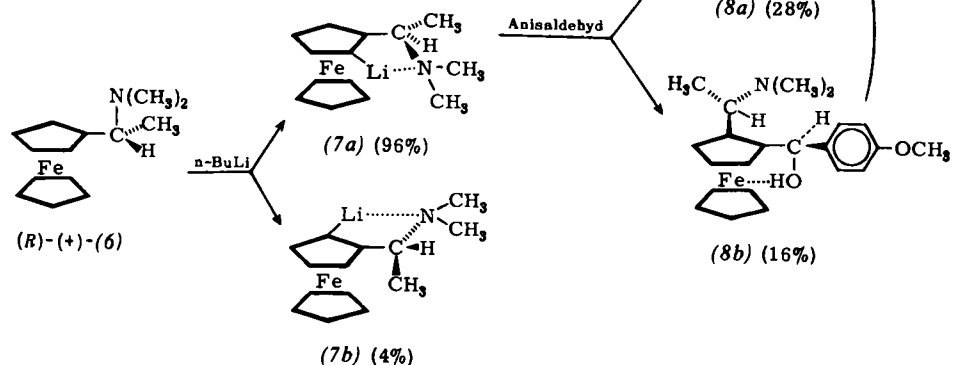


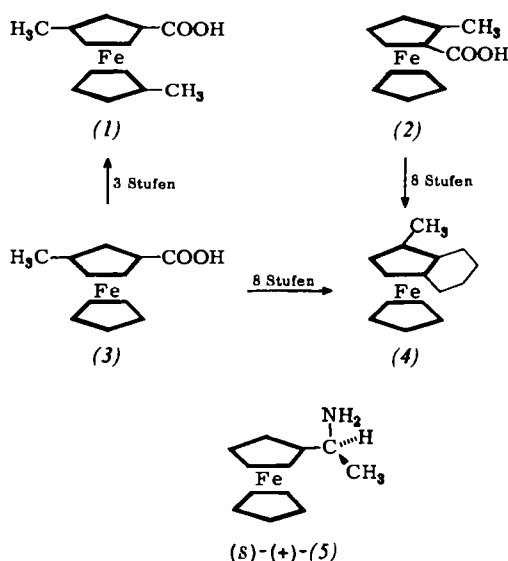
Absolute Konfiguration eines 1,2-disubstituierten Ferrocen-Derivats mit zwei verschiedenen chiralen Substituenten^[1]

Von Linda F. Battelle, Robert Bau, George W. Gokel, Ray T. Oyakawa und Ivar Ugi^[*]

Weder die absolute Konfiguration eines chiralen 1,2-disubstituierten Ferrocen-Derivates, noch die Konfiguration eines zentralen Chiroids mit einem Ferrocenyl-Liganden ist bisher durch Röntgen-Strukturanalyse bestimmt worden. Wir teilen im folgenden die Ergebnisse eines solchen Experiments mit.



(S)-3,1'-Dimethylferrocen-1-carbonsäure^[2] (1) ist das einzige optisch aktive Ferrocen-Derivat, dessen Konfiguration röntgenographisch ermittelt wurde. Die Konfigurationsbeziehung zwischen (1) und (S)-2-Methylferrocen-1-carbonsäure (2) wurde kürzlich dadurch festgestellt, daß (2) sowie (S)-3-Methylferrocen-1-carbonsäure (3) durch Folgen von jeweils acht Reaktionsschritten in das gleiche 1-Methyl-2,3-tetramethylenferrocen (4) überführt werden^[3]; (3) läßt sich durch eine dreistufige Reaktionsfolge in (1) umwandeln^[4]. Auf diese Weise ist es möglich^[5], die Konfigurationen chiraler 1,2-disubstituierter Ferrocen-Derivate mit achiralen Seitenketten nunmehr eindeutig zuzuordnen.



Die Konfigurationen zentraler Chiroide mit Ferrocenyl-Liganden sind noch nicht mit der gleichen Verlässlichkeit bekannt. Beispielsweise wurden dem (+)-1-Ferrocenyl-

äthylamin (5) aufgrund optischer Drehwerte^[6] bzw. von Stereoselektivitätsbefunden^[7,8] die (R)-^[6] bzw. die (S)-Konfiguration^[7,8] zugesprochen.

Einige 1,2-disubstituierte Ferrocen-Abkömmlinge sollten als asymmetrisch induzierende^[9] Amin-Komponenten stereoselektiver Peptid-Synthesen^[10-12] durch Vierkomponenten-Kondensation^[13,14] sehr brauchbar sein, denn dieser Verbindungstyp zeigt ausgeprägtes Induktionsvermögen^[10-12] sowie die erforderliche Spaltbarkeit^[18,10-12]. Sie sind durch konfigurations-korrelierende Metallierung von chiralem N,N-Dimethyl-1-ferrocenyläthylamin (6) mit n-Butyllithium^[15] und anschließende Umsetzungen mit elektrophilen Reagentien^[15-19] gefolgt von retentiven nucleophilen Substitutionen^[18-20] relativ leicht zu synthetisieren.

Das Hauptprodukt (7a) der Metallierung von (6) reagiert mit Anisaldehyd zu (8a) (Fp=110-111°C; $[\alpha]_D^{25} = -20.8^\circ$, c=1.6 g/100 ml, Äthanol) und (8b) (dunkles Öl, durch NMR und IR charakterisiert), die sich durch Chromatographie (Silicagel, J. T. Baker Nr. 3405, 60 bis 200 mesh; Ligroin-Aceton (1:1) als Eluens) isolieren lassen; in wäßrigen Lösungsmitteln lagert sich (8b) zu (8a) - vermutlich über ein stabilisiertes Carbonium-Ion^[18-20] - um.

Um die absoluten Konfigurationen solcher chiraler Verbindungen zuzuordnen zu können und um die angenommene konfigurations-korrelierende Natur^[15] der Metallierung von (6) nachzuweisen, bestimmten wir die absoluten Konfigurationen aller Chiralitäts-Elemente von (8a) durch Röntgen-Strukturanalyse (s. Abb.).

Kristalldaten: monoklin, Raumgruppe $P2_1$; a=9.77, b=11.15, c=10.56 Å; $\beta=120.6^\circ$; V=603 Å³; d_{ber.} (mit Z=2)=1.96 g/ml, d_{exp.} (durch Flotation in einer wäßrigen ZnJ₂-Lösung)=1.92 g/ml. Zwei Quadranten von Daten wurden auf einem automatischen Nonius-CAD-3-Diffraktometer unter Verwendung von MoK α -Strahlung gesammelt. Die Strukturbestimmung nach konventioneller Schweratom-Technik^[21] erreichte einen R-Faktor von 6.5%. Die umgekehrte Konfiguration wurde bis zu einem

[*] L. F. Battelle, M. A., Prof. Dr. R. Bau, Dr. G. W. Gokel, R. T. Oyakawa, B. Sc. und Prof. Dr. I. Ugi
Department of Chemistry
University of Southern California
Los Angeles, Calif. 90007 (USA)

R-Faktor von 7.2% aufgelöst. Das Verhältnis der beiden R-Faktoren ergibt eine mindestens 99.5-proz. Wahrscheinlichkeit für die Konfigurationszuordnung^[22]. Die Konfiguration am Amin-Kohlenstoff in (8a) ist (R), am HO-tragenden Kohlenstoff (S); die Konfiguration des Gesamtmoleküls, bezogen auf die Chiralitätsebene, ist (S)^[16]. Die Seitenketten-Konformationen werden offensichtlich durch die Wasserstoffbrücken-Bindung zwischen der Hydroxy- und Aminogruppe bestimmt. Die Tatsache, daß (8a) das stabilere Isomer ist, dürfte wohl auf diese OH...N-Brücke zurückzuführen sein; in (8b) ist eine analoge Wasserstoffbrücke aus sterischen Gründen nicht möglich.

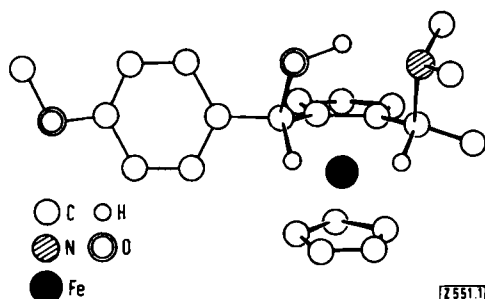


Abb. Molekülstruktur von (8a).

Da die stereoselektive Metallierung^[15-17] in Kombination mit der retentiven nucleophilen Substitution^[18-20] die bequeme Synthese einer Vielfalt von Ferrocen-Derivaten mit planaren und zentralen Chiralitäts-Elementen gestattet, eröffnet der hier mitgeteilte röntgenographische Befund einen gezielten Zugang zu einer großen Anzahl optisch aktiver Ferrocen-Derivate vorgegebener absoluter Konfiguration.

Eingegangen am 4. Oktober 1971 [Z 551]

[1] Stereoselektive Synthesen, 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Petroleum Research Foundation (Grant 2059-G3), der National Science Foundation (Grant GP 28927) und den National Institutes of Health (Biomedical Support Grant RR-07012-04) unterstützt; wir danken auch dem U.S.C.-Rechenzentrum für die Benützung des IBM 360/65-Computers. - 9. Mitteilung: L. F. Battelle, R. Bau, G. W. Gokel, R. T. Oyakawa u. I. Ugi, J. Amer. Chem. Soc., im Druck.

[2] O. L. Carter, A. T. McPhail u. G. A. Sim, J. Chem. Soc. A 1967, 365.

[3] G. Haller u. K. Schlögl, Monatsh. Chem. 98, 2044 (1967).

[4] H. Falk u. K. Schlögl, Monatsh. Chem. 102, 33 (1971).

[5] K. Schlögl, Top. Stereochem. 1, 39 (1967).

[6] K. Schlögl u. M. Fried, Monatsh. Chem. 95, 558 (1964).

[7] H. Falk, C. Krasa u. K. Schlögl, Monatsh. Chem. 100, 254 (1969).

[8] D. Marquarding, P. Hoffmann, H. Heitzer u. I. Ugi, J. Amer. Chem. Soc. 92, 1969 (1970).

[9] J. D. Morrison u. H. S. Mosher: Asymmetric Organic Reactions. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J. 1971.

[10] I. Ugi, Rec. Chem. Progr. 30, 289 (1969).

[11] G. Gokel, P. Hoffmann, H. Kleimann, H. Klusacek, G. Lüdke, D. Marquarding u. I. Ugi in I. Ugi: Isonitrile Chemistry. Academic Press, New York 1971, S. 201.

[12] I. Ugi, Intra-Science Chem. Rep. 5, 229 (1971).

[13] I. Ugi, Angew. Chem. 74, 9 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 8 (1962).

[14] G. Gokel, G. Lüdke u. I. Ugi in I. Ugi: Isonitrile Chemistry. Academic Press, New York 1971, S. 145.

[15] D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Hoffmann u. I. Ugi, J. Amer. Chem. Soc. 92, 5389 (1970).

[16] D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Hoffmann u. I. Ugi, Angew. Chem. 82, 360 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 371 (1970).

[17] D. W. Slocum, T. R. Englemann, C. Ernst, C. A. Jennings, W. Jones, B. Koonsvitsky, J. Lewis u. P. Shenkin, J. Chem. Educ. 46, 144 (1969).

[18] G. Gokel, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, E. Ruch u. I. Ugi, Angew. Chem. 82, 77 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 64 (1970).

[19] G. W. Gokel u. I. Ugi, Angew. Chem. 83, 178 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 191 (1971).

[20] G. W. Gokel u. I. Ugi, J. Org. Chem., im Druck.

[21] Rechnerische Auswertung der Daten mittels CRYM, einer Zusammenfassung kristallographischer Rechenprogramme, die von Dr. R. E. Marsh, Calif. Inst. Technol., Pasadena, entwickelt wurde.

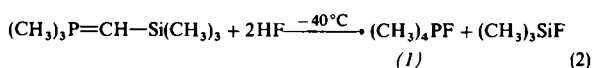
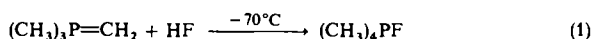
[22] W. C. Hamilton, Acta Crystallogr. 18, 502 (1965).

Tetraorganofluorophosphorane

Von Hubert Schmidbaur, Karl-Heinz Mitschke und Johann Weidlein^[*]

Von den vier denkbaren Organofluorophosphoranen R_nPF_{5-n} mit $n=1-4$ sind nur die Typen RPF_4 , R_2PF_3 und R_3PF_2 gut bekannt^[1]. Über Tetraorganofluorophosphorane R_4PF – von denen im übrigen angenommen werden könnte, daß sie nur in einer isomeren ionischen Form als Phosphoniumfluoride $R_4P^+F^-$ existieren – liegen bisher lediglich vereinzelte Angaben vor^[2], aus denen insbesondere nichts über die speziellen Eigenschaften dieser Verbindungen hervorgeht. Es scheint überhaupt, daß $[(C_6H_5)_4P]F^{[3]}$ und $[(C_6H_5)_3PC_2H_5]F^{[2]}$ die einzigen Vertreter sind, die einigermaßen rein erhalten werden konnten, und zwar in beiden Fällen durch Halogensaustausch aus anderen Phosphoniumsalzen. Ein solcher stößt jedoch zumeist auf große experimentelle Schwierigkeiten.

Synthesen reiner, salzfreier Ylide^[4, 5] und ihrer silylierten Derivate^[6] haben nun einen direkten Weg zu Verbindungen R_4PF eröffnet. Addition von wasserfreier Fluorwasserstoffsäure an entsprechende Ylide ergibt ebenso glatt die gewünschten Produkte wie die Entsilylierung der Silyl-Ylide mit nachfolgender HF-Addition in situ, hier formuliert am Beispiel des Tetramethylfluorophosphorans (1):



Die zweite Reaktion ist ein weiteres Beispiel für die präparative Bedeutung von Entsilylierungsreaktionen^[7]. Die Umsetzungen verlaufen bei ca. $-70^\circ C$ in Äther einheitlich mit hoher Ausbeute ($> 90\%$) zu einem kristallinen, farblosen Produkt, das durch Sublimation bei $20^\circ C/0.1$ Torr rein erhalten werden kann.

Das sehr feuchtigkeitsempfindliche (1) sublimiert auch im geschlossenen Rohr ab $100^\circ C$ ohne zu schmelzen. Das Massenspektrum des Sublimats zeigt bei 18 eV Anregungsenergie als Ion größter Masse und Häufigkeit $m/e=95$, entsprechend dem Fragment $(CH_3)_3PF^+$. Dieser Befund beweist das Vorliegen diskreter Moleküle mit direkter P—F-Bindung im Gaszustand. Eine vollständige Rückdissoziation in die Komponenten $(CH_3)_3PCH_2$ und HF bei der Sublimation kann ausgeschlossen werden. Analoges Verhalten kennt man vom (molekularen!) $(CH_3)_4SbF^{[8]}$, in dessen Massenspektrum das Ion $(CH_3)_3SbF^+$ dominiert.

IR- und Raman-Spektren des kristallinen (1) bei $25^\circ C$ deuten andererseits darauf hin, daß die Substanz im festen

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur und Dipl.-Chem. K.-H. Mitschke
Institut für Anorganische Chemie der Universität
87 Würzburg, Landwehr
Doz. Dr. J. Weidlein
Institut für Anorganische Chemie der Universität
7 Stuttgart 1, Schellingstraße 26