

OPTISCHE AKTIVITÄT UND ABSOLUTE KONFIGURATION VON RUTHENOCENDERIVATEN

Othmar Hofer und Karl Schlögl

Organisch-chemisches Institut der Universität Wien

(Received in Germany 14 June 1967)

Metallocene werden bei geeigneter Substitution chiral und können dann in optisch aktiver Form erhalten werden. Dies wurde bereits an zahlreichen Derivaten des Ferrocens, Cymentrens und Benschrotrens^{**} demonstriert (1).

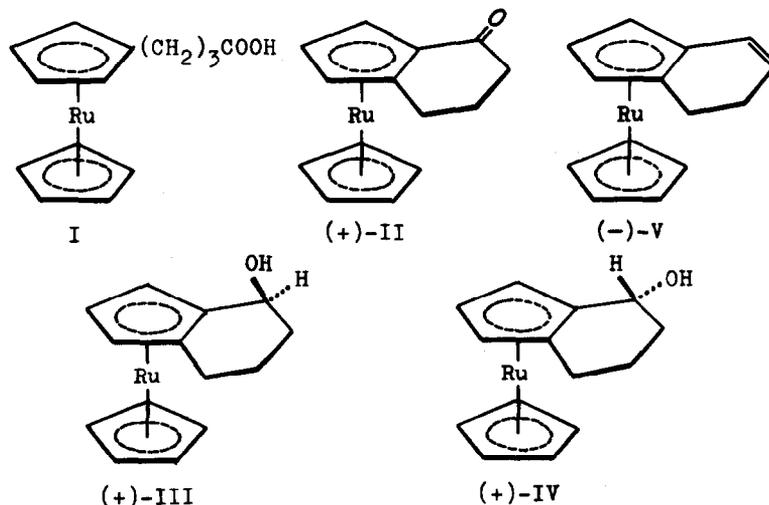
Im Hinblick auf viele Parallelen zwischen analogen Metallocenderivaten und vor allem auf theoretische Aspekte der "Metallocenchiralität" (1,2) haben wir nun auch optisch aktive Derivate des Ruthenocens dargestellt und ihre absolute Konfiguration ermittelt.

Dafür erwies sich auch hier (vgl.1,3) das homoannular überbrückte Keton 1.2-(α -Oxotetramethylen)-ruthenocen (Ruthenoceno[1.2]cyclohexen-1-on-3, II) als geeignetes Ausgangsmaterial. Zu seiner Synthese wurde aus Ruthenocen, Bernstein-säureanhydrid und $AlCl_3$ β -Ruthenocenoyl-propionsäure (Ausbeute 67%, Schmp. 201-202°, $C_{14}H_{14}O_3Ru^{***}$) und daraus durch Clemmensen-Reduktion γ '-Ruthenocenyl-buttersäure I dargestellt (Ausbeute 57%, Schmp. 108-112°, $C_{14}H_{16}O_2Ru$). I lieferte beim Ringschluß mit Polyphosphorsäure in 85% Ausbeute racem. II (Schmp. 104-107°, $C_{14}H_{14}ORu$). Die Racematspaltung von II gelang über das Menthydrazone ($C_{26}H_{34}N_2O_2Ru$). (Vgl.1,3). Vier Kristallisationen aus Äthanol ergaben ein rechtsdrehendes Produkt ($[\alpha]_D +645^\circ$)[†] vom Schmp. 208-210°, aus dem durch schonende Hydrolyse (mit methanolischer Phosphorsäure in Gegenwart von Formaldehyd nach chromatographischer Reinigung und Kristallisation aus Hexan das rechtsdrehende Enantiomere (+)-II erhalten wurde; $[\alpha]_D +375^\circ$, Schmp. 217-219°.

^{**} Cymentren = Cyclopentadienyl-Mn-tricarbonyl; Benschrotren = Benzol-Cr-tricarbonyl (1b).

^{***} Die Reinheitskontrolle aller Verbindungen erfolgte durch Dünnschichtchromatographie (DC) an Kieselgel-G in Benzol-Äthanol (15:1). Die IR-Spektren und Analysen sind mit den angegebenen Strukturen im Einklang.

[†] Alle Drehungen wurden mit dem Polarimeter 141 (Perkin-Elmer) in Äthanol bei 20°C und Konzentrationen von 0.05 - 0.4 gemessen.



Der positive Cottoneneffekt um 350nm mit einer molaren Amplitude von ~ 21.000 ($[\theta] +11.400$) entspricht der langwelligen Bande im UV-Spektrum von II (347nm, $\epsilon = 980$ in Äthanol; ABB.1). Beim entsprechenden Ferrocenderivat liegt der Cottoneneffekt der Ferrocenbande um 450nm mit einer Amplitude von ~ 9.000 (1,2). Aufgrund des gleichartigen Verhaltens der beiden Cottoneneffekte (s.unten) dürfte demnach auch die Ruthenocenbande bei 347nm einem d-d-Übergang zuzuordnen sein.

Schon das Vorzeichen dieses Cottoneneffektes, vor allem aber die Tatsache, daß (+)-II nach Reduktion mit LiAlH_4 und Dehydratisierung der Carbinole III bzw. IV mit saurem Aluminiumoxid ein stark linksdrehendes Ruthenoceno[1.2]cyclohexadien-1.3 liefert (V, $[\alpha]_D -920^\circ$; negativer Cottoneneffekt um 360nm, Amplitude ~ 15.000) erlaubten im Hinblick auf die entsprechenden Ergebnisse bei den anderen Metallocenen (1,3) mit großer Sicherheit die Zuordnung der absoluten Konfiguration für (+)-II: (1S)*.

Diese Annahme konnte mit Hilfe der Methode von Horeau (4) bestätigt werden.^{**} Dazu wählten wir das endo-Carbinol (+)-IV ($[\alpha]_D +110^\circ$), das bei der Reduktion

* Zur (R,S)-Nomenklatur von Metallocenderivaten vgl. (1).

** Dieses Verfahren war schon früher mit Erfolg zur Konfigurationsermittlung analoger Metallocenderivate herangezogen worden (1,3). Kürzlich wurde durch röntgenographische (also eindeutige) Konfigurationsbestimmung eines Ferrocenderivates (5) die Richtigkeit der aufgrund der Horeau'schen Methode ermittelten Absolutkonfigurationen (1,3,6) bestätigt.

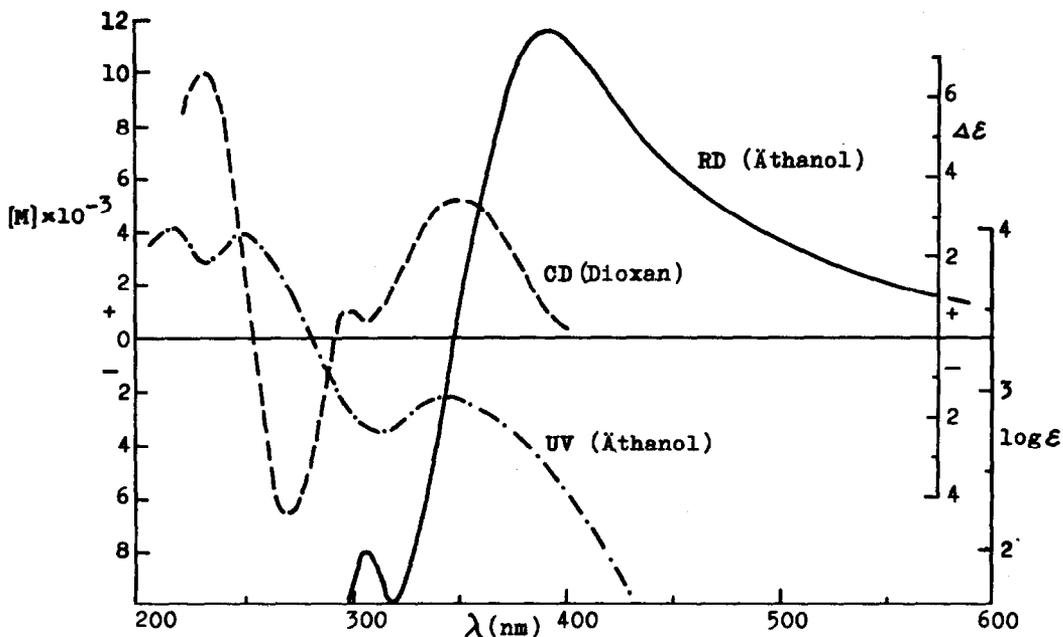


ABB.1

Rotationsdispersion, Circulardichroismus und UV-Spektrum von (+)-II

von (+)-II neben wenig exo-Carbinol (+)-III ($[\alpha]_D +100^\circ$) entsteht. Die konfigurate Zuordnung (exo bzw. endo) ergab sich (in Analogie zu den Ferrocenderivaten) (1) aus den Mengenverhältnissen (III:IV \sim 1:6.5), der Adsorbierbarkeit (III wird stärker adsorbiert und wandert daher am DC langsamer als IV) und vor allem aus den IR-Spektren (in CCl_4). Während in IV eine scharfe Bande bei 3460 cm^{-1} auftritt, die der $-\text{O}-\text{H}\cdots\text{Ru}$ -Bindung zuzuordnen ist, zeigt III zwei OH-Banden: eine scharfe bei 3620 und eine breite (assoz. OH) um 3400 cm^{-1} .

Nach Reaktion von (+)-IV mit racem. α -Phenylbuttersäureanhydrid in Pyridin war die freigesetzte Phenylbuttersäure rechtsdrehend^{*}. Daraus folgt für das Carbinol-C-Atom die Konfiguration (R) (1,3,4), und somit ergibt sich für (+)-II die bereits oben postulierte Absolutkonfiguration (1S) (Vgl. die Formelübersicht).

Bei allen bisher bekannten (α -Oxotetramethylen)-metallocenen (1,3,6) bedingt

* Aus 46 mg (0.15 mmol) (+)-IV entstanden 26.5 mg (39% d.Th.) Phenylbuttersäureester; α_D der freigesetzten Säure war $+0.412^\circ$ (in 1 ml Benzol, 1 dm -Rohr). Somit beträgt die optische Ausbeute der kinetischen Racematspaltung 44%.

also eine gleichartige (räumlich fixierte) Lage der CO-Gruppe relativ zum Restmolekel eine analoge Störung des "Metallocenchromophors" und damit ein jeweils gleiches Vorzeichen des damit verknüpften Cotton-effektes: (+) für die Konfiguration (1S) und (-) bei Ketonen der Konfiguration (1R) (2).

DANK

Herrn Doz.Dr. G.Snatzke, Bonn, danken wir bestens für die Messung des Circulardichroismus (s.ABB.1).

LITERATUR

1. (a) K.Schlögl, Fortschr.chem.Forsch. 6, 479 (1966). (b) K.Schlögl, "Stereochemistry of Metallocenes" in Topics in Stereochemistry, Band I, S.39. Herausgegeben von N.L.Allinger und E.L.Eliel, Interscience, New York (1967).
2. H.Falk, G.Haller und K.Schlögl, Monatsh.Chem. 98 (1967), im Druck.
3. H.Falk und K.Schlögl, Monatsh.Chem. 96, 266 (1965); S.G.Cottis, H.Falk und K.Schlögl, Tetrahedron Letters 1965, 2857; H.Falk, K.Schlögl und W.Steyrer, Monatsh.Chem. 97, 1029 (1966).
4. A.Horeau, Tetrahedron Letters 1961, 506; 1962, 965; A.Horeau und H.B.Kagan, Tetrahedron 20, 2431 (1964); A.Marquet und A.Horeau, Bull.Soc.Chim.France 1967, 124.
5. O.L.Carter, A.T.McPhail und G.A.Sim, J.Chem.Soc.(A) 1967, 365.
6. G.Haller und K.Schlögl, Monatsh.Chem. 98 (1967), im Druck.