

## Ferrocenasymmetrie, 5. Mitt.<sup>1</sup>:

Die Anwendung eines halbempirischen Rechenverfahrens  
auf optisch aktive Ferrocenderivate

(26. Mitt. über Ferrocenderivate)<sup>1</sup>

Von

**H. Falk** und **K. Schlögl**\*

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 9. April 1965)

Das Verfahren von *Brewster* wurde zur Berechnung der molaren Drehung solcher optisch aktiver Derivate des 1,2-Tetramethylen-ferrocens herangezogen, die (zusätzlich zur Ferrocenasymmetrie) im anellierten Cyclohexenring noch Asymmetrie-(Chiralitäts)-zentren enthalten. Dabei erzielte man durchwegs befriedigende Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen Drehwerten. In einem Fall gelang auch die rechnerische Ermittlung der Absolutkonfiguration des planarasymmetrischen Anteils; sie war in Einklang mit der früher auf unabhängigem (experimentellem) Weg bestimmten.

Die absolute Konformation einiger solcher Ferrocenderivate wird unter Einbeziehung des optischen Circular dichroismus diskutiert.

The procedure of *Brewster* was employed in the calculation of the molecular rotation of optically active derivatives of 1,2-tetramethylene-ferrocene, which (in addition to ferrocene asymmetry) contain asymmetric (chiral) centers in the cyclohexene part of the molecule. Satisfactory agreement between the calculated and observed values for the rotations was obtained throughout. In one case, the calculation of the absolute configuration of the planarasymmetric part was successful; it was found to be in agreement with the results of an independent (experimental) method employed earlier.

The absolute conformation of some of the ferrocene derivatives is discussed with the aid of optical circular dichroism.

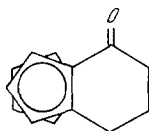
---

\* Herrn Prof. Dr. *O. Hromatka* zum 60. Geburtstag gewidmet.

<sup>1</sup> 4. Mitt., zugleich 25. Mitt. über Ferrocenderivate: *H. Falk* und *K. Schlögl*, *Mh. Chem.* **96**, 1065 (1965).

## Einleitung

In früheren Arbeiten<sup>1-3</sup> haben wir über die experimentelle Ermittlung der absoluten Konfiguration von homoannular überbrückten Ferrocenketonen (Ferroceno-cyclohexenonen) der allgemeinen Struktur I berichtet, die entweder unsubstituiert (I)<sup>2, 3</sup> oder in  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Stellung zur CO-Gruppe mit Phenyl substituiert sind<sup>1</sup>. Es schien nun von Interesse, die erhaltenen experimentellen Ergebnisse durch rechnerische Ermittlung der optischen Drehungen zu stützen bzw. zu ergänzen.



I

Zur Korrelation der Struktur bzw. Konfiguration eines asymmetrischen Moleküls mit der im Sichtbaren (bei 589 m $\mu$ ) auftretenden optischen Drehung hat *Brewster* ein halbempirisches Rechenverfahren entwickelt, das sich in vielen Fällen — auch zur Vorhersage von Drehungen — gut bewährt hat<sup>4, 5</sup>. Der Vorteil dieser Methode gegenüber anderen Verfahren<sup>5</sup> liegt im geringen rechnerischen Aufwand und vor allem auch darin, daß nur eine kleine Zahl gut zugänglicher Parameter erforderlich ist.

Das asymmetrische Molekül wird als „Polarisierbarkeitsschraube“ betrachtet, die dadurch zustande kommen kann, daß ein C-Atom einerseits mit vier verschiedenen Atomen verknüpft ist („Atomar-asymmetrie“) oder andererseits vier verschiedene Reste trägt, deren Konformation die Asymmetrie der Polarisierbarkeit des Moleküls verursacht („Konformations-asymmetrie“). Letztere leistet zur molaren Drehung meist den weit größeren Beitrag. Die Größe und Richtung der optischen Drehung ergibt sich aus Beiträgen, die sich aus den bekannten Gruppenrefraktionen (unter Verwendung einer empirischen Konstante) additiv zusammensetzen, und zwar nach Betrachtung der entsprechenden *Newmanschen* Projektionsformeln.

Das Verfahren unterliegt allerdings einer Einschränkung: Wenn nämlich das Absorptionsgebiet eines optisch aktiven Chromophors zu nahe bei 589 m $\mu$  liegt, dann ist durch den *Cotton-Effekt* eine so große Verschiebung des Drehwertanteils der betreffenden Gruppe möglich, daß größere Diskrepanzen zwischen berechnetem und gefundenem Wert auftreten können.

<sup>2</sup> K. Schlögl und H. Falk, *Angew. Chem.* **76**, 570 (1964); *Internat. Ed.* **3**, 512 (1964).

<sup>3</sup> H. Falk und K. Schlögl, *Mh. Chem.* **96**, 266 (1965).

<sup>4</sup> J. H. Brewster, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 5475, 5483 u. 5493 (1959).

<sup>5</sup> Vgl. E. L. Eliel, *Stereochem. of Carbon Compounds*, New York 1962.

Diese Einschränkung schien zunächst eine Anwendung des *Brewster*-Verfahrens auf Probleme der Ferrocen-asymmetrie („chiralität“)\* auszuschießen, da Ferrocenderivate bekanntlich zwischen 440 und 500 m $\mu$  eine breite Absorptionsbande aufweisen (vgl.<sup>6</sup>). Die Strukturen der im folgenden besprochenen Ferrocenderivate sind einander jedoch so ähnlich (es werden nur Epimerenpaare verglichen), daß eine Änderung des Absorptionsverhaltens und damit eines etwa auftretenden *Cotton*-Effektes nicht zu erwarten war. Überdies ist die optische Aktivität der erwähnten „Ferrocenbande“ nur gering (wie durch Messung des optischen Circular-dichroismus gezeigt werden konnte; vgl.<sup>1</sup> und S. 1091) und außerdem handelt es sich bei den untersuchten Verbindungen um Epimere bezüglich des Asymmetrie-(Chiralitäts)-Zentrums und nicht in bezug auf den ferrocen-(planar)-asymmetrischen Teil des Moleküls. Alle diese Überlegungen rechtfertigen die Anwendung des *Brewster*schen Rechenverfahrens auf optisch aktive Ferrocenderivate, und zwar vor allem auf die erwähnten substit. Ferroceno-cyclohexene (1,2-Tetramethylen-ferrocene).

Wir haben zuerst an einigen Beispielen die Anwendbarkeit der Methode demonstriert, dabei ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Drehwerten erhalten und dann das Verfahren auch zur Vorhersage zu erwartender Effekte bei der Inversion von Asymmetrie-zentren in ferrocen-asymmetrischen Verbindungen herangezogen. Ferner war eine weitere unabhängige Bestimmung (d. h. Berechnung) der Absolutkonfiguration eines optisch aktiven Ferrocens möglich.

Im folgenden sollen nun einige charakteristische Ferrocenderivate gesondert behandelt werden. Die experimentellen Details über Synthese, Eigenschaften und Ermittlung ihrer Absolutkonfiguration sind in früheren Arbeiten enthalten<sup>1, 3, 7</sup>.

Abschließend werden dann noch die im Zusammenhang stehenden Fragen der Konformation des anellierten Cyclohexenringes (vor allem bei Ferroceno-cyclohexenonen) auch unter Heranziehung des optischen Circular-dichroismus behandelt.

### 1,2-( $\alpha$ -*exo*- und *endo*-Hydroxy-tetramethylen)-ferrocen (II, III)

Bei der Reduktion von (+)-( $\alpha$ -Ketotetramethylen)-ferrocen (I) mit LiAlH<sub>4</sub> entsteht ein Gemisch der beiden diastereomeren Carbinole im Verhältnis II:III  $\sim$  1:10, die sich durch Chromatographie glatt trennen lassen<sup>7</sup>.

\* Zur Definition der Ausdrücke Ferrocen- und Planar-Asymmetrie vgl. K. Schlögl und M. Fried, Mh. Chem. **95**, 558 (1964). Über die Verwendung der Ausdrücke Chiralität und chiral vgl.<sup>3</sup>, (Fußnote S. 266).

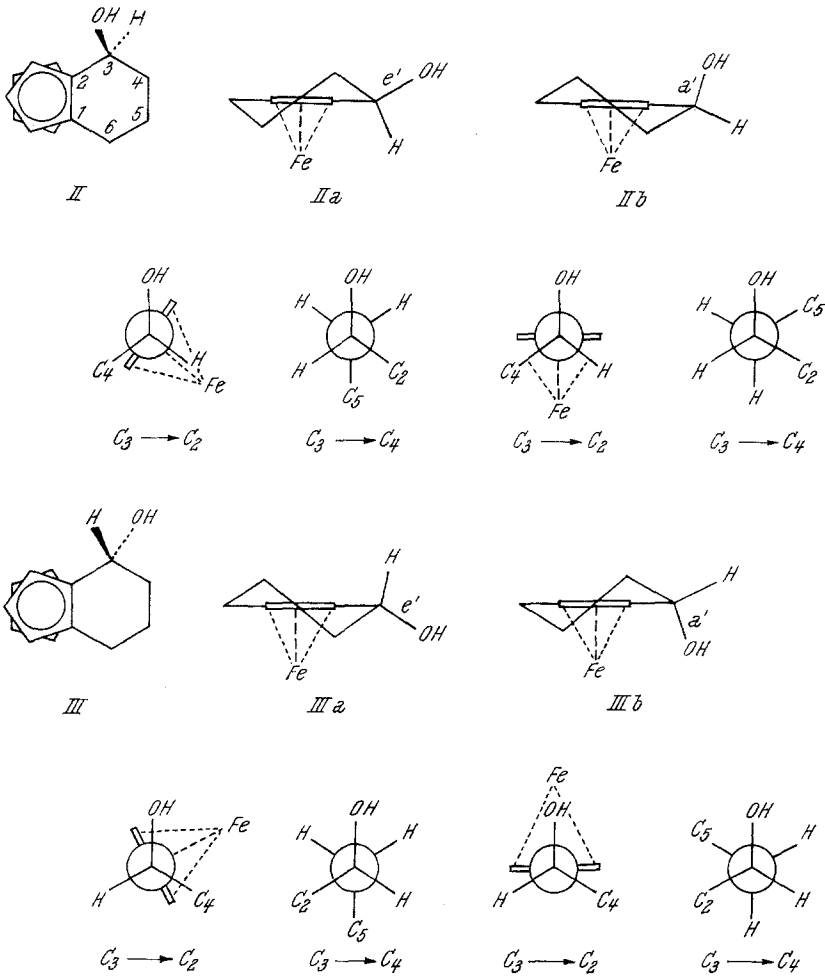
Anm. während der Korrektur: Vgl. hierzu jedoch<sup>1</sup> (Fußnote S. 1066f.).

<sup>6</sup> K. Schlögl und H. Egger, Ann. Chem. **676**, 88 (1964).

<sup>7</sup> K. Schlögl, M. Fried und H. Falk, Mh. Chem. **95**, 576 (1964).

Es wird also in das planar-asymmetrische (-chirale) Molekül ein zusätzliches Chiralitätszentrum eingeführt, das dem *Brewsterschen* Rechenverfahren zugänglich sein sollte.

Im folgenden sind die möglichen Konformeren und die entsprechenden *Newman-Projektionen* für die beiden Carbinole II und III dargestellt: Einmal mit OH in der quasi-äquatorialen (*e'*) (IIa, IIIa) und zum anderen in der quasi-axialen (*a'*) Position (IIb, IIIb) im anellierten Cyclohexenring:



In einem solchen System wird sich die molare Drehung  $[M]_D$  aus folgenden Beiträgen zusammensetzen:

### 1. *Atomar-asymmetrie des Chiralitätszentrums*

Dafür ergibt sich im vorliegenden Fall (sekundäres Carbinol mit  $C_{\text{aliph.}}-C_{\text{arom.}}$ ) bei einer absol. Konfiguration (*R*) ein Wert von  $+50^\circ$ \*

### 2. *Anteil der Konformation des Cyclohexenringes*

Dieser beträgt  $-160^\circ$  bei IIb und IIIa;  $+160^\circ$  bei IIa und IIIb.

### 3. *Konformationsasymmetrie (Wechselwirkung OH mit Liganden)*

Bei der Betrachtung der Wechselwirkung der OH-Gruppe mit den restlichen Liganden wird die Wechselwirkung mit Fc ausgenommen und im Punkt 4a gesondert behandelt; andere Wechselwirkungen, wie etwa C-2—C-5, C-1—C-4 sind ja schon im Anteil für die Ringkonformation (2.) berücksichtigt. Der hier zu berücksichtigende Anteil wurde aus den *Newman*-Projektionen (II, III, a, b) abgeleitet, die Blickrichtung ist C-3  $\rightarrow$  C-4: dabei ergibt sich für OH—C (z. B. OH—C-5) ein Beitrag von  $50^\circ$  (zur Konformationswechselwirkung vgl. <sup>4</sup>).

#### 4a. *Wechselwirkung Fc—OH (Sonderfall von 3.)*

Zur Berechnung dieses Anteils (Blickrichtung C-3  $\rightarrow$  C-2) benötigt man die Polarisierbarkeit (Molrefraktion) der beiden Gruppen. Der Wert für OH ist bekannt<sup>4, 8</sup>, für Ferrocen wurde die Molrefraktion sowohl experimentell als auch rechnerisch wie folgt ermittelt:

a) Aus dem Brechungsindex einer Lösung von Ferrocen in Benzol: 40,4.

b) Aus dem Brechungsindex von Äthylferrocen unter Abzug des Inkrementes für die Äthylgruppe: 46,5.

c) Durch Addition der Bindungsinkremente von 10 C—H- und 10  $C_{\text{arom.}}-C_{\text{arom.}}$ -Bindungen<sup>8</sup> unter Vernachlässigung des Zentralatoms: 43,6.

Daraus ergibt sich ein mittlerer Wert der Molrefraktion für Ferrocen zu 43, woraus sich der Anteil für die Wechselwirkung Fc—OH zu  $190^\circ$  berechnet.

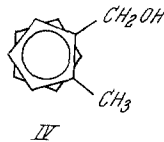
#### 4b. *Anteil der Ferrocenasymmetrie*

Schließlich ist bei der Berechnung der molaren Drehung noch der planar-asymmetrische Anteil des Moleküls (II, III) in Betracht zu ziehen, über den sich a priori aber nicht viel aussagen läßt. Eine Abschätzung dieses Anteils zu  $[M] \sim 20^\circ$  ist aber aus der Drehung einer ähnlich ge-

\* Im folgenden sind alle Drehungen, wenn nicht anders angegeben,  $[M]_D$ -Werte, bzw. Anteile an der molaren Drehung.

<sup>8</sup> A. I. Vogel, W. T. Cresswell, G. J. Jeffrey und J. Leicester, Chem. and Ind. 1950, 358.

bauten Verbindung (IV)<sup>7</sup> möglich, wobei einzuwenden wäre, daß in IV zusätzliche Rotationsisomere (OH um die Bindung C<sub>α</sub>—Fc) auftreten können.



Aus den angeführten Beiträgen läßt sich dann die molare Drehung für II und III wie folgt berechnen:

a) OH in e':	<i>exo</i> -OH (IIa)	<i>endo</i> -OH (IIIa)	für IIa und IIIa
1.	— 50°	+ 50°	4a. + 190°
2.	+ 160°	— 160°	4b. + 20°
3.	0°	0°	+ 210°
	+ 110°	— 110°	

Es berechnen sich also die  $[M]_D$ -Werte für II bzw. III aus Addition bzw. Subtraktion zu bzw. von einem Anteil (+ 210°), der aus der Wechselwirkung von OH mit Fc auf Grund der Konformations- und Planarasymmetrie stammt. Die Differenz der  $[M]_D$ -Werte für II und III beträgt also 220° bzw. 86° umgerechnet auf  $[\alpha]_D$ ; d. h. ein Anteil aus der Ferrocenasymmetrie (82°) ± 43° (in  $[\alpha]_D$  ausgedrückt).

b) OH in a':	<i>exo</i> -OH (IIb)	<i>endo</i> -OH (IIIb)	für IIb und IIIb
1.	— 50°	+ 50°	4a. ~ 0°
2.	— 160°	+ 160°	4b. + 20°
3.	+ 50°	— 50°	+ 20°
	— 160°	+ 160°	

Hier beträgt die Differenz zwischen den  $[M]_D$ -Werten 320° (125° für die  $[\alpha]_D$ -Werte); d. h. ein schwach positiver Anteil für die Planarasymmetrie ( $[\alpha]_D \sim + 8^\circ$ ), dazu kommen ± 62,5°.

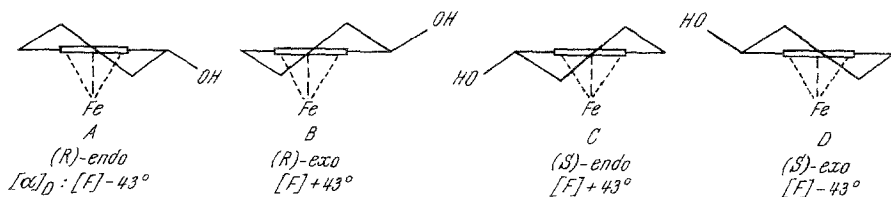
Die tatsächlich gefundenen  $[\alpha]_D$ -Werte sind (vgl. <sup>3, 7</sup>): *exo*-Carbinol (II) + 130 ± 5°; *endo*-Carbinol (III) + 43 ± 2° ( $\Delta [\alpha]_D = 87^\circ$  bzw.  $\Delta [M]_D = 223^\circ$ ), was mit den unter a für IIa und IIIa berechneten ausgezeichnet übereinstimmt. Es ist daher auch der Anteil, wie er für die aus der Ferrocenasymmetrie stammenden Effekte (Punkt 4) berechnet wurde, mit den experimentellen Werten in Einklang; somit ist bewiesen, daß die oben diskutierten Voraussetzungen bezüglich der Anwendung des Brewster-Verfahrens auf solche asymmetrische Ferrocene, bei denen es sich um strukturell nahe verwandte bzw. identische (II, III) Verbindungen handelt, zutreffen.

Ferner zeigt das Ergebnis der Berechnungen, daß in beiden Fällen (*exo*- und *endo*-) die Konformationen II a und III a mit OH in quasi-äquatorialer Position (*e'*) bevorzugt sind; dies war a priori (besonders für das *endo*-Carbinol III mit der intramolekularen H-Brücke zum Eisen) nicht ohne weiteres vorauszusehen.

### Rechnerische Ermittlung der Absolutkonfiguration des planarasymmetrischen Anteils

Wie schon erwähnt, war die Absolutkonfiguration für (+)-I und damit auch für die beiden Carbinole (+)-II und (+)-III experimentell zu ( $R$ )<sub>P</sub>\* ermittelt worden.

Die eben besprochenen rechnerischen Ergebnisse bei den Carbinolen II und III, sowie die Kenntnis der relativen Lage der OH-Gruppe zum Ferrocenkern (*exo* bzw. *endo*) ermöglichten jetzt auch die rechnerische Ermittlung der absoluten Konfiguration des planarasymmetrischen Teils in (+)-II bzw. (+)-III. Für ein *exo*- und *endo*-Carbinol (II, III) ergeben sich vier Möglichkeiten A—D. Unter [F] wird der oben (vgl. 4 a und 4 b) besprochene Anteil an der Gesamtdrehung verstanden, über dessen Größe beim vorliegenden Problem *keine* Aussage gemacht werden soll, da ja hier die Absolutkonfiguration noch nicht als bekannt vorausgesetzt wird.



Für einen positiven Wert von [F] (wir haben es ja mit den rechtsdrehenden Epimeren zu tun) gibt es zwei Möglichkeiten, nämlich: das *endo*-Carbinol hat eine um 86° kleinere spezif. Drehung als das *exo*-Epimere, dies würde der Absolutkonfiguration (+)-( $R$ )<sub>P</sub> (A, B) entsprechen; der umgekehrte Fall würde eine Absolutkonfiguration von (+)-( $S$ )<sub>P</sub> (C, D) anzeigen.

Aus den tatsächlich gefundenen Drehungen für II (*exo*) und III (*endo*) (+ 130° bzw. + 43°) und damit positivem [F] ergibt sich eindeutig, daß die erste Möglichkeit und damit die Konfiguration ( $R$ )<sub>P</sub> für die rechtsdrehenden Carbinole und somit auch für das (+)-Keton (I) zutreffend ist.

\* Über die Anwendung der ( $R$ ), ( $S$ )-Nomenklatur auf Ferrocenderivate vgl.<sup>3</sup> (Fußnote S. 270) und<sup>7</sup> (Fußnote S. 581). ( $R$ ) bzw. ( $S$ ) sind mit <sub>P</sub> indiziert, um die Zuordnung zum planar-asymmetrischen Anteil des Moleküls zu kennzeichnen (vgl.<sup>1</sup>).

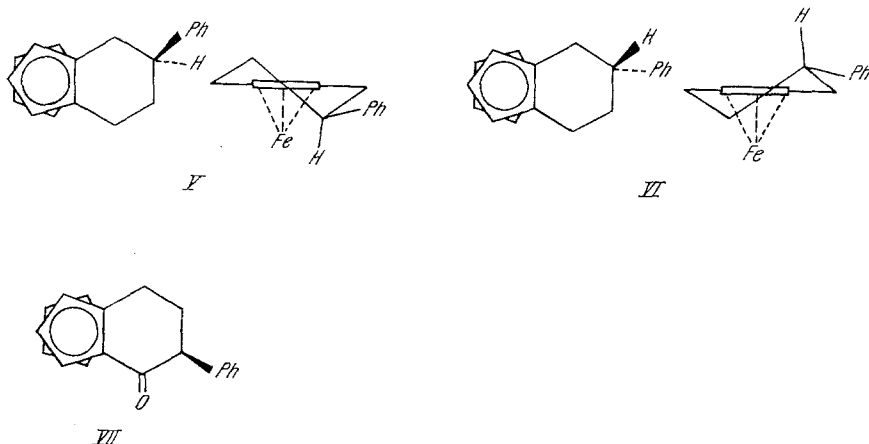
Anm. während der Korrektur: vgl. hierzu jedoch<sup>1</sup> (Fußnote S. 1066f.).

Dies stellt eine weitere unabhängige Bestimmung der Absolutkonfiguration dieser asymmetrischen Ferrocene dar; ihr Ergebnis bestätigt die früher auf experimentellem Weg ermittelte absolute Konfiguration für (+)-I<sup>2, 3</sup>.

### 1,2-( $\beta$ -*exo*- und *endo*-Phenyl-tetramethylen)-ferrocen (V, VI)

Diese beiden diastereomeren „Kohlenwasserstoffe“ waren im Zusammenhang mit der kürzlich erfolgten Konfigurationsermittlung<sup>1</sup> von (—)-( $\alpha$ -Keto- $\beta$ -phenyl-tetramethylen)-ferrocen (VII) von Interesse. Es sollte die Differenz der beiden spez. Drehungen von V und VI abgeschätzt werden, um festzustellen, ob signifikante Unterschiede zu erwarten waren; diese waren von Bedeutung für die Zuordnung der absoluten Konfiguration von VII (vgl.<sup>1</sup>). Die hier mitgeteilten Berechnungen waren angestellt worden, *ehe* wir V und VI isoliert hatten!

Die beiden „Kohlenwasserstoffe“ können wie folgt dargestellt werden:



Als wahrscheinlichste Konformation solcher Verbindungen mit einem großen Rest (Phenyl, *Ph*) ist die mit Phenyl in äquatorialer Position anzunehmen; der Substituent liefert dann keinen Beitrag zur Drehung<sup>4</sup>. Es kommt aber zu Wechselwirkungen mit Fe, über die a priori nichts ausgesagt werden kann: da sie aber in die *Differenz* der Drehwerte zwischen V und VI nicht eingehen, brauchen sie nicht diskutiert zu werden. Für die rechnerische Ermittlung der Drehwertdifferenz ist also nur der Anteil für die Ringkonformation anzusetzen, der für das *endo*-Derivat (VI) + 160°, für das *exo*-Epimere (V) — 160° beträgt. (Die Vorzeichen beziehen sich auf eine Absolutkonfiguration (*R*)<sub>P</sub> — vgl. V, VI —, sind aber für das Ergebnis gleichfalls bedeutungslos). Die Differenz sollte daher 320° ( $[M]_D$ ) bzw. 100° (für  $[\alpha]_D$ ) sein. Hieraus folgt auch, daß der *Absolutbetrag* der Drehung für das *endo*-Derivat um 100° größer sein sollte als für das *exo*-Derivat.

Diese Voraussagen wurden dann experimentell bestätigt<sup>1</sup>: Die  $[\alpha]_D$ -Werte betragen — 149° für VI und — 52° für V (*exo*);  $\Delta [\alpha]_D = 97^\circ$ . Für



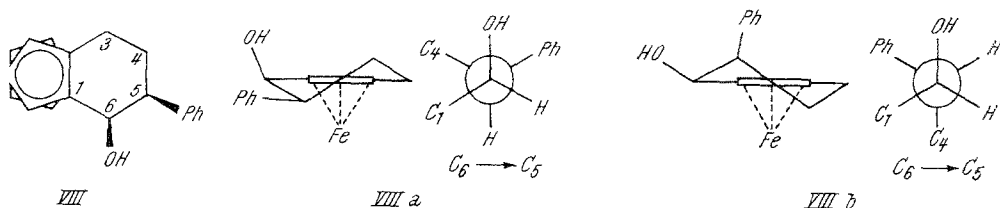
beide linksdrehenden Epimeren war experimentell die (*S*)<sub>P</sub>-Konfiguration bewiesen worden<sup>1</sup>.

1,2-(*α*-*exo*- und *endo*-Hydroxy-*β*-phenyl-tetramethylen)-ferrocen (VIII, IX)

Bei diesen epimeren Carbinolen mit zwei Chiralitäts-zentren und einem planar-asymmetrischen Anteil handelt es sich um komplexere Verbindungen, die im Zusammenhang mit der Absolutkonfiguration des Ketons VII von Interesse waren (vgl.<sup>1</sup>). Es war hier nur eine einfache rechnerische Abschätzung möglich, die aber mit den experimentellen Ergebnissen in guter Übereinstimmung ist.

Auch hier wurden die Anteile, die durch Wechselwirkung von Fe mit den Substituenten (OH, *Ph*) zustande kommen, vernachlässigt; es interessiert ja auch in diesem Fall nur die Differenz der Drehwerte der beiden Epimeren (nach Größe und Vorzeichen).

a): *exo*-OH, *exo*-*Ph* (VIII)



Eine sichere Aussage über die Lage der beiden Substituenten (*a'*-OH und *e*-*Ph* bzw. *e'*-OH und *a*-*Ph*) ist in diesem Fall kaum möglich; es wurde daher angenommen, daß die beiden möglichen Konformeren (a, b) im Verhältnis 1:1 vorliegen. Dafür berechnen sich die folgenden Drehwertanteile:

	[ <i>a'</i> -OH, <i>e</i> - <i>Ph</i> (VIII a)]	[ <i>e'</i> -OH, <i>a</i> - <i>Ph</i> (VIII b)]
Ringkonf.	+ 160°	— 160°
OH— <i>Ph</i> -Wechselw.	+ 55°	— 55°
OH—C-4-Wechselw.	— 50°	0°
Ph—C-3-Wechselw.	0°	— 80°
	<hr/> + 165°	<hr/> — 295°

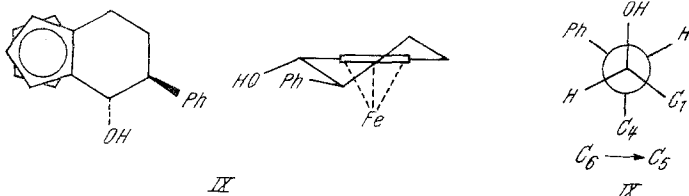
Daraus folgt:

$[M]_D = (+165^\circ - 295^\circ)/2 = -65^\circ$ ; hinzu kommt für das Carbinolchiralitäts-zentrum + 50°; *Summe*: — 15°.

b) *endo*-OH, *exo*-*Ph* (IX),

Hier werden zweifellos beide Reste bevorzugt die *e*-Position einnehmen (*e'*-OH und *e*-*Ph*). Dann ergeben sich folgende Anteile der Drehwerte:

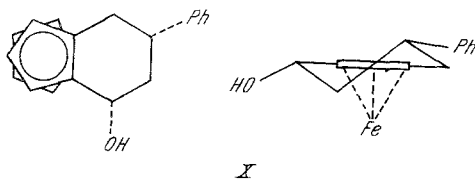
Ringkonformation + 160°, Carbinol-chiralitätszentrum — 50° und Wechselwirkung OH—Ph — 55°; Summe: + 55°.



Die Differenz der molaren Drehungen von IX und VIII sollte also 70° [55° — (— 15°)] sein; und zwar müßte bei einer Absolutkonfiguration (*S*)<sub>P</sub> das *endo*-Carbinol (IX) einen um 70° positiveren [*M*]<sub>D</sub>-Wert (22° für [*α*]<sub>D</sub>) aufweisen, als das *exo*-Epimere VIII. Experimentell wurde dann gefunden<sup>1</sup>: [*α*]<sub>D</sub> für VIII — 206°, für IX — 189° (Δ = 17°); [*M*]<sub>D</sub> für VIII — 682°, für IX — 625° (Δ = 57°).

1,2-(*α*-*endo*-Hydroxy-*γ*-*endo*-phenyl-tetramethylen)-ferrocen (X)

Schließlich wurde auch das zu VIII und IX isomere Hydroxyphenyl-derivat X<sup>1</sup> in den Kreis der Berechnungen miteinbezogen; beide Substituenten wurden in *e*-Position angenommen.



Bezüglich der Drehwertanteile läßt sich das Molekül in zwei voneinander unabhängige Hälften teilen, da OH und Phenyl miteinander nicht in (Konform.)-Wechselwirkung treten. In der oben angeschriebenen Form [(*S*)<sub>P</sub>] beträgt der Anteil für das Carbinol-Chiralitätszentrum bezüglich Planarasymmetrie — 210° (Anteile 4 a und b, vgl. bei II, III) und für die Summe 1—3 (vgl. bei II, III) + 110°. Den Anteil für den Phenylsubstituenten erhält man aus den Werten für die beiden „Kohlenwasserstoffe“ V und VI: d. h. als Mittel der beiden exper. gefundenen Werte (52 bzw. 149°) ~ 100° ([*α*]<sub>D</sub>); und 316° für [*M*]<sub>D</sub>. Dies ist der „Planarasymmetrie-Anteil“, über den bei der Diskussion der beiden Verbindungen (vgl. S. 1088) nichts ausgesagt werden konnte. Die Gesamtsumme für [*M*]<sub>D</sub> beträgt also (— 210° + 110° + 316°), d. i. + 216° (+ 65° für [*α*]<sub>D</sub>). Für X der Absolutkonfiguration (*S*)<sub>P</sub> (vgl.<sup>1</sup>) fanden wir + 50° als exper. Wert.

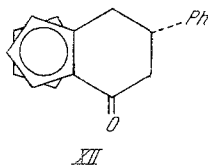
## Betrachtungen zur Konformation des Cyclohexen-ringes in optisch aktiven Ferrocenen

### Rechnerische Methode (Brewster)

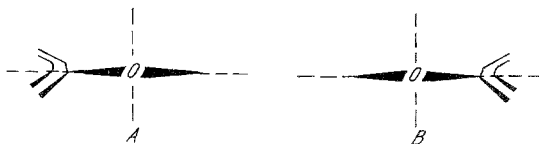
Aus der guten bis ausgezeichneten Übereinstimmung der für einzelne Konformere berechneten molaren (bzw. spezif.) Drehungen mit den experimentell erhaltenen Werten (vgl. die bisherigen Ausführungen) folgt, daß die besprochenen Verbindungen (z. B. II, III, V, VI, IX und X) überwiegend in den oben gezeigten Konformationen (vgl. die Formelbilder) vorliegen.

### Optischer Circulardichroismus (CD) von 1,2-( $\alpha$ -Ketotetramethylen)-ferrocenen

Da eine quantitative Anwendung des *Brewsterschen* Verfahrens auf solche Systeme nicht möglich ist<sup>9</sup>, haben wir versucht, die bevorzugte Konformation dieser Ketone (wie I, VII und XII) aus ihrem CD<sup>10</sup> abzuleiten.



Der En-on-Chromophor liegt bei Arylketonen nicht in einer planaren Anordnung vor; es gilt dafür eine modifizierte Oktantenregel<sup>11</sup>, aus der sich die absolute (d. h. die tatsächliche) Konformation auf Grund des Vorzeichens des CD des  $n-\pi^*$ -Überganges (der C=O-Gruppe) ableiten läßt. Nach *Snatzke*<sup>11</sup> gibt die Oktantenprojektion *A* einen negativen, die Projektion *B* einen positiven CD der  $n-\pi^*$ -Bande.



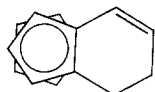
Vor Anwendung des CD war es also notwendig, für unsere homannular überbrückten Ferrocenketone die Lage der  $n-\pi^*$ -Bande festzulegen. I bzw. VII besitzen im UV Banden bei 470 und 340 m $\mu$ . Nach der

<sup>9</sup> J. H. Brewster, *Tetrahedron* [London] **13**, 106 (1961).

<sup>10</sup> L. Velluz, M. Legrand und M. Grosjean, *Optic. Circ. Dichroism*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1965.

<sup>11</sup> G. Snatzke, *Tetrahedron* [London] **21**, 413, 421 und 439 (1965).

Literatur<sup>11, 12</sup> ist der  $n-\pi^*$ -Übergang von Ketonen des hier behandelten Typs zwischen 320 und 350  $m\mu$  zu erwarten. Eine sichere Zuordnung schien durch Vergleich der  $CD$ -Kurven von I und dem daraus erhaltenen Cyclohexadien-derivat XI möglich. Nur das Keton I zeigt bei 335  $m\mu$  einen ausgeprägten  $CD$  (vgl.<sup>1</sup>).



XI

Ferner ergibt die Messung des Verdrillungswinkels (bei Ketonen des Typs I) an *Dreiding*-Modellen einen Wert von etwa  $25^\circ$ , was mit der Größe des gemessenen  $CD$  bei 335  $m\mu$  gut übereinstimmt<sup>10</sup>.

Es folgt also daraus mit großer Wahrscheinlichkeit, daß die UV-Absorption bei 335  $m\mu$  dem  $n-\pi^*$ -Übergang zuzuordnen ist, und daß aus dem Vorzeichen des  $CD$  bei dieser Wellenlänge die Ermittlung der absoluten Konformation möglich sein sollte.

Damit ergeben sich für einzelne Verbindungen die folgenden Aussagen:

(+)-1,2-( $\alpha$ -Ketotetramethylen)-ferrocen (I)

$CD$ :  $m\mu$  ( $\Delta \epsilon$ ): 524 ( $-0,13$ ); 453,5 ( $+1,75$ ); 335 ( $+3,88$ ); 297,5 ( $-2,37$ ). ( $c = 0,56$  mg/g Dioxan).

Aus dem positiven  $CD$  bei 335  $m\mu$  folgt die Oktantenprojektion *B* (siehe oben), d. h. also, daß bei I jene Konformation vorliegt, bei der die  $C=O$ -Gruppe *exo*- zum Ferrocenkern steht.

(-)-1,2-( $\alpha$ -Keto- $\beta$ -*exo*-phenyl-tetramethylen)-ferrocen (VII)

$CD$ : 520 ( $+0,66$ ); 448 ( $-3,16$ ); 336,5 ( $-5,67$ ); 308 ( $+6,91$ ). ( $c = 0,4$  mg/g Dioxan). Daraus ergibt sich bezüglich der  $C=O$ -Gruppe eine zu I analoge Konformation, in der die zusätzliche Phenylgruppe die äquatoriale Position einnimmt.

(-)-1,2-( $\alpha$ -Keto- $\gamma$ -*endo*-phenyl-tetramethylen)-ferrocen (XII)

$CD$ : 513 ( $+1,01$ ); 443 ( $-2,80$ ); 336 ( $-6,58$ ); 303 ( $+6,11$ ); 268,5 ( $-3,12$ ) ( $c = 1-0,03$  mg/g Dioxan).

Da in diesem Keton die *endo*-Phenylgruppe nur die *e*-Position einnehmen kann, ist auch zwangsläufig die  $CO$ -Gruppe in *exo* fixiert. In diesem Fall läßt sich bereits aus der Kenntnis der (experimentell ermittelten)<sup>1</sup> Lage der Phenylgruppe zum Ferrocenkern (*endo*!) und dem Vorzeichen

<sup>12</sup> Vgl. z. B. S. F. Mason, Quart. Rev. Chem. Soc. [London] 17, 20 (1963).

des *CD* die absolute *Konfiguration* für die Ferrocenasymmetrie angeben. Negativer *CD* bei 336 m $\mu$  beweist die Absolutkonfiguration (*S*)<sub>P</sub> für das linksdrehende Keton XII. Dies stimmt wieder mit dem auf unabhängigen Wegen erhaltenen Resultat<sup>1</sup> überein.

Für die Förderung unserer Untersuchungen sind wir der Regierung der Vereinigten Staaten von Amerika [Kontrakt 61(052)-383] zu großem Dank verpflichtet. Herrn Dr. *G. Snatzke*, Org. chem. Institut d. Univ. Bonn, danken wir bestens für die Messung des *CD*.