

Stereochemie von Metallocenen, 12. Mitt.¹:
Konformationsgleichgewichte und Dipolmomente von
disubstituierten Ferrocen- und Cymantrenderivaten
(37. Mitt. über Ferrocenderivate)

Von

H. Falk und G. Haller

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 5. Juli 1967)

Dipolmomentmessungen von substituierten Methylferrocenen und -cymantrenen beweisen einen signifikanten Unterschied hinsichtlich der Konformationsgleichgewichte: Der Potentialverlauf für die Rotation der Acetylgruppe in Ferrocenderivaten (wie **1**) ist durch van der Waals- bzw. sterische Wechselwirkungen, die Stabilisierung koplanarer Konformerer durch Resonanzenergie, und nur zu einem kleinen Teil durch Dipol—Dipol-Wechselwirkungen bestimmt. Bei den analogen Cymantrenderivaten (wie **9**) ergibt sich hingegen der Potentialverlauf primär aus der hohen Dipol—Dipol-Wechselwirkungsenergie zwischen dem Moment des Cymantrens und dem Gruppenmoment des Liganden. Demgegenüber sind hier die anderen Wechselwirkungsenergien praktisch ohne Einfluß auf die Konformationsgleichgewichte (vgl. Abb. 3).

Dipol moment measurements of substituted methylferrocenes and cymantrenes prove a significant difference with regard to the conformational equilibria: The course of the potential barrier curve (energy diagram) for the rotation of the acetyl group in ferrocene derivatives (e.g. **1**) is determined by van der Waals energies and steric interactions, resp., by the stabilization of coplanar conformers through their resonance energies, and only to a small extent, by dipol—dipol-interactions. In the case of analogous cymantrene derivatives (e.g. **9**), however, the shape of

¹ 11. Mitt. (zugl. 36. Mitt. über Ferrocenderivate): *H. Falk, G. Haller und K. Schlögl*, *Mh. Chem.* **98**, 2058 (1967).

the potential barrier results mainly from the high dipol—dipol-interaction energy between the moment of cymantrene and of the group moment of the ligand. Compared with this, the other energies of interaction are practically without influence upon the conformational equilibria (cf. Fig. 3).

Bei α -Disubstitutionsprodukten des Ferrocens, wie z. B. dem α -Acetyl-methylferrocen (**1**), konnte aus der Temperaturabhängigkeit ihrer optischen Aktivität die Lage des Konformationsgleichgewichtes abgeleitet werden¹. Diese Ergebnisse sollten nun durch eine Untersuchung mit einer unabhängigen Methode bestätigt und erweitert werden; hiebei war es vor allem von Interesse, auch analoge Derivate des Cymantrens* mit einzu-beziehen, da diese Verbindungen hinsichtlich ihrer optischen Aktivität große Unterschiede gegenüber analogen Ferrocenderivaten aufweisen². Am Cymantren sind jedoch Untersuchungsmethoden, die sich der optischen Aktivität bedienen, nur beschränkt anwendbar, da wegen der ungünstigen Lage (350 nm) und der relativ hohen Intensität der „Metallocenbande“ ($\epsilon \sim 3000$) die Meßgenauigkeit für die Rotationsdispersion (und damit die molare Amplitude) stark beeinträchtigt wird.

Ein solches, von der optischen Aktivität unabhängiges Verfahren schien sich in der Messung der Dipolmomente anzubieten. Diese sollten sowohl die Ermittlung der Lagen solcher Konformationsgleichgewichte als auch einen Einblick in die energetischen Verhältnisse gestatten^{3, 4}. Über diese Untersuchungen soll in der vorliegenden Arbeit berichtet werden.

Ferrocenderivate

Aus der Temperaturabhängigkeit der optischen Aktivität der „Ferrocenbande“ (molare Amplitude)¹ ergab sich für das α -Acetyl-methylferrocen (**1**) ein Konformationsgleichgewicht für die Acetylgruppe, das durch ein „Umklappen“ zwischen zwei extremen Konformationen (C=O *s-cis* bzw. *s-trans* zur Methylgruppe) gekennzeichnet ist. Diese Methode erlaubt eine Abschätzung der Enthalpiedifferenz zwischen diesen Konformeren zu etwa 0,8 kcal/Mol, es war jedoch nicht möglich, dieses „Umklappen von einer Konformation in die andere“ explizit zu beweisen, da über die optische Aktivität der zwischen diesen beiden koplanaren Konformationen liegenden Zustände keine quantitativen Aussagen gemacht werden können.

Die Vektoreigenschaften des Dipolmomentes erlauben es, bei Vorliegen von mindestens zwei Partialmomenten in einem Molekül, das beobachtete Moment einer Verbindung aus den beteiligten Partial-

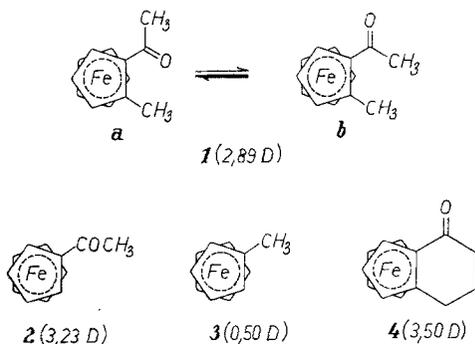
* Cymantren = Cyclopentadienyl-mangantricarbonyl.

² Vgl. die folgende Mitt.: *Heike Goual* und *K. Schlögl*, *Mh. Chem.* **98**, 2302 (1967).

³ *C. P. Smyth*, *Dielectric Behaviour and Structure*, McGraw-Hill, New York, 1955.

⁴ *E. L. Eliel*, *N. L. Allinger*, *S. J. Angyal* und *G. A. Morrison*, *Conformational Analysis*, Interscience, New York, 1966.

momenten und den speziellen Bewegungsformen derselben zueinander (freie Rotation, Rotation unter Behinderung durch Barrieren) aufzubauen⁵.



Um für **1** die Partialmomente zu erhalten, wurden die Dipolmomente des Acetyl- (**2**) und Methyl-ferrocens (**3**) in Cyclohexan ermittelt (vgl.⁶). Diese, gegenüber den analogen Benzolderivaten leicht erhöhten Werte wurden nun unmittelbar als Gruppenmomente für $-\text{COCH}_3$ und $-\text{CH}_3$ eingesetzt, um den besonderen Polarisierbarkeitsverhältnissen der Metallozene Rechnung zu tragen.

Aus diesen beiden Momenten wurde nach den Regeln der Vektoraddition das resultierende Moment für die möglichen Konformeren und die speziellen Bewegungsformen berechnet, und diese dann mit dem experimentell erhaltenen Moment verglichen:

Bei Annahme der freien Drehbarkeit für die Acetylgruppe, d. h. also gleicher Besetzung aller möglichen Lagen, errechnet sich das Moment für **1** nach der allgemeinen Beziehung⁷

$$\mu^2 = \sum_{j=1}^n m_j^2 + 2 \sum_{j=1}^n \sum_{s < j}^{s+1} \prod \cos \theta_k m_j m_s, \quad (1)$$

worin θ_k jene Winkel sind, die die Momente m_j mit der Rotationsachse (vorgegebener Richtung) einschließen, zu

$$\begin{aligned} \mu^2 &= 0,5^2 + 3,23^2 + 2 \cdot 0,5 \cdot 3,23 \cos 108^\circ \cos 57^\circ \\ \mu &= 3,18 D. \end{aligned}$$

Hiebei wird für den Winkel, den das Acetylpartialmoment mit der Rotationsachse (Bindung Ring-C— α -C-Atom) einschließt, ein Wert von 57° angesetzt (vgl.⁸). Das so erhaltene Moment (3,18 D) weicht vom experimentell gefundenen (2,89 D) erheblich ab.

⁵ Vgl.³, S. 233.

⁶ H. H. Richmond und H. Freiser, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 2022 (1955).

⁷ H. Eyring, Physic. Rev. **39**, 746 (1932).

⁸ Vgl.³, S. 253.

Berechnet man das Moment der beiden Extremlagen nach dem Cosinussatz,

$$\mu^2 = m_1^2 + m_2^2 + 2m_1 m_2 \cos \chi \quad (2)$$

worin $\cos \chi = \cos (\vec{m}_1, \vec{m}_2)$ ist, so erhält man Werte von 2,75 D für **1 a** (*s-cis*) und 3,52 D für **1 b** (*s-trans*) (letzterer stimmt mit dem für **4** gefundenen Moment überraschend gut überein; bei der Berechnung der Konformationsgleichgewichte aus der optischen Aktivität war angenommen worden¹, daß **4** dem Konformeren **1 b** gleichzusetzen ist!). Liegt nun ein Gleichgewicht zwischen den Konformeren **1 a** und **1 b** vor, so kann man die Gleichgewichtslage nach

$$\mu^2 = n_a \mu_a^2 + n_b \mu_b^2 \quad (3)$$

berechnen⁹, woraus sich ergibt, daß die *s-cis*-Form **1 a** mit 82% überwiegt. Aus dem früher beschriebenen Modell und der Amplitude von **1** in *n*-Hexan wurde ein Wert von rund 80% gefunden¹⁰. Die beiden Methoden liefern also sehr gut übereinstimmende Resultate (für $\Delta G = \Delta H$, vgl.¹, bestätigt dies den Wert von etwa 0,8 kcal/Mol für die Energiedifferenz zwischen den beiden Konformeren). Dieses Ergebnis kann man in zweierlei Hinsicht diskutieren:

1. Man berechnet die Abhängigkeit der Dipol—Dipol-Wechselwirkungsenergie von der Rotation der Acetylgruppe, oder

2. man schätzt durch eine geeignete Beziehung das Moment ab, das aus einer durch eine Rotationsbarriere gestörten Bewegung resultieren würde.

Nach

$$E_{\mu} = \frac{m_1 m_2}{\epsilon r^2} (\cos \chi - 3 \cos \alpha_1 \cos \alpha_2) \quad (4)$$

mit $\cos \chi = \cos (\vec{m}_1, \vec{m}_2)$; $\cos \alpha_1 = \cos (\vec{m}_1, \vec{R})$; $\cos \alpha_2 = \cos (\vec{m}_2, \vec{R})$ und $r = |\vec{R}|$, dem Abstand zwischen den beiden punktförmig gedachten Dipolmomenten, läßt sich die Wechselwirkungsenergie zwischen diesen berechnen^{4, 11}. Die Lage des Dipols der Methylgruppe in **1** bleibt erhalten, das Moment der Acetylgruppe rotiert um die Bindung Ring-C— α -C-Atom; mit φ definiert man einen Torsionswinkel, ausgehend von einer willkürlich gewählten Ausgangslage (z. B. *s-trans*), der die Rotation (entgegen dem Uhrzeigersinn) beschreibt. Die Energiedifferenz zwischen dieser Ausgangs-

⁹ Vgl.³, S. 293.

¹⁰ H. Falk und G. Haller, Mh. Chem. **99** (1968) im Druck.

¹¹ J. M. Lehn und G. Ourisson, Bull. Soc. chim. France **1963**, 1113.

lage ($\varphi = 0^\circ$) und jeder beliebigen, durch φ gekennzeichneten Lage ergibt sich dann für **1** zu

$$\Delta E_\mu = -0,1325 (1 - \cos \varphi) \text{ kcal/Mol.}$$

Daraus folgt für die Energiedifferenz zwischen *s-trans* und *s-cis* (**1 b** und **1 a**) 0,27 kcal/Mol. Dies liegt in der gleichen Größenordnung wie die experimentell ermittelte Energiedifferenz; da aber alle anderen spezifischen Wechselwirkungsenergien (van der Waals etc.) vernachlässigt wurden, stellt dieser Wert natürlich nur eine Näherung dar [in der obigen Beziehung (4) wurde für die *DK* die des Lösungsmittels verwendet, da die entsprechende mikroskopische *DK* nicht zugänglich ist¹²].

Man kann nun dazu übergehen, jenes Moment zu berechnen, das bei Annahme einer cosinusförmigen Barriere von der Höhe der beobachteten Energiedifferenz zwischen **1 a** und **1 b** resultieren müßte: das bedeutet, daß über alle möglichen Orientierungen, die gemäß ihrer Energie nach der Boltzmannverteilung besetzt sind, summiert wird. Für das resultierende Moment eines solchen Zustandes gilt¹³:

$$\mu^2 = A + B \rho \quad (5)$$

mit $A = m_1^2 + m_2^2 + 2 m_1 m_2 \cos \theta_1 \cos \theta_2$; $B = 2 m_1 m_2 \sin \theta_1 \sin \theta_2$ und $\rho = \frac{i J_1 (i E_{\max}/2RT)}{J_0 (i E_{\max}/2RT)}$, worin J_0 und J_1 die Besselfunktionswerte für $E_{\max}/2RT$ sind¹⁴.

Führt man dies für einen Wert von 0,8 kcal/Mol (E_{\max}) aus, so erhält man ein Moment von ca. 3,3 D, also einen Wert, der deutlich außerhalb der Größenordnung des beobachteten liegt. Berechnet man nach dem obigen Formalismus die Höhe der Barriere (E_{\max}), die notwendig wäre, um das beobachtete Moment zu ergeben, erhält man 4 kcal/Mol. Dies ist aber auszuschließen, da mit dieser Größe die starke Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichtes¹ nicht zu erklären wäre.

Daraus ergibt sich nun folgendes Ergebnis: Für die Potentialfunktion (das Gleichgewicht) zwischen den beiden Formen **1 a** und **1 b** gibt es zwei „Mulden“, die eben diesen beiden Formen entsprechen. Zwischen diesen liegen energetisch ungünstige Bereiche, über deren Energie nichts bekannt ist, die jedoch im Vergleich zur Energiedifferenz zwischen den beiden Lagen **1 a** und **1 b** (0,8 kcal/Mol) hoch sein sollten. Diese zusätzlich zur einfachen Cosinusform der Dipol—Dipol-Wechselwirkung auftretenden Barrieren stammen einerseits aus den „sterischen Wechselwirkungen“ zwischen den Acetyl-Liganden und dem Rest des Moleküls, andererseits

¹² J. G. Kirkwood und F. H. Westheimer, J. chem. Physics **6**, 506 (1938).

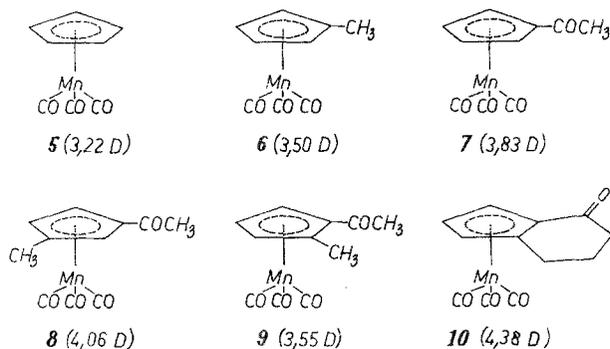
¹³ Vgl. ³, S. 357.

¹⁴ Interpoliert nach der Tab. A 142 in: Handbook of Chem. & Phys., The Chem. Rubber Co., 1965.

dürfte auch die Resonanzenergie des Ferrocens zur Stabilisierung von koplanaren Lagen wie **1 a** und **1 b** beitragen. Die Form für die Potentialkurve einer Rotation der Acetylgruppe ist in Abb. 3 skizziert.

Cymantrenderivate

Hier sind bei gleicher Geometrie des Ring-Ligandensystems¹⁵ die Verhältnisse durch das hohe Eigenmoment des Cymantrens¹⁶ viel komplizierter. Einmal wird dieses durch die Substitution etwas verändert, wie ein Vergleich des Cymantrens mit dem Methylcymantren zeigt: durch einfache (rechtwinkelige) Vektorsubtraktion des Partialmomentes der Methylgruppe (0,5 D*) vom beobachteten Moment von **6** erhält man ein Partialmoment für das Cymantren von 3,46 D. Weiters ist bei einem so großen Moment und Substituenten mit hohem Gruppenmoment eine ziemlich starke Dipol—Dipol-Wechselwirkungsenergie zu erwarten (vgl.¹⁶).



Dies zeichnet sich bereits beim Acetylcymantren (**7**) ab. Wenn man einerseits mit dem Moment der Acetylgruppe (3,23 D)* und dem gemessenen Wert für **7** das Partialmoment für das Cymantren (rechtwinkelige Subtraktion) errechnet, erhält man 2,07 D; andererseits folgt aus dem Moment für das Cymantren und dem beobachteten Moment von **7** für die Acetylgruppe ein Partialmoment von 2,11 D. Es ist aber unwahrscheinlich, daß die beiden Partialmomente in dieser Größenordnung verändert werden. Man muß dann eine Behinderung der freien Drehbarkeit

* Als Gruppenmomente werden in der Folge die beim Ferrocen ermittelten Werte verwendet.

¹⁵ A. F. Berndt und R. E. Marsh, *Acta Cryst.* **16**, 118 (1963); J. D. Dunitz, L. E. Orgel und A. Rich, *Acta Cryst.* **9**, 373 (1956).

¹⁶ W. Hieber und E. Weiss, *Z. anorg. allgem. Chem.* **287**, 223 (1956); R. D. Fischer, *Z. Naturforsch.* **18 a**, 1373 (1963); W. Strohmeier und H. Hellmann, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **68**, 481 (1964).

einer Gruppe annehmen¹⁷, in diesem Fall eben der Acetylgruppe. Ein quantitatives Maß für diese Behinderung erhält man wie folgt:

1. Man berechnet jenen Winkel, den das Acetylpartialmoment mit dem Cymantrenpartialmoment* bzw. der Cyclopentadienylring-Ebene einschließen müßte, um das beobachtete Moment zu liefern. Man erhält nach (2) $108^{\circ} 10'$ bzw. $18^{\circ} 10'$. Letzterer Winkel gibt den Ort eines Vektors \vec{a} von der Größe des Acetylpartialmomentes an, der durch eine Summation über alle möglichen Orientierungen des Acetylpartialmomentes, die gemäß ihrer Energie verteilt sind, erhalten wird.

2. Man errechnet die Höhe der Energiebarriere unter Annahme einer Potentialschwelle nach (5): Hierbei erhält man einen Wert von 4,05 kcal/Mol.

Um nun auch eine Vorstellung darüber zu gewinnen, wie hoch der Anteil aus der Dipol—Dipol-Wechselwirkung ist, nehmen wir zur Vereinfachung an, das Cymantrenmoment liege im Zentrum der Ringebene und das Acetylmoment im α -C-Atom. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Extremformen (Stellung der beiden Momente parallel oder antiparallel) errechnet sich nach (4) zu 6,05 kcal/Mol, ein Wert, der der Größenordnung der oben erhaltenen Barriere gut entspricht.

Für (α -Ketotetramethylen)-cymantren (**10**) läßt sich das gefundene Moment ebenfalls nicht durch eine Aufspaltung in orthogonale Partialmomente erklären. Aus dem experimentell gefundenen Dipolmoment von **10** (4,38 D) ergibt sich für den Winkel zwischen den beiden Partialmomenten (Cymantren- bzw. Ketotetramethylen-Anteil**) ein Wert von $109^{\circ} 15'$; es ist daher das Partialmoment für das Ringketonsystem um $19^{\circ} 15'$ aus der Ringebene des Cymantrens herausgedreht. Aus *Dreiding*-Modellen ergibt sich für den Winkel, den die C=O-Gruppe mit der Ebene des Fünfringes in der Sesselform des Cyclohexenringes einschließt, 15 bis 20° . Das bedeutet, daß bei Verbindung **10** die C=O-Gruppe eine *exoide* Position einnimmt¹⁸, was auf Grund der hohen Dipol—Dipol-Wechselwirkungsenergie des betrachteten Systems plausibel ist. Beim analogen Ferrocenderivat **4** liegt *im Kristall* laut Röntgenstrukturanalyse¹⁹ eine koplanare Konformation vor; das gefundene Moment dieser Verbindung ermöglicht es aber nicht, eine Entscheidung über die Konformation *in*

* Für das Cymantrenpartialmoment wurde der Einfachheit halber in der Folge ein Wert von 3,30 D angenommen; eine Variation dieses Wertes um einige Zehntel D wirkt sich für den Winkel in der Größe von Minuten aus.

** Der Ketotetramethylen-Anteil wurde dem Moment der Verbindung **4** gleichgesetzt.

¹⁷ Vgl. ³, S. 355.

¹⁸ H. Falk und K. Schlögl, Mh. Chem. **96**, 1081 (1965).

¹⁹ E. B. Fleischer und S. W. Hawkinson, Acta Cryst. **22**, 376 (1967).

Lösung zu fällen, da eine Verdrehung der C=O-Gruppe um den angegebenen Winkel das Gesamtmoment nur um etwa 0,03 D ändern würde.

Aus diesen Befunden folgt, daß bei Cymantrenderivaten mit Liganden hohen Eigenmomentes eine starke Beeinträchtigung der freien Drehbarkeit um die Ring—Ligandenbindung auftritt. Diese ist hauptsächlich auf die hohe Dipol—Dipol-Wechselwirkungsenergie zurückzuführen und ist

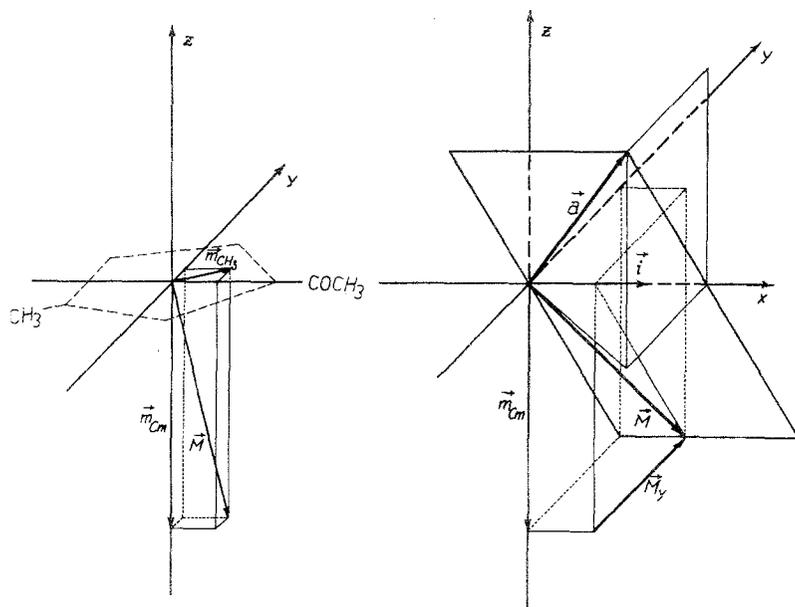


Abb. 1. Geometrische Verhältnisse bei der Zusammensetzung der Partialmomente bei 8. (Die Größen- und Winkelverhältnisse sind wegen der besseren Übersichtlichkeit verzerrt.)

etwa um eine Größenordnung höher, als diejenige bei analogen Disstitutionsprodukten des Ferrocens.

Dieses Konzept läßt sich nun bei den disubstituierten Cymantrenderivaten weiter ausbauen:

Für das β -Acetyl-methylcymantren (8) setzt man zunächst die statischen Momente (Partialmoment des Cymantrens \vec{m}_{Cm} , Partialmoment der Methylgruppe \vec{m}_{CH_3}), zu einem resultierenden Moment \vec{M} nach (2) zusammen. Aus dem experimentell gefundenen Moment, dem statischen Moment \vec{M} und dem Vektor \vec{a} ($|\vec{a}| = |\vec{m}_{Ac}|$, \vec{m}_{Ac} . . Partialmoment der Acetylgruppe) läßt sich der oben definierte Winkel (s. S. 2296) zu $109^\circ 11'$ errechnen. Der Winkel zwischen dem Vektor \vec{a} und der Ebene des Cyclopentadienylringes $\pi_{x, y}$ kann an Hand geometrischer Überlegungen (vgl. Abb. 1) aus der Beziehung

$$\sin(\vec{a}, \pi_x, y) = \frac{m_{\text{Cm}} \sin(\vec{a}, \vec{i})}{(|\vec{M}_y| + m_{\text{Cm}})^{1/2}}$$

zu $24^\circ 02'$ erhalten werden. Dies stellt gegenüber dem unsubstituierten Acetylcymantren (7) keine große Abweichung dar — der Winkel zwischen \vec{a} und dem statischen Moment \vec{M} bleibt sogar gleich. Analoges folgt auch aus der Abschätzung der Energiebarriere nach (5): 4,06 kcal/Mol. Durch das

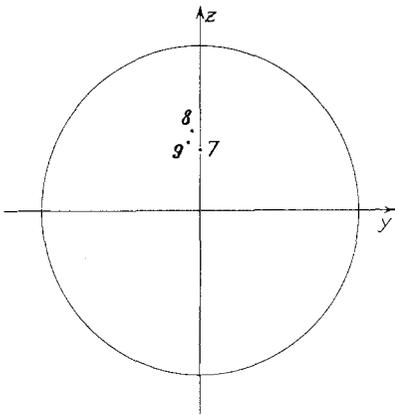


Abb. 2. Ort des Vektors \vec{a} für 7, 8 und 9

zusätzliche Moment der Methylgruppe wird das „mittlere Acetylmoment“ \vec{a} nicht nur in der Ebene, die durch Rotationsachse und Molekülachse gebildet wird, abgelenkt, sondern auch aus dieser herausgedreht.

Analog geht man auch beim α -Acetyl-methylcymantren (9) vor: Für den Winkel zwischen statischem Moment und dem Vektor \vec{a} erhält man $114^\circ 40'$. Durch ähnliche Überlegungen wie bei 8 erhält man für den Winkel zwischen \vec{a} und der „Ringenebene“ $21^\circ 47'$. Die Abschätzung

der Energiebarriere für die Rotation der Acetylgruppe nach (5) liefert 3,97 kcal/Mol.

Aus diesen Daten folgt, daß das Konformationsgleichgewicht der Acetylgruppe bei Methylcymantrenen nicht entscheidend beeinflusst wird. Der Ort des Vektors \vec{a} wird in Abb. 2 durch die Projektion seiner Spitze in die y - z -Ebene veranschaulicht. Der Kreis gibt die maximal mögliche Auslenkung (= $\sin 57^\circ$) dieses Vektors wieder. Die Verbindungen 8 und 9 besitzen in der Abb. die gleiche Absolutkonfiguration.

Dieses Verhalten der Acetylgruppe in Cymantrenen wird aus der großen Dipol—Dipol-Wechselwirkungsenergie verständlich, die um eine Größenordnung höher liegt als die Energiedifferenz zwischen den beiden koplanaren Konformeren (1 a und 1 b) beim Ferrocen. Der Potentialverlauf für die Acetylcymantrene wird dann durch die relativ kleinen Beiträge aus den anderen Wechselwirkungen nur geringfügig modifiziert, was sich aber auf das Gesamtgleichgewicht nicht nachweisbar auswirkt; dieses ist praktisch vollständig auf Grund der Dipol—Dipol-Wechselwirkungsenergien beschreibbar.

Es wird nun auch das Verhalten der optischen Aktivität der Cymantrenderivate verständlich: Im Gegensatz zum cyclischen Keton 10 zeigen

die beiden Acetylderivate **8** und **9** Amplituden im Bereich der Bande um 350 nm, die um eine Größenordnung kleiner sind². Beim α -Vinyl-methylcymantren ist die Amplitude jener der analogen cyclischen Verbindung etwa vergleichbar². Durch das geringe Eigenmoment der Vinylgruppe

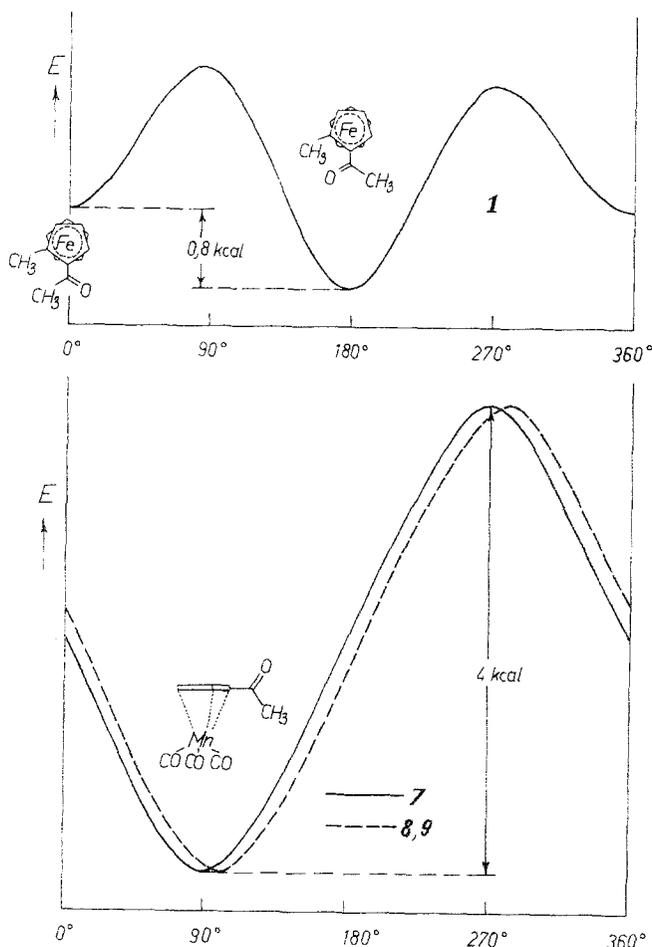


Abb. 3. Potentialkurven für die Rotation der Acetylgruppe bei **1**, **7**, **8** und **9**

(wir fanden für das Vinylferrocen ein Moment von ca. $0,3 \text{ D}$) tritt diese auch nur in geringer Wechselwirkung mit dem Cymantrenmoment — für die Dipol—Dipol—Wechselwirkungsenergie erhält man nach (4) (vgl. S. 2293) ca. $0,5 \text{ kcal/Mol}$ — wodurch hier wieder der gleiche Mechanismus wie bei den analogen Ferrocenderivaten wirksam wird, nämlich das Überwiegen der sterischen Effekte.

Die sich aus den obigen Untersuchungen ergebenden Potentialkurven für **1** bzw. **7**, **8** und **9** sind in der Abb. 3 dargestellt. Die Acetylgruppe wird

hiebei ausgehend von der (koplanaren) *s-trans*-Lage gegen den Uhrzeigersinn gedreht.

Wir sind Herrn Prof. Dr. *K. Schlögl* für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit sehr zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. *F. Kohler* danken wir für die Möglichkeit zur Benützung des Dipolmeters DM 01 und Herrn *R. Schano* für wertvolle Hinweise bei der Durchführung der Messungen. Herrn Dr. *H. Egger* verdanken wir eine Reihe interessanter Diskussionen sowie die Bereitstellung einer Stromquelle. Der Ethyl Corporation, Detroit, USA, danken wir für die Überlassung von Cymantren und Methylcymantren.

Experimenteller Teil

Die Verbindungen **1—4** und **7—10** wurden nach den in der Literatur^{20, 21, 22, 23, 24, 25} angegebenen Verfahren dargestellt und durch Hochvakuumsublimation bzw. Destillation gereinigt, ihre chem. und physikal. Eigenschaften stimmen mit den in der Literatur angegebenen Werten überein. Cymantren und Methylcymantren (kommerzielle Produkte) wurden durch Destillation gereinigt.

Als Lösungsmittel für die Messungen wurde Cyclohexan verwendet, das über eine Kolonne aus Silikagel gereinigt worden war; *UV* und Brechungsindex stimmten mit den Literaturwerten²⁶ überein.

Tabelle 1. Dipolmomente von Ferrocen- und Cymantrenderivaten

Verbindung	Dipolmoment (D)	Verbindung	Dipolmoment (D)
1	2,89	6	3,50
2	3,23	7	3,83
3	0,50	8	4,06
4	3,50	9	3,55
5	3,22	10	4,38
		Vinylferrocen	0,30

Für die Bestimmung der Dipolmomente verwendeten wir das Verfahren von *Hedestrand* und *Guggenheim*²⁷. Die Messungen der Dielektrizitätskonstante von Lösungen verschiedener Konzentration erfolgte auf dem WTW-Gerät DM 01 mit der Meßzelle DFL 1. Der Brechungsindex jeder Lösung wurde

²⁰ *H. Falk* und *K. Schlögl*, Tetrahedron [London] **22**, 3047 (1966).

²¹ *C. R. Hauser* und *J. K. Lindsay*, J. Org. Chem. **22**, 482 (1957).

²² *K. Schlögl*, *A. Mohar* und *M. Peterlik*, Mh. Chem. **92**, 921 (1961).

²³ *K. L. Rinehart, jr.*, *R. J. Curby, jr.*, *D. H. Gustafson*, *K. G. Harrison*, *R. E. Bozak* und *D. E. Bublitz*, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 3263 (1962).

²⁴ *E. O. Fischer* und *K. Plesske*, Chem. Ber. **91**, 2719 (1958).

²⁵ *S. G. Cottis*, *H. Falk* und *K. Schlögl*, Tetrahedron Letters **33**, 2857 (1965).

²⁶ Vgl. Beilstein, 5/III, 21.

²⁷ *G. Hedestrand*, Z. physik. Chem. (B) **2**, 428 (1929); *E. A. Guggenheim*, Trans. Faraday Soc. **45**, 714 (1949).

unter Verwendung einer Na_D -Lichtquelle mit einem *Abbe*-Refraktometer der Fa. *Zeiss* gemessen. Beide Geräte wurden immer gleichzeitig, in Verbindung mit einem Durchlaufthermostaten ($t = 20,30^\circ \pm 0,01^\circ \text{C}$), verwendet. Die Auswertung der Messungen erfolgte entsprechend der dem Gerät beigegebenen Anleitung²⁸. Durch die Bestimmung des Molgewichtes nach einer kolligativen Methode haben wir uns davon überzeugt, daß für die verwendeten Konzentrationen (0,2 bis 4 Gew.%) die Verbindungen monomolekular gelöst waren (für die Messungen mit dem Dampfdruckosmometer nach *Knauer* danken wir Herrn Dr. *H. Egger*). Die erhaltenen Dipolmomente sind in Tab. 1 zusammengefaßt; die Werte haben eine Genauigkeit von etwa $\pm 0,05 \text{ D}$.

²⁸ *F. Oehme* und *H. Wirth*, Die Bestimmung des molekularen Dipolmomentes mit bes. Berücksichtigung des Dipolmeters DM 01 (WTW).