chem. Ber. **94**, 2490 (1961).

¹⁶ S. Rosca und C. D. Nenitzescu, Rev. Roumaine Chim. **15**, 259 (1970).

Tabelle 1. $[\alpha]_D^{20}$ -Werte von disubstituierten Benzotroponen

Verb.	R	R'	R''	Benzol	Äthanol	$[\alpha]_D^{20}$ ($c \sim 0.05$)* in ° CHCl ₃	Äthylacetat	ORD 600–480 nm
1 a	COOH	CH ₃	H	(+ 180) ³	(+ 103) ³	(+ 107) ⁷		
2 a	NH ₂	COOH	H	— 276	— 141	(— 188) ⁷	— 220	negativ
3 a	OCH ₃	COOH	H			(— 100) ⁸		
4 a	NH ₂	CH ₃	H	+ 25	aus 2 a: + 30 aus 1 a: + 26	+ 24	+ 25 (+ 15) ¹⁶	positiv
5 a	OCH ₃	CH ₃	H			+ 155		positiv
1 b	COOH	H	CH ₃	(— 146) ³	(— 88) ³	(— 118) ⁷		
2 b	NH ₂	H	COOH	+ 291	+ 238	(+ 232) ⁷		
3 b	OCH ₃	H	COOH	+ 206	+ 146	(+ 140) ⁷		positiv ²
—	OCH ₃	H	COOCH ₃			+ 127		
—	OCH ₃	H	CON ₃			+ 335		
4 b	NH ₂	H	CH ₃	— 2.7	aus 2 b: + 20 aus 1 b: + 19	(+ 15) ⁷	+ 26 (+ 5.5) ¹⁶	positiv positiv
5 b	OCH ₃	H	CH ₃	+ 32	aus 3 b: + 29 aus 4 b: + 30	+ 28		positiv
6 b	OCH ₃	H	NH ₂			+ 37		positiv

* Alle Werte sind auf optisch reine Produkte ($p = 100\%$) umgerechnet. Lit.-Werte in ().

gänglichen Azide wurden in siedendem Toluol in die Isocyanate umgelagert, die zwar nicht isoliert, aber durch IR-Spektroskopie auf Grund der Bande bei 2270 cm^{-1} identifiziert wurden. Alkalische Hydrolyse lieferte die gewünschten Amine **4 a** bzw. **4 b** in befriedigenden Ausbeuten. Diese Produkte waren mit den aus den Aminobenchrotren-carbonsäuren (**2 a** bzw. **2 b**) durch Reduktion mit $\text{LiAlH}_4\text{—AlCl}_3$ erhaltenen in jeder Hinsicht identisch.

Versuche zur direkten Überführung von **1** in **4** mittels Na-Azid in Polyphosphorsäure versagten (vgl. hierzu die positiven Ergebnisse in der Ferrocenreihe)¹⁷.

Nach Beendigung dieser Versuche kam uns zur Kenntnis, daß *Jaouen* und *Dabard* die konfigurative Korrelation von **1** und **2** über Fluorbenchrotren-carbonsäuren vorgenommen haben¹⁰; ihre Ergebnisse stimmen mit unseren überein.

Wie eingangs erwähnt, basierte der Konfigurationsvorschlag für die Methoxybenchrotren-o-carbonsäure **3 a** auf den Ergebnissen der kinetischen Racematspaltung und der Anwendung einer Regel⁸. Für die erstmalig von *Cais* und Mitarb. optisch aktiv erhaltene isomere Säure **3 b** war noch keine Konfiguration bekannt — es sei denn, man ließe den optischen Vergleich mit der entsprechenden Methylbenchrotren-carbonsäure **1 b** (analog der o-Reihe) gelten^{3, 8}. Demnach sollten **1 b** und **3 b** gleicher Drehungsrichtung identische Konfigurationen, und zwar (+)-(1*R*)*, besitzen.

Wir haben nun **3 a** und **3 b** über die daraus durch Reduktion mit (einem großen Überschuß von) $\text{LiAlH}_4\text{—AlCl}_3$ zugänglichen Methoxymethylbenchrotrene **5 a** bzw. **5 b** mit den Amino-methylbenchrotrenen **4 a** bzw. **4 b** und damit mit den Methylbenchrotren-carbonsäuren (**1 a** bzw. **1 b**) wie folgt chemisch korreliert; damit sind auch die absoluten Konfigurationen von **3 a** und **3 b** sowie von **5 a** und **5 b** bekannt.

Die Amine **4** können — wie in mehreren Vorversuchen an inaktivem Material geklärt wurde — unter speziellen Bedingungen diazotiert und in die Methoxyderivate umgewandelt werden.

Dies gelang durch Umsetzung mit iso-Amylnitrit in konz. Phosphorsäure in der Hitze, anschließendes Verkochen mit wäbr. Methanol und Methylierung der Rohprodukte mit Diazomethan. Die in geringen Ausbeuten (etwa 1—4%) entstehenden Methoxyderivate **5** wurden durch präparative Schichtchromatographie isoliert; sie waren laut *DC*, *MS* und *NMR* mit den aus den Carbonsäuren **3** durch Reduktion erhaltenen Produkten identisch.

* Die Stellungsziffer 1 ist die Stellung des COOH-Gruppe.

¹⁷ *H. Lehner* und *K. Schlögl*, Mh. Chem. **101**, 895 (1970).

Aus der Methoxybenchrotren-*m*-carbonsäure (**3 b**) wurde durch *Curtius*abbau (in Analogie zur Umwandlung von **1** in **4**, s. oben) auch *m*-Methoxy-aminobenchrotren (**6 b**) erhalten, dessen Konfiguration damit gleichfalls feststeht.

Das entsprechende *o*-Isomere war wegen der größeren Zersetzlichkeit der Säure **3 a** und wegen Substanzmangel nicht in ausreichender Menge zugänglich. Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, daß die Methoxygruppen der Benchrotrene (besonders in der *o*-Reihe) verhältnismäßig leicht Ätherspaltung erleiden. So hat man bei der Reduktion von **3** zu **5** darauf zu achten, daß LiAlH_4 im Überschuß vorliegt, da sonst in erheblichem Ausmaß Zersetzung (unter Ätherspaltung) eintritt.

Bei der Racematspaltung der Carbonsäuren (**1**, **2** und **3**) erhält man wahrscheinlich optisch reine Produkte ($p = 100\%$), womit auch die optische Reinheit der Folgeprodukte gegeben erscheint; dies ergibt sich aus zwei Befunden:

1. Dürfte aus den röntgenographischen Ergebnissen hervorgehen, daß **1 a** und **1 b** doch weitgehend optisch rein sind¹² und

2. gelangt man von auf verschiedenen Wegen erhaltenen, optisch aktiven Ausgangsprodukten (**1**, **2**, **3**) zu gemeinsamen Schlüsselprodukten (**4**, **5**) vergleichbarer $[\alpha]_D$ -Werte. Allerdings sind die Drehwerte der aus **4** erhaltenen Methoxyderivate **5** wegen der geringen Mengen nicht sehr verlässlich.

Versuche zur Ermittlung der optischen Reinheit mit Hilfe der *NMR*-Methode (vgl.^{18, 19}) scheiterten, da die α -Phenäthylamide von **1 a** und **1 b** in ihren *NMR*-Spektren (in einigen Lösungsmitteln) keine unterschiedlichen chemischen Verschiebungen diastereotoper Protonen erkennen lassen, wie dies z. B. bei der Methylferrocen- α -carbonsäure der Fall ist¹⁹.

Es sei schließlich noch erwähnt, daß Versuche zur Aufnahme der *CD*-Kurven bei den meisten Benchrotrenen — offensichtlich wegen der starken *UV*-Absorption um 390 nm — unbefriedigende Ergebnisse lieferten.

Für *ORD*-Kurven von Benchrotrenen vgl.^{2, 3, 8}.

Es sind hiemit insgesamt etwa 60 optisch aktive Benchrotrene mit den Methylbenchrotren-carbonsäuren **1 a** und **1 b** (röntgenographisch gesicherter Konfiguration) eindeutig verknüpft, wodurch die absoluten Konfigurationen aller Verbindungen bekannt sind.

Die Aufnahme der Massenspektren verdanken wir Herrn Dr. *A. Niki-forov*, die der *NMR*-Spektren Frl. *H. Martinek*. Die N-Analysen wurden von Herrn *H. Bieler* (alle organ.-chem. Institut der Universität Wien) ausgeführt.

¹⁸ *M. Raban* und *K. Mislow*, in: *Topics in Stereochem.* (*N. L. Allinger* und *E. L. Eliel*, Ed.), Bd. II, 199. New York: Interscience, 1967.

¹⁹ *P. Reich-Rohrwig* und *K. Schlögl*, *Mh. Chem.* **99**, 1752 (1968).

Experimenteller Teil

Alle Schmelzpunkte wurden am *Kofler*-Heizmikroskop ermittelt. Sie sind wegen der Zersetzlichkeit der Substanzen jedoch meist unscharf und wenig charakteristisch. Wegen der Oxidationsempfindlichkeit der meisten Benchrotrene (besonders in Lösung) wurden die Reaktionen unter N_2 ausgeführt, wäßr. Lösungen setzten wir immer Ascorbinsäure zu. Zur Schichtchromatographie (DC) wurde Kieselgel-G (*Merck*), zur Säulenchromatographie Aluminiumoxid (stand. nach *Brockmann*, Akt.-Stufe II—III) verwendet. Die Identifizierung der Benchrotrene erfolgte durch DC-Vergleich mit bekannten Verbindungen (Nachweis durch Beräucherung mit Brom) und/oder Massen- bzw. NMR-Spektroskopie (vgl. Tab. 2) mit den Geräten Spektrometer CH-7 (Varian-MAT) bzw. A-60 A (Varian). Die optischen Drehungen (vgl. Tab. 1) wurden mit dem lichtelektrischen Polarimeter 141 (Perkin-Elmer) bei 20° (Thermostatierung) in einer 1-dm-Küvette gemessen.

Aminobenchrotren-o-carbonsäuremethylester

Eine Lösung von 7.5 g (49.4 mMol) Anthranilsäure-methylester und 6.0 g (27 mMol) $Cr(CO)_6$ wurden in einer Mischung aus 20 ml Cyclohexan und 15 ml Di-n-butyläther in einer *Strohmeier*-Apparatur¹⁵ 48 Stdn. unter N_2 auf 165° erhitzt. Hierauf wurde gekühlt, von nicht umgesetztem $Cr(CO)_6$ abfiltriert und das Filtrat im Vak. abgedampft. Den Rückstand nahmen wir in $CHCl_3$ auf, filtrierten über Al_2O_3 und dampften die Lösung ein. Nach Umkristallisieren aus Benzol erhielten wir 5.2 g (67% d. Th.) des gewünschten Produktes, Schmp. 184° (Lit.⁷ 198°).

$C_{11}H_9CrNO_5$. Ber. N 4.88. Gef. N 4.60.

Aminobenchrotren-o-carbonsäure (2 a)

Zur Verseifung des Esters wurden 5.2 g (18.1 mMol) in einer Lösung von 2.1 g KOH in 110 ml Methanol 5 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Übliche Aufarbeitung (Abdampfen im Vak., Aufnehmen in Wasser, Extraktion mit Äther, Ansäuern der wäßr. Phase mit H_3PO_4 und neuerliche Extraktion mit Äther) lieferte 4.4 g (89% d. Th.) **2 a**, Schmp. 195° (Zers.) (Lit.⁷ 200°). $C_{10}H_7CrNO_5$.

Die m-Isomeren (Methylester und Säure **2 b**) wurden in analoger Weise mit vergleichbaren Ausbeuten dargestellt. Schmp. 140° bzw. 185° (Zers.), (Lit.⁷ 145° bzw. 190°).

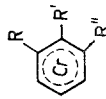
Racematspaltung der Aminobenchrotren-carbonsäuren (2)

2 a: Filtrierte Lösungen von 4.0 g (14.6 mMol) racem. **2 a** in 30 ml Methanol und 5.0 g (15.0 mMol) Chinin in 70 ml Methanol wurden miteinander vermischt, 30 Min. auf 50° erhitzt und dann auf 40 ml eingengt. Das durch Abkühlen erhaltene Salz (4.35 g) kristallisierten wir 2mal aus Methanol (20 bzw. 15 ml) um; aus dem erhaltenen Salz (2.82 g) wurde die Säure **2 a** in üblicher Weise mit verd. H_3PO_4 (in Äther) in Freiheit gesetzt: Ausb. 950 mg; Schmp. 190° (Zers.). $[\alpha]_D - 111^\circ$ ($CHCl_3$, $c \sim 0.1$); $p = 59\%$ ⁷.

$C_{10}H_7CrNO_5$. Ber. N 5.13. Gef. N 5.18.

2 b: Eine filtrierte Lösung von 2.22 g (8.13 mMol) racem. **2 b** in 50 ml $CHCl_3$ wurde mit einer Lösung von 2.68 g (8.25 mMol) Chinin in 10 ml $CHCl_3$ vereinigt, 15 Min. auf 50° erhitzt und im Vak. eingedampft. Das Salz

Tabelle 2. NMR-Spektren von disubstituierten Benzchrotrenen



Verb.	R	R'	R''	Chemische Verschiebungen in ppm (δ , TMS, 60 MHz)			Lösungs- mittel
				CH ₃	NH ₂	COOCH ₃	
---	COOCH ₃	CH ₃	H	2.52	3.88	6.17 (1H) 5.61 5.51 5.41 (1H) 5.17 5.07 4.97 (2H)	CCl ₄
4 a	NH ₂	CH ₃	H	2.11	3.59	5.48 (2H) 4.96 (2H)	CDCl ₃
5 a	OCH ₃	CH ₃	H	2.27	3.70	5.68 5.57 5.46 (1H) 5.08 4.98 (2H) 4.83 4.73 (1H)	CDCl ₃
3 b	OCH ₃	H	COOH	3.85		5.97 5.86 5.72 5.62 (4H)	(CD ₃) ₂ CO
4 b	NH ₂	H	CH ₃	2.26	3.58	5.59 (1H) 4.80 (3H)	CDCl ₃
5 b	OCH ₃	H	CH ₃	2.18	3.76	5.60—4.81 (4H)	CDCl ₃

(4.9 g) wurde 3mal aus Methanol (50, 30 und 30 ml) umkristallisiert: 2.2 g lieferten beim Zersetzen 750 mg **2 b**; Schmp. 186° (Zers.), $[\alpha]_D$ — 218° (CHCl₃, $c \sim 0.08$); $p = 94\%$ ⁷.

C₁₀H₇CrNO₅. Ber. N 5.13. Gef. N 5.06.

Amino-methylbenchrotrene (4)

(+)-**4a**: Eine Lösung von 500 mg (1.8 mMol) der Säure (—)-**2a** in 20 ml absol. Äther wurde unter Rühren mit einer äther. Lösung von 650 mg (4.9 mMol) AlCl₃ und 200 mg (5.25 mMol) LiAlH₄ langsam versetzt. Nach 15stdg. Kochen unter Rückfluß wurde gekühlt und zuerst mit feuchtem Äther, dann mit H₂O zersetzt. Die Ätherphase haben wir mit verd. H₃PO₄, 2*n*-KOH und H₂O gewaschen, eingedampft, den Rückstand über Al₂O₃ (Benzol) chromatographiert und aus *P*Ä umkristallisiert: 300 mg (68% d. Th.) (+)-**4a**, Schmp. 142°. *NMR* s. Tab. 2; $[\alpha]_D$ -Werte s. Tab. 1. Das *IR*-Spektrum war identisch mit dem von racem. **4**.

C₁₀H₉CrNO₃ (243). *MS* (*m/e*): 243.

(+)-**4b** wurde aus 500 mg (1.8 mMol) (+)-**2b** in analoger Weise erhalten. Ausb. 250 mg (56% d. Th.). Schmp. 158°; $[\alpha]_D$ s. Tab. 1.

C₁₀H₉CrNO₃ (243). *MS* (*m/e*): 243.

Methoxy-methylbenchrotrene (5)

(+)-**5b**: Zur Reduktion haben wir den aus 400 mg (1.39 mMol) der Säure (+)-**3b**² mit CH₂N₂ in Äther erhaltenen Methylester in 20 ml absol. Äther wie bei der Darstellung von **4** reduziert, wobei wir jedoch doppelt soviel, nämlich 1.3 g (9.8 mMol) AlCl₃ und 0.4 g (10.5 mMol) LiAlH₄ einsetzten. **5 b** wandert am *DC* (Benzol) schneller als der unumgesetzte Ester. Nach Reinigung über Al₂O₃ (Benzol) erhielten wir 150 mg (42% d. Th.) (+)-**5b**; Schmp. 78°. *IR*: identisch mit racem. **5 b**; $[\alpha]_D$ s. Tab. 1.

C₁₁H₁₀CrO₄ (258). *MS* (*m/e*): 258.

(+)-**5a** wurde aus (—)-**3a**⁴ mit 56% Ausb. in analoger Weise dargestellt. Schmp. 80°; *IR*: identisch mit racem. **5 a**; $[\alpha]_D$ s. Tab. 1.

C₁₁H₁₀CrO₄ (258). *MS* (*m/e*): 258.

Diazotierung der Amino-methylbenchrotrene (4): Methoxy-methylbenchrotrene (5)

Eine Lösung von 100 mg (0.41 mMol) (+)-**4b** in 2 ml konz. H₃PO₄ wurde mit 2 ml iso-Amylnitrit versetzt und 30 Min. bei 70° gerührt. Danach tropften wir ein Gemisch aus 3 ml Methanol, 0.5 ml Aceton, 2 ml H₂O und etwas Ascorbinsäure zu. Nach 30 Min. Rühren wurden 20 ml H₂O zugesetzt und weitere 30 Min. auf 90° erhitzt. Nach Abkühlen extrahierten wir mit Äther, versetzten mit CH₂N₂ in Äther und ließen 20 Min. bei Zimmertemp. stehen. Reinigung durch präparat. *DC* (Benzol) lieferte 3 mg (3.6% d. Th.) (+)-**5b**. 20 mg **4 b** wurden rückgewonnen. Das Produkt war laut *IR* und *DC* mit dem oben beschriebenen identisch, $[\alpha]_D$ s. Tab. 1.

C₁₁H₁₀CrO₄ (258). *MS* (*m/e*): 258 (10%, *M*), 230 (17%, *M*—CO), 202 (4%, *M*—2 CO), 174 (25.6%, *M*—3 CO), 159 (4%, *M*—3 CO—OCH₃), 52 (100%, Cr).

Aus 100 mg (0.41 mMol) (+)-**4a** erhielten wir nach analoger Behandlung 1% d. Th. (+)-**5a**.

$C_{11}H_{10}CrO_4$ (258). *MS* (*m/e*): 258 (4.8%, *M*), 202 (1.9%, *M*-2 CO), 174 (32.4%, *M*-3 CO), 122 (13%, *M*-3 CO-Cr), 52 (100%, Cr).

Curtiusabbau der Methylbenchrotren-carbonsäuren (1): Amino-methylbenchrotrene (4)

Eine Lösung des aus 200 mg (0.73 mMol) (+)-**1a** nach ¹¹ dargestellten Säurechlorides in 5 ml Aceton wurde mit einer Lösung von 150 mg NaN_3 in 3 ml Aceton-H₂O (1:2) versetzt, kurz auf 50° erwärmt, gekühlt und mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wurde mit verd. H₃PO₄, Na₂CO₃-Lösung und H₂O gewaschen, getrocknet und im Vak. abgedampft. Das so erhaltene Azid zeigte im IR-Spektrum eine scharfe Bande bei 2160 cm⁻¹. Zur Umwandlung in das *Isocyanat* wurde das Azid in 25 ml absol. Toluol 1.5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die Lösung von orange nach dunkelbraun verfärbte. Ein Teil der Lösung wurde vorsichtig im Vak. abgedampft. Der Rückstand zeigte im IR-Spektrum eine scharfe Bande bei 2270 cm⁻¹ (N=C=O!).

Die Hauptmenge wurde mit 10 ml 0.2*n*-KOH versetzt und 1 Stde. gekocht, bis die Farbe der beiden Phasen hellgelb war. Nach Ausäthern und Abdampfen reinigten wir über Al₂O₃ (Benzol), wobei aromatische Verunreinigungen aus der Säule gewaschen wurden. Hierauf eluierten wir die hellgelbe Zone von **4** von der Säule mit Äther und erhielten so 15 mg (8.4% d. Th.) o-Amino-methylbenchrotren vom Schmp. 143°. Das IR-Spektrum war identisch mit jenem von racem. **4a**; [α]_D s. Tab. 1.

$C_{10}H_9CrNO_3$ (243). *MS* (*m/e*): 243 (28.3%, *M*), 215 (6.3%, *M*-CO), 187 (15.1%, *M*-2 CO), 159 (84%, *M*-3 CO), 107 (16.4%, *M*-3 CO-Cr), 106 (23.3%, *M*-3 CO-CrH), 80 (24.6%), 52 (100%, Cr).

Aus 200 mg der Säure (-)-**1b** wurden in analoger Weise 17 mg (9.5% d. Th.) m-Amino-methylbenchrotren [(+)-**4b**] erhalten. IR: identisch mit racem. **4b**; Schmp. 157°, [α]_D s. Tab. 1.

$C_{10}H_9CrNO_3$ (243). *MS* (*m/e*): 243 (18.6%, *M*), 215 (0.7%, *M*-CO), 187 (30%, *M*-2 CO), 159 (87%, *M*-3 CO), 107 (18.6%, *M*-3 CO-Cr), 106 (17.2%, *M*-3 CO-CrH), 80 (20%), 52 (100%, Cr).

m-Amino-methoxybenchrotren [(+)-**6b**]

Aus 100 mg (0.347 mMol) der (+)-Methoxybenchrotren-*m*-carbonsäure (**3b**) wurde in der oben beschriebenen Weise das Azid dargestellt ([α]_D s. Tab. 1) und daraus durch *Curtiusabbau* (siehe bei **1a** → **4a**) 4.2 mg (4.7% d. Th.) (+)-**6b** erhalten. IR: Banden bei 3480, 3390, 1620 und 1152 cm⁻¹ beweisen das Vorliegen der NH₂- bzw. OCH₃-Gruppe, [α]_D s. Tab. 1.

$C_{10}H_9CrNO_4$. Ber. N 5.41. Gef. N 5.37.