

Stereochemie von Metallocenen, 11. Mitt.¹:

Die Temperaturabhängigkeit der optischen Rotationsdispersion von α -disubstituierten Ferrocenderivaten: Ermittlung von Konformationsgleichgewichten*

(36. Mitt. über Ferrocenderivate)¹

Von

H. Falk, G. Haller und K. Schlögl

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 6. Juni 1967)

Messungen der Temperaturabhängigkeit der molaren Amplituden der Cottoneneffekte optisch aktiver, α -substituierter Methylferrocene [R = COCH₃, CH=CH₂, C(CH₃)=CH₂ und C(Cl)=CH₂] im Bereich der „Ferrocenbande“ (um 440 nm) und Vergleiche mit entsprechenden cyclischen Derivaten beweisen das Überwiegen von energetisch begünstigten Konformeren, die im Gleichgewicht in Mengen von 75 bis 90% vorliegen (s. Tab. 4). Die optische Aktivität α -disubstituierter Ferrocenderivate scheint demnach primär durch diese Konformationsgleichgewichte bedingt zu sein. Die bevorzugten Lagen der beteiligten Gruppen (C=O, C=C) relativ zum Rest des Moleküls stören den inhärent symmetrischen „Ferrocenchromophor“, der damit in eine chirale Umgebung gelangt, und bestimmen das Vorzeichen seines Cottoneneffektes.

Measurements of the temperature dependence of the molecular amplitudes of the Cotton effects of optically active, α -substituted methylferrocenes [R = COMe, CH=CH₂, C(Me)=CH₂ and C(Cl)=CH₂] in the region of the „ferrocene absorption band“ (around 440 nm) and comparison with corresponding cyclic derivatives prove the preponderance of energetically preferred

* Auszugsweise vorgetragen (von H. Falk) am 3. Symposium für Theoretische Chemie, Wien, März 1967.

¹ 10. Mitt. (zugleich 35. Mitt. über Ferrocenderivate): G. Haller und K. Schlögl, Mh. Chem. **98**, 2044 (1967).

conformers; these are present in the equilibrium in amounts of 75—90% (cf. Table 4). Therefore, the optical rotatory power of α -disubstituted ferrocene derivatives seems to be caused primarily by these conformational equilibria: The preferred positions of the groups involved (C=O, C=C) relative to the residue of the molecule perturb the inherently symmetrical „ferrocene chromophore“ (which thereby is placed into a chiral environment) and determine the sign of its Cotton effect.

Einleitung

Im Verlauf unserer Untersuchungen über die Stereochemie von Metallocenen² machten wir häufig die Beobachtung³, daß strukturell nahe verwandte, α -disubstituierte offenkettige einerseits und cyclische Ferrocenderivate andererseits trotz gleicher Absolutkonfiguration bei 589 nm entgegengesetzte Drehrichtungen aufweisen. Kürzlich konnte gezeigt werden, daß dies auch für das Vorzeichen des längstwelligigen Cottoneffektes (um 440 nm) gilt⁴.

Es war naheliegend, diese Erscheinung auf das Überwiegen eines energetisch begünstigten Konformeren der offenkettigen Verbindung zurückzuführen⁴ (vgl. auch die Formelbilder). Für α -Acetyl-methylferrocen (2) war dies schon auf Grund spektroskopischer Befunde postuliert worden⁵.

Diese Annahme des überwiegenden Vorliegens eines Konformeren lag bereits der Formulierung einer Regel über den Zusammenhang zwischen Drehrichtung und absoluter Konfiguration optisch aktiver (α -disubstituierter) Metallocene⁶ sowie der Interpretation der ORD-Kurven einiger Ferrocenderivate zugrunde⁴. Aus den ORD-Kurven der beiden überbrückten Verbindungen 1 und 3 geht hervor, daß die „Ferrocenbande“⁷ — worunter der Übergang um 440 nm (aus spektroskopischen Befunden ein verbotener d-d-Übergang)⁸ verstanden wird* — einen ausgeprägten Cottoneffekt besitzt; sein Vorzeichen ist vor allem von der Lage der chromophoren Gruppen C=O und C=C relativ zu einer Ebene (definiert durch Molekülachse und Ort des betreffenden Substituenten — in der

* Die Ferrocenbande wird bei Konjugation bathochrom verschoben⁷; bei den hier diskutierten Verbindungen bis maximal 460 nm (vgl. ⁴).

² a) K. Schlögl, Fortschr. chem. Forschung 6, 479 (1966); b) K. Schlögl in: „Topics in Stereochemistry“, I, 39; Interscience, New York, 1967.

³ a) K. Schlögl, M. Fried und H. Falk, Mh. Chem. 95, 576 (1964); b) H. Falk, K. Schlögl und W. Steyrer, Mh. Chem. 97, 1029 (1966).

⁴ G. Haller und K. Schlögl, Mh. Chem. 98, 603 (1967).

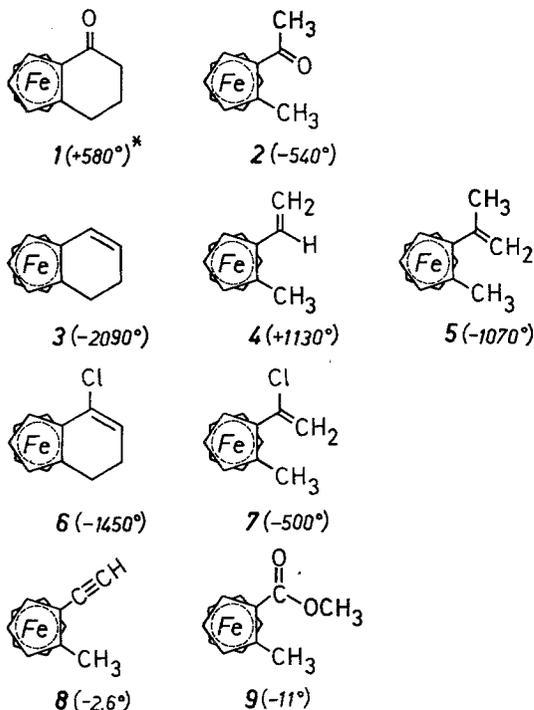
⁵ M. I. Levenberg und J. H. Richards, J. Amer. chem. Soc. 86, 2634 (1964).

⁶ H. Falk und K. Schlögl, Tetrahedron [London] 22, 3047 (1966).

⁷ K. Schlögl und H. Egger, Ann. Chem. 676, 88 (1964).

⁸ M. Rosenblum, „Chem. of the Iron Group Metallocenes“, Interscience, New York, 1965.

gewählten Darstellung also senkrecht zur Zeichenebene) abhängig. Die ORD-Kurven von optisch aktiven Ferrocenderivaten sind wegen mehrerer überlagerter Übergänge (vgl. die Elektronenabsorptionsspektren)^{7, 8} ziemlich komplex^{2, 3a, 4}. Eine Diskussion — besonders der kurzwelligen Übergänge — scheint daher recht problematisch. Die „Ferrocenbande“ hingegen ist von den übrigen Banden weitgehend isoliert und daher (nicht



zuletzt wegen des günstigen Meßbereiches des zugehörigen Cottoneffektes und der geringen Intensität der Bande) für Untersuchungen sehr gut geeignet.

Infolge der hohen Resonanzenergie des Ferrocens (vgl. u. a.⁸) sollte es für einen Substituenten der Symmetrie C_s nur zwei energetisch günstige (koplanare) Lagen geben**. Da sich diese beiden Konformeren durch

* Alle Drehungen sind auf optische Reinheit umgerechnete $[\alpha]_D^{20}$ -Werte in Benzol.

** Bei analogen Derivaten des Cymantrens dürften die spezifischen Wechselwirkungen (z. B. Dipol—Dipol) den durch die Resonanzenergie erzielten Gewinn kompensieren. Diese reicht dann nicht mehr aus, um solche Konformationen genügend zu stabilisieren. Die offenkettigen Derivate zeigen hier Amplituden des Cottoneffektes der „Metalloccenbande“ (um 350 nm), die wesentlich kleiner sind als die der entsprechenden cyclischen Verbindungen (*Heike Gowal und K. Schlögl, Mh. Chem., im Druck*).

entgegengesetzte Vorzeichen ihrer Cottoneffekte auszeichnen (vgl. **1** und **2**)^{1, 3a, 4}, sollte die Lage des zugehörigen Konformationsgleichgewichtes aus der Messung der Temperaturabhängigkeit des Cotton-effektes (um 440 nm) zu ermitteln sein.

Die Kenntnis dieser Gleichgewichte sollte dann einen Einblick in die energetischen Verhältnisse bei α -disubstituierten Ferrocenen ermöglichen, u. a. bezüglich der relativen Raumerfüllung von Substituenten bei den offenkettigen Derivaten Auskunft geben, und vor allem erste Aussagen über die Ursache der optischen Aktivität des „Ferrocenchromophors“ (um 440 nm) liefern.

Über die Ermittlung dieser Konformerengleichgewichte durch Messung der Temperaturabhängigkeit der *ORD* von Ferrocenderivaten und damit zusammenhängende Probleme soll im folgenden berichtet werden.

Methodik

Für das Studium der Temperaturabhängigkeit der optischen Aktivität werden in der Literatur als Meßgrößen die spezifische Drehung bei *einer* Wellenlänge⁹, die molare Amplitude eines Cottoneffektes¹⁰ oder die Rotatorstärke¹¹ eines bestimmten Überganges herangezogen. Die spezifische Drehung bei einer Wellenlänge in der Nähe einer Absorptionsbande liefert (wegen oft gegenteiligen Verhaltens von Cottoneffekt und „background“) keine verlässlichen Aussagen. Die Rotatorstärke wird am besten aus Messungen des Circulardichroismus (*CD*) ermittelt^{11a}; da der „Ferrocenbande“ ein $\Delta\epsilon$ von etwa 3 entspricht^{2, 12}, sind bereits geringe Änderungen dieses Wertes mit einem beträchtlichen relativen Fehler behaftet. Für den von uns gewählten (weil experimentell leicht zugänglichen) Temperaturbereich von 10 bis 70° C bleibt bei Ferrocenderivaten die Lage des Cottoneffektes (um 440 nm) jedoch unverändert und daher unterscheidet sich die Rotatorstärke von den aus den *ORD*-Kurven erhaltenen Amplituden nur durch einen konstanten Faktor¹³. In den vorliegenden Fällen

⁹ a) *W. J. Kauzmann, J. E. Walter und H. Eyring*, Chem. Reviews **26**, 339 (1940); b) *H. Ziffer, E. Charney und U. Weiss*, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2961 (1962); c) *W. W. Wood, W. Fickett und J. G. Kirkwood*, J. chem. Physics **20**, 561 (1952).

¹⁰ *N. L. Allinger, J. Allinger, L. E. Geller und C. Djerassi*, J. Org. Chem. **25**, 6 (1960).

¹¹ a) *A. Moscowitz, K. Wellman und C. Djerassi*, J. Amer. chem. Soc. **85**, 3515 (1963); b) *K. Wellman, E. Bunnenberg und C. Djerassi*, J. Amer. chem. Soc. **85**, 1870 (1963); *K. Wellman und C. Djerassi*, J. Amer. chem. Soc. **87**, 60 (1965).

¹² a) *H. Falk und K. Schlögl*, Mh. Chem. **96**, 1065 (1965); b) *H. Falk und K. Schlögl*, Mh. Chem. **96**, 1081 (1965).

¹³ *S. Mason*, Quart. Rev. Chem. Soc. [London] **17**, 20 (1963).

erhält man daher aus den molaren Amplituden A dieselben Aussagen wie aus den Rotatorstärken.

Die aus der Temperaturabhängigkeit der *ORD*-Kurven erhaltenen Werte müssen für die Berechnung der molaren Amplituden wie folgt korrigiert werden:

1. Die Temperaturabhängigkeit der Konzentration wird auf Grund der Volumsänderung des Lösungsmittels korrigiert (Konzentration bei der Temperatur T : c_T).

2. Die Änderung des Brechungsindex mit der Temperatur sowie die Dispersion von n wird wegen der sehr verdünnten Lösungen aus den entsprechenden Daten des reinen Lösungsmittels erhalten: $n_{1,T}$.

Es berechnet sich also die molare Amplitude für die Temperatur T , bezogen auf den Dampfzustand^{9a}, nach:

$$A_T = \frac{M}{c_T} \cdot \left(\frac{3}{n_{1,T}^2 + 2} \cdot \alpha_{1,T} - \frac{3}{n_{2,T}^2 + 2} \cdot \alpha_{2,T} \right) \quad (1)$$

α_1 und α_2 sind die gemessenen Drehungen beim 1. bzw. 2. Extremum der *ORD*-Kurve ($l = 1$ dm).

Um auch Solvatisierungsgleichgewichte zu berücksichtigen — die wegen der Entropie-Effekte einer asymmetrischen Solvatisierung¹⁴ eine Temperaturabhängigkeit der Meßwerte bedingen können — und um diese Effekte zu eliminieren, haben wir die molaren Amplituden A_T für die offenkettigen Ferrocenderivate (2, 4, 5, 7) auf die Amplituden der strukturell analogen cyclischen Verbindungen (1, 3, 6) bezogen. (Vgl. auch die Diskussion der Ergebnisse, S. 2064.) Dadurch wird die Temperaturabhängigkeit von A ausschließlich auf das Konformationsgleichgewicht der offenkettigen Verbindung zurückgeführt. Die auf den 10° C-Wert des cyclischen Derivates nach Gl. (2) korrigierten Amplituden werden mit A_T^o bezeichnet:

$$A_T^o = A_T^{\text{offen}} + \left[(A_{283}^{\text{cycl.}} - A_T^{\text{cycl.}}) \cdot \frac{A_{283}^{\text{offen}}}{A_{283}^{\text{cycl.}}} \right] \quad (2)$$

Für ein Gleichgewicht zwischen dem energetisch begünstigten Konformeren **a** und dem Konformeren **b** ($\mathbf{a} \rightleftharpoons \mathbf{b}$) gilt die folgende Beziehung (3), worin A_a und A_b die Amplituden der reinen Spezies **a** bzw. **b** sind^{9a, c, 11a}:

$$A_T^o = (A_a - A_b) \cdot (1 + e^{-\Delta G^o/RT})^{-1} + A_b \quad (3)$$

¹⁴ a) *A. Moscovitz, K. Wellman und C. Djerassi, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 50 (1963); zitiert nach^{11a}. b) C. Columbeau und A. Rassat, Bull. soc. chim. France 1966, 3752.*

Diese Beziehung kann auf zwei Wegen ausgewertet werden:

1. Trägt man A_T^0 gegen $(1 + e^{-\Delta G^0/RT})^{-1}$ auf, so gibt es für die gemessenen A_T^0 -Werte in einer Schar von Kurven mit ΔG^0 als Parameter nur eine Gerade; aus Ordinatenabschnitt und Anstieg folgen die Amplituden der reinen Konformeren **a** und **b**^{11a}. Wenn A_a und A_b nicht zugänglich sind, ist diese Auswertung (zweckmäßig mit Hilfe von Elektronenrechnern) die einzig mögliche (vgl. die Fußnote † auf S. 2065).

2. Sind hingegen die Amplituden A_a und A_b entweder aus der Theorie der optischen Aktivität^{9a, c} oder aus experimentellen Daten zugänglich (was ziemlich selten der Fall ist), dann ist die Auswertung viel einfacher: ΔG^0 läßt sich dann nach Gleichung (3) aus einem experimentellen Wert bei einer bestimmten Temperatur ermitteln, und daraus kann man den Temperaturabhängigkeitsverlauf von A_T^0 berechnen. Ein Vergleich mit dem experimentell gefundenen Verlauf gibt Aufschluß über die Richtigkeit der Annahmen bezüglich A_a und A_b und bestätigt bei Übereinstimmung den Wert für ΔG^0 . Da ΔG^0 für das betreffende Temperaturintervall als konstant angenommen wurde, ist dieser Wert auch gleichzeitig die Enthalpiedifferenz zwischen den Konformeren **a** und **b**.

Bei Abweichungen können gegebenenfalls Schlüsse auf nicht berücksichtigte Störungen, wie Beteiligung von mehr als zwei Konformeren am Gleichgewicht¹⁵, zusätzliche Solvatisierungsgleichgewichte usw. gezogen werden.

Das Modell

Die Größenordnung der molaren Amplituden für ein cyclisches Ferrocenderivat wie **1**, **3** oder **6** ist primär von der weitgehend fixierten Lage der chromophoren Gruppe (C=O in **1** oder C=C in **3**)^{1, 2, 4} und sekundär von der Absolutkonfiguration² des Moleküls abhängig. Man kann daher für die Amplitude A_b des *einen* (offenkettigen) Konformeren **b** (z. B. in **4**, vgl. Abb. 1) die Amplitude des entsprechenden cyclischen Derivates (z. B. **3**) einsetzen*. Um bei der Berechnung von A_a die *gleichbleibende* Absolutkonfiguration zu berücksichtigen, bezieht man sich auf ein Ferrocenderivat ähnlicher Struktur, in dem jedoch wegen der Sym-

* Zusätzliche Konformationen der anellierten Ringe in Lösung (z. B. *exo*- oder *endo*-C=O in der Halbsesselform des Cyclohexanonringes)^{2, 12b} sollen hier nicht berücksichtigt werden. Durch Röntgenstrukturanalyse konnte kürzlich gezeigt werden [E. B. Fleischer und S. W. Hawkinson, Acta Crystall. **22**, 376 (1967)], daß **1** im Kristall die koplanare Anordnung der C=O-Gruppe besitzt. Überdies scheint die strukturelle Analogie zwischen den offenkettigen und cyclischen Verbindungen (**1—2**, **3—4**, **6—7**) weitgehend genug, um diese Gleichsetzung zu rechtfertigen. Dies geht u. a. aus der molaren Amplitude für α -Äthyl-methylferrocen hervor, die nur etwa 100 beträgt (vgl. ^{9a}).

¹⁵ H. J. Bernstein und E. E. Pedersen, J. Chem. Physics **17**, 885 (1949).

metrie der Substituenten (mindestens C_{2v}) keine Konformere auftreten können, und damit ein Konformerengleichgewicht wegfällt. Hierfür ist z. B. α -Methyl-ferrocenylacetylen (**8**)^{4, 6} mit den beiden rotationssymmetrischen Gruppen CH_3 und $-\text{C}\equiv\text{CH}$ sehr geeignet. Bezogen auf die Amplitude dieser Verbindung als „Nulllinie“ liegen dazu äquidistant* die Amplituden der beiden Konformere **a** und **b**. Da man — wie erwähnt — für A_b die Amplitude der entsprechenden cyclischen Verbindung einsetzt, kennt man damit auch A_a .

Es liegt also hier der günstige Fall vor, daß eines der beiden Konformere (infolge der Fixierung* im cyclischen Derivat) in „Substanz“ vorliegt und daher die Amplitude einer direkten Messung zugänglich ist. Daraus ergibt sich dann die Amplitude für das andere reine Konformere **a** (s. oben).

Eine notwendige Voraussetzung für dieses Modell ist, daß die optischen Reinheiten der fraglichen Ferrocenderivate (**1**–**8**) mit hinlänglicher Genauigkeit bekannt sind. Dies ist bei den im folgenden besprochenen Verbindungen innerhalb enger Grenzen der Fall, wie durch Ringschlußreaktionen (Korrelation von offenkettigen mit cyclischen Ferrocenderivaten)¹ bzw. durch unabhängige Methoden zur Ermittlung der optischen Reinheit gezeigt werden konnte¹⁶. Überdies zeigten Rechnungen, daß selbst Abweichungen von der optischen Reinheit bis etwa 15% die Ergebnisse (s. unten) nur unwesentlich verändern würden.

Ergebnisse

α -Vinyl-methylferrocene (**4**, **5**)

Als Bezugsubstanzen für das Modell wurden (—)-(1*S*)**-Ferrocenocyclohexadien (**3**) und (—)-(1*S*)- α -Methyl-ferrocenylacetylen (**8**) gewählt.

Tabelle 1. Temperaturabhängigkeit von A_T und A_T^0 für **3**, **8**, **4** und **5**

T (°K)	Verbindung					
	3 A_T	8 A_T	4		5	
			A_T	A_T^0	A_T	A_T^0
283	— 9830°	— 1000°	+ 4585°	+ 4585°	— 5250°	— 5250°
293	— 9710°	— 1000°	+ 4385°	+ 4441°	— 5088°	— 5152°
303	— 9590°	— 1000°	+ 4225°	+ 4337°	— 4910°	— 5038°
313	— 9468°	— 1000°	+ 4050°	+ 4219°	— 4781°	— 4974°
323	— 9347°	— 1000°	+ 3881°	+ 4106°	— 4572°	— 4830°
333	— 9226°	— 1000°	+ 3697°	+ 3979°	— 4428°	— 4751°
343	— 9109°	— 1000°	+ 3478°	+ 3814°	— 4276°	— 4661°

* Die Äquidistanz der beiden Amplituden A_a und A_b zur „Nulllinie“ folgt aus den Grenzwerten für $(1 + e^{-\Delta G^0/RT})^{-1}$.

** Zur (*R*, *S*)-Nomenklatur von Metallocenen vgl.²

¹⁶ P. Reich-Rohrwig und K. Schlögl, unveröffentlicht.

Aus den molaren Amplituden von **3** [nach Gl. (1): $-9830^\circ = A_b$] und von **8** (-1000° , als „Nulllinie“) bei 10° ergibt sich A_a zu $+7830^\circ$.

Die für **4** bzw. **5** bei 10° C gemessenen und nach Gl. (1) berechneten A_{283} -Werte betragen $+4585^\circ$ bzw. -5250° (Tab. 1). Aus diesen Größen (A_a , A_b , A_{283}^0) berechnet sich nach Gl. (3) für 10° C ein ΔG° von $0,8_2$ bzw. $-0,5_8$ kcal/Mol (**4** bzw. **5**)*. Mit diesen Werten wurde dann nach (3) der Verlauf der Temperaturabhängigkeit der Amplituden von **4** bzw. **5** zwischen 283 und 343° K berechnet und mit den experimentell gefundenen (A_T), nach Gl. (2) korrigierten Amplituden A_T^0 (Tab. 1) verglichen†.

Wie aus der Abb. 1 hervorgeht, ist die Übereinstimmung ausgezeichnet. Dies bestätigt einerseits die Berechtigung für die Wahl von **3** bzw. **8** als Modell-Basis; andererseits lassen die Ergebnisse deutlich den Einfluß der relativen Raumerfüllung von Liganden am α -C-Atom des Substituenten erkennen, wie aus einem Vergleich von **4** mit **5** hervorgeht.

Die Einführung einer Methylgruppe in **4** (zu **5**) führt erwartungsgemäß dazu, daß bei **5** die *s-cis*-Konformation überwiegt (vgl. die Formelbilder in Abb. 1). (Über den Einfluß der Ligandengröße am α -C-Atom vgl. auch bei **7** und **9**, S. 2068).

* Wenn man beim gewählten Modell bleibt, ergibt sich bei **5** für ΔG° ein negatives Vorzeichen; dem kommt aber nur formaler Charakter zu, da man für **5** ja auch **a** und **b** vertauschen könnte.

† Auswertung der Meßdaten von **4** nach einem Computer-Programm von K. Mislow (Variation von A_a , A_b , ΔH° und ΔS°) lieferte in Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen für ΔH° $0,6$ – $1,2$ kcal/Mol und für ΔS° $-0,2$ bis $+0,4$ cal/grad. Unsere Annahme, daß $\Delta S^\circ = 0$ (vgl. S. 2063) erwies sich also als berechtigt. Die entsprechenden Computer-Berechnungen wurden am Department of Chemistry, University of Princeton, USA, ausgeführt, wofür wir Herrn Prof. K. Mislow auch an dieser Stelle bestens danken möchten.

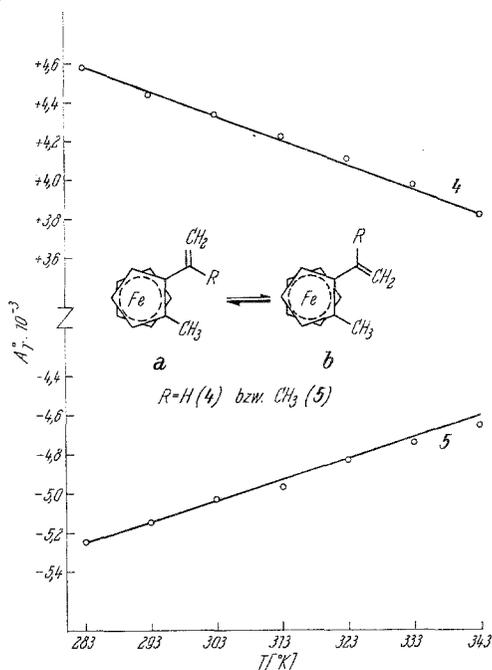


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit von A_T^0 bei Vinyl-methylferrocenen (**4**, **5**). Berechnete (—) und gefundene (○) Werte

α -(Chlorvinyl)-methylferrocen (7)

Auch hier wurde das Modell auf das entsprechende cyclische Derivat **6** [gleicher Absolutkonfiguration wie **7**, d. i. (1*S*)] und auf Methylferrocenylacetylen (**8**) bezogen. Aus den entsprechenden Amplituden bei 10° C ($-6443^\circ = A_b$ bzw. -1000°) ergibt sich für $A_a + 4443^\circ$. Das weitere Vorgehen (wie bei **4** und **5** beschrieben) lieferte den Wert für ΔG° : $-1,5$ kcal/Mol. Auch hier ist die Übereinstimmung zwischen den berechneten und gefundenen A_T° -Werten sehr gut (Tab. 2, Abb. 2), und die Energiedifferenz zwischen den beiden Konformeren von **7** (vgl. Abb. 2) $-1,5$ kcal/Mol — spiegelt deutlich die relativen Größenverhältnisse von $-\text{Cl}$ und $=\text{CH}_2$ wieder.

Tabelle 2. Temperaturabhängigkeit von A_T und A_T° für **6** und **7**

T (°K)	Verbindung		
	6 A_T	7 A_T	A_T°
283	-6443°	-5780°	-5780°
293	-6261°	-5535°	-5698°
303	-6080°	-5305°	-5631°
313	-5904°	-5065°	-5548°
323	-5727°	-4824°	-5466°
333	-5548°	-4584°	-5387°
343	-5370°	-4342°	-5331°

 α -Acetyl-methylferrocen (2)

Die Berechnung von ΔG° und der Temperaturabhängigkeit von A_T° (Abb. 3) erfolgte in Analogie zu **4**, **5** und **7**. Das Modell wurde auf (+)-(1*S*)-1.2-(α -Ketotetramethylen)-ferrocen (**1**) und **8** bezogen. Somit ist bei 10° C $A_b + 6062^\circ$ (Tab. 3), $A_a - 8062^\circ$ und $\Delta G^\circ 0,67$ kcal/Mol.

Diese Ergebnisse beweisen, daß die bereits früher⁴ als bevorzugt angenommene Konformation **2** (=a, vgl. Abb. 3) im Gleichgewicht tatsächlich überwiegt (s. Tab. 4).

Das Problem der *s-cis-trans*-Isomerie der Acetylgruppe wurde schon am *o*-Methylacetophenon — in dem allerdings die sterischen Wechselwirkungen der Substituenten wegen der geringeren Bindungswinkel etwas größer sind als bei **2** — geklärt¹⁷.

¹⁷ Vgl. u. a.: R. G. Kadesch und S. W. Weller, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1310 (1941); R. B. Turner und D. M. Voitle, J. Amer. chem. Soc. **73**, 1403 (1951).

Diskussion der Ergebnisse

Die sterischen Effekte gemeinsam mit der hohen Resonanzenergie reichen demnach auch beim aromatischen Fünfringsystem des Ferrocens

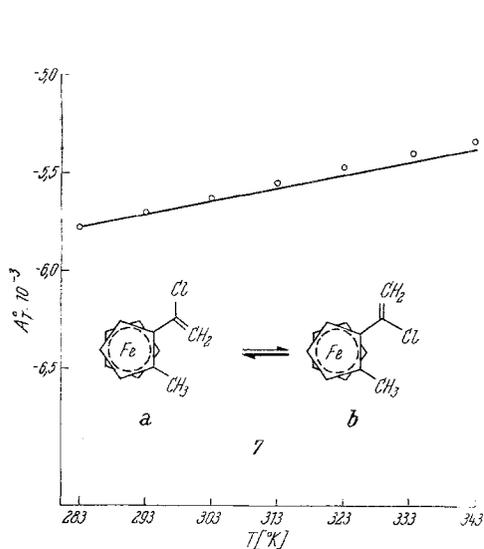


Abb. 2

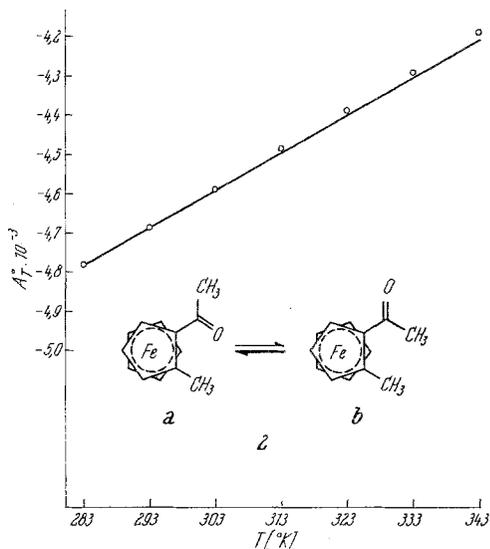


Abb. 3

Abb. 2. Temperaturabhängigkeit von A_T^0 bei α -(Chlorvinyl)-methylferrocen (7). Berechnete (—) und gefundene (○) Werte

Abb. 3. Temperaturabhängigkeit von A_T^0 bei α -Acetyl-methylferrocen (2). Berechnete (—) und gefundene (○) Werte

Tabelle 3. Temperaturabhängigkeit von A_T und A_T^0 für 1 und 2

T (°K)	Verbindung		
	1 A_T	2 A_T	2 A_T^0
283	+ 6062°	— 4780°	— 4780°
293	+ 5981°	— 4620°	— 4684°
303	+ 5900°	— 4460°	— 4588°
313	+ 5818°	— 4290°	— 4482°
323	+ 5735°	— 4130°	— 4388°
333	+ 5651°	— 3970°	— 4294°
343	+ 5570°	— 3800°	— 4188°

zu einer (überwiegend) koplanaren Fixierung eines Konformeren (a) aus. Die entsprechenden Zahlenwerte der Gleichgewichtslagen bei 10° C sind in Tab. 4 wiedergegeben.

Der bereits erwähnte Einfluß der Raumerfüllung der Liganden am α -C-Atom (vgl. bei **4** und **5**, S. 2065) zeigte sich auch recht deutlich beim Methyl ester der Methylferrocen- α -carbonsäure (**9**)^{2, 3b, 4}. Infolge der vergleichbaren Größe der beiden Liganden (=O und OCH₃) liegen hier die beiden Konformeren im Gleichgewicht im Verhältnis von etwa 1 : 1 vor;

Tabelle 4. Konformerengleichgewichte von α -substituierten Methylferrocenen

Nr.	ΔG^0 (kcal/Mol)*	% des stabileren Konformeren a im Gleichgewicht bei 10° C
2	0,6 ₇	76,5
4	0,8 ₂	81,0
5	0,5 ₈	73,6
7	1,5	93,5
9	~ 0	~ 50

* $\pm 0,2$ kcal/Mol (vgl. ^{11a}).

dies dokumentiert sich in der relativ niederen molaren Amplitude (vgl. ⁴) und vor allem darin, daß hier die Amplitude praktisch keine Temperaturabhängigkeit zeigt.

Bei β -substituierten Methylferrocenen (vgl. ^{1, 4}) spielen sterische Effekte keine Rolle mehr. Es sind daher die beiden koplanaren Konformeren energetisch gleichberechtigt und demnach sind die Amplituden solcher Verbindungen wesentlich geringer als diejenigen der entsprechenden α -substituierten Derivate; sie liegen in derselben Größenordnung (100 — 1000) wie diejenigen der β -Äthynyl- und Cyan-methylferrocene⁴.

Bei eher polaren Verbindungen, wie den Ketonen **1** und **2**, werden zweifellos auch Solvatisierungseffekte einen Einfluß auf die Konformerengleichgewichte der offenkettigen Verbindung und damit auf die optische Aktivität haben. Darüber, und über die Anwendung von Dipolmoment-Messungen auf die in dieser Arbeit diskutierten Probleme soll zu einem späteren Zeitpunkt berichtet werden.

Alle Ergebnisse zeigen also, daß unsere früheren Annahmen bezüglich des Überwiegens eines energetisch bevorzugten Konformeren bei der Diskussion der optischen Aktivität offenkettiger α -disubstituierter Ferrocenderivate berechtigt waren.

Der zweifellos inhärent symmetrische „Ferrocenchromophor“ („Ferrocenbande“ um 440 nm) gelangt durch die bevorzugten Konformationen der Substituenten in eine chirale Umgebung¹⁸. Das Vorzeichen des zugehörigen Cottoneffektes wird dann primär durch die Lagen der beteiligten

¹⁸ Vgl. hierzu *J. A. Schellman*, *J. chem. Physics* **44**, 55 (1966).

chromophoren Gruppen (C=O, C=C) relativ zu einer Molekülebene, d. i. relativ zum Rest des Moleküls (= Methylferrocenyl in den hier untersuchten Fällen) bestimmt.

Dem Österreichischen Forschungsrat sind wir für die Bereitstellung von Mitteln zum Ankauf eines lichtelektrischen Polarimeters zu großem Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Die Darstellung der optisch aktiven Verbindungen 1—4 und 6—9 erfolgte nach beschriebenen Verfahren^{3, 4, 6}.

(—)-(1*S*)- α -(Methylvinyl)-methylferrocen (5)

100 mg (0,41 mMol) Keton 2 ($[\alpha]_D^{20} - 525^\circ$, d. i. 97% optisch rein) wurden mit einem Überschuß (2 mMol) CH_3MgJ in 30 ml absol. Äther 15 Min. bei Raumtemp. gerührt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das tert. Carbinol in absol. Benzol mit saurem Al_2O_3 (Woelm, Akt. I) 5 Min. geschüttelt. Reinigung erfolgte durch präparative Dünnschichtchromatographie in Petroläther an Kieselgel-G und lieferte 47,5 mg (48% d. Th.) eines gelben Öls. IR (CCl_4): 1629 cm^{-1} (C=C). $[\alpha]_D^{20} - 1040^\circ$ ($c = 0,01$, o-Xylol); d. i. -1070° , berechnet für optisch reines Produkt. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{Fe}$.

Das für die Messungen der Temperaturabhängigkeit verwendete Lösungsmittel (o-Xylol, Riedel de Haën, chem. rein) wurde über eine Kolonne fraktioniert: $n_{600}^{20} 1,5028$, $n_{550}^{20} 1,5069$, $n_{500}^{20} 1,5120$, $n_{450}^{20} 1,5182$, $n_{400}^{20} 1,5255$. Temperaturabhängigkeit von n : $5,0 \cdot 10^{-4} \cdot \text{Grad}^{-1}$. Die Brechungsindizes wurden mit einem Abbe-Refraktometer (Zeiss, Modell A) unter Durchflußthermostatierung und Verwendung eines Beckman-DU-Monochromators als Lichtquelle gemessen.

Die ORD-Kurven wurden mit einem lichtelektrischen Polarimeter (Perkin-Elmer, Modell 141) in einer thermostatierten 1-dm-Küvette ermittelt; als Lichtquelle verwendeten wir einen Beckman-DU-Monochromator. Die Messungen erfolgten punktweise bei Konzentrationen um $c = 0,015$. Meßtemperaturen 10, 20, 30, 40, 50, 60 und $70^\circ\text{C} \pm 0,01^\circ$.

Die Korrekturen der Konzentrationen in Abhängigkeit von der Temperatur erfolgten nach: $c_T = c_0 (1 - K \cdot t)$; $K = 9,49 \cdot 10^{-4} \cdot \text{Grad}^{-1}$ (vgl.¹⁹).

Die gemessenen ORD-Kurven wurden zunächst graphisch ausgeglichen und dann die erwähnten Korrekturen vorgenommen. Die Temperaturabhängigkeiten der nach Gl. (1) berechneten Amplituden sind in den Tab. 1—3 zusammengestellt*.

* Die zum Teil beträchtlichen Differenzen zwischen den hier angegebenen A -Werten für die offenkettigen Verbindungen (2, 4, Tab. 1, 3) und den früher publizierten Werten^{1, 2, 4} sind auf die Korrekturen [Gl. (1)], die verschiedenen Lösungsmittel (Äthanol bzw. o-Xylol), die Konzentrationsunterschiede und vor allem auf die verschiedenen Spaltbreiten des Monochromators bei der Messung zurückzuführen. Da alle Temperaturabhängigkeiten jedoch unter den gleichen Bedingungen gemessen wurden, sind diese Unterschiede für das untersuchte Problem nicht relevant.

¹⁹ Berechnet aus den Daten von R. Kremann und R. Meingast, Mh. Chem. 35, 1323 (1914).