

3,63 (10); 2,68 (8); 2,36 (4); 2,22 (1); 2,19 (1); 2,08 (2); 2,00 (7); 1,89 (5); 1,71 (1); 1,68 (2); 1,64 (1); 1,55 (5); 1,43 (1); 1,26 (2).

Die pyknometrisch bestimmte Dichte bei $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ in Toluol beträgt $6,13\text{ g/cm}^3$.

Eingegangen am 28. November 1968 [Z 927]

[1] J. Tillack u. R. Kaiser, Angew. Chem. 80, 286 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 294 (1968).

[2] H. Schäfer: Chemische Transportreaktionen. Verlag Chemie, Weinheim 1962.

[3] H. Schäfer u. K. D. Dohmann, Z. anorg. allg. Chem. 300, 1 (1959); J. Tillack, Z. analyt. Chem. 239, 81 (1968).

Optisch aktives 2-Methylazaferrocen^[**]

Von K. Bauer, H. Falk und K. Schlögl^[*]

Unsymmetrisch disubstituierte Metallocene gehören der Punktgruppe C_1 an, sind daher chiral und können in optisch aktiver Form erhalten werden^[1]. Diese Symmetriebedingung gilt auch für homoannular monosubstituierte Azaferrocene, die somit gleichfalls in Antipoden spaltbar sein sollten. Dies ließ sich jetzt am 2-Methylazaferrocen (1) beweisen.



(-)-(2R)-(1)

Racemisches (1) wurde aus dem K-Salz von 2-Methylpyrrol und $\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}$ in Dioxan mit 45% Ausbeute als Öl erhalten^[2]. Elementaranalyse, NMR-Spektrum [CDCl_3 , Methylprotonen bei $\delta = 2,32$, Ringprotonen bei 5,34 (1H), 4,50 (2H) und 4,22 (5H)] und Massenspektrum^[3] [$m/e = 201$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{FeN}^+$), 186 ($\text{M}-\text{CH}_3$), 135 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{FeN}^+$), 121 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+$) und 80 ($\text{C}_5\text{H}_6\text{N}^+$)] beweisen die Struktur (1).

Bei der Umsetzung von (1) mit der äquimolaren Menge (-)-6,6'-Dinitrodiphenylsäure in Äthanol fiel ein amorpher Niederschlag aus; Zusatz von Petroläther zur Mutterlauge ergab ein kristallines, ziemlich instabiles Salz, das zweimal aus Aceton umkristallisiert wurde. Daraus ließ sich linksdrehendes (1) gewinnen: $[\alpha]_D^{20} = -62^\circ$ ($c = 0,04$, Cyclohexan)^[4], $\text{Fp} = 42-52^\circ\text{C}$; aus der Mutterlauge der Salzkristallisation erhielt man (+)-(1), $[\alpha]_D^{20} = +33^\circ$.

ORD, CD und UV-Spektrum von (-)-(1) sind in Abbildung 1 wiedergegeben. In 0,1 N Salzsäure oder bei Zusatz von BF_3

oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ werden bei unveränderter Drehungsrichtung und ziemlich konstanter Lage der Cotton-Effekte die $\Delta\epsilon$ -Werte erhöht: (1) in Äther, $-0,15$ (515 nm) und $+0,15$ (445 nm); (1) in 0,1 N HCl, $-0,19$ (496 nm) und $+0,20$ (421 nm); (1) $\cdot \text{BF}_3$ in Äther, $-0,31$ (500 nm) und $+0,32$ (435 nm) (vgl. Abb. 1).

Die ORD-Kurve von (1) entspricht weitgehend jener von α -Äthynyl- bzw. α -Cyan-methylferrocen (2) bzw. (3)^[5], also Verbindungen, in denen gleichfalls keine Konformationsbeiträge (von Substituenten) zur optischen Aktivität möglich sind (vgl. [1]).

Diese Analogie zusammen mit der Tatsache, daß Salzbildung (Protonierung oder BF_3 -Addukt) die Aktivität der „Metallocenbande“ bei etwa 430 nm erhöht, spricht dafür, daß der Ringstickstoff gegenüber Methyl hinsichtlich der Störung des Metallocenchromophors ebenso dominiert^[6] wie $\text{C}\equiv\text{CH}$ oder $\text{C}\equiv\text{N}$ in (2) bzw. (3).

Demnach scheint die Annahme berechtigt, daß in (-)-(1), (-)-(2) und (-)-(3) mit jeweils positiven Cotton-Effekten um 440 nm identische Chiralitäten vorliegen, und somit (-)-(1) [in Analogie zu (-)-(2), (-)-(3) und (+)-Methylferrocen- α -carbonsäure]^[5] die gezeigte absolute Konfiguration (2R)^[1] besitzt.

Eingegangen am 9. Dezember 1968 [Z 910]

[*] Prof. Dr. K. Schlögl, Dr. H. Falk und cand. chem. K. Bauer Organisch-chemisches Institut der Universität A-1090 Wien (Österreich), Währingerstraße 38

[**] Diese Arbeit wurde vom Österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

[1] K. Schlögl, Fortschr. chem. Forsch. 6, 479 (1966); Topics in Stereochemistry. Interscience, New York 1967, Bd. 1, S. 39.

[2] Zur Synthese von Azaferrocen und Dimethylderivaten in Benzol vgl. K. K. Joshi, P. L. Pauson, A. R. Qazi u. W. H. Stubbs, J. organometallic Chem. 1, 471 (1964). Verwendung von Dioxan erhöht auch beim Azaferrocen die Ausbeute von 22 auf 36%.

[3] Dr. G. Schaden und Dr. H. Egger danken wir für die Aufnahme bzw. Interpretation des Massenspektrums. Zum Massenspektrum von Azaferrocen vgl. F. Seel u. V. Sperber, J. organometallic Chem. 14, 405 (1968).

[4] Die optische Reinheit von (1) ist damit nicht bekannt. Eine vorsichtige Schätzung (30–40%) scheint aufgrund eines Vergleiches der $\Delta\epsilon$ -Werte um 430 nm (Metallocenbande) [1] von (1) und solchen Verbindungen möglich, die wie (2), (3) oder Methylferrocen- α -carbonsäure hinsichtlich der Ursache der optischen Aktivität ähnlich sind.

[5] G. Haller u. K. Schlögl, Mh. Chem. 98, 603 (1967).

[6] Die $\Delta\epsilon$ -Werte von (1) und seinen Salzen sind den (Mol)refraktionen von N_{arom} , NH^+ und $\text{N} \cdot \text{BF}_3$ annähernd linear proportional; das Dipolmoment von Azaferrocen in Cyclohexan beträgt $2,06 \pm 0,05\text{ D}$ (eigene Messung).

Sind β -Diketon-Metallkomplexe aromatisch?^[1]

Von M. Kuhr und H. Musso^[*]

Den Metallchelaten von β -Diketonen wird seit langem eine benzoide Resonanz $\text{A} \leftrightarrow \text{A}'$ ^[2] und damit ein gewisser aromatischer oder quasi-aromatischer Charakter zugesprochen^[3]. Zahlreiche Versuche, diese Eigenschaft wie beim Benzol aus der Lage des NMR-Signals für am Chelatring in dessen

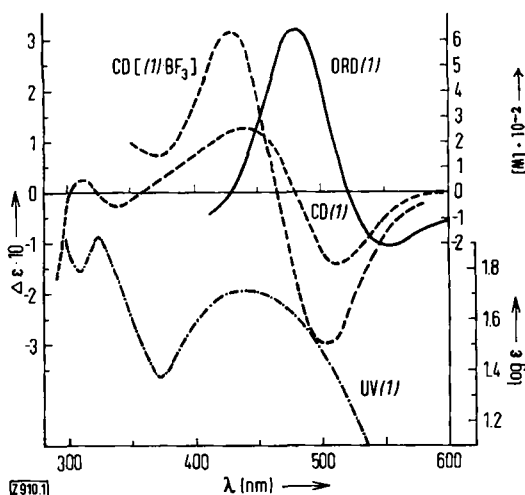
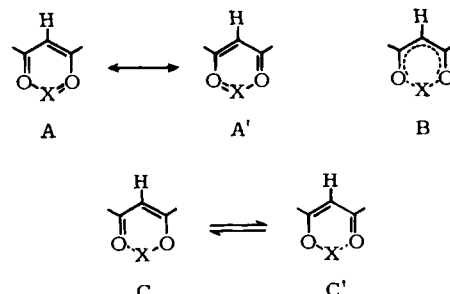


Abb. 1. ORD, CD und UV-Spektrum von (1) in Cyclohexan, CD von (1) $\cdot \text{BF}_3$ in Äther.