

Journal of Organometallic Chemistry, 114 (1976) 179–197
© Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

OXIDATION METALLOORGANISCHER VERBINDUNGEN

IV *. MECHANISTISCHE UND ENERGETISCHE BETRACHTUNGEN ZUR OXIDATION VON METHYLFERROCEN

GÜNTER SCHMITT *, SINAN ÖZMAN und BERND HOFFMANN

Institut für Technische Chemie und Petrolchemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, D 51 Aachen (B.R.D.)

J. FLEISCHHAUER

Institut für Organische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, D 51 Aachen (B.R.D.)

(Eingegangen den 30. Januar 1976)

Summary

Starting from different reaction mechanisms for the side chain oxidation of methylferrocene in acid, neutral, and basic solutions, the required energy was estimated for the transformation of the methylferrocene and methylferrocenium ions, resp., either into the ferrocenylmethyl carbenium ion, the ferrocenylmethyl radical or the ferrocenylmethyl carbanion, comparing the energy contents of the corresponding compounds. The energy contents were obtained after structural optimisation using the extended Hückel theory method. The discussion of the charge distribution and decomposition stability of the ferrocenylmethyl compounds demonstrates that basic solutions should be used during oxidative attack of the methyl group. The results are compared with corresponding toluene reactions and lead to a far reaching analogy between aromatic and "metallocenic" systems.

Zusammenfassung

Ausgehend von unterschiedlichen Reaktionsmechanismen bei der Seitenkettenoxidation von Methylferrocen in sauren, neutralen und basischen Medien wurde der Energieaufwand für die Überführung des Methylferrocens bzw. Methylferroceniumions in das Ferrocenylmethylcarbeniumion bzw. -radikal bzw. -carbanion durch Vergleich der Energieinhalte der entsprechenden Verbindungen abgeschätzt. Die Energieinhalte wurden durch Optimierung der

* III. Mitteilung siehe [3].

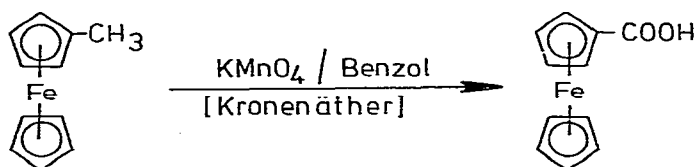
jeweiligen Bindungs- und Strukturparameter mit Hilfe der Extended Hückel-Theorie ermittelt. Aus Betrachtungen der Ladungsverteilungen und Zersetzungsstabilitäten der verschiedenen Ferrocenylmethylspezies folgt, dass für einen oxidativen Angriff der Methylgruppe basische Lösungen verwendet werden sollten. Die Ergebnisse wurden mit entsprechenden Reaktionen beim Toluol verglichen und zeigten erneut eine weitgehende Analogie aromatischer und metallocenischer Systeme.

Einleitung

Im Verlauf unserer Versuche zur Seitenkettenoxidation von Methylferrocen mit dem Ziel der Herstellung von Ferrocencarbonsäure stellten wir eine interessante Abhängigkeit der Oxidationsstabilität der Ausgangsverbindung vom Reaktionsmilieu fest.

Lässt man Oxidationsmittel wie KMnO_4 , CrO_3 oder Luft bzw. Sauerstoff, evtl. in Gegenwart von Übergangsmetallverbindungen wie Kobaltacetat, Kobaltbromid oder Manganacetat, auf Methylferrocen in sauren Medien wie Essigsäure oder verdünnte Schwefelsäure einwirken, so wird entweder das Ausgangsmaterial unzersetzt zurückerhalten, oder es findet eine Zerstörung des Metallocensystems statt.

Führt man dagegen die Oxidation mit den gleichen Oxidantien in "neutralen" Lösungsmitteln wie Methylcyclohexan, Benzol, Chlorbenzol, Benzotrinitril oder Wasser, evtl. in Gegenwart von quaternären Ammoniumsalzen oder Kronen-äthern als Phasentransfer-Katalysatoren durch, so beobachtet man eine erhebliche Zunahme der Zersetzungsstabilität. Bei diesen Untersuchungen gelang uns erstmals die Oxidation von Methylferrocen zu Ferrocencarbonsäure mit KMnO_4 in benzolischer Lösung in Gegenwart von Dicyclohexyl-18-krone-6-äther [1].



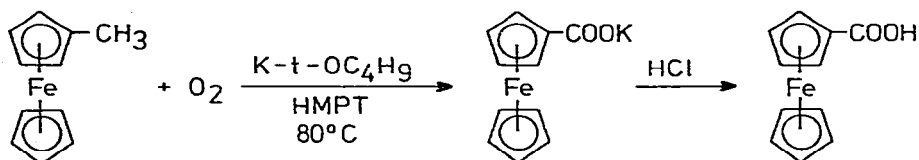
Die mit ca. 5% d. Th. sehr geringe Carbonsäureausbeute ist dabei vorzugsweise auf die Instabilität des Kronenäthers gegenüber KMnO_4 und weniger auf einen oxidativen Abbau der metallorganischen Verbindung zurückzuführen, da diese zum grössten Teil unzersetzt zurückerhalten wird.

Auch die von anderen bereits früher beschriebene Oxidation von Methylferrocen mit aktivem MnO_2 zu Ferrocenaldehyd [2] verläuft, wie wir bestätigt fanden, nur in Methylcyclohexan als "neutralem" Lösungsmittel mit Ausbeuten bis zu 25% d. Th.

Die grösste Zersetzungsstabilität bewies Methylferrocen in basischem Milieu. So wurden in Pyridin als Lösungsmittel nach Behandlung mit Luft bzw. Sauerstoff auch in Gegenwart von Kobaltacetat und Kaliumbromid als Katalysatoren bis zu Temperaturen von 80°C nur geringe Mengen Zersetzungsprodukt erhalten. Die gewünschte Seitenkettenoxidation konnte allerdings unter diesen Bedingung-

en nicht realisiert werden. Noch stabiler erwies sich das Metallocensystem bei Einwirkung von Luft oder Sauerstoff auf eine Lösung von Methylferrocen in DMSO in Gegenwart überstöchiometrischer Mengen Kalium-*t*-butylat. Bis zu Temperaturen von 60°C wurde weder Zersetzung noch oxidative Umwandlung der Methylgruppe beobachtet.

Eine Oxidation zu Ferrocencarbonsäure gelang uns jedoch, als wir Methylferrocen in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) mit molekularem Sauerstoff in Anwesenheit von überschüssigem Kalium-*t*-butylat umsetzten [3].



Die Reaktion verlief bei einem Umsatz von etwa 20% d. Th. mit 60- bis 70-proz. Ausbeute. Die grosse Stabilität des Methylferrocens im verwendeten Reaktionssystem wird vor allem aus der Tatsache deutlich, dass nach 24-stündiger Behandlung mit Sauerstoff bei 80°C noch 80% des Einsatzmaterials unzersetzt zurückhalten wurden.

Oxidationsmechanismen

Die experimentellen Befunde, dass eine Seitenkettenoxidation bis zur Carbonsäure nur im alkalischen Medium bzw. unter besonderen Bedingungen mit geringem Erfolg auch im neutralen Milieu, nicht dagegen in sauren Lösungen möglich war, legten die Annahme nahe, dass unter den jeweiligen Oxidationsbedingungen Zwischenprodukte deutlich unterschiedlicher Zersetzungsstabilität auftreten müssen. Aus diesem Grunde wurden zunächst Überlegungen zum jeweils zu erwartenden Reaktionsmechanismus angestellt.

Im Schema 1 sind drei mögliche Reaktionstypen einander gegenübergestellt.

Betrachten wir zunächst den im sauren Milieu zu erwartenden Mechanismus.

Im ersten Schritt erfolgt in bekannter Weise eine Oxidation des Ferrocens zum Ferriciniumion in Form eines reversiblen Einelektronenübergangs [4], im Experiment ersichtlich an einer blaugrünen Verfärbung der anfangs gelben Reaktionslösung. Der Angriff auf die Seitenkette erfolgt nun durch ein Radikal (z.B. Sauerstoff) unter Abstraktion eines Wasserstoffatoms. Das gebildete Kationradikal kann in verschiedenen Grenzformen auftreten, wobei die Ladungsverteilung entsprechend einem Ferrocencarbeniumion aufgrund seiner bekannten hohen Stabilität [5–12] als wahrscheinlichste anzusehen ist. Die nun folgenden Reaktionsschritte führen zum Methylferrocenhydroperoxid, welches in einer Radikalkettenreaktion zu Ferrocencarbonsäure weiteroxidiert werden kann.

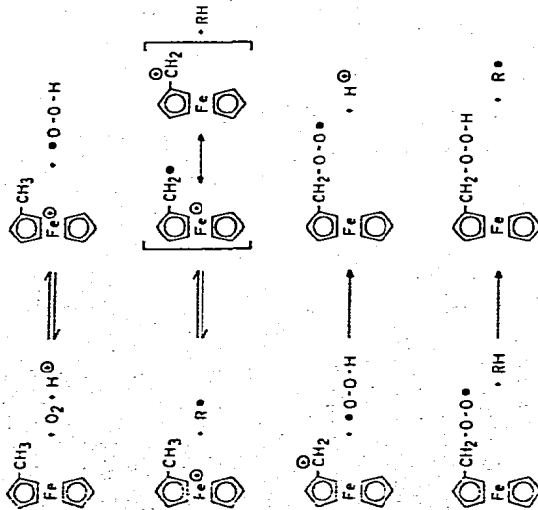
In unpolaren Lösungsmitteln wie z.B. Heptan oder Benzol sollte man, ähnlich den bekannten Mechanismen bei aromatischen Kohlenwasserstoffen, einen rein radikalischen Reaktionsverlauf sowohl hinsichtlich des Startschrittes als auch der Reaktionskette annehmen.

Der Mechanismus der Oxidation in Gegenwart starker Basen steht im Einklang

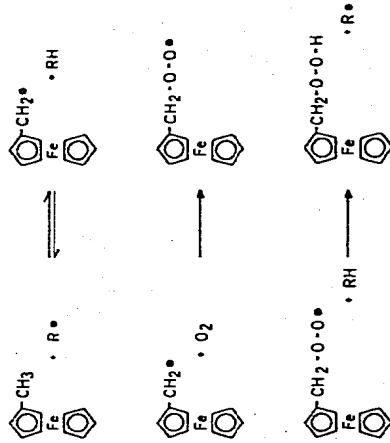
SCHEMA 1. Mechanismen der Methylferrocenoxidation.

Mechanismen der Methylferrocenoxidation

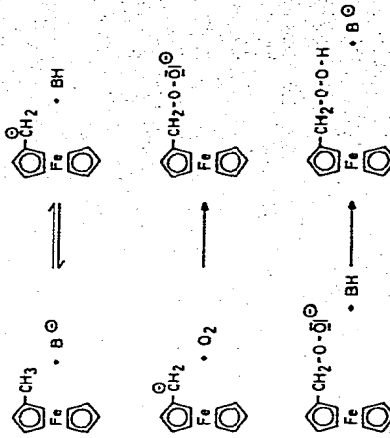
a) in Säuren:



b) im „neutralen“ Medium



c) im basischen Medium



mit den Vorstellungen zum Mechanismus der anionischen Oxidation von Alkylaromaten [13].

Energetische Betrachtungen

Auf der Basis der im Schema 1 wiedergegebenen Mechanismen wurde nun versucht, die je nach Reaktionsmilieu unterschiedliche Stabilität und Reaktionsweise des Methylferrocens bzw. der Oxidationszwischenprodukte anhand energetischer Betrachtungen zu deuten. Dabei stand zunächst die Startreaktion, d.h. die Überführung des Methylferrocens in das Ferrocenylmethylcarbeniumion bzw. in das Ferrocenylmethylradikal oder in das Ferrocenylmethylcarbanion im Vordergrund des Interesses. Da Methylferrocen auch als metallorganisches Analogon zu Toluol aufzufassen ist, war es auch interessant, einen Vergleich zu den entsprechenden Übergängen beim Toluol zu ziehen.

Für diese vergleichenden Betrachtungen bedienten wir uns des Extended-Hückel-Modells [14]. Die Rechnungen wurden mit einem von uns entwickelten Programm durchgeführt [22]. Für das Eisenatom wurde ein d^6sp -Zustand zugrundegelegt, wobei für die verschiedenen Orbitalenergien VOIP mit den in Lit. [23] angegebenen Daten nach Mango und Schachtschneider [19] folgende Werte berechnet wurden:

$$\text{VOIP}(s) = -10.09 \text{ eV}, \text{VOIP}(p) = -5.00 \text{ eV}, \text{VOIP}(d) = -13.55 \text{ eV}$$

Für das Eisenatom erfolgt die Approximation der Basisfunktionen vom s -, p - und d -Typ durch Linearkombination von STO's (Slater-Type-Orbitals) [24,25]. Die Basisfunktionen des C-Atoms wurden entsprechend der Literatur [26,27] ermittelt:

$$\chi(\text{H}_{1s}) = 1.0 (1, 0, 1.0)$$

$$\chi(\text{C}_{2s}) = 1.0 (2, 0, 1.625)$$

$$\chi(\text{C}_{2p}) = 1.0 (2, 1, 1.625)$$

$$\chi(\text{Fe}_{3d}) = 0.5366 (3, 5, 5.35) + 0.6678 (3, 2, 1.80)$$

$$\chi(\text{Fe}_{4s}) = -0.02078 (1, 0, 25.38) + 0.07052 (2, 0, 9.75) - 0.1744 (3, 0, 4.48) + 1.0125 (4, 0, 1.40)$$

$$\chi(\text{Fe}_{4p}) = 0.00241 (2, 1, 10.60) - 0.00818 (3, 1, 4.17) + 1.00003 (4, 1, 0.51)$$

In den Slaterfunktionen $\alpha(n, l, \xi)$ bedeuten n die Hauptquantenzahl, l die Nebenquantenzahl und ξ den Slaterexponenten. Die Nichtdiagonalelemente der Hamilton-Matrix wurden mit dem von Wolfsberg und Helmholz [28] angegebenen Ausdruck berechnet. Für die hier auftretende Konstante K wurde der Wert 1.80 angenommen [19].

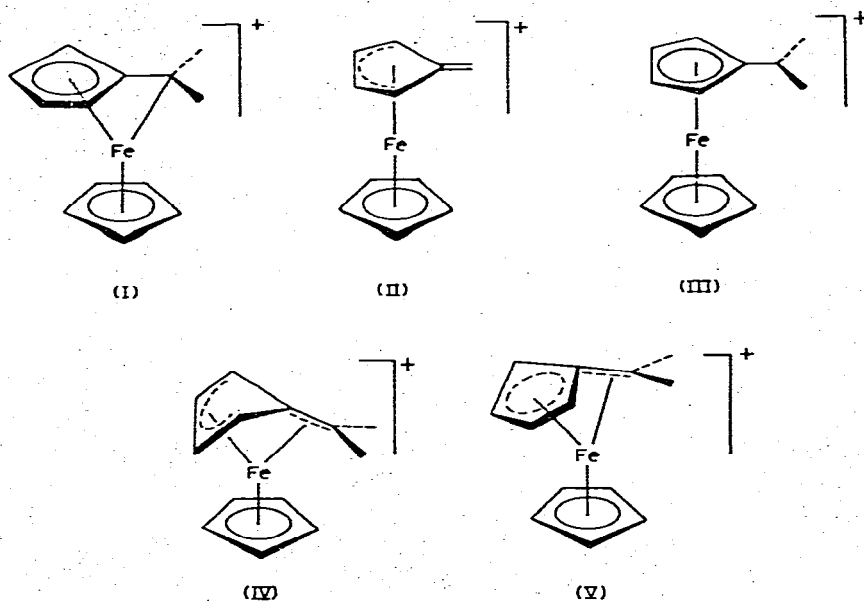
Für die Berechnung der Koordinaten des Methylferrocens wurden folgende Bindungslängen verwendet [15]: Alle C—H-Abstände wurden mit 1.1 Å und alle C—C-Abstände des unsubstituierten Cyclopentadienylringes mit 1.4 Å angenommen. Als C—C-Abstand zwischen der Methylgruppe und dem Cyclopentadienyl-

ring wurde 1.5 Å, als Abstand zwischen den Cyclopentadienylingen 3.25 Å, d.h. ein Fe—Ring-Abstand von 1.625 Å, zugrundegelegt.

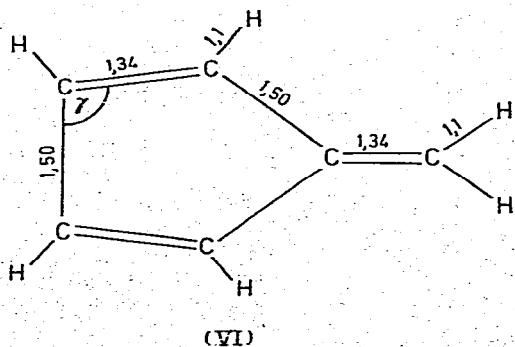
Mit Hilfe der hinaus resultierenden Koordinaten (siehe Tabelle 2) wurde der Energieinhalt des Methylferrocens berechnet (siehe Tabelle 1).

Für das Ferrocenylmethylcarbeniumion findet man in der Literatur verschiedene Strukturangaben, denen im Prinzip zwei verschiedene Deutungen seiner grossen Stabilität zugrunde liegen.

Eine Gruppe von Autoren erklärt die Stabilität durch eine starke Wechselwirkung zwischen dem Metallatom und dem exocyclischen C-Atom (Struktur I) [16,17]. Aufgrund verschiedenster Untersuchungen bevorzugen andere Forscher die Struktur III bzw. ein Resonanzmodell zwischen II und III [5–12]. Cais [18] und Gleiter [15] schlugen die fulvenoiden Strukturen IV und V vor, in denen die Ringebenen nicht parallel sind und sich der substituierte Ligand ausserhalb der Ringebenen befindet. Die Struktur V wurde mit der SCC-Methode ermittelt (vgl. [15]).



Für unsere Berechnungen der Energieinhalte des Carbeniumions und des Car-

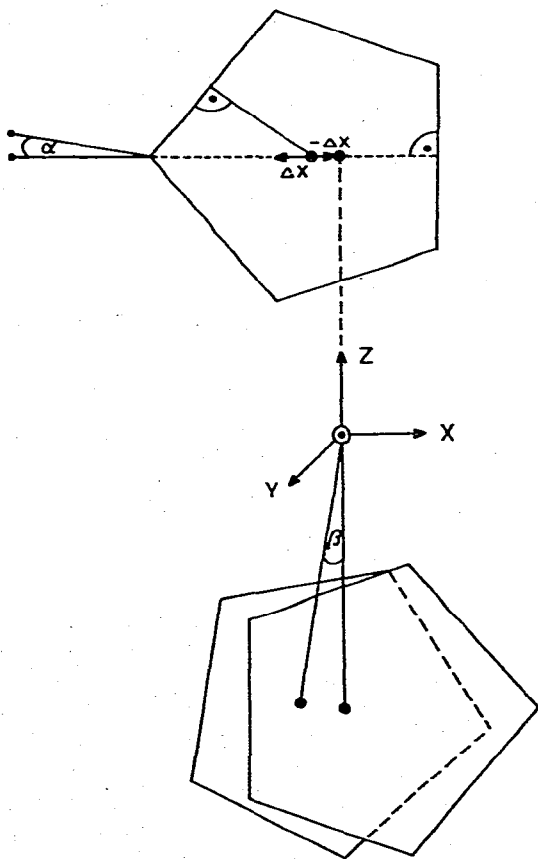


banions gingen wir auf Basis einer fulvenoiden Struktur in analoger Weise wie Gleiter und Seeger [15] vor.

Zur Berechnung des Fulvensystems (Struktur VI) wurden zunächst die Bindungswinkel minimiert, wobei sich γ zu 109° ergab. Nach weiterer Optimierung der Bindungslängen ergaben sich in Übereinstimmung mit Lit. [15] die in VI angegebenen Parameter.

Mit diesen Werten wurde ein Ferrocenylmethylcarbeniumion aufgebaut, wobei die bereits für die Berechnung des Energieinhaltes von Methylferrocen verwendeten Strukturdaten für den unsubstituierten Ring und den Fe—Ring-Abstand übernommen wurden.

Nun erfolgte eine Optimierung der Carbeniumionenstruktur dadurch, dass bei konstant gehaltenen Bindungsparametern des Eisencyclopentadienylanteils die Bindungslängen und -winkel im Fulvenkern so geändert wurden, dass eine weitgehende Optimierung des Gesamtenergieinhaltes des Ferrocenylmethylcarbeniumions resultierte.



(VII)

Dann wurde durch Variation von ΔX (Verschiebung des Fulvensystems entlang der X-Achse) und der Winkel α und β die Strukturparameter ermittelt, bei denen der Energieinhalt des Gesamtsystems ein Minimum ergab.

Nach diesen Berechnungen resultierten folgende Strukturdaten (vgl. VII) mit

TABELLE 1

ENERGIEINHALTE VERSCHIEDENER SYSTEME DES FERROCENS UND DES TOLUOLS

| Methylferrocen | eV | Toluol | eV |
|---|----------|---|---------|
| Fc-CH_3^a | -1013.19 | $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$ | -578.11 |
| $[\text{Fc-CH}_3]^+$ | -1002.85 | $[\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3]^+$ | -567.34 |
| $[\text{Fc-CH}_2]^+ + \text{H}^-$ | -1014.43 | $[\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2]^+ + \text{H}^-$ | -578.75 |
| $[\text{Fc-CH}_2]^\bullet + \text{H}^\bullet$ | -1009.78 | $[\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2]^\bullet + \text{H}^\bullet$ | -574.50 |
| $[\text{Fc-CH}_2]^- + \text{H}^+$ | -1005.16 | $[\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2]^- + \text{H}^+$ | -570.33 |

^a Fc = Ferrocenyl.

den in Tab. 2 wiedergegebenen Koordinaten: $\alpha = 6^\circ$; $\beta = 2^\circ$; $\Delta X = -0.07 \text{ \AA}$; Bindungslängen im Fulvensystem: C=C: 1.34 \AA ; C-C: 1.54 \AA ; C-H: 1.1 \AA ; $\gamma = 109^\circ$.

Auf die gleiche Weise wurde durch Minimierungsoperationen die Struktur des Carbanions ermittelt: $\alpha = 6^\circ$; $\beta = 2^\circ$ und $\Delta X = +0.03 \text{ \AA}$ bei sonst gleichen Bindungsparametern wie beim Carbeniumion (Koordinaten siehe Tab. 2).

Für die Ermittlung des Energieinhaltes des Radikals wurde die Geometrie des Carbanions zugrundegelegt.

Mit Hilfe der auf diese Weise gewonnenen Energiewerte (Tab. 1) konnte die Wasserstoffabstraktionsenergie beim Übergang des Methylferrocens bzw. des Methylferriciniumions in die beiden ionogenen und radikalischen Zustände ermittelt werden (Tab. 3). Zum Vergleich wurden auch die analogen Energieinhalte und Übergangsenergien beim Toluol errechnet.

In rein thermodynamischer Betrachtungsweise ergibt sich aus Tabelle 3, dass der Übergang vom Methylferrocen zum Ferrocenylmethylcarbeniumion begünstigt ist. Die Übergänge vom Methylferriciniumion zum Ferrocenylmethylcarbeniumion bzw. vom Methylferrocen zum Radikal und Carbanion sind mit zunehmendem Energieaufwand verbunden. Die in Tabelle 3 wiedergegebenen Werte bestätigen somit die bei Ferrocenen bekannte Tendenz zur Ausbildung von α -Carbeniumionen.

Die gleichen Verhältnisse findet man für Toluol gegeben, wobei auffällt, dass die Energiedifferenzen in der gleichen Grössenordnung wie bei den entsprechenden Ferrocenspezies liegen.

Nach diesen Ergebnissen sollte der Angriff auf die Seitenkette im Methylferrocen dann am leichtesten möglich sein, wenn die Voraussetzungen für einen Carbeniumionenmechanismus gegeben sind. Dies steht jedoch im Widerspruch zum Experiment und könnte darin begründet sein, dass die Zerstörung des Metalloccensystems beim Carbeniumion leichter erfolgt als z.B. beim Carbanion.

Wie sich aus Betrachtungen der energetisch günstigsten Spaltreaktionen (Tabelle 4) ergibt, ist dieser Schluss durchaus gerechtfertigt.

Aus den Energiedifferenzen ist zu schliessen, dass die Fe-Ring-Bindung im Carbeniumion und Radikal leichter zu spalten sein sollte als im Methylferrocen. Interessanterweise liegt die Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endsystem beim Carbanion der Spaltungsenergie des Methylferrocens am nächsten.

Aus den bisherigen Ergebnissen resultiert, dass die Bildung des Ferrocenylmethylcarbanions zwar mit dem grössten Energieaufwand verbunden ist, d.h. in

TABELLE 2

KOORDINATEN DER UNTERSUCHTEN METHYLFERROCENSPEZIES IN A

| | Methylferrocen | | | Methylferrocenylcarbeniumion | | | Methylferrocenylcarbanion | | |
|-------|----------------|---------|--------|------------------------------|---------|---------|---------------------------|---------|---------|
| | X | Y | Z | X | Y | Z | X | Y | Z |
| Fe | 2.6609 | 0 | 0 | 2.6609 | 0 | 0 | 2.6609 | 0 | 0 |
| C(1) | -0.03 | 0 | 1.625 | 1.6597 | 0 | 1.7651 | 0.0576 | 0 | 1.7418 |
| C(2) | 1.47 | 0 | 1.625 | 1.4924 | 0 | 1.625 | 1.3924 | 0 | 1.625 |
| C(3) | 2.2929 | 1.1326 | 1.625 | 2.4498 | 1.2063 | 1.625 | 2.3498 | 1.2063 | 1.625 |
| C(4) | 3.6244 | 0.6999 | 1.625 | 3.7168 | 0.77 | 1.625 | 3.6168 | 0.77 | 1.625 |
| C(5) | 2.2929 | -1.1326 | 1.625 | 2.4498 | -1.2063 | 1.625 | 2.3498 | -1.2063 | 1.625 |
| C(6) | 3.6244 | -0.6999 | 1.625 | 3.7168 | -0.77 | 1.625 | 3.6168 | -0.77 | 1.625 |
| C(7) | 1.6974 | 0.6999 | -1.625 | 1.6413 | 0.6999 | -1.5894 | 1.6413 | 0.6999 | -1.5894 |
| C(8) | 1.6974 | -0.6999 | -1.625 | 1.6413 | -0.6999 | -1.5894 | 1.6413 | -0.6999 | -1.5894 |
| C(9) | 3.0289 | 1.1326 | -1.625 | 2.9720 | 1.1326 | -1.6359 | 2.9720 | 1.1326 | -1.6359 |
| C(10) | 3.0289 | -1.1326 | -1.625 | 2.9720 | -1.1326 | -1.6359 | 2.9720 | -1.1326 | -1.6359 |
| C(11) | 3.8518 | 0 | -1.625 | 3.7944 | 0 | -1.6646 | 3.7944 | 0 | -1.6646 |
| H(1) | -0.3965 | 1.0372 | 1.625 | -0.3873 | 0.9526 | 1.8226 | -0.4904 | 0.9526 | 1.7897 |
| H(2) | -0.3965 | -0.5186 | 2.5232 | -0.3873 | -0.9526 | 1.8226 | -0.4904 | -0.9526 | 1.7897 |
| H(3) | -0.3965 | -0.5186 | 0.7268 | 2.1414 | 2.2622 | 1.625 | 2.0414 | 2.2622 | 1.625 |
| H(4) | 1.9530 | 2.1788 | 1.625 | 4.6123 | 1.4088 | 1.625 | 4.5123 | 1.4088 | 1.625 |
| H(5) | 4.5143 | 1.3466 | 1.625 | 2.1414 | -2.2622 | 1.625 | 2.0414 | -2.2622 | 1.625 |
| H(6) | 1.9530 | -2.1788 | 1.625 | 4.6123 | -1.4088 | 1.625 | 4.5123 | -1.4088 | 1.625 |
| H(7) | 4.5143 | -1.3466 | 1.625 | 0.7519 | 1.3466 | -1.5583 | 0.7519 | 1.3466 | -1.5583 |
| H(8) | 0.8075 | 1.3466 | -1.625 | 0.7519 | -1.3466 | -1.5583 | 0.7519 | -1.3466 | -1.5583 |
| H(9) | 0.8075 | -1.3466 | -1.625 | 3.3117 | 2.1788 | -1.6478 | 3.3117 | 2.1788 | -1.6478 |
| H(10) | 3.3688 | 2.1788 | -1.625 | 3.3117 | -2.1788 | -1.6478 | 3.3117 | -2.1788 | -1.6478 |
| H(11) | 3.3688 | -2.1788 | -1.625 | 4.8937 | 0 | -1.7030 | 4.8937 | 0 | -1.7030 |
| H(12) | 4.9518 | 0 | -1.625 | 4.8937 | 0 | -1.7030 | 4.8937 | 0 | -1.7030 |

TABELLE 3

ENERGIEÄNDERUNGEN BEI DER WASSERSTOFFABSTRAKTION DES METHYLFERROCENS, METHYLFERRICINIUMIONS UND DES TOLUOLS IN DIE VERSCHIEDENEN KATIONISCHEN, ANIONISCHEN UND RADIKALISCHEN SPEZIES

| Reaktion | ΔE (eV) |
|--|-----------------|
| $\text{Fc}-\text{CH}_3^{\alpha} \rightarrow [\text{Fc}-\text{CH}_2]^+ + \text{H}^-$ | -1.24 |
| $[\text{Fc}-\text{CH}_3]^+ \rightarrow [\text{Fc}-\text{CH}_2]^+ + \text{H}^{\bullet}$ | +2.02 |
| $\text{Fc}-\text{CH}_3 \rightarrow [\text{Fc}-\text{CH}_2]^+ + \text{H}^{\bullet}$ | +3.41 |
| $\text{Fc}-\text{CH}_3 \rightarrow [\text{Fc}-\text{CH}_2]^- + \text{H}^+$ | +8.03 |
| $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3 \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2]^+ + \text{H}^-$ | -0.64 |
| $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3 \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2]^{\bullet} + \text{H}^{\bullet}$ | +3.61 |
| $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3 \rightarrow [\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2]^- + \text{H}^+$ | +7.78 |

^a Fc = Ferrocenyl.

der Praxis nur durch eine sehr starke Base zu erreichen sein wird, dass jedoch die Gefahr einer Zersetzung des Metallocensystems geringer ist als beim Carbeniumion.

Ladungsverteilungen und Überlappungspopulationen [22]

Einen weiteren Einblick in die Stabilität von Ferrocenylsystemen liefert die Betrachtung ihrer Ladungsverteilungen, welche in Fig. 1a–5a wiedergegeben sind.



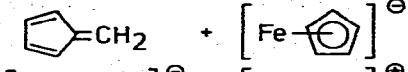

Summiert man in Fig. 1a die Überschussladungen über alle Atome des oberen bzw. des unteren Ringes, so erhält man die in den Ringsystemen angegebenen Zahlenwerte. Bei einer rein elektrostatischen Betrachtungsweise ergibt sich, dass im Methylferrocen der obere (substituierte) Cyclopentadienylring stärker an das Eisenatom gebunden ist als der untere Ring. Die grössere Ladungsabgabe des substituierten Cyclopentadienylanteils wird durch den induktiven Effekt der Methylgruppe verständlich.

Zu einem analogen Resultat gelangt man durch Betrachten der reduzierten

(Fortsetzung s. S. 195)

TABELLE 4

ENERGETISCHE BETRACHTUNG MÖGLICHER SPALTREAKTIONEN

| Spaltreaktion | | ΔE^a |
|---|---|--------------|
| $[\text{FcCH}_2]^{\oplus} \longrightarrow$ |  | 0,73 eV |
| $[\text{FcCH}_2]^{\bullet} \longrightarrow$ |  | 0,92 eV |
| $[\text{FcCH}_2]^{\ominus} \longrightarrow$ |  | 1,13 eV |
| $\text{FcCH}_3 \longrightarrow$ |  | 1,44 eV |

^a Differenz der Energieniveaus zwischen Anfangs- und Endsystem.

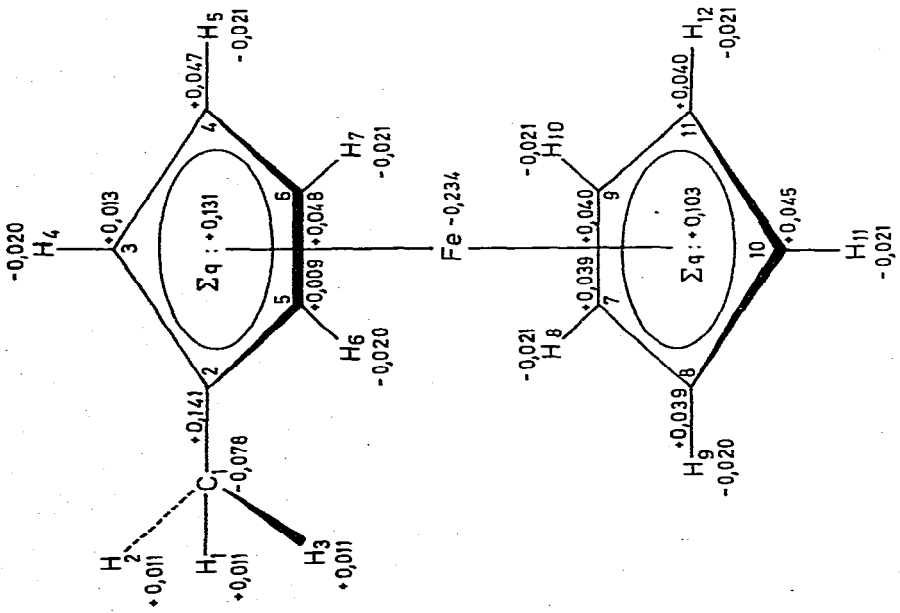
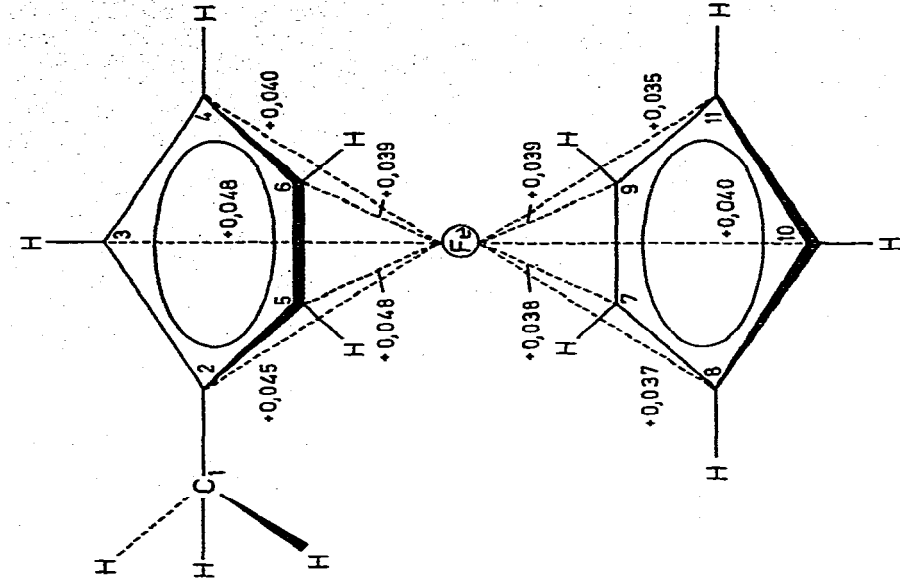


Fig. 1a. Ladungsverteilungen im Methylferrocen.

Fig. 1b. Überlappungspopulationen $n(C_j-Fe) = 0.220$; $\sum_{j=7}^{11} n(C_j-Fe) = 0.189$.

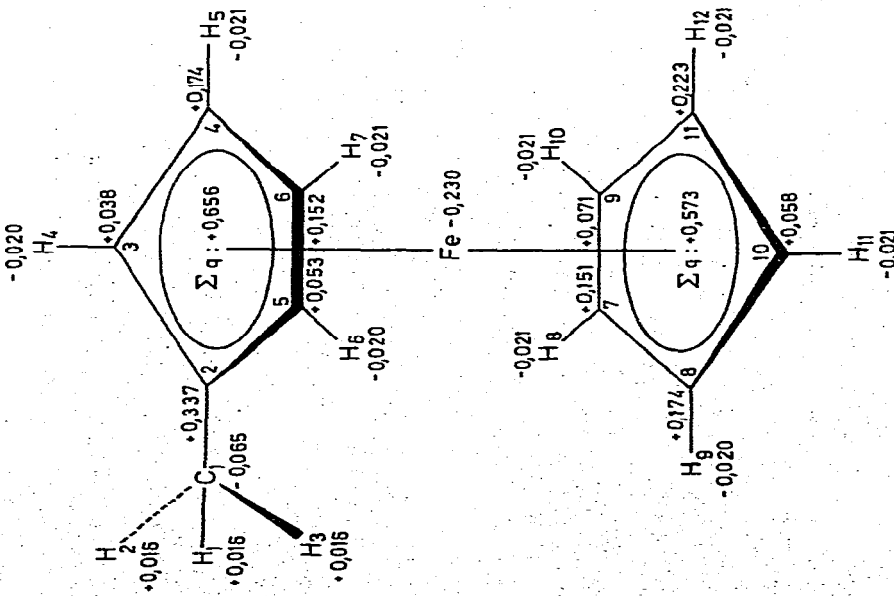
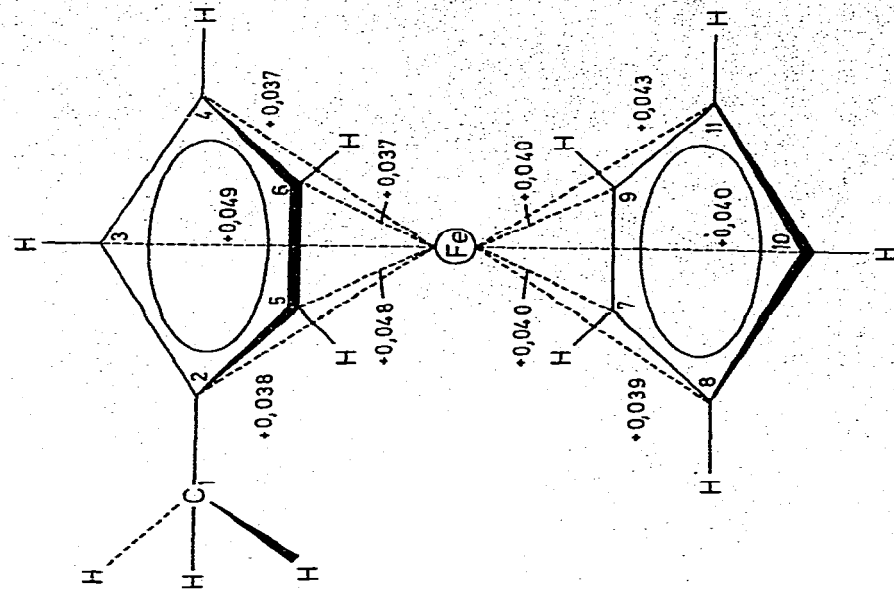


Fig. 2a. Ladungsverteilungen im Methylferrocenium.

Fig. 2b. Überlappungspopulationen $n(C-Fe)$ der Ring-C-Atome mit dem Eisenatom im Methylferrocenium ($\sum_{j=2}^6 n(C_j-Fe) = 0.209$; $\sum_{j=7}^{11} n(C_j-Fe) = 0.202$).

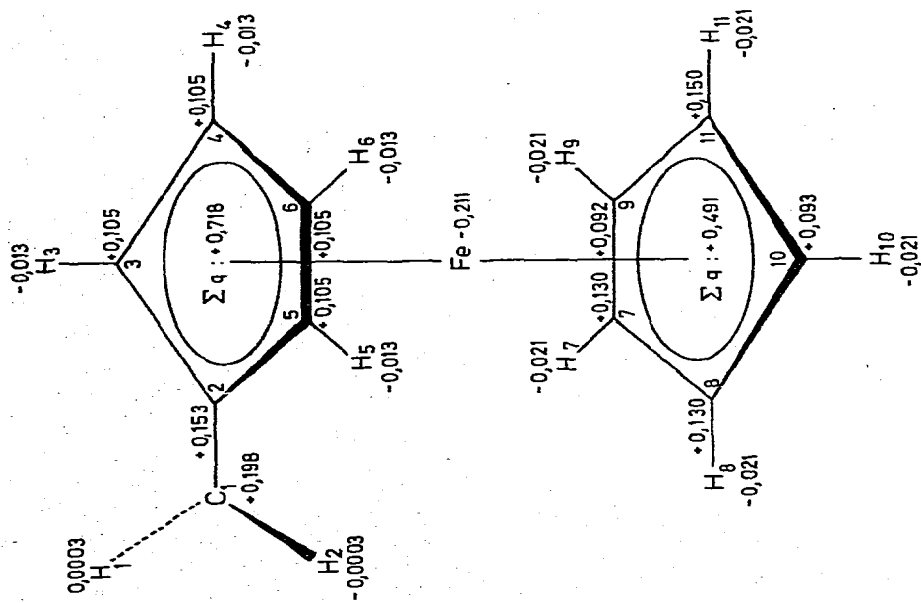
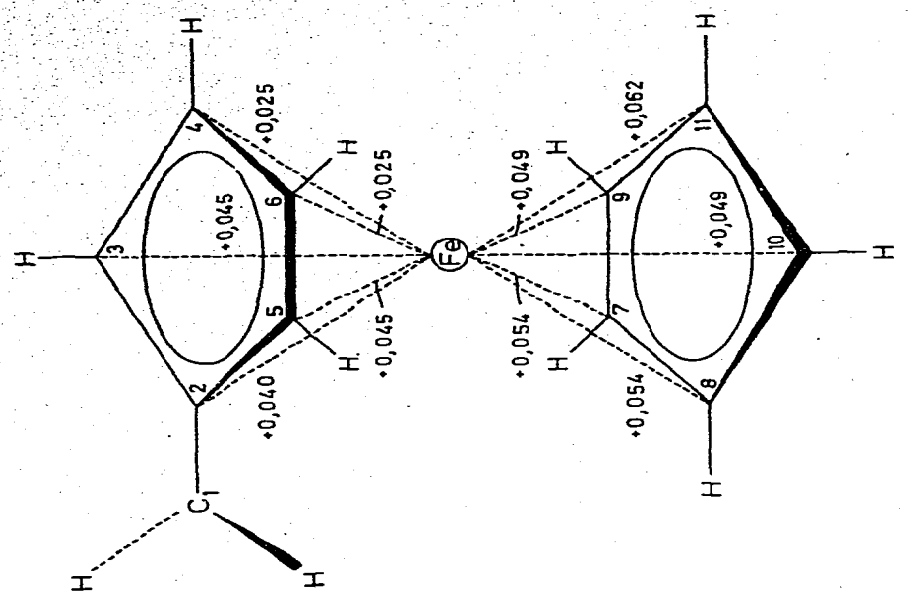


Fig. 3a. Ladungsverteilungen mit Ferrocenylmethylcarbenium.

Fig. 3b. Überlappungspopulationen $n(\text{C}-\text{Fe})$ der Ring-C-Atome mit dem Eisenatom im Ferrocenylmethylcarbenium ($\sum_{j=1}^6 n(\text{C}_j-\text{Fe}) = 0.180$, $\sum_{j=1}^{11} n(\text{C}_j-\text{Fe}) = 0.268$).

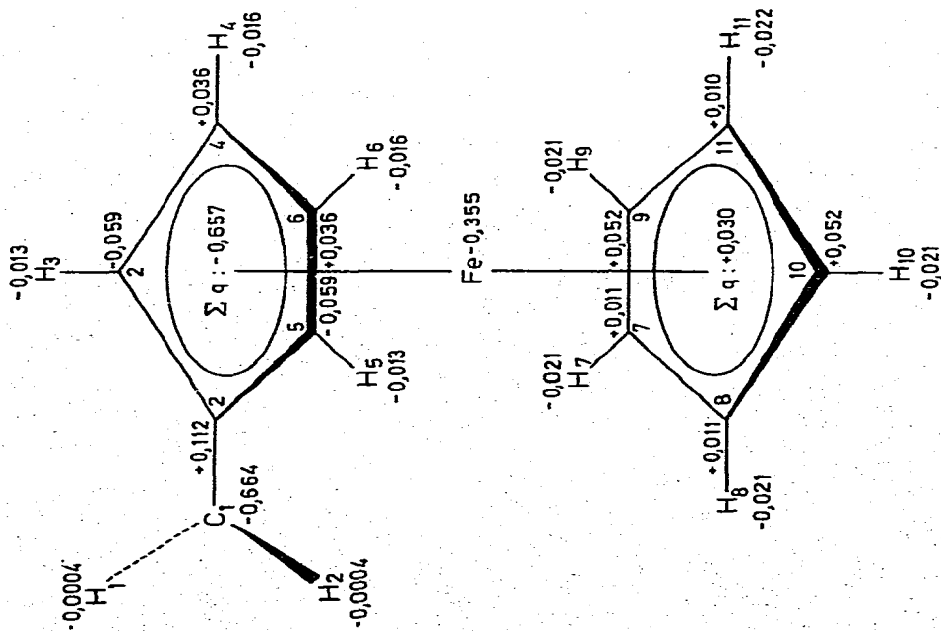
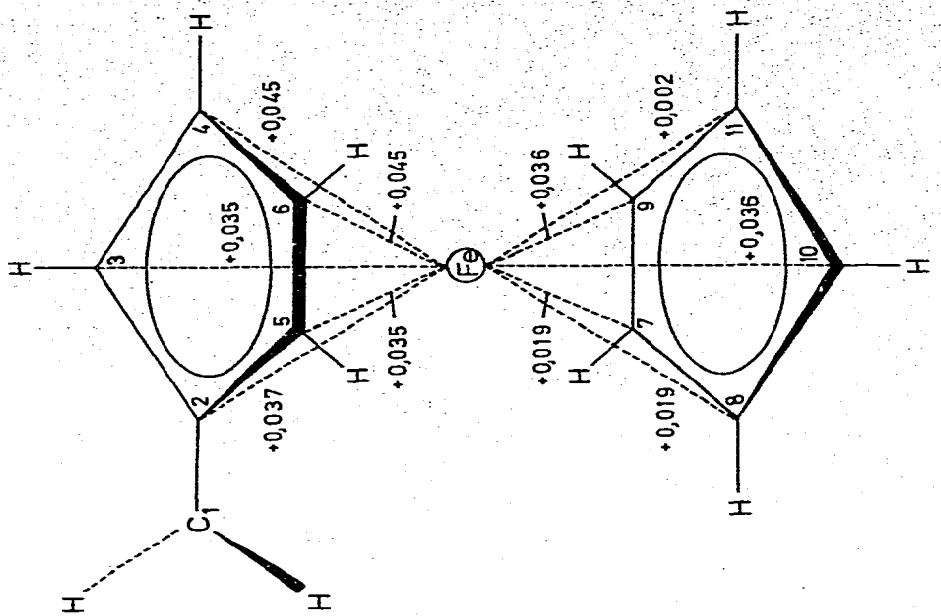


Fig. 4a. Ladungsverteilungen im Ferrocenylmethylcarbanion.

Fig. 4b. Überlappungspopulationen $n(C-Fe)$ der Ring-C-Atome mit dem Eisenatom im Ferrocenylmethylcarbanion ($\sum_{j=2}^5 n(C_j-Fe) = 0.197$; $\sum_{j=7}^{11} n(C_j-Fe) = 0.112$).

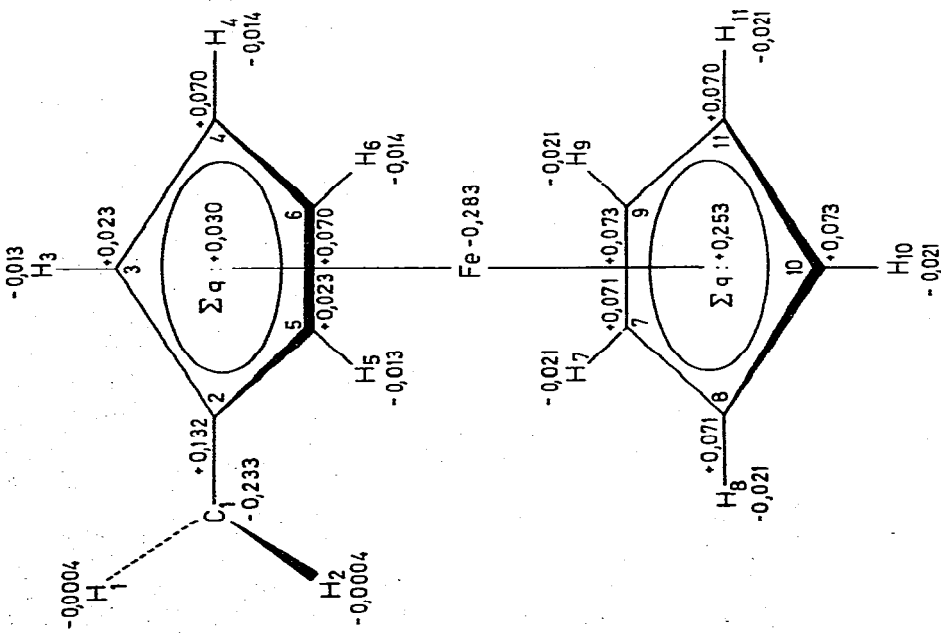
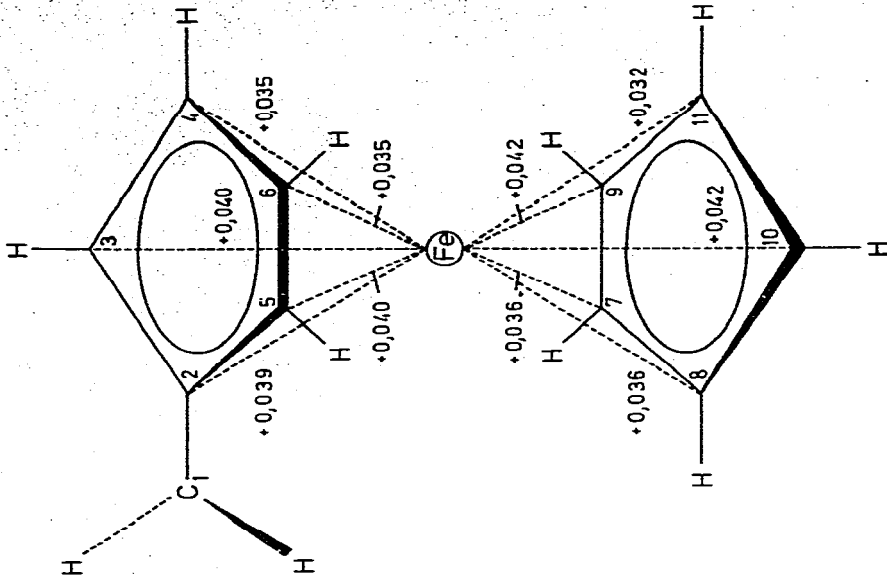


Fig. 5a. Ladungsverteilungen im Ferrocenylmethylradikal.

Fig. 5b. Überlappungspopulationen $n(C-Fe)$ der Ring-C-Atome mit dem Eisenatom im Ferrocenylmethylradikal ($\Sigma_{i=2}^6 n(C_i-Fe) = 0.189$; $\Sigma_{i=7}^{11} n(C_i-Fe) = 0.188$).

Überlappungspopulationen [22] zwischen den oberen und unteren Ring-C-Atomen und dem Eisen (vgl. Fig. 1b).

Im Methylferriciniumion (Fig. 2a, b) wird das Ladungsdefizit von beiden Ringsystemen, bei jedoch grösserem Anteil des substituierten Ringes, getragen.

Im Gegensatz dazu wird das Elektronendefizit im Ferrocenylmethylcarbeniumion (Fig. 3a) vorzugsweise durch das substituierte Ringsystem getragen, wobei auffällt, dass alle C-Atome des oberen Ringes nahezu gleichmässig zum Ausgleich des Ladungsdefizits herangezogen werden. Der grösste Elektronenmangel herrscht jedoch an den C-Atomen 1 und 2.

Beim Ferrocenylmethylcarbanion (Fig. 4a) fällt auf, dass die Elektronendichte am exocyclischen C-Atom am grössten ist, d.h., die negative Ladung des Carbanions ist vorwiegend am C-Atom 1 lokalisiert. Der restliche Teil des Ladungsüberschusses ist weitgehend am Eisen zu finden.

Im Vergleich zum Carbeniumion folgt aus obigem Befund, dass das Ferrocenylmethylcarbanion gegenüber einem Elektrophil reaktiver sein sollte als das Ferrocenylmethylcarbeniumion gegenüber einem Nukleophil.

Die Ladungsverteilung und die Überlappungspopulationen im Ferrocenylmethylradikal sind aus den Fig. 5a und b zu ersehen.

Als Ergebnis der Betrachtungen der Ladungsverteilungen in den verschiedenen Ferrocenspezies kann festgestellt werden, dass die Ladungsdelokalisierung im Ferrocenylmethylcarbeniumion am ausgeprägtesten ist, ein Befund, der die hohe Stabilität dieses Ions unterstreicht.

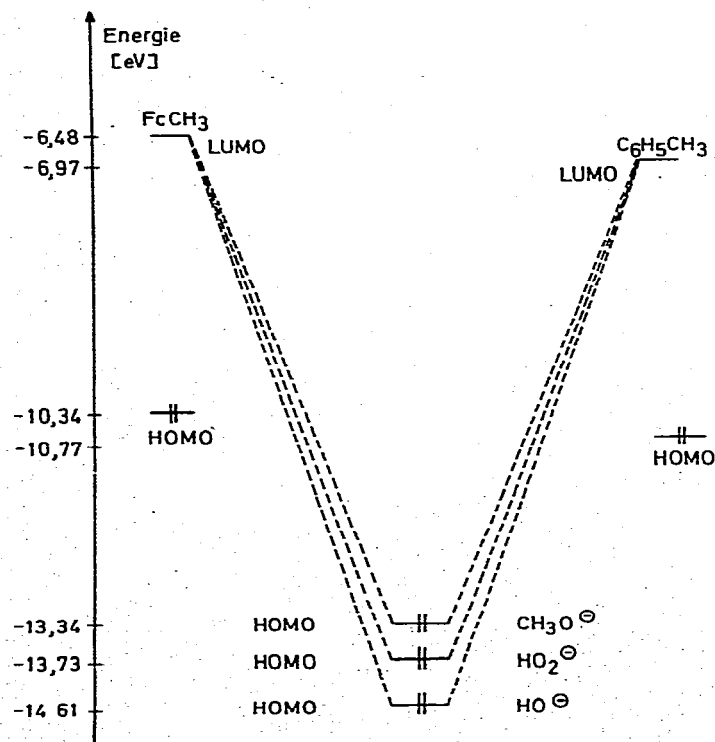


Fig. 6. HOMO-LUMO-Wechselwirkungen nukleophiler Agenzien mit Methylferrocen und Toluol.

Reaktivitätsbetrachtungen bei Methylferrocen und Toluol gegenüber nukleophilen und elektrophilen Agenzien

Die vorstehenden Ausführungen haben bereits die recht weitgehende Analogie aromatischer und "metallocenischer" Systeme gezeigt. Im Zusammenhang mit Überlegungen zur Realisierung der Startreaktion bei der Oxidation des Methylferrocens (vgl. Schema 1) lag es nun nahe, die Reaktivitäten von Methylferrocen und Toluol gegenüber nukleophilen Agenzien wie HO^- , CH_3O^- oder HO_2^- bzw. Sauerstoff als elektrophiles Agens auf Basis ihrer HOMO–LUMO-Wechselwirkung [19,20] mit einander zu vergleichen. In Fig. 6 und 7 sind die Energiewerte der HOMO's und LUMO's von Methylferrocen und Toluol sowie die HOMO's von deren Reaktionspartner dargestellt. In Fig. 6 sind als nukleophile Spezies HO^- , CH_3O^- und HO_2^- berücksichtigt.

Bei nukleophilen Spezies ist die Wechselwirkung zwischen dem HOMO des Nucleophils und dem LUMO der entsprechenden Reaktionspartner, Methylferrocen und Toluol, dominierend. Vergleicht man Methylferrocen und Toluol miteinander in ihrer Reaktionsbereitschaft gegenüber nukleophilen Reaktanten, so sollte, nach den Energielagen zu urteilen, der Elektronenübergang vom HOMO der Nucleophilen zum LUMO des Toluols leichter erfolgen als der entsprechende Elektronenübergang beim Methylferrocen. Dies entspricht auch vollständig den experimentellen Befunden. Dabei ist jedoch bemerkenswert, dass die Energiedifferenzen zu Toluol und Methylferrocen durchaus in der gleichen Grössenordnung liegen (Tab. 5).

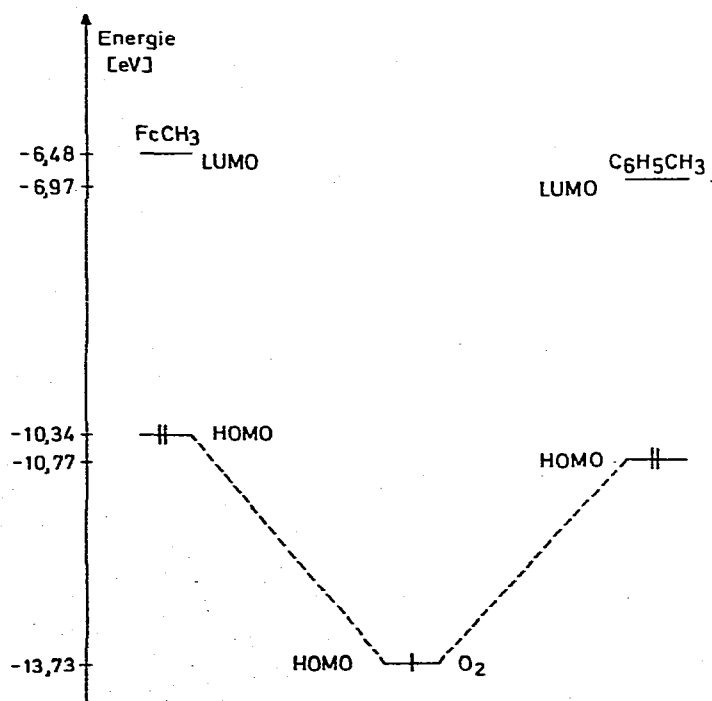


Fig. 7. HOMO–LUMO-Wechselwirkungen zwischen Sauerstoff und Methylferrocen bzw. Toluol.

TABELLE 5

HOMO-LUMO-WECHSELWIRKUNGEN ZWISCHEN TOLUOL BZW. METHYLFERROCEN UND NUKLEOPHILEN BZW. SAUERSTOFF ^a

| Nr. | System | $\Delta E = E_H - E_L$ (eV) | $\Delta E = E_H - E_L$ (eV) | System |
|-----|---|--------------------------------|--------------------------------|--|
| 1 | FcCH ₃ /OH ^{-b} | -8.13 | -7.64 | ⁻ OH/C ₆ H ₅ CH ₃ |
| 2 | FcCH ₃ /HO ₂ ⁻ | -7.25 | -6.76 | ⁻ O ₂ H/C ₆ H ₅ CH ₃ |
| 3 | FcCH ₃ /CH ₃ O ⁻ | -6.86 | -6.37 | ⁻ OCH ₃ /C ₆ H ₅ CH ₃ |
| 4 | FcCH ₃ /O ₂ | -3.39 | -2.96 | O ₂ /C ₆ H ₅ CH ₃ |

^a In den Systemen 1–3 ist die Stabilisierungsenergie den angegebenen Energiedifferenzen ΔE umgekehrt proportional, während ΔE im System 4 die beim Elektronenübergang freiwerdende Energie darstellt.

^b Fc = Ferrocenyl.

Die Reaktionsbereitschaft der nukleophilen Spezies nimmt in der folgenden Reihenfolge zu: HO⁻ < HO₂⁻ < CH₃O⁻.

Das bei der Oxidation von Methylferrocen verwendete t-C₄H₉O⁻-Ion muss aufgrund seiner gegenüber Methylat grösseren Basizität (kleineres Ionisationspotential) eine noch bessere Reaktivität besitzen.

Wie beim HO₂⁻ und HO⁻ ist auch beim O₂ das HOMO zweifach entartet. Während jedoch bei den erstgenannten Spezies der Elektronenübergang zum LUMO des entsprechenden Reaktionspartners stattfindet, erfolgt beim O₂ der Elektronenübergang in umgekehrter Richtung (Fig. 7). Die hierbei freiwerdende Energie beträgt im Falle des Methylferrocens 3.39 eV, beim Toluol nur 2.96 eV (vgl. Fig. 7 und Tab. 5).

Methylferrocen sollte somit gegenüber Sauerstoff reaktiver sein als gegenüber Toluol. Auch dieses Resultat stimmt mit den experimentellen Ergebnissen überein. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass der Elektronenübergang von Methylferrocen zum Sauerstoff im Normalfall weniger zu einem Seitenkettenangriff als zur Bildung des Ferriciniumions führt.

Literatur

- 1 S. Özman, Institut für Technische Chemie und Petrochemie, Diss. TH Aachen, vorauss., 1976.
- 2 K.L. Rinehardt, Jr., A.F. Ellis, C.J. Michejda und P.A. Kittle, J. Amer. Chem. Soc., 82 (1960) 4112.
- 3 G. Schmitt und S. Özman, Tetrahedron Lett., (1975) 3689.
- 4 G. Wilkinson, M. Rosenblum, M.C. Whiting und R.B. Woodward, J. Amer. Chem. Soc., 74 (1952) 2125.
- 5 J.D. Fitzpatrick, L. Watts und R. Pettit, Tetrahedron Lett., (1966) 1299.
- 6 T.G. Traylor und J.C. Ware, J. Amer. Chem. Soc., 89 (1967) 2304.
- 7 T.G. Traylor, W. Hanstein, H.J. Berwin, N.A. Clinton und R.S. Brown, J. Amer. Chem. Soc., 93 (1971) 5715.
- 8 N.H.D. Brown, T.D. Turbitt und N.E. Watts, J. Organometal. Chem., 46 (1972) C19.
- 9 V.I. Sokolov, P.V. Petrovskii und O.A. Reutov, J. Organometal. Chem., 59 (1973) C27.
- 10 J.W. Larsen und P. Ashkenazi, J. Amer. Chem. Soc., 97 (1975) 2140.
- 11 G.A. Olah und G. Liang, J. Org. Chem., 40 (1975) 1849.
- 12 A.A. Koridze, P.V. Petrovskii, S.P. Gubin und E.I. Fedin, J. Organometal. Chem., 93 (1975) C26.
- 13 T.J. Wallace, A. Schriesheim und N. Jacobson, J. Org. Chem., 29 (1964) 2907.
- 14 R. Hoffmann, J. Chem. Phys., 39 (1963) 1397; J. Chem. Phys., 40 (1964) 2047, 2474, 2745.
- 15 R. Gleiter und R. Seeger, Helv. Chim. Acta, 54 (1971) 1217; Angew. Chem., 83 (1971) 903.
- 16 J.H. Richards und E.A. Hill, J. Amer. Chem. Soc., 81 (1959) 3483.

- 17 J.J. Dannenberg, M.K. Levenberg und J.H. Richards, *Tetrahedron*, 29 (1973) 1975.
- 18 M. Cais, *Organometal. Chem. Rev.*, 1 (1966) 436.
- 19 F.D. Mango und J.H. Schachtschneider, "Catalysis of Symmetry Forbidden Reactions" in (G.N. Schrauzer, Ed.) *Transition Metals in Homogeneous Catalysis*, Marcel Dekker, New York, 1971.
- 20 Siehe Übersichtsartikel von N.D. Epiotis, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 825.
- 21 B. Hoffmann, Institut für Technische Chemie und Petrochemie, Diplomarbeit TH Aachen, 1974.
- 22 R.S. Mulliken, *Phys. Rev.*, 32 (1928) 186; 41 (1932) 49.
- 23 H. Basch, A. Viste und H.B. Gray, *J. Chem. Phys.*, 44 (1966) 10.
- 24 J.W. Richardson, W.C. Nieuwpoort, R.R. Powell und W.F. Edgell, *J. Chem. Phys.*, 36 (1962) 1057.
- 25 J.W. Richardson, R.R. Powell und W.C. Nieuwpoort, *J. Chem. Phys.*, 38 (1963) 796.
- 26 C. Zener, *Phys. Rev.*, 36 (1930) 51.
- 27 J.C. Slater, *Phys. Rev.*, 36 (1930) 57.
- 28 M. Wolfsberg und L. Helmholtz, *J. Chem. Phys.*, 20 (1952) 837.