

STEREOCHEMIE VON METALLOCELENEN XXXIV*. DIE RACEMISIERUNG VON OPTISCH AKTIVEN METALLO- CELENEN

HEINZ FALK, HARALD LEHNER, JOSEF PAUL UND ULRIKE WAGNER

Lehrkanzel für Organische Chemie der Universität Wien (Österreich)

(Eingegangen den 23. Oktober 1970)

SUMMARY

The acid catalyzed racemisation of optically active acylferrocenes proceeds intramolecularly as was shown by kinetic studies, deuterium labelling, investigation of the solvent dependence and determination of the activation parameters. Optically active alkylferrocenes as well as cymantrene (π -cyclopentadienylmanganese tricarbonyl) and benchrotrene (π -benzenechromium tricarbonyl) derivatives do not undergo such an acid catalyzed racemisation.

ZUSAMMENFASSUNG

Die säurekatalysierte Racemisierung von optisch aktiven Acylferrocenen verläuft intramolekular, wie durch kinetische Studien, Deuterierungsexperimente, Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses und der Aktivierungsgrößen bewiesen wurde. Bei optisch aktiven Alkylferrocenen sowie Derivaten des Cymantrens (π -Cyclopentadienylmangan-tricarbonyl) und Benchrotrens (π -Benzolchrom-tricarbonyl) erfolgt keine säurekatalysierte Racemisierung.

EINLEITUNG

In mehreren Mitteilungen wurden Darstellung, Racematspaltung, chiroptische Eigenschaften, konfigurative Korrelationen, Ermittlung der optischen Reinheit und Bestimmung der Absolutkonfigurationen von optisch aktiven Derivaten des Ferrocens², Cymantrens³, Benchrotrens^{2,4} und Ruthenocens⁵ beschrieben. Bei all diesen Untersuchungen war die enantiomere Stabilität—selbst unter energischen Reaktionsbedingungen—bemerkenswert. Dies schien auch plausibel, da ja für eine Racemisierung Metall-Ligandenbindungen oder Liganden-Substituenten-Bindungen reversibel gelöst werden müssen. Aus diesem Verhalten (gleichbleibende optische Aktivität bei den üblichen Reinigungsoperationen, chemische Korrelation mit identischen Endprodukten ohne Änderung der optischen Aktivität) wurde zunächst geschlossen, dass eine Racemisierung dieser Verbindungen nicht in Betracht zu

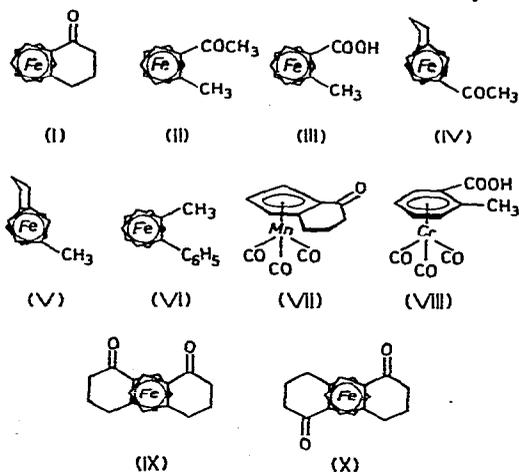
* XXXIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

ziehen wäre. Eine Beobachtung von Slocum⁶ hat uns dann veranlasst, dieses Problem näher zu untersuchen: Er fand nämlich, dass (+)-1,2-(1-Oxotetramethylen)ferrocen (I) in siedendem Nitromethan unter Einwirkung von AlCl_3 nach einer Stunde die Hälfte seiner ursprünglichen optischen Aktivität eingebüßt hatte. Erste Versuche hatten gezeigt⁷, dass dieses Verhalten offenbar nicht auf ein einzelnes Beispiel beschränkt ist.

In der vorliegenden Mitteilung sollen anhand einiger charakteristischer Ferrocene die Grenzen der Racemisierung sowie Hinweise auf den mechanistischen Ablauf untersucht werden. Im Lichte der Ergebnisse sollen dann kurz die bisherigen Resultate bei optisch aktiven Metallocenen kritisch beleuchtet, bzw. Richtlinien für die weitere Bearbeitung dieses Gebietes erstellt werden.

METHODIK UND ERGEBNISSE

Der Verlauf der Racemisierung von optisch aktiven Metallocenderivaten sollte vor allem aufgrund der Kinetik unter entsprechenden Bedingungen (Variation von funktionellen Gruppen, Lösungsmitteln, Temperatur und Katalysatoren) untersucht werden. Weitere Einblicke (Molekularität) sollte die Isotopenmarkierung einzelner Verbindungen gestatten, wofür Deuterierungsexperimente besonders geeignet schienen. Die Messung der optischen Aktivität erfolgte über den Circular-dichroismus (CD) (bei Ferrocenen) bzw. die optische Drehung (bei Benchrotrenen und Cymantrenen); die Deuterierungsexperimente wurden massenspektroskopisch verfolgt. Im Laufe des Racemisierungsvorganges können drei verschiedene Spezies auftreten (vgl. Ref. 7); daher wurde jedem Versuchsansatz Ascorbinsäure als Antioxidans zugesetzt, womit z.T. die Racemisierung einer Spezies verfolgt werden konnte.



Die Ergebnisse der Racemisierungsexperimente mit den in der Formelübersicht gezeigten Verbindungen sind im folgenden unter (1)–(6) zusammengefasst.

(1). Bestimmung der Reaktionsordnung

(1.1). Für die Verbindungen (I)–(VI) in Nitromethan bei 368.2° K gab Auftragen von $\log \Delta \epsilon$ gegen die Zeit eine gute lineare Korrelation; diese wurde bei allen unten

angeführten Experimenten überprüft. In keinem Fall konnten ausser Zersetzungsprodukten Neben- oder Isomerisierungsprodukte beobachtet werden.

(1.2). Die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit (= Racemisierungsgeschwindigkeit) ist unabhängig von der Anfangskonzentration und der optischen Reinheit des Ausgangsmaterials, wie Tabelle 1 für (I) bei 368.2°K in Nitromethan mit einer äquimolaren Menge HClO₄ als Katalysator und Ascorbinsäure (AS) als Antioxidans (~3 mg/ml) zeigt. (Geschwindigkeits-Konstante $k(I)$ für die Reaktion 1. Ordnung).

TABELLE 1

KONZENTRATIONSABHÄNGIGKEIT DER RACEMISIERUNGSGESCHWINDIGKEIT [$k(I)$]

Konzentration (Mol/l)	Optische Reinheit (p. %)	$k(I) \times 10^4$ (sec ⁻¹) ^a
4.72	100	7.0
2.36	100	7.0
4.72	63	7.0

^a Der Korrelationskoeffizient der log $\Delta\varepsilon$ vs. Zeit-Geraden lag hier und in allen anderen Fällen um 0.99.

(2). Aktivierungsgrößen

Diese wurden aus der Temperaturabhängigkeit der Racemisierung von (I) in Nitromethan mit der äquimolaren Menge HClO₄ (als Katalysator) und AS (als Antioxidans) ermittelt. Berücksichtigt man, dass die Reaktionsgeschwindigkeit gleich der halben Racemisierungsgeschwindigkeit [$k(I)$] ist, errechnet sich:

$$E_a = 32.8 \pm 0.8 \text{ kcal/Mol } (\approx \Delta H^\ddagger) \text{ und} \\ \Delta S^\ddagger = 14.2 \pm 2.0 \text{ Clausius.}$$

Der Korrelationskoeffizient der log $k(I)$ vs. $1/T$ -Geraden betrug 0.997.

TABELLE 2

TEMPERATURABHÄNGIGKEIT VON $k(I)$

Temp. (°K)	$k(I) \times 10^4$ (sec ⁻¹) ^a
359.2	2.3
363.2	3.6
365.2	4.7
368.2	7.0

^a Bei tieferen Temperaturen ergeben sich längere Reaktionszeiten, wobei Zersetzung überwiegt. Dies bedingt den verhältnismässig engen Temperaturbereich.

(3). Der Einfluss des Reaktionsmediums

(3.1). Die Variation des Lösungsmittels bei (I) mit einer äquimolaren Menge HClO₄ und AS lieferte die in der Tabelle 3 enthaltenen Daten.

(3.2). In der Tabelle 4 finden sich die Ergebnisse einer Verdünnungsreihe (Nitromethan/Toluol) für (I) mit einer äquimolaren Menge HClO₄ und AS bei 368.2°K. Der Korrelationskoeffizient für die Gerade $(\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1)$ gegen log $k(I)$ beträgt 0.97; das Kirkwoodsche Feldmodell⁹ ist also gut erfüllt.

TABELLE 3

LÖSUNGSMITTELABHÄNGIGKEIT VON $k(I)$

Lösungsmittel	Temp. (°K)	$k(I) \times 10^4$ (sec ⁻¹)	ϵ	Temp. (°C)	Donizität ^a
Nitromethan	368.2	7.0	35.9	30	2.7
Nitroäthan	368.2	10.0	28.1	30	~2
Dichloräthylen-carbonat	368.2	1.4	31.6	25	3.2
Ameisensäure	368.2	1.0	58.5	16	
Acetonitril	350.2	0	37.5	20	14.1
Methylcyclohexan	369.2	0	2.0	20	
Methylenchlorid	314.2	0	8.9	25	
Dimethylformamid	369.2	0	36.1	25	26.2
Äthanol ^b	350.2	0	35.1	25	

^a Siehe Ref. 8. ^b 80 Vol. %.

TABELLE 4

MISCHUNGSREIHE NITROMETHAN/TOLUOL

Vol. % Toluol im Gemisch	$(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ (368.2°K)	$k(I) \times 10^4$ (sec ⁻¹)
0.0	0.492	7.0
28.6	0.420	1.4
34.0	0.414	1.0
42.2	0.393	0.7
50.0	0.375	0.2
100.0	0.222	0

(4). Variation des Katalysators

Die Umsetzung von (I) in Nitromethan bei 368.2°K mit einer Auswahl von Katalysatoren ist in der Tabelle 5 zusammengestellt.

(5). Variation der Struktur

In der folgenden Tabelle 6 sind die Racemisierungsgeschwindigkeits-Konstanten für die Verbindungen (I)–(VII), gemessen in Nitromethan mit einer äquimolaren Menge HClO₄ und AS bei 368.2°K, enthalten. Die Isomerisierung der beiden "Diketone" (IX) und (X) erfolgte unter den gleichen Bedingungen: Ausgehend von (IX) erhält man nach 3 Stunden 15% an (X), aus (X) 10% an (IX). Eine Äquilibration konnte wegen der langen Reaktionszeiten und der dadurch bedingten Zersetzung nicht erreicht werden.

(6). Versuche mit deuterierten Verbindungen

(6.1). Zur Entscheidung zwischen intramolekularem oder Dissoziations-Rekombinations-Mechanismus wurde jeweils eine äquimolare Mischung von un-deuterierter mit der am Kern perdeuterierten Verbindung unter den Bedingungen der

TABELLE 5

VARIATION DES KATALYSATORS

Katalysator	(I)/Katalysator (Mol)	$k(I) \times 10^4$ (sec^{-1})	Antioxidans
HClO ₄	1/0.3	7.1	AS
HClO ₄	1/1.0	7.0	AS
HClO ₄	1/3.0	7.1	AS
AlCl ₃	1/2.0	3.4	
BF ₃ ·Et ₂ O	1/1.0	8.4	
SnCl ₄	1/2.0	5.9	SnCl ₂
HClO ₄ /HNO ₃	1/1.0	~80.	
Ferricenium-perchlorat	1/0.9	< 0.2	
	1/0.0	0	
Ascorbinsäure (AS)	1/4.0	0	AS

TABELLE 6

VARIATION DER METALLOCELENSTRUKTUR

Verbindung	$k(I) \times 10^4$ (sec^{-1})	Katalysator	Lösungsmittel	Temp. (°K)
(I)	7.0	HClO ₄	CH ₃ NO ₂	368.2
(II)	1.3	HClO ₄	CH ₃ NO ₂	368.2
(III), (IV), (V)	0	HClO ₄	CH ₃ NO ₂	368.2
(III)	~80	HNO ₃ /HClO ₄	CH ₃ NO ₂	368.2
(VI)	< 0.2	HClO ₄	CH ₃ NO ₂	368.2
(II), (IV), (V)	0	AlCl ₃	CH ₂ Cl ₂	313.9
(VII), (VIII)	0		CH ₃ NO ₂	368.2
(VII), (VIII)	0	HClO ₄	CH ₃ NO ₂	368.2

TABELLE 7

UMSETZUNG VON DEUTERIERTEN FERROCENEN

Gemisch	Katalysator	Antioxidans
(I) + (I)-d ₈		AS
(I) + (I)-d ₈	HClO ₄	AS
(I) + (I)-d ₈	AlCl ₃	
(I) + (I)-d ₈	SnCl ₄	SnCl ₂
(I) + (I)-d ₈	HNO ₃ /HClO ₄	
(+) - (I) + (I)-d ₈	HClO ₄	AS ^a
Ferrocen + Ferrocen-d ₁₀	AlCl ₃	^b
Ferrocen + Ferrocen-d ₁₀	HClO ₄	AS ^b
Äthylferrocen + Äthylferrocen-d ₉	AlCl ₃	^b

^a Hier trat nach zwei Halbwertszeiten die erwartete Abnahme der optischen Aktivität auf 1/4, nach vier Halbwertszeiten auf 1/16 des Anfangswertes ein. ^b Umsetzung über zwei Stunden (vgl. Ref. 9).

Racemisierungsexperimente zwei Halbwertszeiten lang umgesetzt. Die Isotopenverteilung wurde vor- und nachher massenspektrometrisch bestimmt: bei den in der Tabelle 7 angegebenen Beispielen trat keine Verschiebung in der Isotopenverteilung auf, d.h. es war weder Deuterium-Wanderung noch intermolekularer Austausch von Liganden (wie z.B. Cyclopentadienyl-R) erfolgt.

(6.2). Umsetzung von Ferrocen + Ferrocen- d_{10} in siedendem Methylenchlorid mit $AlCl_3$ führte schon innerhalb weniger Minuten zu einer statischen Verteilung von Deuterium; (I) + (I)- d_8 zeigt auch nach zwei Stunden keine Veränderung der Isotopenverteilung. Äthylferrocen + Äthylferrocen- d_9 gab nach zwei Stunden unter denselben Bedingungen das bereits früher¹⁰ beobachtete Disproportionierungsgemisch (Molverhältnis Ferrocen/Äthylferrocen/Diäthylferrocen nach einer Stunde 1/2/1.4; nach zwei Stunden 1/1.7/1.4). Die Komponenten dieses Gemisches zeigten statistische Deuteriumverteilung.

DISKUSSION

Die mitgeteilten Ergebnisse beweisen zunächst, dass in allen Fällen, in denen Racemisierung eintritt, die Reaktion erster Ordnung in bezug auf das Ferrocenderivat ist. In die Geschwindigkeitsbeziehung geht die Konzentration des verwendeten Katalysators nicht wesentlich ein. Dies schliesst alle Mechanismen aus, die im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt über intermolekulare Assoziate verlaufen. Von den beiden möglichen Mechanismen, und zwar jenem, bei dem zuerst eine Dissoziation der Form $C_5H_5-Fe-C_5H_4R \rightleftharpoons C_5H_5-Fe^+ + ^-C_5H_4-R$ und nachträglich wieder die Rekombination erfolgt (vgl. Ref. 6) bzw. der streng intramolekularen Racemisierung, konnte durch die Deuterierungsexperimente zugunsten des letzteren entschieden werden: Bei ersterem müssten ja nach einer partiellen Racemisierung Isotopenverteilungen der Form (I)-($d_0 + d_3 + d_4 + d_8$) auftreten—tatsächlich verändert sich aber das Verhältnis des ursprünglich eingesetzten Gemisches (I)-($d_0 + d_8$) nicht, obwohl im Beobachtungszeitraum die optische Aktivität drastisch abnimmt. Dies ist also die rein phänomenologische Seite des Problems: man hat es mit einem streng intramolekularen Vorgang zu tun. Dafür spricht auch die hohe positive Aktivierungsentropie.

Für einen solchen, zur Racemisierung führenden, intramolekularen Prozess kommen zwei (prinzipiell verschiedene) Möglichkeiten in Betracht: Einerseits kann die Bindung Metall-Ring innerhalb des "Lösungsmittelkäfigs" geöffnet und nach dem "Umklappen" wieder geschlossen werden, und andererseits könnte auch eine "Platzwechselreaktion" der an den Ring gebundenen Reste auftreten (z.B. in Form einer reversiblen Friedel-Crafts-Reaktion). Gegen die zweite Möglichkeit sprechen die folgenden Befunde:

Bei Acylferrocenen, wie z.B. dem Acetylferrocen ist eine Friedel-Crafts-Alkylierung am substituierten Ring kaum möglich¹¹, da dieser stark desaktiviert ist. Dies spricht gegen die Reversibilität einer Friedel-Crafts-Alkylierung bei (I) oder (II). Ferner beobachtet man bei Verbindungen wie (I) unter den Racemisierungsbedingungen keine Wanderung von Deuterium; (I)- d_8 lässt sich deshalb auch nicht direkt durch Austausch-Reaktionen darstellen (vgl. den experimentellen Teil!).

Schliesslich müssten bei der reversiblen Friedel-Crafts-Acylierung von (II) alle drei möglichen Isomeren (2-, 3- und 1'-Acetylmethylferrocen) auftreten, wie sie ja bei

der Acylierung von Methylferrocen¹² in etwa vergleichbaren Anteilen gebildet werden. Wir konnten jedoch keines dieser Isomeren isolieren. Ebenso müsste dann bei (IV) eine mit (II) vergleichbare Racemisierung auftreten. Man erhält hier jedoch nur allmähliche Zersetzung ohne Racemisierung. Wird die Metall-Ring-Bindung geöffnet, so verhindert die Brückenspannung offensichtlich eine Rekombination: es kommt zur Bildung von Folge- bzw. Zersetzungsprodukten.

Aber auch die Untersuchung der Lösungsmittelabhängigkeit unterstützt jenen Mechanismus, der die Beteiligung einer Metall-Ring-Bindung beinhaltet. Friedel-Crafts-Reaktionen zeigen innerhalb weiter Grenzen keine wesentliche Lösungsmittelabhängigkeit: man kann sie z.B. auch in Petroläther durchführen¹³. Die vorliegende Racemisierung ist jedoch in drastischer Weise mit einigen wenigen Lösungsmitteln verknüpft. Schliesslich ist kaum anzunehmen, dass eine Cyclopentadienyl-Acyl- oder Cyclopentadienyl-Alkyl-Bindung durch HClO₄ oder gar HNO₃ reversibel gelöst werden kann.

In den untersuchten Fällen dürfte also bei der Racemisierung innerhalb eines "Lösungsmittelkäfigs" die Ring-Metall-Bindung partiell oder ganz zu einem aktivierten Komplex etwa in der Form eines Ionenpaares gelöst werden, dieser Komplex kann dann unter "Umklappen" oder "Retention" rekombinieren, was eine Racemisierung ermöglicht.

In diesem Zusammenhange sind die Eigenschaften jener Lösungsmittel von Interesse, in denen eine Racemisierung unter vergleichbaren Bedingungen möglich ist. Die Dielektrizitätskonstante muss verhältnismässig hoch sein und geht auch wesentlich in die Geschwindigkeit der Reaktion ein (vgl. Tabelle 4); dieses Kriterium ist aber nicht ausreichend, wie aus dem Vergleich z.B. von Nitromethan mit Dimethylformamid oder Acetonitril hervorgeht. Für die Reversibilität des oben diskutierten Mechanismus scheint nicht nur eine hohe Dielektrizitätskonstante (vgl. Tabelle 3), sondern auch eine geringe Donizität⁸ des Lösungsmittels, die eine starke Solvatisierung einzelner ionischer Partikel verhindert, von entscheidender Bedeutung zu sein.

Das Verhalten der Alkylferrocene ist nicht so eindeutig wie das der Acylderivate. Es sind auch nur Derivate mit ausgeprägten optischen Eigenschaften (z.B. hohen $\Delta\epsilon$ -Werten) für diese Untersuchung geeignet, da sonst die Messungen zu ungenau werden. Daher ist auch das Ergebnis bei (VI) mit Vorsicht zu betrachten. Hinzu kommt, dass Alkylferrocene unter den Bedingungen einer möglichen Racemisierung ziemlich instabil sind, vor allem aber dann, wenn ein Oxidationsmittel (z.B. HNO₃) zugesetzt wird. Unter Bedingungen, wie sie bei Ligandenaustauschreaktionen von Alkylferrocenen beschrieben wurden, hat man jedoch auch hier—wie das Deuteriumexperiment [vgl. (6.2)] zeigt—mit einer raschen Racemisierung zu rechnen. Jedoch ist unter den Bedingungen der Racemisierung von Acylderivaten keine Racemisierung von Alkylferrocenen zu erwarten. Eine Sonderstellung nimmt die Säure (III) ein, die nur unter oxidierendem Einfluss racemisiert.

Diese Betrachtung weist neuerlich auf die in den einzelnen Fällen reagierende Spezies hin, wie dies in einer kurzen Mitteilung⁷ diskutiert wurde. Bei den hier untersuchten Acylferrocenen konnten wir durch Zusatz von Antioxidans erreichen, dass nur das primäre Säureaddukt (an >C=O)¹⁴ vorliegt, bei Zusatz von Oxidationsmittel hat man es mit einer Metallicenium-Stufe¹⁵ zu tun. In beiden Fällen verläuft aber die Racemisierung nach demselben intramolekularen Mechanismus. Die vorgelagerten

Gleichgewichte dieser Speziesbildung spielen wegen ihrer relativ zur Racemisierung hohen Geschwindigkeit^{15,16} keine Rolle.

Unter analogen Bedingungen kann man eine Racemisierung der Alkylferrocene vor allem deshalb nicht beobachten, weil sie durch rasche Zersetzungsreaktionen überlagert wird.

Zwei Schlüsselsubstanzen aus der Reihe der "Carbonyl-Metallocene" wie (VII) und (VIII) racemisieren unter den für Ferrocenderivate beschriebenen Bedingungen nicht. Man müsste dabei wahrscheinlich Bedingungen wählen, wie sie für Ligandenaustauschreaktionen an diesen Verbindungen ausführlich beschrieben wurden¹⁷ (vgl. hierzu auch Ref. 18).

AUSBLICK

Die vorliegende Untersuchung zeigt, dass die bisherigen Untersuchungen der chiroptischen Eigenschaften von Metallocenen nichts von ihrer Relevanz im Hinblick auf die optischen Reinheiten eingebüsst haben: Bei den zu chemischen Korrelationen herangezogenen Reaktionen waren nie Reaktionsbedingungen angewendet worden, die eine Racemisierung befürchten lassen. Die bisher gemachten Annahmen sind also korrekt. Bei künftigen Untersuchungen der Stereochemie von Metallocenen, vor allem von Ferrocenen, wird man Reaktionsbedingungen, unter denen eine Racemisierung möglich wäre, vermeiden; so z.B. die Verwendung von Lewis-Säuren bzw. von starken Oxidationsmitteln in Gegenwart von Lösungsmitteln mit hoher Dielektrizitätskonstante und geringer Donizität. Ebenso wird man selbstverständlich Reaktionsbedingungen vermeiden, unter denen Ligandenaustauschreaktionen¹⁷⁻¹⁹ ausgeführt wurden.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Darstellung der für die Racemisierungsversuche benötigten optisch aktiven Metallocene erfolgte nach Literaturangaben: (I)²⁰, (II)²¹, (III)²², (IV)²³, (V)²³, (VI)²⁴, (VII)³, (VIII)²², (IX) und (X) wurden nach²⁵ erhalten.

1,2-(1-Oxotetramethylen)ferrocen-*d*₈ [(I)-*d*₈]

Beim Versuch des Austausches von (I) mit D₂O und BF₃·(C₂H₅)₂O erzielte man nur einen geringen Deuterierungsgrad (einige %). Zur Darstellung von (I)-*d*₈ wurde daher deuteriertes Ferrocenocyclohexen mit MnO₂ zum gewünschten Produkt oxidiert:

1,2-(Tetramethylen)ferrocen-*d*₈. 1,2-(Tetramethylen)ferrocen wurde aus (I) durch Clemmensen-Reduktion nach²⁶ erhalten. Davon wurden 200 mg (0.83 mMol) in 3 ml absol. Äther mit einer Mischung aus BF₃·(C₂H₅)₂O (6 ml) und 0.4 ml D₂O (99.7%) 30 Stunden bei 0°C gerührt. Zersetzen mit eiskalter wässr. Natrium-ascorbinat-Lösung, Aufnehmen in Äther, Trocknen mit MgSO₄ und Abdampfen im Vakuum geben nach viermaliger Wiederholung der angegebenen Prozedur 180 mg (Ausbeute 90% d. Th.) 1,2-(Tetramethylen)ferrocen-*d*₈ mit einem Deuterierungsgrad von 95% (massenspektrometrisch) C₁₄H₈D₈Fe (248).

Oxidation zu (I)-*d*₈. Zur Oxidation zu (I)-*d*₈ wurde eine Lösung von 180 mg 1,2-(Tetramethylen)ferrocen-*d*₈ (0.72 mMol) in 4 ml CDCl₃ mit 500 mg aktivem

MnO_2 ²⁷ vier Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Filtrieren, Abdampfen und präparativer Dünnschichtchromatographie des Rückstandes erhielt man 98 mg des Ausgangsmaterials, 22 mg (I)- d_8 (27% d. Th.) (Deuterierungsgrad 95%) $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{D}_8\text{FeO}$ (262) und 8.7 mg 1,2-(1,4-Dioxo-2-dehydrotetramethylen)ferrocen- d_8 (10% d. Th.).

Ferrocen- d_{10} wurde nach²⁸ dargestellt (Deuterierungsgrad nach fünfmaligem Austausch 95%; massenspektrometrisch). Äthylferrocen- d_9 wurde in Analogie zum 1,2-(Tetramethylen)ferrocen aus Äthylferrocen dargestellt: Nach fünfmaligem Austausch betrug der Deuterierungsgrad 95%: $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{D}_9\text{Fe}$ (223).

Die verwendeten Lösungsmittel waren käufliche Produkte, die nach üblicher Reinigung gaschromatographisch überprüft wurden. Dichloräthylen-carbonat wurde nach²⁹ hergestellt.

Als Katalysatoren wurden kommerzielle Präparate (p.A.) verwendet. Ferricenium-Perchlorat wurde durch elektrolytische Oxidation von Ferrocen in äthanolischer HClO_4 an Pb-Elektroden bzw. durch Umsetzung von Ferrocen mit AgClO_4 (vgl. Ref. 30) erhalten.

Messungen (vgl. Tabelle 1–6)

Sämtliche Lösungsmittel/Katalysator-Kombinationen wurden jeweils drei Stunden auf Versuchstemperatur thermostatiert, und während dieser Zeit die elektrische Leitfähigkeit mit dem Leitfähigkeitsmesser CDM2e (Radiometer) aufgezeichnet. Entsprechend wurde dann nach Zusatz der Metallocenderivate verfahren. Dabei wurde keine Änderung der Leitfähigkeit beobachtet.

Für die Racemisierungsexperimente wurden Lösungen der einzelnen Verbindungen thermostatiert ($\pm 0.1^\circ$) und entsprechend den vorher ermittelten Halbwertszeiten jeweils drei Halbwertszeiten lang der Racemisierung unterworfen. In dieser Zeit wurden etwa 15 Proben entnommen, sofort in eiskalte wässrige Natrium-ascorbinat-Lösung injiziert, die Mischung mit Äther behandelt, der Äther säurefrei gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet, abgedampft und der Rückstand durch präparative Schichtchromatographie (Kieselgel G. Merck) gereinigt.

Die Konzentrationen der Messlösungen wurden photometrisch mit dem Gerät Spectronic 505 (Bausch & Lomb) in absol. Äthanol bestimmt.

Die optische Aktivität dieser Lösungen wurde mit einem Dichrographen, Mod. B. (Roussel-Jouan), bzw. dem photoelektrischen Polarimeter 141 (Perkin-Elmer) gemessen ($\Delta\epsilon$ ist bei Variation von c und opt. Reinheit praktisch eine Konstante).

Die gaschromatographischen Bestimmungen erfolgten auf einem Varian Aerograph 1200 (FID), die massenspektrometrischen Bestimmungen (Isotopenverteilung) wurden mit einem Spektrometer CH 7 (Varian MAT) in Kopplung mit einem Varian Aerograph 1200 durchgeführt.

Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit einer Rechenanlage IBM 360/-44.

DANK

Unser Dank gilt vor allem Herrn Prof. Dr. K. Schlögl für die Ermöglichung dieser Untersuchungen. Herrn Dr. O. Olaj (Physikal.-chem. Institut d. Univ. Wien) danken wir für die Möglichkeit zur Benützung der Leitfähigkeitsmessanlage, Herrn Dr. A. Nikiforov (Organisch-chem. Inst. d. Univ. Wien) für die sorgfältige Aufnahme

der Massenspektren und dem statistischen Institut der Univ. Wien (Vorstand Prof. Dr. S. Sagoroff) für die Zuteilung von Rechenzeit.

LITERATUR

- 1 H. LEHNER UND K. SCHLÖGL, *Monatsh. Chem.*, 101 (1970) im Druck.
- 2 K. SCHLÖGL, in N. L. ALLINGER UND E. ELIEL (Eds), *Topics in Stereochemistry*, Vol. 1, Interscience, New York, 1967, p. 39; K. SCHLÖGL UND P. REICH-ROHRWIG, *Monatsh. Chem.*, 99 (1968) 1752; K. SCHLÖGL, *Pure Appl. Chem.*, 19 (1970) im Druck.
- 3 S. G. COTTIS, H. FALK UND K. SCHLÖGL, *Tetrahedron Lett.*, (1965) 2857; H. GOWAL UND K. SCHLÖGL, *Monatsh. Chem.*, 99 (1968) 267, 972.
- 4 J. BESANCON UND J. TIROUFLET, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1969) 861; R. DABARD UND G. JAOUEN, *Tetrahedron Lett.*, (1969) 3391; R. DABARD, A. MEYER UND G. JAOUEN, *C.R. Acad. Sci., Paris*, 268 (1969) 201; G. JAOUEN UND R. DABARD, *J. Organometal. Chem.*, 21 (1970) P43.
- 5 O. HOFER UND K. SCHLÖGL, *J. Organometal. Chem.*, 13 (1968) 457.
- 6 D. W. SLOCUM, S. P. TUCKER UND T. R. ENGELMANN, *Tetrahedron Lett.*, (1970) 621.
- 7 K. BAUER, H. FALK, H. LEHNER, K. SCHLÖGL UND U. WAGNER, *Monatsh. Chem.*, 101 (1970) 941.
- 8 V. GUTMANN, *Allg. Prakt. Chem.*, 21 (1970) 116.
- 9 C. REICHARDT, *Lösungsmittel-Effekte in der organischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1969, p. 74.
- 10 D. E. BUBLITZ, *Can. J. Chem.*, 42 (1964) 2381; *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 149.
- 11 R. RIEMSCHEIDER UND D. HELM, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 646 (1961) 10.
- 12 A. HILL UND J. H. RICHARDS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83 (1961) 4216.
- 13 F. S. KIPPING, *J. Chem. Soc.*, 65 (1894) 480.
- 14 H. E. RUBALCAVA UND J. B. THOMSON, *Spectrochim. Acta*, 18 (1962) 449; J. PAVLIK, K. HANDLIR UND V. DVORAK, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 30 (1965) 3052; R. HESTER UND M. CAIS, *J. Organometal. Chem.*, 16 (1969) 283.
- 15 M. M. ALY, D. V. BANTHORPE, R. BRAMLEY, R. E. COOPER, D. W. JOPLING, J. UPADHYAY, A. WASSERMANN UND F. R. WOOLLIAMS, *Monatsh. Chem.*, 98 (1967) 887.
- 16 O. R. STRANKS, *Discuss. Faraday Soc.*, 29 (1960) 93; M. W. DIETRICH UND A. C. WAHL, *J. Chem. Phys.*, 38 (1963) 159.
- 17 W. STROHMEIER, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 10 (1968) 306.
- 18 H. BRUNNER, H. D. SCHINDLER, E. SCHMIDT UND M. VOGEL, *J. Organometal. Chem.*, 24 (1970) 515.
- 19 A. N. NESMEYANOV, *Pure Appl. Chem.*, 17 (1968) 211.
- 20 K. SCHLÖGL, M. FRIED UND H. FALK, *Monatsh. Chem.*, 95 (1964) 576.
- 21 H. FALK UND K. SCHLÖGL, *Tetrahedron*, 22 (1966) 3047.
- 22 H. FALK, K. SCHLÖGL UND W. STEYRER, *Monatsh. Chem.*, 97 (1966) 1029.
- 23 H. FALK, O. HOFER UND K. SCHLÖGL, *Monatsh. Chem.*, 100 (1969) 624.
- 24 H. LEHNER UND K. SCHLÖGL, *Monatsh. Chem.*, 101 (1970) 895.
- 25 H. FALK UND K. SCHLÖGL, *Monatsh. Chem.*, 96 (1965) 266.
- 26 A. N. NESMEYANOV, L. A. KAZITSYNA, B. V. LOKSHIN UND V. D. VILCHEVSKAYA, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 125 (1959) 1037.
- 27 J. ATTENBURROW, A. F. B. CAMERON, J. H. CHAPMAN, R. M. EVANS, B. A. HEMS, A. B. A. JANSEN UND T. WALKER, *J. Chem. Soc.*, (1952) 1094.
- 28 I. PAVLIK UND V. PLECHACEK, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 31 (1966) 2083.
- 29 M. S. NEWMAN UND R. W. ADDOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77 (1955) 3789.
- 30 T. D. SMITH, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 14 (1961) 290; N. C. PETERSON UND F. R. DUKE, *J. Phys. Chem.*, 67 (1963) 531.

J. Organometal. Chem., 28 (1971) 115–124