

**Die Bestimmung des Isomerenverhältnisses
und Strukturermittlung substituierter Methylmetallocene
durch kernmagnetische Resonanz**

(32. Mitt. über Ferrocenderivate)¹

Von

K. Schlögl, H. Falk und G. Haller

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 24. Oktober 1966)

Eine rasche und einfache Bestimmung des Isomerenverhältnisses sowie die Strukturermittlung von substituierten Methylmetallocenen ist mit Hilfe der *KMR*-Spektroskopie auf Grund der chemischen Verschiebungen und der relativen Intensitäten der Signale der Ringmethylprotonen möglich.

Die *KMR*-Spektren von etwa 50 (z. Teil neuen) isomeren Derivaten des Methyl- und 1,1'-Dimethylferrocens, Methylcyclopentadienyl-Mn-tricarbonyls (Methylcymantrens) und Toluol-Cr-tricarbonyls (Methylbenchrotrens) werden mitgeteilt. Für einige wichtige Substitutionsreaktionen wurden die Isomerenverteilungen ermittelt und daraus die relativen Reaktivitäten der Ringpositionen berechnet.

A rapid and simple determination of the isomer distribution as well as the elucidation of structure of substituted methyl metallocenes is possible by *NMR* spectroscopy on the basis of the chemical shifts and relative intensities of the signals of the ring methylprotons.

The *NMR* spectra of appr. 50 (partly new) isomeric derivatives of methyl and 1,1'-dimethylferrocene, methylcyclopentadienyl-Mn-tricarbonyl (methyl cymantrene) and toluene-Cr-tricarbonyl (methyl benchrotrene) are reported. For some important substitution reactions the isomer ratios were determined and from these the site reactivities were calculated.

¹ 31. Mitt.: H. Egger und H. Falk, *Mh. Chem.* **97**, 1590 (1966).

Im Verlaufe von Untersuchungen über die Stereochemie von Metallocenen („Metalloccen-Chiralität“)² sind isomere Substitutionsprodukte von Methylmetallocenen (bisher hauptsächlich α -substituierte Methylferrocene, **1**) von besonderem Interesse. Für einige solche Verbindungen konnte die relative und absolute Konfiguration durch chemische Korrelation und mit Hilfe optischer Methoden (*ORD*, *CD*) ermittelt werden³.

Bei der Darstellung der Ausgangsprodukte durch Acylierung von Methylferrocen (oder -cymantren)* treten drei wesentliche Probleme auf: 1. Die Bestimmung des Isomerenverhältnisses (das auch im Hinblick auf die relativen Reaktivitäten der einzelnen Ringpositionen interessant ist); 2. die Trennung von Isomeren, und 3. die Zuordnung der korrekten Struktur: α , β oder *hetero* (*1'*) beim Ferrocen (**1**) und α oder β beim Cymantren (**2**).

Bei den Schritten 1 und 2 wurden bisher chromatographische Methoden, wie Säulen-, Schicht- oder Gaschromatographie herangezogen. Die beiden ersten Verfahren liefern oft nur unvollkommene Trennungen (besonders von β - und *hetero*-disubstituierten Ferrocenderivaten), letzteres ist nur in einzelnen Fällen genügend flüchtiger Verbindungen anwendbar, kann aber auch dann versagen⁴.

Die Strukturermittlung (3. Schritt) erfolgt durchwegs mit Hilfe physikalischer Methoden, wie *IR*-, *UV*- oder Massenspektroskopie oder auf Grund von Adsorptionsunterschieden**.

Selbstverständlich wurde auch die kernmagnetische Resonanz-(*KMR*)-Spektroskopie in den Dienst der Strukturaufklärung von Metallocenen gestellt^{2, 4, 6, 7}; fast alle Autoren haben aber zur Identifizierung von Iso-

* Cymantren \equiv Cyclopentadienyl-Mn-tricarbonyl (vgl.⁵); entsprechend wurde für Benzol-Cr-tricarbonyl der Name Benchromantren vorgeschlagen^{2 b}.

** Eine ausführliche Besprechung der einzelnen Schritte und der Methoden zur Strukturermittlung isomerer Metallocenderivate findet sich u. a. bei^{2, 4 c, 6}.

² a) *K. Schlögl*, Fortschr. chem. Forsch. **6**, 479 (1966); b) *K. Schlögl*, „Stereochemistry of Metallocenes“ in „Topics in Stereochemistry“, herausgegeben von *E. L. Eliel* und *N. L. Allinger*, Vol. I, Interscience (1967), im Druck.

³ a) *K. Schlögl* und *M. Fried*, Mh. Chem. **95**, 558 (1964); b) *K. Schlögl*, *M. Fried* und *H. Falk*, Mh. Chem. **95**, 576 (1964); c) *H. Falk*, *K. Schlögl* und *W. Steyrer*, Mh. Chem. **97**, 1029 (1966); d) *H. Falk* und *K. Schlögl*, Tetrahedron [London] **22**, 3047 (1966).

⁴ a) *R. A. Benkeser* und *J. C. Bach*, J. Amer. chem. Soc. **86**, 890 (1964); b) *R. A. Benkeser*, *Y. Nagai* und *J. Hooz*, J. Amer. chem. Soc. **86**, 3742 (1964); c) *Y. Nagai*, *J. Hooz* und *R. A. Benkeser*, Bull. chem. Soc. Japan **37**, 53 (1964).

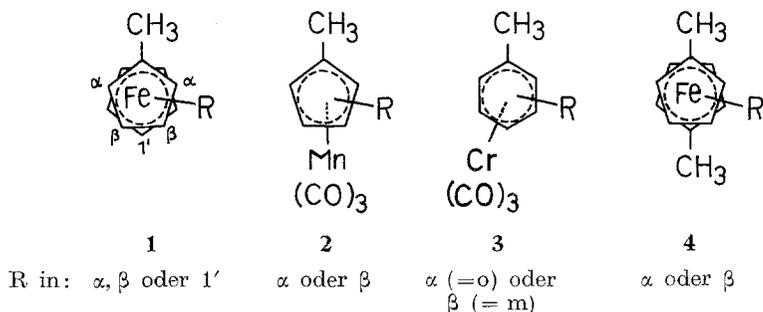
⁵ *N. Maoz*, *A. Mandelbaum*, and *M. Cais*, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 2087.

⁶ *M. Rosenblum*, „Chem. of the Iron Group Metallocenes“, Part I, Interscience, New York 1965.

⁷ a) *K. L. Rinehart, jr.*, *D. E. Bublitz* und *D. H. Gustafson*, J. Amer. chem. Soc. **85**, 970 (1963); b) *M. D. Rausch* und *V. Mark*, J. Org. Chem. **28**,

meren nur die chemische Verschiebung bzw. Kopplung der Ringprotonen herangezogen und ausführlicher diskutiert. Eine Analyse von Isomerenmischungen durch *KMR*-Spektroskopie wurde u. W. bisher nicht beschrieben; bei Beschränkung auf die Ringprotonensignale wäre eine solche Analyse auch nicht möglich.

Für die rasche und einfache Lösung der mit den Schritten 1 und 3 zusammenhängenden Probleme haben wir nun bei substituierten Methylmetallocenen (1—3) und 1,1'-Dimethylferrocenen (4) die *KMR*-Spektroskopie gewählt. Die wesentlichen Aufschlüsse wurden dabei aus den chemischen Verschiebungen der Signale der (Ring)-Methylprotonen erhalten. Da es sich hierbei um scharfe Singletts handelt (vgl. ^{4c} und Abb. 1), ist selbst bei Gemischen eine Interpretation (und damit eine Analyse) recht einfach⁸.



Strukturermittlung

Wie sich aus dem recht umfangreichen Untersuchungsmaterial ergibt (Tab. 1, 2), sind die chemischen Verschiebungen der Methylprotonensignale (in einem gegebenen Lösungsmittel, meist CCl_4) kaum von der Natur des Restes R, sondern im wesentlichen nur von der relativen Lage von Methyl zu R abhängig.

Substituierte Methylmetallocene 1—3 (Tab. 1)

In Analogie zu den chemischen Verschiebungen der Ringprotonen bei substit. Acylbenzolen⁸ und Metallocenen⁷ bewirkt eine unmittelbar benachbarte Acylgruppe (d. h. R in α zu CH_3) auch bei den Methylprotonen

3225 (1963); *Inorg. Chem.* **3**, 1067 (1964); c) *M. Rosenblum, A. K. Banerjee N. Danieli, R. W. Fish und V. Schlatter, J. Amer. chem. Soc.* **85**, 316 (1963); d) *J. Tirouflet, G. Tainturier und H. Singer, Bull. Soc. chim. France* **1966**, 2565; e) *G. G. Dworjanzewa, S. L. Portnowa, Ju. N. Scheinker, L. P. Jurjewa und A. N. Nesmejanow, Dokl. Akad. Nauk SSSR* **169**, 1083 (1966).

⁸ *R. H. Bible, „Interpret. of NMR-Spectra“*, New York 1965; *H. Suhr, „Anwendung der kernmagnet. Resonanz in der org. Chemie“*, Springer-Verlag, Berlin und Heidelberg, 1965.

in allen Fällen den stärksten „deshielding“-Effekt und damit weiteste Verschiebung nach tieferem Feld, also höheren δ -Werten (Signale um 2,30 in CCl_4). In den Tab. 1 und 2 sind die Verschiebungen ($\Delta\delta$ in ppm), bezogen auf unsubst. Methylmetallocene bzw. Dimethylferrocen (in Klammern), angegeben.

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen der Methylprotonen von substituierten Monomethylmetallocenen 1—3^a

Formel Nr.	R	Stellung der CH_3 -Gruppe zu R				Gemessen in	
		α	β	$1'$ (<i>hetero</i>)			
1	H	1,95	(0,0) ^b	1,95	1,95	CCl_4	
		1,84	(0,0)	1,84	1,84	Benzol	
1	CH_3	1,91	(-0,04)	1,88 ^c	(-0,07)	1,93 (-0,02)	CCl_4
1	CHO	2,23	(0,28)	2,03	(0,08)	1,90 (-0,05)	CCl_4
1	COCH_3	2,30	(0,35)	2,00	(0,05)	1,89 (-0,06)	CCl_4
		2,33	(0,49)	1,83	(-0,01)	1,80 (-0,04)	Benzol
1	COC_6H_5	2,26	(0,31)	2,04	(0,09)	1,83 (-0,12)	CCl_4
1	COOH	2,30	(0,35)	2,03	(0,08)	1,93 (-0,02)	CCl_4
1	COOCH_3	2,24	(0,29)	2,01	(0,06)	1,89 (-0,06)	CCl_4
1	CONH_2	2,30	(0,35)	2,01	(0,06)	1,97 (0,02)	CDCl_3
1	$\text{CON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	2,16	(0,21)	1,86	(-0,09)	1,99 (0,04)	CCl_4
1	$\text{C}\equiv\text{CH}^d$	2,07	(0,12)	1,94	(-0,01)	1,97 (0,02)	CCl_4
		2,05	(0,21)	1,68	(-0,16)	1,87 (0,03)	Benzol
2	H	1,97	(0,0)	1,97	—	—	CCl_4
2	COCH_3	2,28	(0,31)	2,02	(0,05)	—	CCl_4
2	COOCH_3	2,27	(0,30)	2,01	(0,04)	—	CCl_4
3	H	2,18	(0,0)	2,18	—	—	CCl_4
3	COOCH_3^e	2,50	(0,32)	2,25	(0,07)	—	CCl_4

^a Die chem. Verschiebungen sind δ -Werte in ppm unter Verwendung von $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ als innerem Standard.

^b Differenzen der chem. Verschiebungen ($\Delta\delta$) in ppm gegenüber dem unsubstituierten Methylmetallocen (R=H).

^c In einer früheren Arbeit^{3a} wurde das Methylsignal irrtümlich als Triplett (1,91 δ) angegeben.

^d Die Signale für die Acetylenprotonen ($\equiv\text{C}-\text{H}$) liegen in CCl_4 bei 2,64 (α), 2,50 (β) und 2,57 ($1'$).

^e Die Methylprotonensignale der Tolyisäuremethylester liegen in CCl_4 bei 2,56 (o), 2,39 (m) und 2,35 (p).

Der „deshielding“-Effect einer Acylgruppe im 2. Ring (bei 1 und 4 in $1'$, also *heteroannular*) ist am geringsten; damit liegen die Signale solcher Methylprotonen bei höchstem Feld; ihre δ -Werte (um 1,90) sind jenen des Methyl- und Dimethylferrocens vergleichbar. Die Methylgruppen in β -Stellung absorbieren zwischen α und $1'$, nämlich um 2,00 δ .

Eine Ausnahme diesbezüglich bilden (wie auch bei den Dimethylferrocenderivaten, Tab. 2) nur die *N,N*-Diphenylcarbonamide [R = $\text{CON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$]. Hier liegt das Signal der β -Methylgruppe bei höherem Feld (1,86 δ) als das der *heteroannularen* Methylgruppe (1,99 δ). Zweifellos spielen hierbei Konformationen des raumerfüllenden Restes R eine Rolle,

bei denen die CH_3 -Gruppe im 2. Ring durch eine nahe Phenylgruppe stärker beeinflußt wird als die β -Methylgruppe, und daher gegenüber dem β - CH_3 -Signal nach geringerer Feldstärke (höheren δ -Werten) verschoben wird. Für die α -Methylgruppe bleibt jedoch auch hier der „deshielding“-Effekt am stärksten; damit liegt das Signal gegenüber den beiden anderen (β und $1'$) unverändert bei tiefstem Feld.

Tabelle 2. Chemische Verschiebungen der Methylprotonen von substituierten 1,1'-Dimethylferrocenen 4^a

R	α	Stellung der CH_3 -Gruppen zu R β	$1'$ (<i>hetero</i>)	Gemessen in
H	1,93 (0,0) ^b	1,93	1,93	CCl_4
	1,87 (0,0)	1,87	1,87	
CH_3^c	1,90; 1,89	1,93; 1,89	—	CCl_4
CHO	2,22 (0,29)	—	1,89 (— 0,04)	CCl_4
	—	2,04 (0,11)	1,89 (— 0,04)	
COCH_3	2,29 (0,36)	—	1,87 (— 0,06)	CCl_4
	—	2,00 (0,07)	1,87 (— 0,06)	
COC_6H_5	2,28 (0,35)	—	1,83 (— 0,10)	CCl_4
	—	2,00 (0,07)	1,79 (— 0,14)	
COOCH_3	2,20 (0,27)	—	1,87 (— 0,06)	CCl_4
	—	1,99 (0,06)	1,87 (— 0,06)	
$\text{CON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	2,13 (0,20)	—	1,97 (0,04)	CCl_4
	—	1,87 (— 0,06)	1,99 (0,06)	
	2,29 (0,42)	—	1,94 (0,07)	Benzol
	—	1,66 (— 0,21)	1,93 (0,06)	

^a Vgl. Fußnote^a bei Tab. 1.

^b Differenzen der chem. Verschiebungen $\Delta\delta$ in ppm gegenüber 1,1'-Dimethylferrocen.

^c Zur Diskussion der *KMR*-Spektren der beiden isomeren Trimethylferrocene s. S. 88.

In zwei Fällen [**1**, R = COCH_3 und **4**, R = $\text{CON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$] wurde auch die Lösungsmittelabhängigkeit untersucht; in Benzol ist die Differenz zwischen den Signalen für α - und $1'$ -Methylgruppen vergrößert: $\Delta\delta$ beträgt für die Methyl-acetylferrocene 0,53 ppm gegenüber 0,41 in CCl_4 (vgl. hierzu auch ^{7a}). Andererseits sind die Signale für die β - und $1'$ -Methylgruppe (wieder für **1**, R = COCH_3) kaum noch getrennt ($\Delta\delta$ 0,03) (Tab. 1, 2).

Im Hinblick auf die Bedeutung der jetzt leicht zugänglichen Methylferrocenyl-acetylene^{3d,9} für stereochemische Untersuchungen^{2b,3d} wurden auch die *KMR*-Spektren der isomeren Acetylene **1** (R = $\text{C}\equiv\text{CH}$) aufgenommen.

Sowohl die Carbonyl- als auch die Acetylengruppe bewirken infolge ihrer magnetischen Anisotropie deutliche Abschirmungseffekte⁸; die

⁹ W. Steyrer und K. Schlögl, Mh. Chem. **96**, 1520 (1965).

KMR-Spektren der Äthynylferrocene sind daher jenen der Acylferrocene vergleichbar. Wieder liegt das Signal der α -ständigen Methylgruppe bei höchsten δ -Werten (niedrigsten Feldstärken, siehe Tab. 1). In CCl_4 fallen die Signale der beiden anderen Methylgruppen (β und $1'$) fast zusammen (um 1,95 δ); wie bei den Diphenylamiden ist jedoch auch hier die β -Methylgruppe (wenn auch nur geringfügig, $\Delta \delta$ 0,03) nach höherem Feld verschoben. In Benzol sind die Unterschiede viel deutlicher ausgeprägt: alle drei Signale (α , $1'$ und β) sind gut getrennt (Tab. 1).

Bei den Acetylenen ($\text{R} = \text{C}\equiv\text{CH}$) ist eine weitere Identifizierung der Isomeren auf Grund der Absorption der Acetylenprotonen möglich. Die betreffenden Signale für die drei Isomeren sind auch in CCl_4 deutlich getrennt; auch ihre Reihenfolge ist (mit steigendem Feld) $\alpha - 1' - \beta$ (Tab. 1, Fußnote ^d).

Es konnten nun auch den beiden isomeren Methylcymantren-carbonsäuren (**2**, $\text{R} = \text{COOH}$)¹⁰ die Strukturen zugeordnet werden¹¹. Nach den *KMR*-Spektren ihrer Methyl ester ($\text{R} = \text{COOCH}_3$, Tab. 1, **3**) handelt es sich bei der höher schmelzenden Säure (Schmp. 181°)¹⁰ eindeutig um das β -Isomere; der Säure vom Schmp. 162°* kommt demnach die α -Struktur zu. Die chemischen Verschiebungen der Ringmethylprotonen sind den Werten der entsprechenden Ferrocenderivate recht ähnlich (Tab. 1), und auch die Signale der Ringprotonen sind mit der postulierten Struktur voll in Einklang (Tab. 3).

Bei den Methylbenchrotrenderivaten **3** ist die Strukturermittlung von geringerer Bedeutung, da man zu ihrer Synthese meist von Toluolderivaten bekannter Konstitution ausgeht^{2, 3c} (vgl. hierzu jedoch die Acetylierung von Methylbenchrotren)¹². Die chemischen Verschiebungen der Methylprotonen sind im untersuchten Fall (**3**, $\text{R} = \text{COOCH}_3$)^{3c} jenen von *o*- und *m*-Tolylsäuremethylestern ähnlich (siehe Tab. 1, Fußnote ^e).

Substituierte 1,1'-Dimethylferrocene (**4**) (Tab. 2)

Bei den monoacylierten Dimethylferrocenen (**4**) befindet sich jeweils eine Methylgruppe im nichtacylierten Ring, also *heteroannular* zu R. Damit treten in allen Spektren der reinen Isomeren zwei Methylsignale auf, wovon immer eines gegenüber Dimethylferrocen nur wenig verschoben ist, bei höchstem Feld liegt und daher der 1'-Methylgruppe zuzuordnen ist.

* In der Literatur¹⁰ ist der Schmp. mit 134° angegeben, Diese Säure enthält jedoch laut *KMR* noch 30% β -Isomeres¹¹.

¹⁰ R. Riemschneider, K. Petzold und W. Herrmann, Z. Naturforsch. **16 b**, 279 (1961); R. Riemschneider und W. Herrmann, Ann. Chem. **648**, 68 (1961).

¹¹ Gemeinsam mit Heike Gowal.

¹² G. E. Herberich und E. O. Fischer, Chem. Ber. **95**, 2803 (1962).

Tabelle 3. Chemische Verschiebungen der Ringprotonen von substituierten Methylmetallocenen (1—3) und Dimethylferrocenen (4)

Formel Nr.	R	Stellung von R: CH ₃	Ringprotonensignale ^a		
1	H	—	3,96 (9, M) ^b		
1	CH ₃	α	3,86 (8, M)		
		β	3,89 (6, M)	3,81 (2, M)	
		1' (<i>hetero</i>)	3,83 (8, S)		
4	CH ₃	α	3,76 (7, M)		
		β	3,76 (7, M)		
1	COC ₆ H ₅	α	4,29 (2, M)	4,12 (1, M)	3,99 (5, S)
4	COC ₆ H ₅	α	4,24 (3, M)	3,89 (4, S)	
		β	4,63 (2, M)	4,29 (1, M)	3,87 (4, S)
1	COOH	α	4,80 (1, M)	4,36 (2, M)	4,18 (5, S)
1	COOCH ₃	α	4,61 (1, S)	4,04 (7, M)	
		β	4,64 (2, M)	4,15 (1, M)	4,06 (5, S)
		1'	4,61 (2, S)	4,22 (2, S)	3,99 (4, S)
1	CONH ₂	1'	4,62 (2, M)	4,33 (2, M)	4,10 (4, S) ^c
4	CON(C ₆ H ₅) ₂	α	3,95 (7, M)		
		β	3,96 (6, M)	3,82 (1, S)	
1	C \equiv CH	α	4,30 (1, M)	4,03 (7, M)	
2	H	—	4,57 (4, M)		
2	COOCH ₃	α	5,27 (1, M)	4,62 (2, M)	
		β	5,29 (2, M)	4,61 (1, M)	
3	COOCH ₃ ^{3c}	α	6,16; 6,05 (1, D)	5,50 (1, T)	5,05 (2, T)
		β	5,82 (2, M)	5,28 (2, M)	

^a Vgl. Fußnote ^a bei Tab. 1. Alle Spektren in CCl₄ (s. jedoch ^c).

^b Die Anzahl der Protonen des betreffenden Signals ist in () angegeben. S = Singlett, D = Dublett, T = Triplett, M = Multipllett (meist unaufgelöst).

^c In CDCl₃

Aus den relativen Verschiebungen der Signale der zweiten Methylgruppe geht wieder eindeutig ihre Stellung zum Rest R hervor: α bzw. β , mit $\Delta \delta$ -Werten von $\sim 0,30$ bzw. $\sim 0,08$ ppm gegenüber 1,1'-Dimethylferrocen.

Wie bereits erwähnt, tritt auch hier bei den Diphenylcarbonamiden [4, R = CON(C₆H₅)₂] insofern eine „Anomalie“ auf, als das Signal für die β -Methylgruppe bei höchstem Feld liegt, d. h. β -CH₃ und 1'-CH₃ gegenüber anderen Acylferrocenen „vertauscht“ sind.

Erwartungsgemäß sind die Differenzen der chemischen Verschiebungen bei den beiden *Trimethylferrocenen* (4, R = CH₃), die aus den entsprechen-

den Methylestern (4, $R = \text{COOCH}_3$) durch Reduktion mit $\text{LiAlH}_4\text{—AlCl}_3$ gewonnen wurden, nur geringfügig. Beim β -Derivat treten zwei Signale bei 1,93 und 1,89 δ auf. Die Integration zeigt, daß ersteres (1,93) einer CH_3 -Gruppe zuzuordnen ist, während das andere (1,89) 6 Methylprotonen umfaßt. Beim α -Isomeren tritt nur mehr ein (fast scharfes) Signal (1,90 δ) mit einer schwachen Schulter bei 1,89 δ auf. Bei den drei isomeren *Dimethylferrocenen* (1, $R = \text{CH}_3$, Tab. 1) findet sich jeweils nur ein scharfes Methylsignal, wobei das *heteroannulare* Produkt bei geringster Feldstärke absorbiert.

Die chemischen Verschiebungen für die Ringprotonen sind durchwegs in Einklang mit den Erwartungen und bestätigen die erhaltenen Ergebnisse bei 1—4. Da sie von anderen Autoren (wenn auch z. Teil an anderen Ferrocenderivaten) bereits recht ausführlich diskutiert wurden^{4, 6, 7}, soll hier nicht näher darauf eingegangen werden. In der Tab. 3 finden sich die entsprechenden Signale für jene isomeren Methylmetallocene (1—4), die rein erhalten wurden.

Analyse von Isomerengemischen (Tab. 4)

Man kann somit einem reinen Acyl-methylmetallocen (bzw. auch den erwähnten Methyl-ferrocenylacetylenen) auf Grund der Lage des Methylsignals im *KMB*-Spektrum rasch und sicher die Struktur zuordnen. Darüber hinaus läßt sich aber auch die Isomerenverteilung im ursprünglichen Acylierungsgemisch durch Integration der Methylsignale bequem und rasch ermitteln. Eine vorherige Auftrennung, die in manchen Fällen bisher gar nicht möglich war, oder durch mühsame Reinigungsoperationen das ursprüngliche Isomerenverhältnis verschob (vgl.^{2, 4, 6}), ist also nicht notwendig.

Selbstverständlich ist diese Methode nur auf *Methylmetallocene* anwendbar, da bei anderen Alkylmetallocenen die Signale der Alkylprotonen als Triplets und Quadruplets auftreten^{4, 7d}, wodurch die Verhältnisse für eine Analyse zu kompliziert werden.

Bei einem *Gemisch* substituierter Monomethylmetallocene liefert die Integration der Methylprotonensignale direkt das Verhältnis der drei bzw. zwei möglichen Isomeren 1 bzw. 2 (vgl. Abb. 1: 1, $R = \text{COOCH}_3$).

Bei den Acetylderivaten werden die Spektren durch die Methylprotonen der COCH_3 -Reste etwas kompliziert^{4b}; da aber ihr Signal zwischen denen der (Ring)methylprotonen liegt (um 2,27 δ), ist auch hier eine einwandfreie Analyse möglich.

Im Gemisch von monosubstituierten *Dimethylferrocenen* 4 finden sich *drei* Methylsignale (Abb. 1: 4, $R = \text{COOCH}_3$). Eines davon muß in seiner Intensität der Summe der beiden anderen entsprechen. Beide möglichen Isomeren (α und β) besitzen ja je *eine* Methylgruppe im nicht acylierten

Tabelle 4. Isomerenverhältnisse und relative Reaktivitäten der Ringpositionen (site reactivities) bei der Substitution von Methyl-, 1,1'-Dimethylferrocen und Methylcymantren

Substitutions- reaktion	R	Lit.	Aus Methylferrocen			Aus Dimethylferrocen			
			Gesamt- ausb., % d.Th.	davon % α	davon % β	Gesamt- ausb., % d.Th.	davon % α	davon % β	
Vilsmeier-Formylierung	CHO	3 a	90	15(0,9) ^a	44(2,7)	41(1,0)	85	23(1,0)	77(3,3)
Acetanhydrid/ $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	COCH_3	4 b	73	20(1,0)	31(1,6)	49(1,0) ^b	83	42(1,0)	58(1,4)
Benzoylchlorid/ AlCl_3	COC_6H_5	—	67 ^c	17(0,9)	37(2,0)	46(1,0)	60 ^c	32(1,0)	68(2,1)
Carbamylchlorid/ AlCl_3	CONH_2	3 a	68 ^c	26(1,5)	31(1,8)	43(1,0)	—	—	—
Diphenylcarbamylchlorid/ AlCl_3	$\text{CON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	14	45 ^d	16(0,7)	27(1,2)	57(1,0)	46 ^d	25(1,0)	75(3,0)
Mannich-Reakt., und einige Stufen	COOCH_3	14	55 ^e	18(1,1)	42(2,6)	40(1,0)	61 ^e	27(1,0)	73(2,7)
Acetylchlorid/ AlCl_3 und zwei Stufen	COOCH_3	10, 11	93 ^f	40(1,0)	60(1,5)	—	—	—	—

^a Relative Reaktivitäten, bez. auf eine Heteroposition (= 1,0) bzw. eine α -Position (= 1,0) (vgl. S. 92) sind in () angeführt.

^b Lit. 4 b; α , 22(1,2); B, 30(1,6); 1', 48(1,0).

^c Ausb. bez. auf tatsächlich umgesetztes Ausgangsmaterial (Methyl- bzw. Dimethylferrocen).

^d 3 Stdn. in siedendem Äthylenchlorid.

^e Ausb. der Mannichreaktion.

^f Ausb. der Acetylierung.

Ring mit ähnlicher chemischer Verschiebung (um $\sim 1,85 \delta$); die betreffenden Signale fallen also zusammen und können als intensivstes (Methyl)-Signal leicht erkannt werden (Abb. 1).

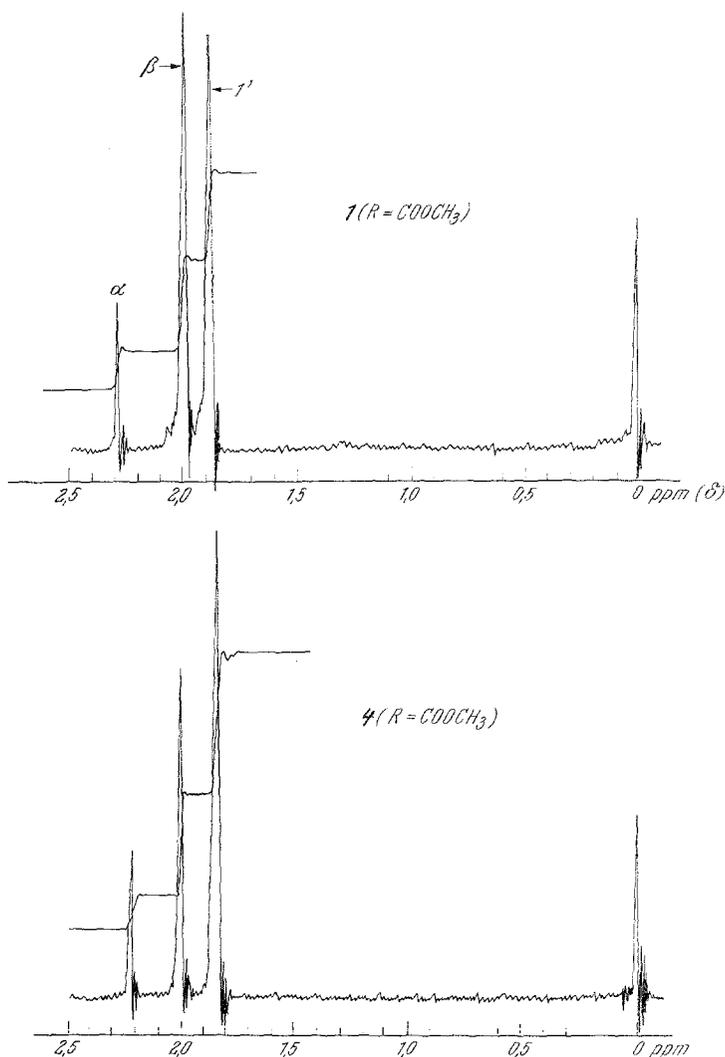


Abb. 1. *KMR*-Spektren von Gemischen isomerer Monomethyl- und Dimethylferrocencarbonsäuremethylester (1 bzw. 4, R = COOCH₃). Die Integration der Methylsignale ergibt ein Verhältnis $\alpha : \beta : \beta' \sim 18 : 42 : 40$ (1) bzw. $\alpha : \beta \sim 27 : 73$ (4)

Damit ist es möglich, in Zweifelsfällen — wie etwa bei den isomeren Diphenylcarbonamiden [4, R = CON(C₆H₅)₂] — die Signale eindeutig den betreffenden Methylgruppen zuzuordnen. Zum Unterschied von allen übrigen Acyl-dimethylferrocenen 4 liegt im Spektrum eines Gemisches der Diphenyl-

amide das intensivste Methylsignal *zwischen* den beiden anderen (nämlich bei 1,98 δ , vgl. Tab. 2) und stammt somit von den Methylgruppen in 1'. Tatsächlich wurde erst auf Grund dieses Befundes die „Anomalie“ bei 1 [R = CON(C₆H₅)₂] erkannt (vgl. S. 85).

Aus dem Intensitätsverhältnis der beiden übrigen Methylsignale bei 4 ergibt sich unmittelbar das Isomerenverhältnis $\alpha : \beta$ (Abb. 1).

Die Ergebnisse einiger solcher *KMR*-Analysen sind in der Tab. 4 zusammengefaßt. Es wurden daraus für die betreffenden Acylierungsreaktionen (bzw. auch für die *Mannich*reaktion) die relativen Reaktivitäten der einzelnen Ringpositionen („site reactivities“)^{4a, 6} unter Berücksichtigung der statistischen Faktoren berechnet (zwei α -, zwei β - und fünf *Hetero*positionen!).

Die Ergebnisse stimmten in jenen Fällen, wo eine Ermittlung des Isomerenverhältnisses bereits mit chromatogr. Methoden erfolgt war^{4, 6, 13}, mit den publizierten Daten gut überein. In einigen Fällen haben wir die *KMR*-Analysen durch präparative *DC* überprüft und ebenfalls sehr gute Übereinstimmung gefunden.

Es sei erwähnt, daß *Fischer* und *Herberich*¹² die Acetylierungsprodukte von Methylbenchrotren ziemlich mühsam analysiert haben; die hier beschriebene Methode ist zweifellos zur Lösung solcher Probleme sehr geeignet.

Die *KMR*-Spektroskopie hat uns bereits bei der Synthese, Analyse von Isomerengemischen und Strukturermittlung verschiedener β -substituierter Methylferrocene, über die später berichtet werden soll¹⁴, recht gute Dienste geleistet. Es konnten so u. a. Isomere als Verunreinigungen (meist *heteroannulare* Produkte) auch in geringen Mengen nachgewiesen werden; dies war mit anderen Methoden (z. B. durch *DC*) nicht möglich. Die betreffenden neuen Verbindungen sind in der vorliegenden Arbeit (Tab. 1—3) bereits aufgenommen.

Für die finanzielle Förderung dieser Arbeit sind wir der Regierung der Vereinigten Staaten von Amerika [Kontrakt 61(052)-940] und für die Überlassung von Ferrocen und Methylcymantren der Ethyl-Corporation, Detroit (USA) zu großem Dank verpflichtet.

Frl. *I. Sarang*, Organ.-chemisches Institut der Universität Wien, danken wir bestens für die Aufnahme der *KMR*-Spektren.

Experimenteller Teil

Die *KMR*-Spektren wurden mit dem Varian-Spektrometer A-60 A aufgenommen.

Substituierte Methylmetallocene und 1,1'-Dimethylferrocene (1—4)

Die Darstellung der in den Tab. 1 und 2 erwähnten Ferrocenderivate erfolgte durch Acylierung von Methyl- bzw. 1,1'-Dimethylferrocen mit

¹² *E. A. Hill* und *J. H. Richards*, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 4216 (1961).

¹⁴ *H. Falk*, *G. Haller* und *K. Schlögl*, *Mh. Chem.* **98**, im Druck.

N-Methylformanilid/ POCl_3 ($\text{R} = \text{CHO}$)^{3a}, Essigsäureanhydrid/ $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{COCH}_3$)^{4b}, Carbamyl- bzw. Diphenylcarbamylochlorid/ AlCl_3 [$\text{R} = \text{CONH}_2$ ^{3a} bzw. $\text{CON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ¹⁴] und mit Benzoylochlorid/ AlCl_3 ($\text{R} = \text{COC}_6\text{H}_5$, s. unten). Die Synthesen der Diphenylcarbonamide, Carbonsäuren, ihrer Methylester und der Acetylene [$\text{R} = \text{CON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, COOH , COOCH_3 und $\text{C}\equiv\text{CH}$] sollen in einer späteren Arbeit beschrieben werden¹⁴. (Zur Darstellung der α -Methylferrocencarbonsäure und ihrer Derivate vgl.^{3c, 4}). Die Methylester wurden mit $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ zu den entsprechenden isomeren Di- und Trimethylferrocenen (**1**, **4**, $\text{R} = \text{CH}_3$) reduziert (vgl. auch⁴).

Die Derivate des Methylcymantrens (**2**, $\text{R} = \text{COCH}_3$, COOH , Tab. 1) haben wir nach¹⁰, die Methylbenschrotrenderivate nach^{3c} dargestellt. Die Methylester der Methylcymantrencarbonsäuren wurden mit Diazomethan erhalten¹¹.

Die *KMR*-Spektren der Isomerengemische wurden nach chromatogr. Abtrennung von Ausgangsmaterial und wenig Harz (präparative Schichtchromatogr. an Kieselgel-G oder Säulenchrom. an Aluminiumoxid nach *Brockmann*) aufgenommen. Lösungsmittelreste wurden durch mehrmaliges Abdampfen mit CCl_4 bzw. in Fällen destillierbarer Verbindungen, wo keine Verschiebung des Isomerenverhältnisses zu befürchten war ($\text{R} = \text{CH}_3$, CHO , COCH_3 , COOCH_3), durch Destillation (Kugelrohr, 0,005 mm) entfernt.

Die Auftrennung der Isomeren (soweit eine solche überhaupt möglich war) erfolgte durch präparative Schicht- oder Säulenchromatographie und wurde durch *DC* bzw. an Hand der *KMR*-Spektren kontrolliert. Bei allen Acylferrocenen (auch bei trisubstituierten Produkten **4**) galt die Adsorptionsreihenfolge $\alpha < \textit{hetero} < \beta$ (vgl.^{2-4, 6}), d. h. daß stets die α -Isomeren am raschesten wanderten.

Die einheitlichen Isomeren wurden noch durch Kristallisation [$\text{R} = \text{COC}_6\text{H}_5$, COOH , $\text{CON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$] bzw. durch Destillation [Kugelrohr, 0,005 mm; $\text{R} = \text{CH}_3$, CHO , COCH_3 , COOCH_3 , COC_6H_5 , $\text{CON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$] zusätzlich gereinigt.

Benzoyl-methylferrocene (1, R = COC_6H_5)

Zu einer Lösung von 400 mg Methylferrocen (2 mMol) in 5 ml trock. CH_2Cl_2 wurde bei Raumtemp. unter Rühren eine Mischung von 280 mg Benzoylochlorid und 270 mg AlCl_3 (je 2 mMol) in CH_2Cl_2 zugetropft. Nach 1stdg. Rühren bei 20° wurde mit Eis zersetzt, die CH_2Cl_2 -Phase abgetrennt und die wäbr. Schicht noch 2mal mit Äther ausgeschüttelt. Waschen der vereinigten org. Phasen mit Wasser, Trocknen über MgSO_4 und Abdampfen im Vak. lieferte 550 mg Rohprodukt, das durch präparative *DC* (Benzol-Petroläther*) aufgetrennt wurde. Dabei erhielt man 96 mg Methylferrocen, 54 mg des rascher wandernden α -Isomeren und 257 mg einer nicht trennbaren Mischung von 1-Methyl-1'-benzoyl- und - β -benzoylferrocen; Sdp. (0,005 mm) 75—80° (Kugelrohr, Luftbadtemp.). Gesamtausb. 311 mg (51% d. Th., das sind 67%, bezogen auf umgesetztes Methylferrocen); davon 17,3% α und 82,7% $\beta + 1'$.

α -Benzoyl-methylferrocen. Schmp. 87—89° (Methanol—Wasser).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{FeO}$. Ber. C 71,03, H 5,30. Gef. C 71,22, H 5,18.

* P.Ä.

Benzoyl-1,1'-dimethylferrocene (4, R = COC₆H₅)

Die Benzoylierung von 1,1'-Dimethylferrocen (214 mg, 1 mMol) erfolgte mit äquimolaren Mengen Benzoylchlorid und AlCl₃, wie oben für Methylferrocen beschrieben. Die Auftrennung des Rohproduktes an Al₂O₃ (2,5mal 15 cm) in Benzol-P \ddot{A} (1 : 1) lieferte 70 mg Dimethylferrocen, 41,4 mg α - und 86,7 mg β -Benzoyl-dimethylferrocen (32,2 bzw. 67,8% des Gemisches). Gesamtausb. 40% d. Th. bzw. 60%, bezogen auf umgesetztes Dimethylferrocen.

α -Isomeres. Schmp. 39—41° (Methanol—H₂O); β -Isomeres. Sdp. (0,005 mm) 80—85°.

C₁₉H₁₈FeO. Ber. C 71,67, H 5,70. Gef. C 71,34, H 5,40 (α)
Gef. C 71,43, H 5,61 (β)