

DIE KONFORMATIONSENERGIE DES FERROCENYLRESTES*

HEINZ FALK, HARALD LEHNER und KARL SCHLÖGL

Lehrkanzel für Organische Chemie der Universität Wien (Österreich)

(Eingegangen den 18. Oktober 1972)

SUMMARY

From equilibration experiments with ferrocenyl cyclohexanes substituted at position 4, an average conformational free enthalpy of 2.9 ± 0.1 kcal/mole was established for the ferrocenyl group. The spatial requirement of ferrocenyl at the equilibrium equatorial \rightleftharpoons axial is approximately equivalent to that of the phenyl residue (3.0 ± 0.1 kcal/mole).

ZUSAMMENFASSUNG

Aus Äquilibrierungsexperimenten mit in 4-Stellung substituierten Ferrocenyl-cyclohexanen ergibt sich für den Ferrocenylrest eine mittlere freie Konformationsenthalpie von 2.9 ± 0.1 kcal/Mol. Die Raumerfüllung von Ferrocenyl im Gleichgewicht äquatorial \rightleftharpoons axial entspricht also etwa der des Phenylrestes (3.0 ± 0.1 kcal/Mol).

EINLEITUNG

Vor kurzem wurde über die kinetische Racematspaltung von 8-*endo*- und *exo*-Hydroxy-ferroceno[*b*]inden mittels (+)- α -Phenylbuttersäure-anhydrid berichtet². In diesem Zusammenhang ergab sich das Problem der relativen Raumerfüllung ("Grösse") von Ferrocenyl und Phenyl. Aus der bekannten absoluten Konfiguration der erwähnten epimeren Carbinole und den Ergebnissen der kinetischen Racematspaltung (nach Horeau) liess sich ableiten, dass im vorliegenden Fall Ferrocenyl "grösser" als Phenyl sei². Bei der kinetisch kontrollierten Reaktion ergab sich die relative Grösse der Reste aus der Differenz der freien Aktivierungsenthalpien, $\Delta\Delta G^\ddagger$. Es schien nun von Interesse, zu untersuchen, wie sich die Raumerfüllung der beiden Reste bei thermodynamisch kontrollierten Prozessen unterscheiden. Hierfür sollte die Differenz der freien Enthalpien ($\Delta G_{F_c}^0$) zwischen axialem und äquatorialem Konformeren von Ferrocenyl-cyclohexan (IX) die geeignete Grösse sein.

Zur direkten Bestimmung eines solchen Gleichgewichtes bietet sich zunächst die NMR-Spektroskopie an: für einen ΔG -Wert > 2 kcal, wie er für dieses Gleich-

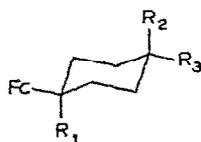
* Diese Arbeit zählen wir als 37. Mitteilung über Stereochemie von Metallocenen und 58. Mitteilung über Ferrocenderivate. 36. Mitteilung siehe Ref. 1a; 57. Mitteilung, siehe Ref. 1b.

gewicht zu erwarten ist, eignet sich diese Methode nicht, da entweder—langsame e-a-Konversion und deshalb unterschiedliche chemische Verschiebungen von H_{eq} und H_{ax} vorausgesetzt—die Bestimmung des Mengenverhältnisses durch Integration zu ungenau wird, oder—bei rascher e-a-Konversion—das gewünschte Signal soweit die Charakteristika des stabileren Isomeren aufweist, dass die Hebelbeziehung nicht mehr sinnvoll angewendet werden kann.

Für die Ermittlung von ΔG_{Fc}^0 wurde daher eine indirekte Methode, nämlich die Äquilibrierung (= Epimerisierung) von 4-substituierten Ferrocenyl-cyclohexanen herangezogen. Aus den so erhaltenen Epimerisierungs-Gleichgewichtskonstanten war (da die ΔG_R^0 -Werte der einzelnen Substituenten bekannt sind³) die freie Enthalpiedifferenz für den Ferrocenylrest zugänglich; diese Grösse konnte dann mit der von Phenyl verglichen werden. Als Substituenten haben wir Phenyl, t-Butyl, Carbo-methoxy und Carboxylat gewählt.

METHODIK

Zur Darstellung von in 4-Stellung substituierten Ferrocenylcyclohexanen boten sich zwei Methoden an: (a) Addition von Ferrocenyl-Lithium an ein 4-substituiertes Cyclohexanon, Trennung der gebildeten isomeren Carbinole und Hydrogenolyse zu den entsprechenden "Kohlenwasserstoffen". Man kann aber auch das Carbinolgemisch dehydratisieren und das erhaltene 1-Ferrocenyl-cyclohexen-1 hydrieren; (b) Hydrierung von in 4-Stellung substituierten Ferrocenylbenzolen.



	R ₁	R ₂	R ₃
(I)	OH	H	t-Butyl
(II)	OH	t-Butyl	H
(III)	H	H	t-Butyl
(IV)	H	t-Butyl	H
(V)	OH	H	Phenyl
(VI)	OH	Phenyl	H
(VII)	H	H	Phenyl
(VIII)	H	Phenyl	H
(IX)	H	H	H
(XI)	H	H	COOCH ₃
(XII)	H	COOCH ₃	H
(XIII)	H	H	COO ⁻
(XIV)	H	COO ⁻	H

Zur Darstellung der Verbindungspaare (III) und (IV) bzw. (VII) und (VIII) haben wir Methode (a) herangezogen: Ferrocen wurde mit n-Butyl-Lithium metalliert, mit 4-t-Butyl- bzw. Phenyl-cyclohexanon umgesetzt, und anschliessend

wurden die epimeren Carbinole durch präparative DC getrennt. Die Konfigurationszuordnung der Carbinole (I), (II), (V) und (VI) war in Einklang mit den IR-Daten: bei den *cis*-Carbinolen (I) und (V) (OH in axialer Position) tritt gegenüber den Epimeren (II) und (VI) (in der bevorzugten Konformation OH in äquatorialer Lage) eine schwächer ausgeprägte intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung auf.

Die Hydrogenolyse der Carbinole (I), (II), (V) und (VI) mit Raneynickel verläuft jedoch nicht unter ausschliesslicher Retention am Reaktionszentrum; es tritt vielmehr teilweise Inversion ein (vgl. Ref. 4). Deshalb konnten die Kohlenwasserstoffe (III), (IV), (VII) und (VIII) nicht rein, sondern nur als Gemische (III) + (IV) bzw. (VII) + (VIII) erhalten werden.

trans- bzw. *cis*-4-Ferrocenyl-cyclohexan-carbonsäuremethylester (XI) bzw. (XII) stellten wir nach Methode (b) dar: 4-Ferrocenylbenzoesäuremethylester (X) wurde mit PtO₂ in Eisessig hydriert. Der Reaktionsablauf konnte hierbei bequem mittels schneller Flüssig-Flüssig-Chromatographie (LLC, s.u.) verfolgt werden. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Isomerengemisch durch präparative LLC aufgetrennt.

Die Zuordnung der Konfigurationen ergab sich aus der Lage des Epimerisierungs-gleichgewichtes (s.u.). Dieses Ergebnis ist mit dem NMR-spektroskopischen Befund konsistent: Protonen in äquatorialer Lage absorbieren bei tieferem Feld als solche in axialer Position⁵. Das zur Carbomethoxygruppe α -ständige Proton in (XII) erscheint als Multiplett bei 2.6 ppm und ist von den übrigen Protonensignalen völlig getrennt (Breite etwa 14 Hz), während das entsprechende Signal von (XI) in das Multiplettsystem (2.2–1.2 ppm) (vgl. Ref. 6) verschoben ist. Einen weiteren Hinweis für diese Zuordnung erhielt man aus dem NMR-Spektrum von Ferrocenyl-cyclohexan (IX), das durch katalyt. Hydrierung von Ferrocenylbenzol dargestellt wurde: hier ist—da die Verbindung konformativ weitgehend homogen sein sollte—die Ferrocenylgruppe in einer äquatorialen Position. Das entsprechende α -ständige Proton absorbiert als Multiplett um 2.2 ppm (Breite etwa 20 Hz, vgl. Ref. 5, 6). Da sowohl in (XI) als auch in (XII) der Ferrocenylrest überwiegend die äquatoriale Lage einnimmt, kann es sich beim Protonensignal um 2.6 ppm bei (XII) nur um das zur Carbomethoxygruppe α -ständige (äquatoriale) Proton handeln.

Zur Epimerisierung der Ferrocenylkohlenwasserstoffe erwies sich Kalium-*t*-butylat in Dimethylsulfoxid⁷ allen anderen Systemen (Pd-C, Rancy-Ni, H₂SO₄) als überlegen; einerseits erfolgte in diesem System die Gleichgewichtseinstellung relativ rasch, andererseits konnten die dabei erhaltenen Ergebnisse mit anderen in der Literatur beschriebenen^{3,7} verglichen werden.

Die Epimerisierung der Ester (XI) und (XII) erfolgte mit Natriummethylat in Methanol-Benzol (70/30). Ein Vorversuch hatte gezeigt, dass die Gleichgewichtseinstellung in diesem Lösungsmittelgemisch gegenüber reinem Methanol rascher erfolgt. Dies ist vor allem im Hinblick auf die bei langen Reaktionszeiten gebildeten Nebenprodukte von Bedeutung. Die Äquilibrierung der Salze (XIII) und (XIV) war unter denselben Bedingungen bei Zusatz einer äquimolaren Menge Wasser möglich.

Die Eignung der gaschromatographischen Analyse für Metallocenderivate hängt von deren Dampfdruck und thermischer Beständigkeit ab. Es ist deshalb die Gaschromatographie bisher nur auf Metallocene ohne funktionelle Gruppen angewendet worden. Trennungen solcher Verbindungen (wie z.B. (III), (IV), (VII), (VIII) und (IX)) gelingen glatt.

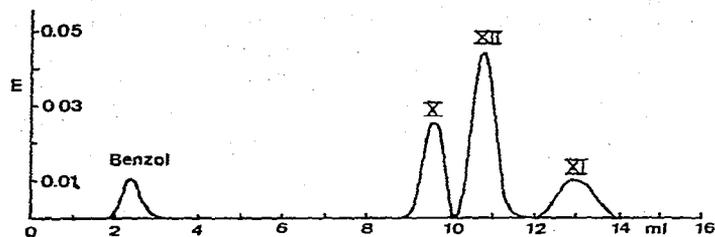


Fig. 1. LLC von (X), (XI), (XII) und Benzol; Säule: 1.5 m x 2 mm; Corasil-I, belegt mit 1% 2,2'-Dicyandiäthyläther, 23°; Lösungsmittel: Isooctan mit Dicyandiäthyläther gesättigt, Durchfluss 0.4 ml/Min; UV-Detektor: 254 nm; Probe: 2 µl einer 0.5% Lösung des Hydrierungs-Zwischenproduktes von X in Isooctan (+ 0.05% Benzol).

Viele Metallocenderivate (wie (X), (XI) und (XII)) sind aber wegen mangelnder Flüchtigkeit bzw. Zersetzungserscheinungen einer gaschromatographischer Analyse nicht zugänglich (vgl. hierzu auch Ref. 8). Für Trennprobleme und quantitative Untersuchungen dieser Art bietet sich das Verfahren der schnellen Flüssig-Flüssig-Chromatographie an⁹. Für das vorliegende Trennproblem erwies sich das Verteilungssystem 2,2'-Dicyandiäthyläther-Isooctan als hervorragend geeignet. Damit liessen sich (X), (XI) und (XII) nicht nur analytisch trennen (bei quantitativer Auswertung durch Integration unter Verwendung von Eichkurven!), sondern es konnten auch mittels einer Zusatzeinrichtung für präparativen Betrieb ausreichende Mengen der reinen Isomeren (XI) und (XII) isoliert werden. In Fig. 1 ist ein typisches Chromatogramm gezeigt.

ERGEBNISSE

Die bei den Äquilibrierungsexperimenten erhaltenen Daten sind in der Tabelle 1 enthalten.

Daraus errechnen sich aufgrund der Literaturwerte³ für das Gleichgewicht (äquatorial \rightleftharpoons axial) von Phenyl ($\Delta G_{Ph}^0 = 3.0 \pm 0.1$ kcal/Mol), Carbomethoxy ($\Delta G_{COOCH_3}^0 = 1.27 \pm 0.1$ kcal/Mol) und Carboxylat ($\Delta G_{COO^-}^0 = 1.92 \pm 0.1$ kcal/Mol) mit Hilfe der Beziehung $1/K_{Fc} = 1/K_{Epi} - 1/K_{Rest}$ (vgl. Ref. 10) für den Ferrocenylrest die folgenden Konformationsenergien: Aus (VII) + (VIII): 2.85 ± 0.1 ; (XI) + (XII): 2.93 ± 0.1 ; (XIII) und (XIV): 2.98 ± 0.1 kcal/Mol folgt ein Mittelwert von 2.92 ± 0.1 kcal/Mol.

TABELLE 1

EPIMERISIERUNG VON 4-SUBSTITUIERTEN FERROCENYLCYCLOHEXANEN

Verbindungspaar	Ausgangsmischung		Halbwertszeit (Std.)	Nach 10 Halbwertszeiten		ΔG_{Epi}^0 (kcal/Mol)
	%	Verb.		%	Verb.	
(VII) + (VIII)	45	(VIII)	5	3.0 ± 0.1	(VIII)	2.4
(XI) + (XII)	60	(XII)	10	15.0 ± 0.1	(XII)	1.2
	0	(XII)	10	15.0 ± 0.1	(XII)	
(XIII) + (XIV)	60	(XII)	10	8.0 ± 0.1	(XIV)	1.7

DISKUSSION

Mit Hilfe der kinetischen Racematspaltung können an verschiedenen Teilen eines Moleküls relative Grössenverhältnisse sehr empfindlich festgestellt werden. Die Anwendung dieser Methode hatte beim 8-*endo*- und *exo*-Ferroceno[b]inden ergeben², dass sich die "Unterseiten" von Ferrocenyl und Phenyl stark und die "Oberseiten" immer noch merklich (im Sinne von Ferrocenyl "grösser" als Phenyl) unterscheiden. Diese Aussagen gelten natürlich streng genommen nur für einen Übergangszustand; die Verhältnisse im Grundzustand dürften aber ähnlich sein (vgl. hierzu die Gegenüberstellung der kinetisch und thermodynamisch kontrollierter Veresterung von (-)-Menthol und α -Phenylbuttersäure¹¹).

Die beschriebenen Äquilibrierungsexperimente liefern nun das interessante Ergebnis, dass zwischen den stereochemischen Grössen von Ferrocenyl und Phenyl innerhalb der Fehlergrenzen eine Unterscheidung kaum möglich ist.

Beide Gruppen liegen hinsichtlich ihrer relativen Raumerfüllung wesentlich unter jener der *t*-Butylgruppe³, unterscheiden sich aber kaum in Bezug auf die Lage des Gleichgewichtes äquatorial \rightleftharpoons axial. Dieser—aufgrund der Ergebnisse der kinetischen Racematspaltung—zunächst überraschende Befund fügt sich aber zwanglos in die bekannten Verhaltensweisen¹⁰ von Liganden am Cyclohexansystem ein: für die "Grösse" einer solchen Gruppe ist in erster Linie der Bindungszustand und die Art des unmittelbar an das Cyclohexan gebundenen Atoms entscheidend. Cyclohexan-carbonsäureester oder Cyclohexyl-alkyläther mit Alkylresten verschiedener "Grösse" sind Beispiele dafür, dass für die freie Konformationenthalpie nur die unmittelbare Umgebung des substituierten Cyclohexylringatoms massgebend ist. Im Falle von *Ferrocenyl* ist für dieses Gleichgewicht ein Rest verantwortlich, der bezüglich seiner Raumbeanspruchung jener von Phenyl entspricht—somit etwa als "Cyclopentadienat-Rest" betrachtet werden kann*. Wie bei den oben erwähnten Äthern oder Estern besteht ja auch beim Ferrocen die Möglichkeit, dass der ziemlich raumerfüllende "Unterteil" des Ferrocens von der "kritischen Position" des in 4-Stellung befindlichen axialen Protons abgewendet werden kann (vgl. hierzu Ref. 13).

Auf eine Aufspaltung der erhaltenen freien Enthalpien in Enthalpie- und Entropie-Anteile⁷ (durch Messung einer Temperatur-Abhängigkeit des Gleichgewichtes) haben wir verzichtet, da einerseits die hierfür nötigen Genauigkeiten bei Resten mit grossem ΔG_R^0 kaum erreichbar sind, andererseits bei der zu erwartenden Rotationsbehinderung in beiden Positionen die Entropiebeiträge sehr gering sein sollten.

Wie die grosse Streuung³ der experimentell gefundenen Werte ΔG_R^0 für einzelne Reste zeigt, ist damit nur eine mehr oder minder grobe Abschätzung relativer Grössenverhältnisse möglich.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte wurden am Kofler-Heiztisch-Mikroskop bestimmt und sind unkorrigiert. Zur Dünnschichtchromatographie (DC) wurde Kieselgel-G

* An dieser Stelle sei auf die Problematik hingewiesen, ΔG_R^0 -Werte zu den λ -Werten des "stereochemischen Strukturmodells"¹² in Beziehung zu setzen.

(Merck) verwendet, die Gaschromatogramme wurden mit einem Varian-Aerograph 1400, Säule: $10' \times \frac{1}{8}''$, XE 60 (5%) auf Anachrom ABS, isotherm, N_2 (25 ml/Min), Anzeige FID, erhalten. Für die schnelle Flüssigchromatographie (LLC) stand ein Gerät UFC-1000/06 (Hupe und Busch) mit UV-Monitor zur Verfügung; Säule: $1.5 \text{ m} \times 2 \text{ mm i.D.}$, 22° ; Corasil-I (Waters)/2,2'-Dicyandiäthyläther-Gleichgewichtsbelegung, Fließmittel: Isooctan (gesättigt mit Dicyandiäthyläther). Die NMR- bzw. IR-Spektren wurden auf den Geräten Varian A-60 A (TMS als interner Standard) bzw. Perkin-Elmer-237 aufgenommen. Alle Reaktionen wurden unter Stickstoff ausgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel und Reagenzien waren analysenreine Handelsware.

1-Ferrocenyl-cis- und trans-4-t-butyl-cyclohexanol (I und II)

Eine Lösung von 1.3 g (7.0 mMol) Ferrocen in 25 ml absol. Äther wurde mit 2.5 ml einer 2-molaren Lösung von n-Butyl-Li in Hexan (7.5 mMol) versetzt. Nach 16 Stdn. bei Raumtemp. tropfte man diese Mischung während einer Stde. zu 1.15 g (7.5 mMol) 4-t-Butylcyclohexanon (dargestellt nach Ref. 14) in 20 ml absol. Äther und kochte dann 30 Min unter Rückfluss, worauf mit festem NH_4Cl und Wasser zersetzt wurde. Ausäthern, Waschen mit Wasser, Trocknen mit $MgSO_4$ und Abdampfen im Vak. lieferte ein braunes Öl, aus dem die ferrocenylfreien Anteile bei 50° und 0.01 mm Hg (bei höherer Temperatur erfolgt Dehydratisierung!) abdestilliert wurden. Den Rückstand (400 mg) haben wir durch präp. DC (Benzol-Cyclohexan, 1/1) aufgetrennt: (I) rascher wandernde Bande; 208 mg (8.7% der Theorie, bezogen auf eingesetztes Ferrocen!) gelbe Kristalle von Schmp. $106-108^\circ$ (aus Cyclohexan); NMR (CCl_4): δ 4.1 (m, 9H; Ferrocenyl-Protonen); 1.5 (m, 9H; Cyclohexylprotonen); 1.47 (s, 1H; D-austauschbar, OH); 0.9 (s, 9H; t-Butyl) ppm. IR (CCl_4): 3560 cm^{-1} (OH). (Gef.: C, 70.56; H, 8.11. $C_{20}H_{28}FeO$ ber.: C, 70.59; H, 8.29%; Mol. Gew. 340.28); (II) langsamer wandernde Zone; 192 mg (8.0% der Theorie) gelbe Kristalle vom Schmp. $98-100^\circ$ (aus Cyclohexan); NMR (CCl_4): δ 4.2 (m, 9H; Ferrocenyl-Protonen); 2.15 (s, 1H; D-austauschbar, OH); 1.5 (m, 9H; Cyclohexylprotonen); 0.8 (s, 9H; t-Butyl) ppm. IR (CCl_4): 3542 cm^{-1} (OH). (Gef.: C, 70.62; H, 8.12. $C_{20}H_{28}FeO$ ber.: C, 70.59; H, 8.29%; Mol. Gew. 340.28).

trans-1-Ferrocenyl-4-t-butyl-cyclohexan (III)

20 mg (0.06 mMol) (I) wurden in 5 ml 94% Äthanol nach Zugabe von 600 mg Raney-Ni (W-2) 15 Min unter Rückfluss gekocht. Übliche Aufarbeitung und Reinigung durch präp. DC (Cyclohexan) gab 16 mg (80% der Theorie) gelbe Kristalle vom Schmp. $77-84^\circ$. GLC (200°): 99.5% (III) + 0.5% (IV). NMR (CCl_4): δ 4.0 (m, 9H; Ferrocenylprotonen); 2.0 (m, 5H; Cyclohexyl); 0.9 (s, 9H; t-Butyl) ppm. (Gef.: C, 74.15; H, 8.45. $C_{20}H_{28}Fe$ ber.: C, 74.07; H, 8.70%; Mol. Gew. 324.27). Analoge Behandlung von (II) lieferte ein Gemisch vom Schmp. $57-70^\circ$, GLC (200°): 63.4% (III) + 35.6% (IV).

1-Ferrocenyl-cis- und trans-4-phenyl-cyclohexanol (V und VI)

Bei Verwendung von 4-Phenyl-cyclohexanon erhielt man analog der Darstellung von (I) und (II) die beiden folgenden Produkte: (V), rascher wandernde Zone; 206 mg (8.7% der Theorie bezogen auf eingesetztes Ferrocen!) gelbe Kristalle vom Schmp. $111-112^\circ$ (aus Cyclohexan); NMR (CCl_4): δ 7.25 (m, 5H; Phenyl); 4.9 (m,

9H; Ferrocenylprotonen); 1.8 (m, 9H; Cyclohexyl); 1.60 (s, 1H; D-austauschbar, OH) ppm. IR (CCl₄): 3560 cm⁻¹ (OH). (Gef.: C, 73.10; H, 6.64. C₂₂H₂₄FeO ber.: C, 73.34; H, 6.71%; Mol. Gew. 360.26); (VI), langsamer wandernde Zone; 191 mg (8.0% der Theorie) gelbe Kristalle, Schmp. 97–99° (aus Cyclohexan); NMR (CCl₄): δ 7.25 (m, 5H; Phenyl); 4.25 (m, 9H; Ferrocenylprotonen); 2.15 (s, 1H; D-austauschbar, OH); 2.0 (m, 9H; Cyclohexyl) ppm. IR (CCl₄): 3530 cm⁻¹ (OH). (Gef.: C, 73.41; H, 6.75. C₂₂H₂₄FeO ber.: C, 73.34; H, 6.71; Mol. Gew. 360.26).

trans- und cis-1-Ferrocenyl-4-phenylcyclohexan (VII) und (VIII)

Die zu (III) analoge Umsetzung von (V) ergab ein Produkt vom Schmp. 118–135°. GLC (245°), gekoppelt mit dem Massenspektrometer Varian-MAT-CH7: 13% (VIII) (Retentionszeit 14.1 Min) und 87% (VII) (Retentionszeit 16.7 Min); *m/e* in beiden Fällen 344 (C₂₂H₂₄Fe), die Fragmentierung ist in Einklang mit der Struktur. Die Hydrogenolyse von (VI) (vgl. dazu (III)) ergab ein Produkt vom Schmp. 73–120°. GLC (Kopplung mit MS wie oben): 45% (VIII) + 55% (VII).

Ferrocenyl-cyclohexan (IX)

160 mg (0.61 mMol) Ferrocenyl-benzol¹⁶ wurden 12 Stdn. in Eisessig (PtO₂, 20°, Normaldruck) hydriert. Die filtrierte Lösung verdünnte man mit Wasser, neutralisierte mit Sodalösung und extrahierte mit Äther. Waschen der äther. Phase, Trocknen über MgSO₄, Verdampfen des Lösungsmittels und Chromatographie an Al₂O₃ mit n-Hexan gab 150 mg (92% der Theorie) einheitliches (GLC!) (IX) vom Schmp. 39–41°. (IX) ist in Ref. 17 als Flüssigkeit beschrieben. NMR (100 MHz, CCl₄): δ 4.1 (s, 5H; "hetero"-Ferrocenyl-Protonen); 4.55 (s, 4H; "homo"-Ferrocenyl-Protonen); 2.25 (m, 1H; α-Proton); 1.75–1.0 (m, 10H; Cyclohexyl) ppm. (Gef.: C, 71.44; H, 7.55. C₁₆H₂₀Fe ber.: C, 71.66; H, 7.52; Mol. Gew. 268.17).

1-Ferrocenyl-trans- und -cis-4-carbomethoxy-cyclohexan (XI) und (XII)

200 mg (0.68 mMol) 4-Ferrocenyl-benzoesäuremethylester (X)¹⁸ wurden in 12 ml 95% Essigsäure unter Zusatz von 30 mg PtO₂ 3 Stdn. (25°, Normaldruck) hydriert (Kontrolle des Reaktionsverlaufs durch LLC!) Filtrieren und Abdestillieren der Essigsäure im Vak. gab 200 mg (98% der Theorie) eines gelben Öls, das laut LLC ein Gemisch aus 40% (XI) und 60% (XII) darstellt. Präparative LLC-Auftrennung (2 m × 4 mm Corasil-I, 2,2'-Dicyandiäthyläther-Isooctan, manuelle Präparativzusatzeinrichtung) und Abtrennung der Stationärphase durch Filtration über eine kurze SiO₂-Säule gab die reinen Isomeren: (XI), langsamer wandernde Fraktion; gelbe Kristalle vom Schmp. 96°; NMR (CCl₄): δ 4.05 (s, 5H; hetero-Protonen des Ferrocenylrestes); 4.00 (s, 4H; homoanulare Protonen des Ferrocenylrestes); 3.60 (s, 3H; OCH₃); 2.2–1.1 (m, 10H; Cyclohexylprotonen) ppm. IR (CCl₄): 1735 cm⁻¹ (CO). (Gef.: C, 64.98; H, 7.08. C₁₇H₂₂FeO₂ ber.: C, 64.98; H, 7.06; Mol. Gew. 314.20); (XII), schneller wanderndes Produkt; gelbe Kristalle vom Schmp. 56°; NMR (CCl₄): δ 4.05 (s, hetero-Protonen des Ferrocenylrestes); 4.00 (s, 4H; homoanulare Protonen des Ferrocenylrestes); 3.65 (s, 3H; OCH₃); 2.6 (m, 1H; α-H zu COOCH₃); 2.15–1.2 (m, 9H; Cyclohexyl) ppm. IR (CCl₄): 1735 cm⁻¹ (CO). (Gef.: C, 65.04; H, 7.12. C₁₇H₂₂FeO₂ ber.: C, 64.98; H, 7.06; Mol. Gew. 314.20).

Äquilibrierungs-Experimente

(III) und (IV) bzw. (VII) und (VIII): eine Lösung von 8.3 mMol Kalium-t-

butylat und 0.12 mMol (III)+(IV) bzw. (VII)+(VIII) in 12 ml Dimethylsulfoxid (frisch über CaH_2 im Vak. destilliert) wurde auf 24 Ampullen aufgeteilt, unter N_2 abgeschmolzen und bei $80.0 \pm 0.05^\circ$ thermostatiert. Abnahme von je 2 Ampullen in Intervallen von 5 Stdn., übliche Aufarbeitung und gaschromat. Analyse gab die in Tabelle 1 enthaltenen Werte.

Im Falle der Verbindungen (III) und (IV) trat unter gleichen Bedingungen im Laufe von 60 Stdn. keine Änderung des Isomerenverhältnisses ein.

(XI)+(XII): eine Lösung von 0.2 mMol (XI)+(XII) bzw. (XI) und 1 mMol NaOCH_3 in 20 ml einer Mischung von absol. Benzol und absol. Methanol (30/70, vol. %) wurde auf 40 Ampullen aufgeteilt, unter N_2 abgeschmolzen und bei $90.0 \pm 0.05^\circ$ thermostatiert. Abnahme von je 2 Ampullen in Intervallen von 10 Stdn., übliche Aufarbeitung und LLC-Analyse gab die in Tabelle 1 enthaltenen Werte.

(XIII)+(XIV): für die Äquilibrierung der Carboxylate wurde wie bei (XI) und (XII) verfahren, jedoch 0.2 mMol H_2O zugesetzt. Nach der Aufarbeitung wurde das Isomerengemisch mit Diazomethan verestert, die Ester wurden wie bei (XI) und (XII) beschrieben, analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 enthalten.

DANK

Dem österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir bestens für die Mittel zum Ankauf eines Universal-Flüssigkeitschromatographen. Die Aufnahme der NMR- und Massen-Spektren verdanken wir Frl. H. Martinek und dem Sandoz-Forschungsinstitut, Wien, bzw. den Herren Dr. A. Nikiforov und H. Bieler. Herrn T. Davy sei für die Durchführung von Experimenten gedankt. Die Analysen wurden im Mikrolabor Dr. J. Zak, Wien, ausgeführt.

LITERATUR

- 1 (a) J. Paul und K. Schlögl, *Monatsh. Chem.*, 102 (1971) 788; (b) J. Paul, K. Schlögl und W. Silhan, *ibid.*, 103 (1972) 243.
- 2 H. Lehner und K. Schlögl, *Monatsh. Chem.*, 102 (1971) 277.
- 3 J. A. Hirsch, in E. L. Eliel und N. L. Allinger (Hersg.), *Topics in Stereochemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1967, Bd. 1, p. 199.
- 4 E. W. Garbisch, Jr., *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 3363.
- 5 H. Suhr, *Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie*, Springer-Verlag, Berlin, 1965.
- 6 C. C. Price und C. D. Beard, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 5921.
- 7 E. W. Garbisch, Jr. und D. P. Patterson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 3228.
- 8 J. M. Greenwood, H. Veening und B. R. Willeford, *J. Organometal. Chem.*, 38 (1972) 345.
- 9 J. J. Kirkland, *Modern Practice of Liquid Chromatography*, J. Wiley, New York, 1971.
- 10 E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal und G. A. Morrison, *Conformational Analysis*, Wiley-Interscience, 1965.
- 11 H. Falk und K. Schögl, *Monatsh. Chem.*, 96 (1965) 276.
- 12 E. Ruch und I. Ugi in E. L. Eliel und N. L. Allinger (Hersg.), *Topics in Stereochemistry*, Wiley-Interscience, New York, Bd. 4, p. 99.
- 13 N. L. Allinger und M. T. Tribble, *Tetrahedron Lett.*, (1971) 3259.
- 14 S. Winstein und N. J. Holness, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 5562.
- 15 J. Colonge und L. Pichat, *Bull. Chim. Soc. Fr.*, (1949) 177.
- 16 M. Rosenblum, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81 (1959) 4530.
- 17 T. P. Vishnyakova, Ya. M. Paushkin und T. A. Sokolinskaya, *Zh. Obshch. Khim.*, 33 (1963) 3685; *Chem. Abstr.*, 60 (1964) 8060.
- 18 W. F. Little, B. Nielsen und R. Williams, *Chem. Ind.*, (1964) 195.