

BEZIEHUNGEN ZWISCHEN POLAROGRAPHISCHEM UND SPEKTRALEM VERHALTEN EINIGER SUBSTITUIERTER FERROCENE

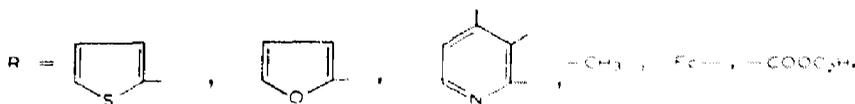
HORST HENNIG UND OSWALD GÜRTLER

Institut für Anorganische Chemie der Karl-Marx-Universität, Leipzig (DDR)

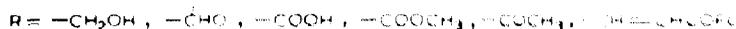
(Eingegangen den 17. Juli 1967)

In Fortsetzung früherer Untersuchungen¹ über Ferrocen und einige seiner Derivate, insbesondere von ferrocenylsubstituierten 1,3-Diketonen, sollte der Einfluß verschiedener Substituenten auf das Redox-Potential des Ferrocens sowie auf die Lage der langwelligen Absorptionsmaxima der Ferrocen-Elektronenspektren diskutiert werden. Diese Diskussionen stellen Vorstufen für begonnene Untersuchungen² über den Einfluß der Zentralmetalle ferrocensubstituierter Diketonmetallchelate auf den Ferrocenylrest—in Umkehrung früherer Messungen des Einflusses des Ferrocenylsubstituenten auf Enol- und Metallchelatformung³—dar. Konnten wir doch beobachten, daß die Lage der höchstbesetzten Niveaus im Elektronentermschema bereits durch Substitution im Substituenten R (von uns als Zweitsubstitution bezeichnet) beeinflußt wird.

Die eingesetzten Diketone waren vom Typ:



An weiteren Derivaten konnten



sowie die heteroannular disubstituierten Verbindungen



Fc



eingesetzt werden.

Zunächst sollten an der rotierenden Platinelektrode die polarographischen Halbstufenpotentiale ($E_{1/2}$) gemäß Reaktion (1) in Abhängigkeit vom Substituenten R bestimmt werden.



In anderem Zusammenhang wurden bereits verschiedene Ferrocenderivate mittels elektrochemischer Methoden quantitativ in Hinblick auf ihre Redox-Eigenschaften untersucht. Chronopotentiometrische⁴, oszillopolarographische⁵ und potentiometrische⁶ Messungen ergaben, daß gesetzmäßige Zusammenhänge zwischen $E_{1/2}$ und Substituenteneinflüssen bestehen. Allgemein führen +I-Substituenten zu einer Erniedrigung des Redox-Potentials, während -I-Substituenten den umgekehrten Effekt bewirken. Für Ferrocen wird allgemein $E_{1/2}$ mit +310 mV angegeben. Dieser Wert erniedrigt sich im Falle des 1,1'-Diäthylferrocens auf $E_{1/2} = +224$ mV, während für 1,1'-Diacetylferrocen das höchste an Ferrocenderivaten vermessene Potential mit $E_{1/2} = +796$ mV angegeben wird⁴⁻⁶.

Verschiedentlich werden Substituenteneinflüsse auf das Redox-Potential des Ferrocens im Zusammenhang mit den Hammett- und Taft-Konstanten der betreffenden Substituenten diskutiert^{4,5}. Die von uns vermessenen $E_{1/2}$ -Werte für verschiedene Ferrocenderivate entsprechen in Hinblick auf den -I-Charakter der Substituenten der

TABELLE I

HALBSTUFENPOTENTIALE, ELEKTRONENÜBERGÄNGE, BANDENLAGE UND EXTINKTION LANGWELLIGER ABSORPTIONSMAXIMA VERSCHIEDENER SUBSTITUIERTER FERROCENE, Fc-R, IN ACETONITRIL

Pyr = 3-subst. 5-Pyrazolyl; Fur = 2-Furyl; Pic = 2-Pyridyl; Nic = 3-Pyridyl; Isonic = 4-Pyridyl; Then = 2-Thenyl; Fc = Ferrocenyl.

-R	$E_{1/2}$ (mV)	ν -Überg.	λ (nm)	ϵ	λ (nm)	ϵ	
1	-H ^{7a}	+ 310	1.0	326	60	440	98
2	-CH ₂ OH ^{7b}	+ 315	1.0	325	77	440	111
3	-CHO ^{7c}	+ 330	1.0	326	88	440	115
4	-Pyr-CH ₃ ^{7d}	+ 330	1.0	312	512	450	230
5	-Pyr-Fur ^{7d}	+ 365	1.0	312	515	446	167
6	-Pyr-Fc ^{7d}	+ 380	1.9	311	1714	440	411
7	-Pyr-Pic ^{1d}	+ 380	(1)	312	1960	444	370
8	-Pyr-Nic ^{1d}	+ 380	(1)	312	1060	444	200
9	-Pyr-Isonic ^{1d}	+ 385	(1)	312	580	444	120
10	-COCH ₃ ^{7e}	+ 555	(1)	330	1171	456	305
11	-COOH ^{7f}	+ 555		313	750	446	153
12	-COCH ₂ COCH ₃ ^{7g}	+ 560	1.0	313	6000	469	540
13	-COCH ₂ CO-Fur ^{7d}	+ 560	1.1	350	13833	444	3166
14	-COCH ₂ CO-Then ^{7d}	+ 560	1.6	315	832	445	228
				345	576		
15	-COCH ₂ CO-Pic ^{1d}	+ 560	> 1.6	339	18333	505	2280
16	-COCH ₂ CO-Nic ^{1d}	+ 560	> 1.6	337	14714	507	2233
17	-COCH ₂ CO-Isonic ^{1d}	+ 560	> 1.6	335	13143	512	2166
18	-COCH ₂ CO-Fc ^{7d}	+ 575	> 2	338	12250	486	2700
19	-COCH ₃ ^{7h}	+ 560	1.3	314	817	446	249
20	-CH=CHCO-Fc ^{7d}	+ 575	> 2	338	3570	480	1240
21	-COCH ₂ COCOOC ₂ H ₅ ⁷ⁱ	+ 610	1.7	313	12000	520	2160
22	-(COCH ₃) ₂ ^{7j}	+ 790				455	
23	-(COCH ₂ COCH ₃) ₂ ^{7h}	+ 790	> 2	315	(27000)	478	810

erwarteten Reihenfolge. Tabelle 1 gibt die an der rotierenden Pt-Anode in absolutem Acetonitril mit Natriumperchlorat als Grundelektrolyt vermessenen Halbstufenpotentiale der angegebenen Ferrocenderivate wieder.

Die Werte der coulometrischen Bestimmung der Elektronenzahl sind gleichfalls in Tabelle 1 aufgenommen.

Fig. 1 zeigt ein typisches Polarogramm, wie es analog auch für die anderen Ferrocenderivate gefunden wurde.

Wie Fig. 2 zeigt ist die Reaktion (1) streng reversibel. Die bei der Reaktion (1)

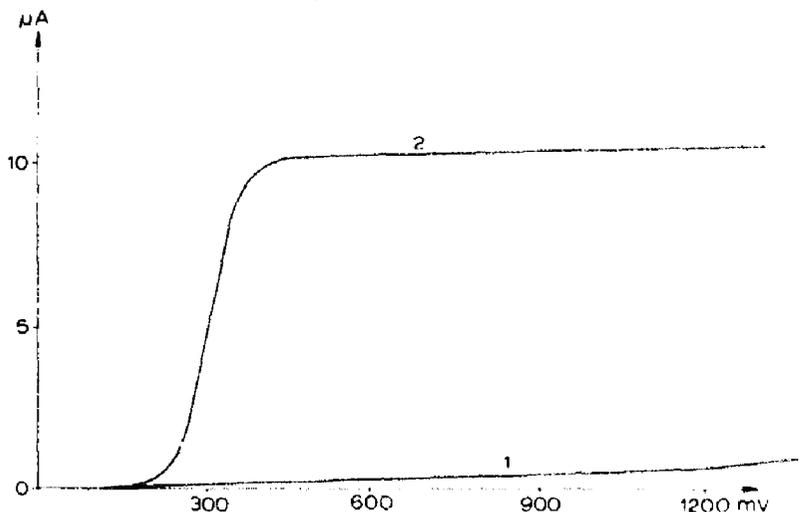


Fig. 1. Polarographische Oxydationskurve von Ferrocen in Acetonitril (2); als Leitelektrolyt diente 0.1 M NaClO₄-Lösung (1).

entstandenen Ferricinium-Kationen, indiziert durch ihre charakteristische blaue Farbe, können durch geeignete Reduktionsmittel (z.B. SnCl₂) wieder in die Ursprungsform zurückgeführt werden. Bei längerem Stehen zersetzen sich die gelösten Ferriciniumverbindungen, sie wurden nicht in Substanz isoliert.

Im Falle der von uns untersuchten Substituenteneinflüsse auf den Ferrocengrundkörper sind insgesamt nur elektrophile Einflüsse zu diskutieren. Alle untersuchten Substituenten üben einen $-I$ -Effekt aus, was sich in der erwarteten Verschiebung der E_1 -Werte nach positiveren Größen, im Vergleich zum unsubstituierten Ferrocen, ausdrückt. Bedingt durch die Auswahl sind in Bereichen bei +320, +380 und +560 mV zahlreiche Derivate mit annähernd gleichem Halbstufenpotential konzentriert. Das niedrigste wurde für Fc-CH₂OH ($E_1 = +315$ mV) gefunden. Der unerwartet niedrige Wert für Fc-CHO ($E_1 = +330$ mV) ist anscheinend auf Nebenreaktionen mit dem Lösungsmittel (CH₃CN) zurückzuführen und kann somit im Vergleich mit den anderen Werten nicht diskutiert werden. Die Halbstufenpotentiale der Ferrocenylpyrazole sind durch die unterschiedlichen Zweitsubstituenten in 5-Stellung des Pyrazolkerns geringfügig unterschieden, wobei 5-Methyl-3-ferrocenylpyrazol den geringsten Potentialwert auf Grund des Hyperkonjugationseffekts der Methylgruppe aufweist, während für 3-Ferrocenyl-5-isonicotinylpyrazol der positivste Potentialwert gemessen wurde. Dabei werden über den heteroaromatischen Pyrazolring Zweitsubstituenteneinflüsse auf den Ferrocensubstituenten übertragen. Im Bereich von $E_1 = +550$ mV werden vor allem carbonylsubstituierte Ferrocene

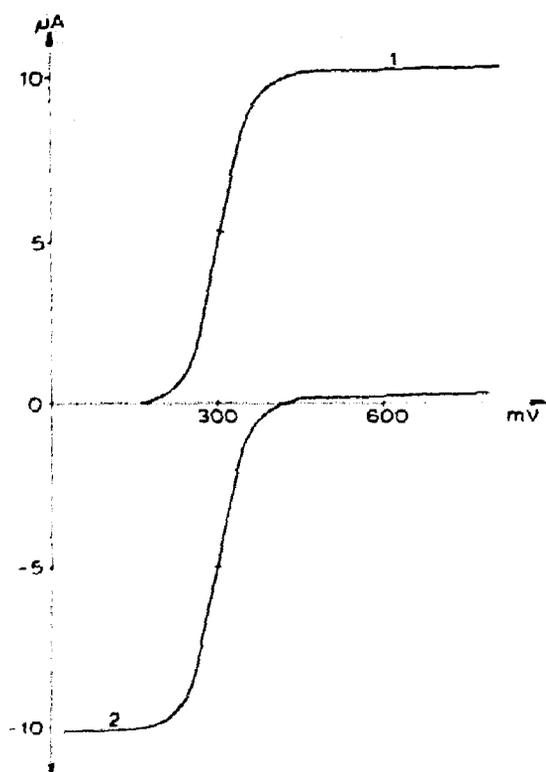
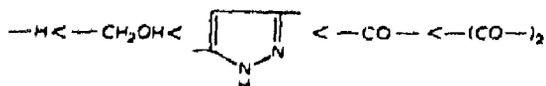


Fig. 2. Reversibilität der Reaktion (1). Oxydationsstufe des Ferrocens (1) und Reduktionsstufe des Ferroceniumions (2) unter gleichen Bedingungen.

oxydiert. Im Gegensatz zum Pyrazolylsubstituenten nivelliert die stark elektrophile Carbonylgruppe weitere Substituenteneinflüsse von solchen Resten, die durch die CO-Gruppe vom Ferrocenkern getrennt sind, in weitem Maße. In dieses Bild fügt sich gut der hohe positive Halbstufenpotentialwert für elektrophil disubstituierte Ferrocene, der +790 mV im Falle des Bis(acetoacetyl)ferrocens erreicht. In Ab-



hängigkeit vom elektrophilen Charakter der Substituenten verläuft die Verschiebung der Halbstufenpotentiale der Verbindungen 1 bis 23 zu positiven Werten.

Nachdem der Einfluß von Substituenten auf das Redox-Potential des Ferrocens diskutiert wurde, soll nun in ähnlicher Weise der Substituenteneinfluß auf Lage und Intensität der langwelligen Absorptionsbanden des Ferrocens im sichtbaren Bereich erörtert werden. Das Elektronenspektrum des Ferrocens⁸ weist drei deutlich ausgeprägte Banden bei 440, 324 und 202,5 nm sowie drei Schultern bei 230, 260 und 528 nm auf. Im Rahmen dieser Untersuchungen sollten vorwiegend die langwelligen Banden bei 440 und 324 nm in Hinblick auf ihre Änderung in Abhängigkeit vom Substituenten untersucht werden. Zuordnungen der Banden bei 440 und 324 nm wurden von verschiedenen Autoren vorgeschlagen. Die 324 nm-Bande wird u.a. einem *N-Q*-Übergang des Typs $3d \rightarrow MO^*$ oder $nMO \rightarrow MO^*$ oder aber einem

symmetrieverbotenen $N-V$ -Übergang zugeordnet^{8b}, während die Bande bei 440 nm als symmetrieverbotener $d-d$ -Übergang bezeichnet wird.

Lundquist und Cain^{8c} ordnen die 324 nm-Bande $Me-C$ -Übergängen zwischen Zentraleisen und CPD-Ringen (CPD = C_5H_5 -Anion) zu. Die gleiche Ursache geben sie für das Zustandekommen der 440 nm-Bande an, während Rosenblum^{8d} für die 440 nm-Bande $d-d$ -Übergänge am Eisen diskutiert, die aber von $C-T$ -Übergängen überlagert werden; die Bande bei 324 nm ist vorwiegend vom Typ $C-T$.

Grandberg, Gubin und Perewalowa^{8b} kommen zu Aussagen über die Zuordnung der Banden bei 324 nm und 440 nm durch Untersuchung des Substituenteneinflusses auf die Lage der Absorptionsmaxima, wobei hypsochrome bzw. bathochrome Verschiebungen der Bande bei 324 nm auf die zusätzliche Bildung von $p_\pi-d_\pi$ -Bindungen bzw. $d_\pi-p_\pi$ -Bindungen zurückgeführt werden. Die Bande bei 440 nm wird vorwiegend mittels $d-d$ -Übergängen am Eisen erklärt; nur starke $-I$ -Substituenten können demnach Einfluß auf die Lage dieses Absorptionsmaximums haben. Der Einfluß starker $-I$ -Substituenten auf die Lage der angeregten Zustände wird in Erwägung gezogen.

Die vorgeschlagenen Zuordnungen der Absorptionsbanden sollten nun im Vergleich zu den von uns vermessenen Halbstufenpotentialen sowie deren mögliche Korrelation mit den langwelligen Banden diskutiert werden. Um Lösungsmittelfeffekte zu eliminieren und vergleichbare Bedingungen zu den polarographischen Messungen zu schaffen, wurden die Spektren der substituierten Ferrocene 1 bis 23 in Acetonitril vermessen. In Tabelle 1 sind die λ - und ϵ -Werte der langwelligen Banden wiedergegeben. Fig. 3 zeigt einige typische Ferrocenspektren. Die kurzwelligen Bereiche mußten wegen des Lösungsmiteleinflusses vernachlässigt werden. In Fig. 4 wurden die beiden langwelligen Absorptionsmaxima der Ferrocenverbindungen 1 bis 23 gegen die Halbstufenpotentiale aufgetragen.

Um Zusammenhänge zwischen $E_{1/2}$ und λ zu erfassen, wurde $\lambda = 440$ nm und $\lambda = 324$ nm gegen $E_{1/2}$ aufgetragen; dabei ergeben sich folgende Korrelationen zwischen

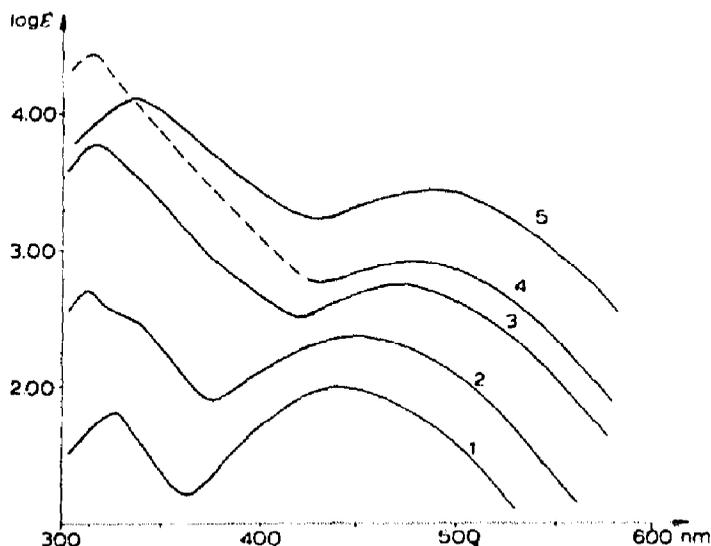


Fig. 3. Elektronenspektren einiger substituierten Ferrocene in Acetonitril: (1) = Ferrocen; (2) = 3-Ferrocenyl-5-methylpyrazol; (3) = Ferrocenylacetone; (4) = 1,1'-Bis(acetoacetyl)ferrocen; (5) = Diferrocenylmethan.

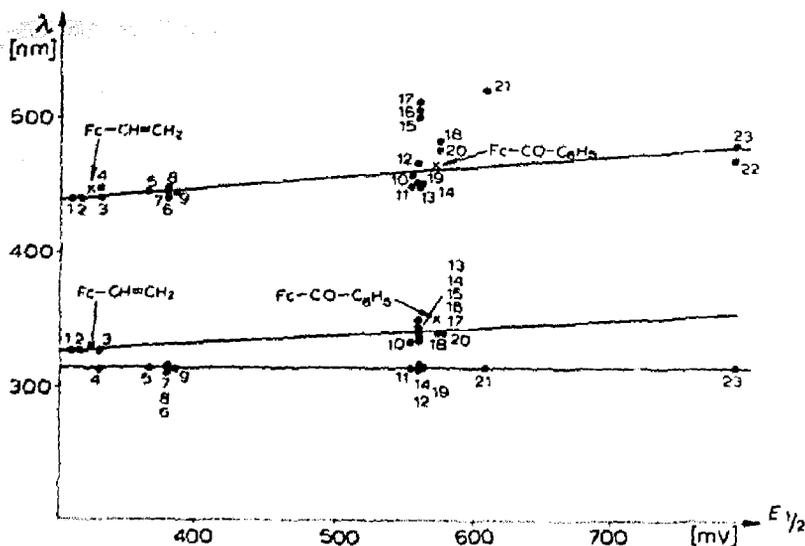


Fig. 4. Halbstufenpotentiale substituierter Ferrocene aufgetragen gegen deren Absorptionsmaxima im langwelligeren Bereich. Verbindungen 1 bis 23 siehe Tabelle 1. $X = \text{Fc-CH=CH}_2$; $E_{1/2} = 0.325 \text{ V}^{4a}$ und $\lambda = 328$ und 447 nm^{4a} . $X = \text{Fc-CO-C}_6\text{H}_5$; $E_{1/2} = 0.571 \text{ V}^{4a}$ und $\lambda = 355$ und 462 nm^{4a} .

$E_{1/2}$ und λ : mit Zunahme der $E_{1/2}$ -Werte substituierter Ferrocene in Abhängigkeit vom elektrophilen Charakter des Substituenten R erfolgt bathochrome Verschiebung der langwelligsten Bande bei 440 nm. Änderungen des Halbstufenpotentials und des Absorptionsmaximums stehen dabei in linearem Zusammenhang, wie die erste Korrelationsgerade zeigt. Die zweite langwellige Bande des Ferrocens bei 324 nm verhält sich demgegenüber bei Substitution etwas anders.

Zunächst führen mesomeriefähige Substituenten (Pyrazol-, Carboxy- und Carbmethoxyderivate) zu einer hypsochromen Verschiebung der Bande, deren Lage dann für alle Verbindungen nahezu konstant bleibt, wie aus der unteren Korrelationsgeraden zu erkennen ist. Andere Substituenten rufen wiederum eine bathochrome Verschiebung hervor, die in linearem Zusammenhang mit dem Halbstufenpotential steht, aber weniger stark ausgeprägt ist als im Falle der 440 nm-Bande.

Diese Wechselbeziehung zwischen Halbstufenpotential und der Lage der Absorptionsmaxima im langwelligeren Bereich kann mit Hilfe der MO-Theorie qualitativ gedeutet werden. Aus der Vielzahl von MO-Behandlungen des Ferrocens und anderer Sandwich-Verbindungen⁹ erwies sich für die Diskussion unserer Ergebnisse das von Schustorowitsch und Djatkina¹⁰ auf der Basis von SCF-MO-Berechnungen aufgestellte Elektronentermschema am geeignetsten. Nach diesen Autoren wird das höchste besetzte Niveau im Ferrocen (e_{2g}) durch folgende Linearkombinationen gebildet:

$$(e_{2g}): \alpha e_{2g}(\text{CPD}) + \beta d_{xy;x^2-y^2}(\text{Me}) = 0.52 e_{2g} + 0.85 (3d_{xy;x^2-y^2}); \quad -6.39 \text{ eV}$$

während sich die beiden niedrigsten unbesetzten Niveaus zu

$$(a_{1g}^*): 0.87 a_{1g} + 0.49 s; \quad -1.50 \text{ eV} \quad \text{und}$$

$$(a_{2u}^*): 0.99 a_{2u} + 0.10 p_z; \quad +0.54 \text{ eV} \quad (\text{bei S. und D. als } a_{1u}^* \text{ bezeichnet)}$$

ergeben. Diese Energieniveaus sind für die Diskussion der Substituentenabhängigkeit der Lage der Halbstufenpotentiale sowie der Lage der langwelligen Absorptionsmaxima maßgebend, da durch elektrophile (bzw. auch nucleophile) Substitution am Ferrocen das höchste besetzte (e_{2g}) und die niedrigsten unbesetzten (a_{1g}^* , a_{2u}^*) Niveaus sowohl hinsichtlich ihrer absoluten Lage, als auch bezüglich ihres Abstandes zueinander verändert werden.

Die Zunahme des elektrophilen Charakters des Substituenten bewirkt Verschiebung der Halbstufenpotentiale nach positiveren Werten; die e_{2g} -Terme sind also nach negativeren Werten verschoben. Die Verschiebung des e_{2g} -Terms durch elektrophilen Substituenteneinfluß auf das Ferrocen kann auch von Einfluß auf die Lage der langwelligen Absorptionsbanden sein, deren Übergänge von diesem Niveau ihren Ursprung nehmen. Die Veränderung der Lage der Absorptionsmaxima muß jedoch nicht zwangsläufig parallel mit der Änderung der Ionisierungsenergie—die dem Halbstufenpotential äquivalent ist—verlaufen, da in Abhängigkeit vom elektrophilen Charakter des Substituenten R nicht nur die Lage des e_{2g} -Terms sondern auch die der a_{1g}^* - und a_{2u}^* -Terme geändert werden können.

Diese möglichen Niveauverschiebungen sowie auch substitutionsbedingte Änderungen von α und β zueinander erschweren die genaue Bandenzuordnung und die Deutung der Wechselbeziehungen zwischen λ_{\max} und E_1 .

Zunächst lassen sich unter Berücksichtigung der D_{5d} -Symmetrie des Ferrocens, die im Falle der Substitution gestört wird, die langwelligen Banden Übergängen zwischen e_{2g} - a_{1g}^* (440 nm-Bande) bzw. zwischen e_{2g} - a_{2u}^* (324 nm-Bande) zuordnen.

Die Intensität der 440 nm-Bande entspricht dem symmetrieverbotenen $g-g$ Übergang. Die Zunahme der Intensität dieser Bande nach der Substitution folgt aus der Lockerung des Übergangsverbots durch Symmetriestörung. Die starke Substitutionsabhängigkeit der Lage dieser Bande im Vergleich zur 324 nm-Bande ist im Zusammenhang mit dem hohen Eisenanteil sowohl im e_{2g} -Term, als auch im a_{1g}^* -Term zu sehen.

Die 324 nm-Bande ist einem symmetrieverbotenen e_{2g} - a_{2u}^* -Übergang zuzuordnen. Der Eisenbeitrag zum a_{2u}^* -Term ist wesentlich geringer als zum a_{1g}^* -Term. Daraus kann die geringere Substitutionsabhängigkeit der Lage dieser Bande erklärt werden. Die konstante hypsochrome Verschiebung, wie sie für einige Verbindungen gefunden wurde, kann auf die Erhöhung des Ringbeitrages am a_{2u}^* -Term durch mesomeriefähige Substituenten zurückgeführt werden.

Die Deutung der oberen Korrelationsgeraden (Fig. 4) ergibt sich wie folgt: Die elektrophile Substitution bewirkt die Verschiebung des e_{2g} -Terms nach negativeren Werten. Den gleichen Einfluß üben $-I$ -Substituenten auf die Lage des a_{1g}^* -Terms aus, so daß E_1 und $\lambda=440$ nm miteinander korrelieren. Abweichungen von der Korrelationsgeraden können durch substitutionsbedingte Änderungen des Ringanteils im a_{1g}^* -Term erklärt werden.

Der Unterschied im Anstieg der Korrelationsgeraden zwischen E_1 gegen $\lambda=440$ nm und E_1 gegen $\lambda=324$ nm indiziert die Elektronendonatorfunktion des Zentraleisens. Durch den geringen Eisenanteil am a_{2u}^* -Term ändert sich die Lage der 324 nm-Bande weniger stark hinsichtlich der Änderung des elektrophilen Charakters des Substituenten.

Die Lage der dritten Korrelationsgeraden folgt aus dem Einfluß der mesomeriefähigen Substituenten auf den Ringanteil des a_{2u}^* -Terms, wie zuvor bereits diskutiert.

EXPERIMENTELLER TEIL

Darstellung der Ferrocenderivate

Die Darstellung zahlreicher Ferrocenderivate erfolgte nach den in Tabelle 1 zitierten Literaturangaben; lediglich für einige ferrocensubstituierte 1,3-Diketone sind die Synthesevorschriften bisher noch nicht veröffentlicht. Die Darstellung von Diferrocenoylmethan, (2-Thenoyl)ferrocenoylmethan, (2-Furoyl)ferrocenoylmethan^{1c} erfolgte, in analoger Weise wie für die isomeren Pyridoylferrocenoylmethane beschrieben^{1d}, durch Kondensation von Acetylferrocen mit dem entsprechenden Carbonsäureester in Gegenwart basischer Kondensationsmittel^{7d}.

Die Darstellung der Pyrazole erfolgte wie unter Ref. 1d beschrieben. 1,3-Diferrocenylpropenon konnte durch alkalische Kondensation von Acetylferrocen mit Ferrocenaldehyd dargestellt werden^{7d}.

Darstellung und Reinigung der für die Messungen benötigten Reagenzien

Acetonitril. Für die polarographischen Messungen wurde als oxydationsunempfindliches Lösungsmittel Acetonitril verwendet, das modifiziert nach O'Donell¹¹ gereinigt wurde. Sdp. 81.5°, max. H₂O-Gehalt (nach Karl-Fischer-Titration): $2 \cdot 10^{-3} \%$.

Natriumperchlorat. Nach Biedermann¹² wurde NaClO₄ durch Reaktion von zweifach umkristallisiertem p.A. Na₂CO₃ mit p.A. HClO₄ dargestellt. Als Leitelektrolyt wurde eine 0.1 M Lösung von NaClO₄ in Acetonitril verwendet. In diesem System können polarographische Messungen bis +1800 mV durchgeführt werden.

Ferrocen und Derivate. Die Verbindungen 1 bis 23 wurden mehrfach umkristallisiert und kamen in Form $2 \cdot 10^{-3}$ M Lösungen in Acetonitril zur polarographischen Messung. Zur Aufnahme der Absorptionsspektren wurden Lösungen geeigneter Konzentration in Acetonitril verwendet.

Spektroskopische Untersuchungen

Die Spektren wurden mit einem Spektralphotometer SP 800 der Firma Unicam aufgenommen.

Polarographische Untersuchungen

Die polarographischen und coulometrischen Messungen erfolgten mit dem Polarographen PO 4 der Firma Radiometer. Als Meßzelle diente eine von Dvorak, Némec und Zýka¹³ vorgeschlagene dreiteilige Zelle, die nach Pecsok¹⁴ modifiziert wurde. Als Bezugselektrode wurde eine Kalomelektrode mit gesättigter NaCl-Lösung verwendet, deren Potential im Vergleich zur SCE um 6 mV nach negativeren Potentialen verschoben ist. Alle gemessenen Potentiale wurden auf die SCE umgerechnet. Um Verunreinigungen der Kalomelektrode während der Messung auszuschalten wurde der Meßraum der Zelle mit 0.1 M NaClO₄-Lösung in Acetonitril beschickt, während der Mittelraum 0.6 M NaClO₄-Lösung in Acetonitril enthält. Vor Beginn der Messungen wurde durch die Lösungen gut gereinigter Stickstoff¹⁵ geleitet. Die Meßelektrode bestand aus einer rotierenden Platinelektrode (600 U/min) von 3 mm Länge und 0.5 mm Durchmesser. Der Ohm'sche Widerstand der Zelle, gemessen zwischen rotierender Pt-Elektrode und Kalomelektrode, betrug 1 bis 1.5 kΩ.

Für die coulometrischen Bestimmungen der Elektronenzahlen der untersuchten Redox-Übergänge wurde gleichfalls der Polarograph PO 4, aber bei konstantem Potential verwendet. Die Elektrolyse bei konstantem Potential wurde mittels rotierender Pt-Anode (1400 U/min) durchgeführt. Die Oberfläche der Pt-Spirale betrug ca. 7 cm², während die verwendete Kalomelelektrode eine Oberfläche von ca. 16 cm² aufwies; sie wurde selbst bei Maximalströmen von 200 µA nicht merklich polarisiert. Durch Registrierung der Zeitabhängigkeit des Stromes bei konstantem Potential und Wägung des aufgezeichneten Flächenstücks wurde die mit dem Redox-Vorgang verbundene Elektronenzahl mit einer Reproduzierbarkeit von 5% ermittelt.

Die mittels einer Mikrobürette vom Typ Agla in das Meßgefäß überführten Mikromengen ($0.01 \pm 5 \cdot 10^{-5}$ ml) wurden bei 20° jeweils an der gleichen Elektrode vermessen.

DANK

Wir danken den Herren Prof. Dr. J. ZÝKA und Dr. I. NĚMEC vom Institut für Analytische Chemie der Karls-Universität Prag, ČSSR, für die Möglichkeit zur Durchführung der experimentellen Untersuchungen und für wertvolle Hinweise. Herrn Prof. Dr. E. HOYER und Herrn Dipl. Phys. A. REINHOLD danken wir für die Diskussion des Manuskripts und für damit verbundene Anregungen und Vorschläge.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Halbstufenpotentiale verschiedener elektrophil substituierter Ferrocene wurden bestimmt und in Abhängigkeit von Substituenten diskutiert. Des weiteren wurde der Substituenteneinfluß auf die Lage der langwelligen Absorptionsbanden bei 440 und 324 nm untersucht. Zusammenhänge zwischen der Verschiebung von $E_{1/2}$ und λ in Abhängigkeit vom elektrophilen Charakter des Substituenten konnten mit Hilfe der MO-Theorie qualitativ gedeutet werden.

SUMMARY

The half-wave potentials of some electrophilic substituted ferrocenes were evaluated and discussed in terms of the substituent. Further the influence of substituents on the position of the longest wave length absorption bands (440 and 324 nm) was examined. Correlations between $E_{1/2}$ - and λ -shifts and the electrophilic character of the substituents are interpreted qualitatively on the basis of the MO theory.

LITERATUR

- 1 (a) L. WOLF UND M. BEER, *Naturwissenschaften*, 45 (1958) 311;
(b) L. WOLF, H. FRANZ UND H. HENNIG, *Z. Chem.*, 1 (1960) 27;
(c) L. WOLF UND H. HENNIG, *Z. Chem.*, 3 (1963) 469;
(d) L. WOLF UND H. HENNIG, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 341 (1965) 1.
- 2 O. GÜRTLER UND H. HENNIG, in Vorbereitung.
- 3 (a) L. WOLF, H. HENNIG UND I. P. SEREDA, *J. Prakt. Chem.*, 32 (1966) 105;
(b) L. WOLF, H. HENNIG UND I. P. SEREDA, *Zh. Neorg. Khim.*, 12 (1967) 450.
- 4 (a) T. KUWANA, D. E. BUBLITZ UND G. HOH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5811;
(b) G. L. K. HOH, W. E. MCEWEN UND J. KLEINBERG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 3949

- 5 (a) J. TIROUFLET, E. LAVIRON, R. DABARD UND J. KOMENDA, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1963) 857;
(b) J. TIROUFLET, R. DABARD UND E. LAVIRON, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1963) 1655;
(c) J. KOMENDA, *Chem. Zvesti.*, 18 (1964) 378.
- 6 (a) S. P. GUBIN UND E. G. PEREWALOWA, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 143 (1962) 1351;
(b) E. G. PEREWALOWA, S. P. GUBIN, S. A. SMIRNOWA UND A. N. NESMEJANOW, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 147 (1964) 384.
- 7 (a) M. BEER, Dissertation, Universität Leipzig, 1959;
(b) J. K. LINDSAY UND C. R. HAUSER, *J. Org. Chem.*, 22 (1957) 355;
(c) M. ROSENBLUM, *Chem. Ind. (London)*, (1957) 72;
(d) H. HENNIG, Dissertation, Universität Leipzig, 1963;
(e) P. J. GRAHAM, R. V. LINDSEY, G. W. PARSHALL, M. L. PETERSON AND G. M. WHITMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 3416;
(f) K. L. RINEHART, JR., K. L. MOTZ AND S. MOON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79 (1957) 2749;
(g) R. WAGENER, Dissertation, Universität Leipzig, 1965;
(h) H. FRANZ UND H. HENNIG, Diplomarbeiten, Universität Leipzig, 1960.
- 8 (a) W. F. LITTLE, C. N. REILLEY, J. D. JOHNSON UND A. P. SANDERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 1376;
(b) D. R. SCOTT UND R. S. BECKER, *J. Chem. Phys.*, 35 (1963) 516;
(c) R. T. LUNDQUIST UND M. CAIS, *J. Org. Chem.*, 27 (1962) 1167;
(d) M. ROSENBLUM, J. O. SANTER UND W. G. HOWELLS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1450;
(e) K. I. GRANDBERG, S. P. GUBIN UND E. G. PEREWALOWA, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1966) 549.
- 9 (a) E. C. FISCHER UND H. P. FRITZ, *Advan. Inorg. Chem.*, 1 (1959) 56;
(b) G. WILKINSON UND F. A. COTTON, *Progr. Inorg. Chem.*, 1 (1959) 78;
(c) J. P. DAHL UND C. J. BALLHAUSEN, *Mut. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk.*, 33 (1961) 1-22;
(d) R. D. FISCHER, *Theor. Chim. Acta*, 1 (1963) 418;
(e) M. ROSENBLUM, *Chemistry of the Iron Group Metallocenes*, New York, 1965, S. 13f.
- 10 E. M. SCHUSTOROWITSCH UND E. M. DJATKINA, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 131 (1960) 113; *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 133 (1960) 141; *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 128 (1959) 1234; *Zh. Strukt. Khim.*, 1 (1960) 109; *Zh. Strukt. Khim.*, 3 (1963) 345.
- 11 J. F. O'DONNELL, J. T. AYRES AND C. K. MANN, *Anal. Chem.*, 37 (1965) 1161.
- 12 G. BIEDERMANN, *Ark. Kemi*, 9 (1956) 227.
- 13 V. DVOŘAK, I. NĚMEC UND J. ZÝKA, *Microchem. J.*, 12 (1967) 99.
- 14 R. L. PECSOK UND R. S. JUREL, *Anal. Chem.*, 27 (1955) 165.
- 15 F. R. MEYER UND G. RONGE, *Angew. Chem.*, 52 (1939) 637.