

Stereochemie von Metallocenen, 19. Mitt.¹:

Konformationsgleichgewichte von Acetylbenchrotrenen*

Von

H. Falk und G. Haller

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 15. Februar 1968)

Die Rotation der Acetylgruppe in Acetyl-methylbenchrotrenen ist im Gegensatz zu den entsprechenden Benzolderivaten gehindert; dies folgt aus Dipolmoment-Messungen. Die Rotationsbarriere stammt primär aus der hohen Dipol—Dipol-Wechselwirkungsenergie zwischen den Partialmomenten des Benchrotrenrestes und der Acetylgruppe.

The rotation of the acetyl group in acetyl methylbenchrotrenes is hindered; this follows from dipole moment measurements and is in contrast to the results found in the analogous benzene derivatives. The rotational barrier is primarily due to the high dipole—dipole interaction energy between the partial moments of the benchrotrene nucleus and the acetyl group.

Einleitung

Aus der Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit der optischen Aktivität von α -Acetylmethylferrocen^{2, 3} sowie aus dem Studium seines Dipolmomentes⁴ konnte die Lage für das Gleichgewicht zwischen zwei koplanaren Konformationen der Acetylgruppe ermittelt werden. In diesem Zusammenhang wurden auch die Dipolmomente analoger Derivate des Cymantrens** untersucht⁴. Aus der durch das hohe Eigendipolmoment des Cymantrens bedingten hohen Dipol—Dipol-Abstoßung sowie aus dem

* Benchrotren = π -Benzol-chrom-tricarbonyl.

** Cymantren = π -Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl.

¹ 18. Mitt.: O. Hofer und K. Schlögl, J. Organometal. Chem., im Druck.

² H. Falk, G. Haller und K. Schlögl, Mh. Chem. **98**, 2058 (1967).

³ H. Falk und G. Haller, Mh. Chem. **99**, 279 (1968).

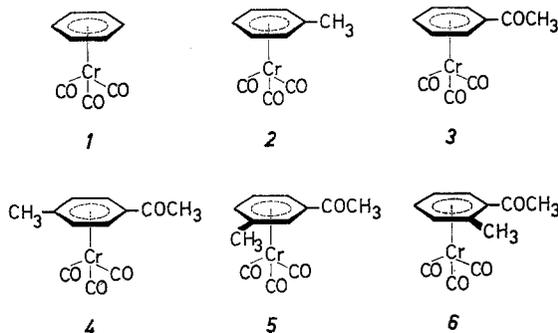
⁴ H. Falk und G. Haller, Mh. Chem. **98**, 2290 (1967).

Vergleich der molaren Amplituden des *Cottoneffektes* der „Metalloccenbande“ von α - und β -Acetylmethylcymantren⁵ einerseits und von 1,2-(α -Ketotetramethylen)-cymantren⁶ andererseits wurde auf eine eingeschränkte Rotation der Acetylgruppe geschlossen. Ein Konformationsgleichgewicht zwischen zwei nahezu koplanaren Lagen der Acetylgruppe (analog zum Ferrocenderivat) scheint beim Cymantren aus den erwähnten Gründen sehr unwahrscheinlich.

Es war nun naheliegend, analoge Untersuchungen auch auf die entsprechenden Derivate des Benchrotrens auszudehnen. Wie schon beim Cymantren, sind auch beim Benchrotren solche Verfahren, die zur Analyse von Konformationsgleichgewichten die optische Aktivität heranziehen, wegen der hohen Intensität der „Metalloccenbande“ und der damit verknüpften Meßgenauigkeit der optischen Rotationsdispersion nur begrenzt anwendbar. Außerdem konnte in der Benchrotrenreihe die Bezugssubstanz für solche Untersuchungen, das 1,2-(α -Ketotetramethylen)-benchrotren zwar optisch aktiv, aber in wahrscheinlich nur sehr mäßiger optischer Reinheit erhalten werden⁷.

Ergebnisse

In Tab. 1 sind die Dipolmomente und die $C\equiv O$ -Streckschwingungsfrequenzen der Benchrotrenderivate bzw. der entsprechenden nicht an das Metall gebundenen Aromaten zusammengestellt. Die Dipolmomente wur-



den in Cyclohexan (20° C) gemessen, das 0,21% Benzol enthielt; deshalb liegen die Werte bei den schon vermessenen Benchrotrenderivaten⁸ (1 und 2) wegen der starken Lösungsmittelabhängigkeit⁹ höher.

⁵ H. Goyal und K. Schlögl, Mh. Chem. **98**, 2302 (1967).

⁶ S. G. Cottis, H. Falk und K. Schlögl, Tetrahedron Lett. **1965/33**, 2857.

⁷ H. Falk, K. Schlögl und W. Steyrer, Mh. Chem. **97**, 1029 (1966).

⁸ W. Strohmeier und D. v. Hobe, Ber. Bunsenges. **64**, 945 (1960).

⁹ W. Strohmeier und H. Hellmann, Ber. Bunsenges. **67**, 190 (1963).

Tabelle 1. Dipolmomente und C≡O-Streckschwingungsfrequenzen

Verbindung	$\mu_{\text{gem.}}(\text{D})^a$	$\mu_{\text{Lit.}}(\text{D})^b$	$\nu_{\text{C}\equiv\text{O}}(\text{cm}^{-1})^c$		
Toluol	0,40	0,4 (B) ¹⁰			
Acetophenon	2,89	2,89 (B) ¹⁰			
p-Methyl-acetophenon	3,20	3,23 (B) ¹¹			
m-Methyl-acetophenon	2,95				
o-Methyl-acetophenon	2,61	2,60 (B) ¹¹			
1	4,63	4,38 (H); 4,81 (B) ⁹	1882	1914	
2	4,97	4,70 (H); 5,12 (B) ⁹	1978	1908	
3	4,58		1990	1932	1922
4	4,97		1986	1927	1917
5	4,85		1985	1927	1918
6	4,29		1984	1922	1917

a $\pm 0,04$ D; b (B) = Benzol, (H) = Heptan; c $\pm 0,5$ cm⁻¹.

Diskussion der Ergebnisse

Im Gegensatz zu den Cymantrenen und Ferrocenen ist es bei den Benschrotrenen möglich, die entsprechenden, nicht an das Metall gebundenen und in der Regel gut untersuchten aromatischen Systeme zum Vergleich heranzuziehen.

So ist von kernmethylierten Acetophenonen aus Untersuchungen des Dipolmomentes^{11, 12} und auf Grund spektroskopischer Befunde¹³ bekannt, daß sich im p-Methylacetophenon die Acetylgruppe völlig unbeeinflusst von der Methylgruppe in einem 1:1-Gleichgewicht zweier koplanarer Konformationen befindet bzw. — was aus Dipolmomentmessungen nicht davon zu unterscheiden ist — sich frei dreht. Das Gleichgewicht zwischen zwei koplanaren Lagen ist aber aus spektroskopischen Befunden gesichert. Wir haben auch das Dipolmoment des bisher nicht untersuchten m-Methylacetophenons gemessen und ebenfalls glatte Additivität der beiden Partialmomente (1:1-Gemisch der koplanaren Konformer) gefunden. Für o-Methylacetophenon wurde ein Gleichgewicht nachgewiesen, das auf Seiten des *cis*-Konformer (mit der C=O-Gruppe zum Methylrest hingewendet) liegt¹¹. Um die Acetylgruppe aus der Ebene zu drehen, ist die Einführung einer zusätzlichen Methylgruppe in der zweiten o-Stellung nötig, wie dies im Acetyldurol verwirklicht ist^{11, 13}. Eine Auswertung des Momentes beim o-Methylacetophenon nach dem beim Ferrocen verwen-

¹⁰ C. P. Smyth, „Dielectric Behaviour and Structure“, McGraw Hill 1955; S. 314.

¹¹ J. B. Bentley, K. B. Everard, R. B. Marsden und C. E. Sutton, J. Chem. Soc. [London] 1949, 2957.

¹² R. G. Kadesch und J. W. Weller, J. Amer. Chem. Soc. 63, 1310 (1941).

¹³ R. B. Turner und D. M. Voitle, J. Amer. Chem. Soc. 73, 1403 (1951).

ten Formalismus⁴ ergibt ein Überwiegen der *cis*-Konformation von etwa 80%; dies ist nahezu derselbe Wert, den wir beim α -Acetylmethylferrocen fanden⁴. Der Übergang von der Fünf- zur Sechsringsstruktur wirkt sich also trotz der Änderung der Ringgeometrie auf das Konformationsgleichgewicht der Acetylgruppe nicht merklich aus.

Vor einer Interpretation der Dipolmomente der Benchrotrenderivate ist eine Diskussion der Variation des Benchrotrenpartialmomentes durch Substitution am Ring notwendig: Beim Cymantren waren die in Frage kommenden Partialmomente von vergleichbarer Größe, die Änderung eines Partialmomentes um wenige Zehntel D hätte auf das Ergebnis keinen merklichen Einfluß gehabt; wir haben deswegen auf eine (auf verschiedenen Annahmen beruhende) Korrektur des Cymantrenpartialmomentes verzichtet⁴. *Strohmeier*¹⁴ spaltete im Rahmen seiner Untersuchungen bei Benchrotrenen das Gesamtmoment in Metall—Ring- und $C\equiv O$ -Partialmomente auf; er konnte zeigen, daß sich das Metall—Ring-Moment bei Substitution durch Methylgruppen linear ändert. Eine Korrelation der Änderung des Gesamtmomentes mit der $A_1-C\equiv O$ -Streckschwingung scheint aber nicht ohne weiteres auf andere Substituenten übertragbar.

Wir haben deshalb versucht, das Problem aus den experimentellen Daten *ohne vorherige Annahmen* zu behandeln: Wie schon früher gezeigt werden konnte, vergrößert eine Methylgruppe das Partialmoment des Benchrotrens um etwa 0,25 D¹⁵. Von einem Substituenten mit Elektronenacceptoreigenschaften ist daher zu erwarten, daß er das Partialmoment verringert. Da wir methylierte Acetylbenchrotrene vergleichen wollen, ist die Annahme plausibel, daß durch die einander entgegengesetzten Effekte der beiden Substituenten das Partialmoment des Benchrotrens nur wenig geändert wird. Wir setzen deshalb im Folgenden als Partialmoment des Benchrotrenrestes den beim Benchrotren selbst gefundenen Wert ein.

Dies sei am Beispiel des Acetylbenchrotrens (3) näher ausgeführt: rechtwinkelige Zusammensetzung von gemessenem Moment (4,58 D) und dem Partialmoment für die Acetylgruppe (wir nehmen hierfür den am Acetophenon gemessenen Wert von 2,9 D an) ergäbe für den Benchrotrenrest ein Partialmoment von 3,55 D. Dies würde gegenüber dem Benchrotren eine Erniedrigung um fast 1,1 D bedeuten. Schätzt man die Änderung des Partialmomentes aus der Verschiebung der $C\equiv O$ -Frequenz bei 2 und 3 (unter der Annahme linearer Proportionalität) ab, so erhält man jedoch höchstens 0,5 D. Zudem ist zu bedenken, daß die Acetylgruppe an einem Metalloccen stärker polarisiert ist als am Benzol⁴; hierdurch wird aber eine Verringerung des Benchrotrenpartialmomentes bei der Summierung zum Gesamtmoment teilweise kompensiert. Die Größe der oben erhaltenen

¹⁴ a) *W. Liptay, W. Strohmeier und H. Hellmann*, Ber. Bunsenges. **68**, 91 (1964). b) *W. Strohmeier und H. Hellmann*, l. c. **68**, 481 (1964).

¹⁵ *E. W. Randall und L. E. Sutton*, Proc. Chem. Soc. [London] **1959**, 93.

Änderung des Benchrotrenpartialmomentes liegt demnach deutlich außerhalb eines plausibel erklärbaren Bereiches. Es ist dann naheliegend, im Gegensatz zu den oben diskutierten Benzolderivaten entweder eine Behinderung der Rotation durch eine Barriere oder ein Konformationsgleichgewicht zwischen zwei Konformeren, in denen die C=O-Gruppe gegen die Ebene des aromatischen Ringes verdreht ist, anzunehmen. Diese beiden Möglichkeiten sind durch Messung des Dipolmomentes prinzipiell nicht unterscheidbar; erstere scheint uns aber plausibler, da eine Abschätzung der Dipol—Dipol-Wechselwirkungsenergie⁴ für die beiden Extremlagen einer Rotation der Acetylgruppe eine Differenz zwischen diesen beiden Lagen von etwa 6 kcal/Mol ergibt. Dazu kommt weiters, daß die Resonanzenergie Acetylgruppe—Ring beim Benchrotren geringer sein sollte als beim Benzol (vgl. die Verschiebung der aromatischen Protonen im *NMR*, Exper. Teil). Wie erwähnt, reicht beim Benzolderivat die Einführung zweier *o*-Methylgruppen aus, um die Acetylgruppe aus der Ebene herauszudrehen; daher ist es unwahrscheinlich, daß die Resonanzenergie in **3** ausreichen sollte, um die hohen Energiebeträge zu kompensieren, die aus der Dipol—Dipol-Wechselwirkung resultieren. Beim analogen Cymantrenderivat hatte man aus der optischen Aktivität von α - und β -Acetylmethylcymantren einen zusätzlichen Anhaltspunkt für das Vorliegen einer gehinderten Rotation erhalten⁵; es scheint deshalb (solange nicht entscheidende experimentelle Resultate dagegen sprechen) vertretbar, für das Konformationsgleichgewicht der Acetylgruppe am Benchrotren eine gehinderte Rotation anzunehmen.

Ein anschauliches Maß für diese, durch eine Barriere eingeschränkte Rotation der Acetylgruppe bietet jener Winkel, den ein Vektor \vec{a} (der sozusagen die Summation über alle möglichen Verteilungen des Acetylpartialmomentes darstellt) von der Größe des Acetylpartialmomentes mit der Ebene des aromatischen Ringes einschließen muß, um das beobachtete Moment zu ergeben (vgl. ⁴).

Dieser Winkel beträgt bei **3** (Cosinussatz) $18^\circ 40'$; er liegt also in derselben Größenordnung wie beim entsprechenden Cymantrenderivat ($18^\circ 10'$)⁴.

Für *p*-Methyl-acetylbenchrotren (**4**) ergibt sich unter den gleichen Voraussetzungen ein Winkel von 16° . Unter der Annahme, daß dieser Winkel mit dem für **3** berechneten identisch sein sollte, kann man rein qualitativ eine Überlegung über die Änderung des Benchrotrenpartialmomentes durch eine zusätzliche Methylgruppe anstellen:

Berechnet man (Cosinussatz) die Änderung des Benchrotrenpartialmomentes für **4**, so ergibt sich bei Einführung einer Methylgruppe etwa 0,15 D. Wenn man nun die Änderung der C \equiv O-Frequenz von **1** zu **2** und von **3** zu **4** — in beiden Fällen 4 cm^{-1} — mit der relativen Änderung des Partialmomentes des Benchrotrenrestes vergleicht — 0,26 bzw. 0,15 D —, so sieht man, daß es

problematisch wäre, in allen Fällen eine lineare Variation des Partialmomentes mit der $C\equiv O$ -Frequenz anzusetzen. Wie die obigen Daten zeigen, sind die durch die Nichtbeachtung der Partialmomentänderung verursachten Abweichungen der Winkel nicht signifikant.

Beim *m*-Methyl-acetylbenchrotren (5) wird der Ort des Vektors \vec{a} durch den Winkel seiner Auslenkung⁴ einerseits aus der Ringebene ($17^\circ 40'$) und andererseits aus der durch Molekülachse und Rotationsachse gelegenen Ebene ($4^\circ 20'$) beschrieben.

Für *o*-Methyl-acetylbenchrotren (6) sind die beiden Winkel 23° bzw. $4^\circ 20'$. Die bei allen Acetylderivaten 3—6 gleiche Größenordnung des erstgenannten Winkels legt einen gleichartigen Konformationszustand nahe. Aus den oben diskutierten Gründen handelt es sich dabei eher um einen Rotationszustand mit einer Barriere (die vor allem aus der hohen Dipol—Dipol-Wechselwirkungsenergie stammt) als um ein Gleichgewicht zwischen „quasi-koplanaren“ Konformationen.

Weder aus der optischen Aktivität von 5 und 6 (der Cottoneffekt der „Metalloccenbande“ um 400 nm konnte hier wegen der hohen Absorption nicht vermessen werden) noch aus den *NMR*- oder *UV*-Daten, die für die komplexierten und nicht komplexierten Benzolderivate weitgehend analog sind (vgl. exper. Teil), konnten weitere Anhaltspunkte für die Unterscheidung zwischen Rotation und einem Gleichgewicht zwischen „quasi-koplanaren“ Konformeren erhalten werden. Eine weitere Möglichkeit für die Klärung dieses Problems wäre die Messung der Temperaturabhängigkeit des Dipolmomentes¹⁶; diese dürfte aber wegen der ziemlich hohen Empfindlichkeit der Benchrotrenmomente gegen Änderungen des Lösungsmittels⁹ sowie der zu erwartenden geringen Momentunterschiede zwischen den isomeren Formen (die durch das hohe Partialmoment des Benchrotrens bedingt sind) nur schwer realisierbar sein.

Zusammenfassend ergibt sich der Schluß, daß die Acetylgruppe an Benchrotrenderivaten im Gegensatz zu den analogen Benzolderivaten in einem Konformationsgleichgewicht vorliegt, daß durch eine relativ hohe Energiebarriere (Dipol—Dipol-Wechselwirkung) gekennzeichnet ist. Es dürfte sich eher um eine solche behinderte Rotation als um ein Gleichgewicht zwischen „quasi-koplanaren“ Konformationen handeln.

Herrn Prof. Dr. K. Schlögl danken wir herzlich für die Anregung und Ermöglichung dieser Arbeit sowie für Hinweise bei der Abfassung des Manuskriptes. Herrn Prof. Dr. F. Kohler sind wir für die Möglichkeit zur Benützung der Dipolmeßanlage, Herrn Doz. Dr. J. Derkosch für die Aufnahme der *IR*-Spektren, für die Aufnahme der *NMR*-Spektren Frau Dr. I. Schuster und für wertvolle Diskussionen Herrn Dr. H. Egger (alle Universität Wien) zu großem Dank verpflichtet. Herrn Dr. E. W. Neuse

¹⁶ Zit.¹⁰, S. 355.

(Douglas Aircraft Comp., Santa Monica, Calif.) danken wir für die Überlassung von $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

Experimenteller Teil

Die Messung der Dipolmomente erfolgte mit dem Dipolmeter DM 01 (Meßzelle DFL1) (WTW) und einem Refraktometer (Zeiss, NaD -Linie). Als Lösungsmittel wurde Cyclohexan (Merck) verwendet, das einen Benzolgehalt von 0,21% (gaschrom.) aufwies. Die Messungen erfolgten an Lösungen von 0,1 bis 1% (1—6) bzw. 0,5 bis 5% (Benzolderivate) bei $20,00 \pm 0,01^\circ \text{C}$; die Daten wurden in der früher beschriebenen Weise⁴ ausgewertet. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte auf einem Perkin-Elmer-Gitterspektrometer 225 (Schichtdicke 0,1 mm, Konzentration um 2 mg/ml Cyclohexan). Die UV- bzw. NMR-Spektren wurden mit den Geräten Spectronic 505 (Bausch & Lomb) bzw. Spektrometer A-60A (Varian) gemessen. Die optischen Drehungen wurden mit einem photoelektrischen Polarimeter 141 (Perkin-Elmer) ermittelt. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert (Kofler-Heiztischmikroskop). Zur Chromatographie wurde Al_2O_3 (stand., Brockmann), zur präparativen Schichtchromatographie Kieselgel G (Merck) verwendet.

Die Darstellung der Verbindungen 1—3 erfolgte nach den Angaben der Literatur¹⁷ mit Hilfe einer Apparatur nach Strohmeier¹⁸. Da die Friedel-Crafts-Acylierung von 2 und anschließende Isomerentrennung¹⁹ zur Darstellung ausreichender Mengen der reinen Isomeren nicht gangbar ist, haben wir die Verbindungen 4—6 auf zwei Wegen dargestellt:

a) 4,4 g (0,02 Mol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ wurden mit 13,4 g (0,1 Mol) des jeweiligen Methylacetophenons und 15 ml Cyclohexan (benzolfrei) bei 155°C unter N_2

Tabelle 2. Physikalische Daten der Verbindungen 4—6

Verbdg.	Ausb. (% d. Th)		Schmp., °C	$[\alpha]_D$	$[\alpha]_D$ d. Säure (Absol. Konfig.) ^{7,20}	NMR ^b (δ in ppm)	UV ^c nm (log ϵ)
	a	b					
4	47	—	105—107	—	—	2,30(S); 2,39(S); um 5,5 A_2X_2	410 (3,35) 312 (4,00)
5	5	56	ölig	+ 168 ^a	+ 88 (1R)	2,28(S); 2,41(S); um 5,5 $ABXX'$	410 (3,38) 312 (3,95)
6	53	68	64—66	— 130	+ 103 (1S)	2,39(S); 2,45(S); um 5,4 $ABCX$	405 (3,38) 312 (4,05)

^a Auf optische Reinheit korrigiert (Äthanol, c um 0,5).

^b In CDCl_3 bezogen auf TMS als inneren Standard (S = Singlett).

^c In Cyclohexan.

¹⁷ B. Nicholls und M. C. Whiting, J. chem. Soc. [London] 1959, 551.

¹⁸ W. Strohmeier, Chem. Ber. 94, 2490 (1961).

¹⁹ G. E. Herberich und E. O. Fischer, Chem. Ber. 95, 2803 (1962).

²⁰ H. Falk und K. Schlögl, Mh. Chem. 99, 578 (1968).

40 Stdn. erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte durch Abdestillieren der nicht-umgesetzten Produkte im Hochvak., Chromatographie des Rückstandes an Al_2O_3 (Petroläther—Benzol) und Umkristallisieren aus Cyclohexan.

b) Dieser Weg wurde vor allem beschritten, um zu optisch aktivem **5** und **6** zu gelangen, und weil Weg a) bei **5** nicht zum Ziele führte. o- bzw. m-Methylbenzoesäure-chromtricarboxyl (Darstellung und Racematspaltung nach⁷) wurden, wie beschrieben²¹, mit PCl_3 in die Säurechloride und diese mit Dimethyl-Cd in die Acetylderivate **5** bzw. **6** übergeführt. Die Aufarbeitung erfolgte in der üblichen Weise²¹.

In der vorstehenden Tab. 2 sind die auf den beiden Wegen erhaltenen Ausbeuten und die physikalischen Daten für die Verbindungen **4—6** enthalten

²¹ H. Falk und K. Schlögl, *Tetrahedron* **22**, 3047 (1966).