

ÜBER OPTISCH AKTIVE KOHLENWASSERSTOFFE DER FERROCENREIHE

K. Schlögl und M. Fried

Organisch-Chemisches Institut der Universität Wien

(Received 1 July 1963)

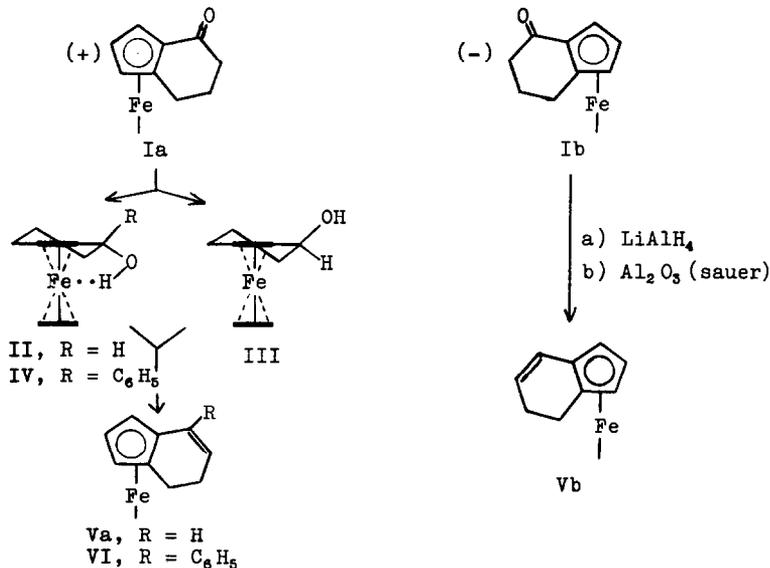
FERROCEN-Derivate sind unter anderem dadurch besonders gekennzeichnet, daß neben Stellungs- und geometrischer Isomerie bei asymmetrischer Substitution auch optische Isomerie möglich ist. Solche (racemische) Verbindungen können bei Vorliegen von Substituenten mit geeigneten funktionellen Gruppen in ihre Antipoden gespalten werden (1-3).

Im Zuge von Untersuchungen über die Molekülasymmetrie von Ferrocenverbindungen, die unter anderem zur Racematspaltung von Aminomethyl- und Formyl-alkylferrocenen führten (3), gelang jetzt die Darstellung optisch aktiver Ferrocen-Kohlenwasserstoffe.

Als Ausgangsprodukt diente uns das durch Ringschluß von 4-Ferrocenyl-buttersäure leicht zugängliche homoannulare Ringketon (I). Wurde die Cyclisierung nicht, wie üblich, mit Trifluoressigsäureanhydrid (4,5), sondern nach Friedel-Crafts vorgenommen, dann erhielt man neben I auch 7% des heteroannular überbrückten 1,1'-(α -Ketotetramethylen)-ferrocens (Schmp. 100-102°), das erst kürzlich durch Ringerweiterung von 1,1'-(α -Ketotrimethylen)-ferrocen mit Diazomethan erhalten worden war (6). Hier wie im folgenden erwies sich die Dünnschichtchromatographie (DC) als wertvolles analytisches und präpara-

tives Hilfsmittel (7).

Das racemische Keton (I,a+b) wurde nach Thomson (1) über die diastereomeren (-)-Menthylhydrazone gespalten, die durch Kristallisation aus Äthanol getrennt werden konnten (Schmp. 195-196°). Das schwerer lösliche (+)-Keton(-)-menthylhydrazone ($[\alpha]_D^{20} +920^\circ \pm 12^\circ$; c 0.4 in Äthanol) und das leichter lösliche Derivat des (-)-Ketons ($[\alpha]_D^{20} -370^\circ$; c 0.3, Äthanol) ließen sich schonend und quantitativ mit Phosphorsäure in Methanol in Gegenwart von Formaldehyd hydrolysieren. Die so erhaltenen Ketone (Ia und b) schmolzen nach entsprechender Reinigung - sie sind in Petroläther besser löslich als das Racemat - von 78-80°; $[\alpha]_D^{20} +$ bzw. $-540^\circ \pm 5^\circ$ (c 0.3, Äthanol). Auf Grund der Oktantenregel (8) sollte den enantiomeren Ketonen die in den Formeln Ia (+) bzw. Ib (-) wiedergegebene Konfiguration zukommen.



Reduktion der Ringketone mit LiAlH_4 ergab in Übereinstimmung mit früheren Befunden (5,9) ein Gemisch von viel endo- und wenig exo-Carbinol (II:III \sim 10:1), das sich mittels DC auf Kieselgel-G in Benzol-Äthanol (15:1) glatt auftrennen ließ (R_f : II, 0.60; III, 0.40). Das starke Überwiegen der endo-Form kann zwanglos durch Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zwischen der Hydroxylgruppe und dem Eisenatom erklärt werden. Die Stellung der OH-Gruppe ist zweifellos auch für die grossen Adsorptionsunterschiede von II und III, sowie für die verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Oxydation mit MnO_2 verantwortlich; dabei wird III rascher als II wieder zum optisch reinen Keton ($[\alpha]_D^{20} + 540^\circ$) oxydiert. (Wegen Substanzmangels war das Reduktionsprodukt des (-)-Ketons nicht aufgetrennt worden).

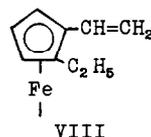
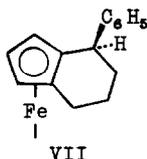
In II und III liegen epimere Carbinole vor, bei denen im asymmetrischen Molekül noch ein zusätzliches Asymmetriezentrum vorhanden ist. Demgemäß sind die spezifischen Drehungen deutlich verschieden (vgl. TAB. I).

Umsetzung von Ia mit Phenyl-Li lieferte ein einheitliches (DC !) Phenyl-carbinol (IV). Zusätzlich zu der Fixierung der OH-Gruppe an das Eisen erzwingt hier der Phenylrest die stereoselektiv verlaufende Umsetzung zu IV. Alle Carbinole (II, III, das aus Ib gewonnene endo-exo-Gemisch, und IV) liessen sich mit saurem Aluminiumoxid (Woelm, Akt.-Stufe I) glatt zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen Va, Vb (Schmp. 38°) und VI (Öl) dehydratisieren (10). Diese zeigten im I.R. und U.V. (CHCl_3) die erwarteten Absorptionsbanden: V, 1620 cm^{-1} , $\epsilon_{\text{max}} 279 \text{ m}\mu$, $\epsilon_{\text{max}} 6180$; Vinylferrocen, 1635 cm^{-1} , ϵ_{max}

273 μ , ϵ_{\max} 7440; VI, 1645 cm^{-1} . V konnte zum symmetrischen 1,2-Tetramethylen-ferrocen (Schmp. 30°) reduziert werden, das auch aus I durch Reduktion mit LiAlH_4 - AlCl_3 zugänglich ist (11).

Im Gegensatz zu den bisher bekannten (1-3) optisch aktiven Ferrocenderivaten zeichnen sich die vorliegenden cyclischen Vinylferrocene (V,VI) durch sehr hohe spezifische Drehungen aus, wobei auch die Umkehrung der Drehrichtung im Vergleich zu den Ketonen bemerkenswert ist (TAB.I).

Die Drehwerte des gesättigten Phenylderivates (VII), das entweder aus dem Carbinol (IV) durch Reduktion mit LiAlH_4 - AlCl_3 (11) oder aus VI mit Na-Äthanol (Umkehr der Drehrichtung !) erhältlich war, lagen wieder deutlich tiefer (TAB.I). An Hand von Modellen läßt sich demonstrieren, daß infolge der Raumerfüllung des Phenylrestes eine Konfiguration mit endo-ständigem C_6H_5 - sehr unwahrscheinlich und damit stereoselektive Reduktion zum epimeren exo-Produkt (VII) zu erwarten ist; die Reduktion von IV mit dem komplexen Hydrid verläuft also höchstwahrscheinlich unter Beibehaltung der Konfiguration.



Die gute Übereinstimmung der $[\alpha]$ -Werte der aus den enantiomeren Ketonen (I) erhaltenen Kohlenwasserstoffe (V) spricht für die optische Reinheit unserer Ausgangsprodukte.

Schliesslich haben wir auch noch das offenkettige Analogon von I, nämlich 1-Äthyl-2-acetyl-ferrocen (12) über sein (-)-Menthylhydraton (Schmp. 151-152°; $[\alpha]_D^{20}$ -48°; n_D 1.0 in Äthanol)

gespalten. Dabei erhielt man ein rechtsdrehendes Keton (Schmp. 42-43°; $[\alpha]_D 0^\circ$; $[\alpha]_{570} +25^\circ$; c 1.0, Äthanol), dessen optische Reinheit auf Grund der geringen Drehung nicht sicher ist. Durch Reduktion (LiAlH_4) und Dehydratisierung (10) ließ sich daraus das (ölige) 1-Äthyl-2-vinyl-ferrocen (VIII) gewinnen, dessen spezifische Drehungen weit unter den Werten für die cyclischen Kohlenwasserstoffe liegen (TAB.I).

TABELLE I

Spezifische Drehungen $[\alpha]$ in absol.Äthanol bei 22°C

Verbindung	λ (m μ)			Fehler \pm	c
	546	589(D)	656		
II	--	+40°	--	3°	2.8
III	--	+117°	--	3°	0.4
IV	+300°	+190°	+118°	5°	0.3
Va	-2470°	-1475°	-1075°	10°	0.1
Vb	+2420°	+1458°	+1020°	10°	0.3
VI	-1050°	-625°	-438°	5°	0.4
VII	+193°	+126°	+87°	3°	0.9
VIII	+24°*	+7°	--	1°	2.3

Alle Verbindungen wurden durch Chromatographie (Al_2O_3) und Destillation (0.005 Torr) bzw. Kristallisation gereinigt und waren einheitlich (DC !). Die Analysen zeigten gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten.

Der Regierung der Vereinigten Staaten von Amerika sind wir für die finanzielle Förderung unserer Arbeiten zu grossem Dank verpflichtet. Unser Dank gilt ferner Herrn Doz.Dr. J. Derkosch für die Aufnahme der I.R.Spektren und Herrn Doz.Dr.O. Polansky für wertvolle Hinweise.

Eine ausführliche Mitteilung wird in den Monatsheften für Chemie erscheinen.

* gemessen bei 565 m μ .

LITERATUR

1. J.B. Thomson, Tetrahedron Letters No. 6, 26 (1959).
2. L. Westman und K.L. Rinehart, Jr., Acta Chem. Scand. 16, 1199 (1962).
3. K. Schlögl und M. Fried, XIX. Internationaler Kongreß f. reine und angewandte Chemie, London 1963. Handbook of Abstracts.
4. K.L. Rinehart, Jr., R.J. Curby, Jr., D.H. Gustafson, K. G. Harbison, R.E. Bozak und D.E. Bublitz, J. Amer. Chem. Soc. 84, 3263 (1962).
5. A. Hill und J.H. Richards, J. Amer. Chem. Soc. 83, 4216 (1961).
6. M. Rosenblum, A.K. Banerjee, N. Danieli, R.W. Fish und V. Schlatter, J. Amer. Chem. Soc. 85, 316 (1963).
7. K. Schlögl, H. Pelousek und A. Mohar, Mh.Chem. 92, 533 (1961).
8. C. Djerassi, Optical Rotatory Dispersion, McGraw-Hill Book Company, New York 1960.
9. D. S. Trifan und R. Bacskai, Tetrahedron Letters No. 13, 1 (1960).
10. K. Schlögl und A. Mohar, Naturwiss. 48, 376 (1961); Mh. Chem. 92, 219 (1961).
11. K. Schlögl, A. Mohar und M. Peterlik, Mh. Chem. 92, 921 (1961).
12. M. Rosenblum und R.B. Woodward, J. Amer. Chem. Soc. 80, 5443 (1958).