

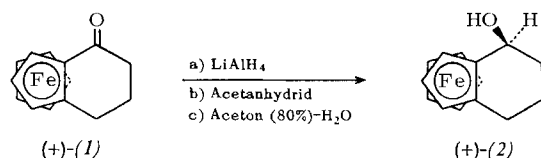
Die absolute Konfiguration von 1.2-(α -Ketotetramethylen)-ferrocen

Von Doz. Dr. K. Schlögl und cand. chem. H. Falk

Organisch-Chemisches Institut der Universität Wien (Österreich)

Ferrocenderivate mit mindestens zwei verschiedenen Resten im selben Ring sind asymmetrisch und können daher in die optischen Antipoden gespalten werden [1–3].

Es gelang uns jetzt, die absolute Konfiguration des (+)-1.2-(α -Ketotetramethylen)-ferrocens, (+)-(1), zu ermitteln.



(+)-(1) ($[\alpha]_D = +510^\circ$ in Äthanol, d.i. 87 % optische Reinheit) wurde mit LiAlH_4 zu einem Gemisch der epimeren endo- und exo-Carbinole reduziert. Das daraus erhältliche Acetat-Gemisch läßt sich mit wäßrigem Aceton (infolge der Nachbargruppenbeteiligung des Eisens) [4] stereoselektiv zum rechtsdrehenden exo-Carbinol (2) ($[\alpha]_D = +113^\circ$ in Äthanol) hydrolysieren. Bei der Umsetzung von (+)-(2) mit racem. α -Phenylbuttersäure-anhydrid in Pyridin nach Horeau [5] erhielt man freie α -Phenylbuttersäure, die wegen der asymmetrischen Veresterung optisch aktiv war ($[\alpha]_D = -0,79^\circ$, $l = 1 \text{ dm}$, in 2 ml Benzol). Da aus 550 mg (+)-(2) 230 mg (= 27 %) Phenylbutyrat (3) erhalten wurden (isoliert durch präparative Dünnschichtchromatographie, identifiziert durch IR-Spektroskopie), beträgt die optische Ausbeute 20 %. Die Verseifung von (3) lieferte dann erwartungsgemäß einen Überschuß von (+)-Säure. Das asymmetrische C-Atom in (+)-(2) besitzt somit (S)-Konfiguration [5], womit die absolute Konfiguration von (+)-(1) im Sinne von (R)-1.2-(α -Ketotetramethylen)-ferrocen geklärt [6] und auch die absolute Konfiguration aller von (1) abgeleiteten optisch aktiven Ferrocen-Derivate bekannt ist [7].

Da andere Verfahren zur Konfigurationsermittlung des Ketons (1) und des Carbinols (2) (durch asymmetrische Meerwein-Ponndorf-Reduktion, oder nach Prelog) [8] sich als nicht anwendbar erwiesen, haben wir die Methode von Horeau vor der Anwendung auf das Ferrocenderivat (2) an mehreren Beispielen geprüft, u.a. an Verbindungen wie (–)-Methyl-phenyl-carbinol, Chinin, Chinidin und Cinchonidin, bei denen in Nachbarschaft zum asymmetrischen C-Atom ebenfalls ein aromatisches Ringsystem vorliegt. In allen Fällen erhielt man bei sehr befriedigenden chemischen und optischen Ausbeuten korrekte Ergebnisse bezüglich der Konfiguration des fraglichen C-Atoms.

Das Resultat der chemischen Konfigurationsermittlung von (2) – und damit von (1) – stimmt mit der von uns früher auf Grund der Oktantenregel [8] postulierten absoluten Konfiguration von (+)-(1) überein [7].

Eingegangen am 13. Mai 1964 [Z 738]

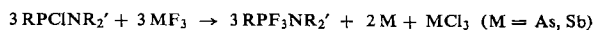
- [1] J. B. Thomson, Tetrahedron Letters 1959, Nr. 6, 26.
- [2] L. Westman u. K. L. Rinehart, jr., Acta chem. scand. 16, 1199 (1962).
- [3] K. Schlögl u. M. Fried, Mh. Chem. 95, 558 (1964).
- [4] E. A. Hill u. J. H. Richards, J. Amer. chem. Soc. 83, 4216 (1961).
- [5] A. Horeau, Tetrahedron Letters 1961, Nr. 15, 506; 1962, Nr. 21, 956.
- [6] Zur (R), (S)-Nomenklatur von Ferrocenderivaten vgl. [7].
- [7] K. Schlögl u. M. Fried, Tetrahedron Letters 1963, 1473; K. Schlögl, M. Fried u. H. Falk, Mh. Chem. 95, 576 (1964).
- [8] E. L. Eliel: Stereochemistry of Carbon Compounds. McGraw-Hill, New York 1962.

Alkyl(Aryl)-dialkylaminofluorophosphorane und -phosphine [*]

Von Dr. R. Schmutzler

University Chemical Laboratory, Cambridge (England)

Wir fanden, daß sich einige Alkylaminofluorophosphine (ebenso wie Chlorphosphine $\text{R}_n\text{PCl}_{3-n}$ [1]) nach



umsetzen lassen. $\text{CH}_3\text{PF}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$, (1), $\text{Kp} = 85^\circ\text{C}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$, (2), $\text{Kp} = 88^\circ\text{C}/6,5 \text{ Torr}$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, (3), $\text{Kp} = 81\text{--}82^\circ\text{C}/2 \text{ Torr}$, sind so bequem zugänglich. (2) und andere Aryldialkylamino-fluorophosphorane wurden bereits früher auf umständliche Weise dargestellt [2].

Die ^{19}F -NMR-Spektren (Tabelle 1) von (1)–(3) bestehen aus einem verdoppelten Dublett (a) und einem verdoppelten Triplett (b); die Verdopplung beruht auf P–F-Spin-Spin-Kopplung. Das Intensitätsverhältnis a:b beträgt 2:1. Dies

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen δ [ppm] und Kopplungskonstanten $\text{J}_{\text{P-F}}$ [Hz] für (1)–(5).

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
^{19}F -NMR-Spektren [a]					
δ_{F_s} [b]	27,6	40,6	43,5		
δ_{F_b}	69,0	68,5	66,5		
$\text{J}_{\text{P-F}_s}$	808	818	823		
$\text{J}_{\text{P-F}_b}$	965	959	966		
$\text{J}_{\text{F}_s-\text{F}_b}$	53	54	55–56		
δ_{F}				117,9	128,5
$\text{J}_{\text{P-F}}$				920	989
^{31}P -NMR-Spektren [c]					
δ_{P}				–168,9	–159,8
$\text{J}_{\text{P-F}}$				917	985

[a] CFCl_3 als interner Standard.

[b] F_s : F-Atom an der Spitze; F_b : F-Atom an der Basis der trigonalen Bipyramide.

[c] 85-proz. H_3PO_4 als externer Standard.

ist mit einer trigonal-bipyramidalen Struktur vereinbar, wie sie bei Trifluorophosphoranen R_2PF_3 gefunden wurde und bei der je ein F die Pyramidenspitzen, eins eine Basissecke besetzt. Die Kopplungskonstante $\text{J}_{\text{P-F}}$ und die chemische Verschiebung δ_{F} sind bei Amino-fluorophosphoranen wie bei anderen Trifluorophosphoranen [3] für F-Atome an der Basis größer als für solche an den Pyramidenspitzen. Ebenso sind die Zahlenwerte für δ_{F} bei R_2PF_3 und (1)–(3) vergleichbar.

Beim Umsatz von $\text{RPCIN}(\text{CH}_3)_2$ mit NaF in Tetramethylsulfon als polarem Medium, wobei keine Redox-Reaktionen auftreten, konnten $\text{CH}_3\text{PFN}(\text{CH}_3)_2$, (4), $\text{Kp} = 85\text{--}86^\circ\text{C}$, und $\text{C}_6\text{H}_5\text{PFN}(\text{CH}_3)_2$, (5), $\text{Kp} = 88\text{--}90^\circ\text{C}/15 \text{ Torr}$, erhalten werden. (4) und (5) zeichnen sich durch sehr große negative chemische Verschiebungen im ^{31}P -NMR-Spektrum aus, die typisch für Fluoride des dreiwertigen Phosphors sind. (Vgl. z. B.: $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{PF}$, $\delta_{\text{P}} = -151,4 \text{ ppm}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{PFN}(\text{CH}_3)_2$, $\delta_{\text{P}} = -159,8 \text{ ppm}$; ClCH_2PF_2 , $\delta_{\text{P}} = -201,8 \text{ ppm}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2$, $\delta_{\text{P}} = -208,3 \text{ ppm}$; bezogen auf 85-proz. H_3PO_4 als externen Standard).

Eingegangen am 21. Mai 1964 [Z 742]

[*] Phosphor-Fluor-Chemie, 9. Mitteilung. – 8. Mitteilung: J. chem. Soc. (London) 1964, im Druck.

[1] I. P. Komkov, S. Z. Ivin, K. W. Karawanov u. L. Je. Smirnov, J. allg. Chem. (russ.) 32, 301 (1962); R. Schmutzler, Chem. and Ind. 1962, 1868; Inorg. Chem. 3, 410 (1964).

[2] Zh. M. Ivanova u. A. V. Kirsanov, J. allg. Chem. (russ.) 32, 2592 (1962).

[3] E. L. Muettterties, W. Mahler u. R. Schmutzler, Inorg. Chem. 2, 613 (1963); E. L. Muettterties, K. J. Packer, W. Mahler u. R. Schmutzler, Inorg. Chem. 3 (1964), im Druck.