

Stereochemie von Metallocenen, 21. Mitt.¹:

Konformationsanalyse von phenyl- und hydroxylsubstituierten Ferrocenderivaten mittels *NMR*-Spektroskopie

(41. Mitt. über Ferrocenderivate)¹

Von

P. Reich-Rohrwig und K. Schlögl

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Juni 1968)

In phenyl- und hydroxylsubstituierten Ferrocenderivaten wird die chem. Verschiebung der Protonen des unsubstituierten Ringes („*Heterosignal*“) von der räumlichen Lage der Phenyl- bzw. Hydroxylgruppe beeinflusst. Die Konformationsanalyse solcher Verbindungen ist daher auf Grund ihrer *NMR*-Spektren (Lage des *Heterosignals*) möglich. Für die Ferrocenylcarbinole wird eine Beziehung zwischen dem *Heterosignal* und der Position der OH-Gruppe angegeben.

Auf Grund dieser Befunde sowie von experimentellen Ergebnissen bezüglich der Konformation von Ferrocencarbonsäureamiden (basierend auf *ORD*- und Tieftemperatur-*NMR*-Spektren) ist es möglich, die bevorzugten Konformationen diastereomerer α -Phenäthylamide der Methylferrocen- α -carbonsäure abzuleiten.

In phenyl- and hydroxyl-substituted ferrocene derivatives the chemical shifts of the protons of the unsubstituted ring (“*heterosignal*”) depend on the steric positions of the phenyl and hydroxyl groups, resp. Therefore, conformational analysis based on the *heterosignal* of such compounds is possible by *NMR* spectroscopy. For the ferrocenylcarbinols a relation between the *heterosignal* and the position of the OH-group is given.

These findings as well as *ORD* and low temperature *NMR* results concerning the conformations of ferrocenecarboxamides

¹ 20. Mitt. (40. Mitt. über Ferrocenderivate): P. Reich-Rohrwig und K. Schlögl, Mh. Chem. **99**, 1752 (1968).

make it possible to deduce the preferred conformations of diastereomeric α -phenethylamides of methylferrocene- α -carboxylic acid.

Einleitung

Zur Ermittlung der optischen Reinheit der Methylferrocen- α -carbon-säure hatten wir kürzlich neben der Isotopenverdünnung auch eine *NMR*-Methode herangezogen, die auf den relativen Intensitäten der *NMR*-Signale diastereotoper Protonen in α -Phenäthylamiden basiert¹. Dabei zeigte sich, daß das Singlett der (fünf) Protonen des unsubstituierten Ferrocenringes („*Heterosignal*“) in dem Amid aus (+)-Säure und (+)-Amin (**12a**) gegenüber dem diastereomeren Amid aus (+)-Säure und (—)-Amin (**12b**) in Benzol oder CDCl_3 um 0,08 ppm nach höherem Feld verschoben ist (vgl. Tab. 1). [Dies gilt natürlich auch für die entsprechenden enantiomeren Amide aus (—)-Säure und (—)-Amin bzw. (—)-Säure und (+)-Amin.] Es war naheliegend, diese Differenz auf bevorzugte Konformationen zurückzuführen, in welchen in einem Fall (**12a**) die räumliche Position des Phenylrestes zum *Heteroring* eine Abschirmung der Protonen und damit Verschiebung des *Heterosignals* nach höherem Feld bewirkt².

Dies konnte dann durch Hydrierung von **12a** und **12b** (und damit „Eliminierung“ des Benzol-Ringstromes) bewiesen werden: Beide diastereomeren Cyclohexylderivate zeigten im *NMR*-Spektrum identische Absorption der *Heteroring*-Protonen (wie in **12b** bei 4,11 δ).

Diese Befunde veranlaßten uns — vor allem zur Klärung der Konformationen der erwähnten Phenäthylamide — die *NMR*-Spektren verschiedener phenyl- und dann auch hydroxylsubstituierter Ferrocenderivate jeweils bekannter Konfiguration (und zum Teil auch bekannter Konformation) zu untersuchen. Es ergab sich dabei die Möglichkeit einer Korrelation zwischen dem *Heterosignal* und der bevorzugten Position des Phenylrestes bzw. der OH-Gruppe und damit auch zur einfachen Konformationsanalyse der genannten Ferrocenderivate.

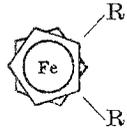
Darüber und über einige damit zusammenhängende Probleme soll im folgenden berichtet werden.

Phenylderivate

Die untersuchten phenylsubstituierten Ferrocenderivate und einige im Zusammenhang mit den erwähnten Phenäthylamiden **12** interessante Ferrocencarbonamide sind in der Tab. 1 zusammengestellt.

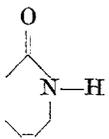
² Vgl. hierzu u. a.: a) R. H. Bible, Interpretation of *NMR* Spectra, Plenum Press, New York 1965. b) H. Suhr, Anwendung der kernmagn. Resonanz in der org. Chemie, Springer, Berlin 1965.

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen der fünf Ferrocenringprotonen (*Heterosignal*) in phenylsubstituierten Ferrocenderivaten und Ferrocencarbonamiden



Nr.	R	R'	„Hetero-* signal“	NH (NCH ₃)	Lage des Phenylrestes
1	H	H	4,14	—	—
2	C ₆ H ₅	H	4,03	—	koplanar
3	o-Tolyl	H	4,11	—	etwas verdreht (vgl. ⁶)
4	C ₆ H ₅ CH ₂	H	4,12	—	—
5			4,09	—	etwa koplanar
6			3,89	—	pseudoäquatorial (e')
7a			4,08	—	äquatorial (e),
7b			4,06	—	äquatorial (e),
8	CONH ₂	H	4,22	~ 5,90	—
9	CON(CH ₃) ₂	H	4,21	3,10	—
10	CONH ₂	CH ₃	4,12	~ 6,20	—
11	CONHCH ₂ C ₆ H ₅	CH ₃	4,10	~ 6,10	—
12a		CH ₃	4,03	~ 6,03	vgl. Formel auf S. 2185
12b		CH ₃	4,11	~ 6,03	vgl. Formel auf S. 2185

Fortsetzung (Tabelle 1)

Nr.	R	R'	„Hetero- signal“	NH (NCH ₃)	Lage des Phenylrestes
13			4,17	6,80	—

* Die chem. Verschiebungen sind δ -Werte in ppm [CDCl₃, 60 MHz, Si(CH₃)₄ als innerer Standard].

Die Phenylderivate 5—7 des α -Tetramethylen-ferrocens³ sind bezüglich ihrer Konformationen besonders aufschlußreich, da hier die Lage der Phenylreste am anellierten Cyclohexenring annähernd fixiert ist (vgl. Tab. 1 und das Phenylcarbinol 20, Tab. 2)^{4, 5}.

Unter *Lage* des Phenylrestes hat man den Schwerpunkt des Benzolringes zu verstehen; da jedoch mit einer Rotation um die C₂-Achse gerechnet werden muß, ist eine Angabe der Benzolebene nur dort sinnvoll, wo Konjugation möglich ist (wie bei 2 und 5). In jenen Verbindungen, in denen wegen der räumlichen Lage von Phenyl und *Heteroring* zueinander keine — oder nur eine unwesentliche — Abschirmung durch den Ringstrom des Benzols zu erwarten ist (wie bei 4, 5, 7a oder 12b; vgl. S. 2185) liegen die *Heterosignale* um 4,10 δ , also gegenüber dem Standard Ferrocen (4,14 δ) nur unwesentlich verschoben. Hingegen treten bei 6, 12a und in geringerem Maße auch bei 7b Verschiebungen nach höherem Feld auf; dieser Effekt ist bei 6, das durch stereoselektive Hydrierung von 5 dargestellt wurde, besonders ausgeprägt. Hier liegt nach Stereomodellen von allen untersuchten Verbindungen Phenyl dem *Heteroring* am nächsten*.

Auch beim Phenylferrocen (2) mit koplanarer Anordnung der beiden Ringe (mittlere Distanz *Heteroring*-Proton—Zentrum des Benzolringes etwa 3,5 Å) ist noch eine Abschirmung festzustellen (4,03 δ). Im *o*-Tolylferrocen (3) dürfte die Methylgruppe eine Verdrehung der beiden Ringe aus der koplanaren Lage bewirken; dies führt dazu, daß die *Heteroring*-protonen nicht mehr unmittelbar in den Anisotropiekegel des Benzols fallen (vgl. hierzu⁶).

* Nach *Dreidung*-Modellen beträgt die mittl. Distanz *Heteroring*-Proton — Zentrum des Benzolringes etwa 2,5 Å.

³ H. Falk und K. Schlögl, Mh. Chem. 96, 1065 (1965).

⁴ K. Schlögl, M. Fried und H. Falk, Mh. Chem. 95, 576 (1964).

⁵ H. Falk und K. Schlögl, Mh. Chem. 96, 1081 (1965).

⁶ K. Schlögl und H. Soukup, Mh. Chem. 99, 927 (1968).

Aus der Lage des *Heterosignals* ist also eine Abschätzung der mittleren Distanz *Heteroring*-proton—Phenylrest und damit eine Konformationsanalyse phenylsubstituierter Ferrocenderivate möglich.

Diese mittlere Distanz gilt — wie erwähnt — für das Zentrum des Benzolringes; zusätzlich müssen in Verbindungen wie **6** die *Heteroring*-protonen im Zeitmittel in den positiven Anisotropiekegel des Benzolringes fallen und damit durch den Ringstrom abgeschirmt werden. Diese Abschirmung wird aber nur dann wirksam, wenn die Benzolebene an-

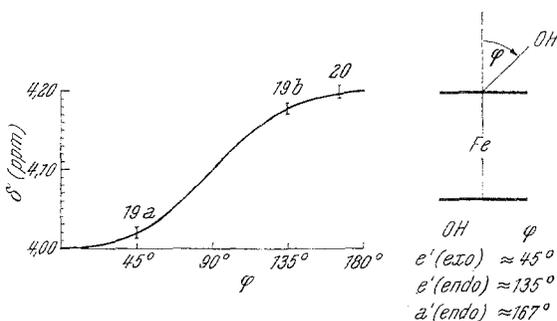


Abb. 1. Beziehung zwischen der Position der OH-Gruppe (dargestellt durch den Winkel φ) und der Lage des *NMR*-Heterosignals in Ferrocenylcarbinolen

nähernd senkrecht auf jener Ebene steht, die durch die Molekülachse des Ferrocens und das durch C_6H_5 substituierte C-Atom gegeben ist. Dies ist bei **6** aus sterischen Gründen zweifellos der Fall.

Bei formal „punktförmigen“ Gruppen, wie etwa der OH-Gruppe, kann natürlich die Lage viel exakter definiert werden. Dort ist dann auch eine quantitative Beziehung zwischen der Lage des *Heterosignals* und der Position dieser Gruppe möglich (Abb. 1).

Von den Ferrocencarbonamiden sind primär die Phenylderivate **11** und **12** von Interesse. Die Phenäthylamide **12** gaben ja den Anstoß für die vorliegende Untersuchung¹. Ihre Konformation wird auf S. 2181 eingehender diskutiert. Für ihre Konformationsanalyse waren aber nicht nur die *Heterosignale*, sondern auch Überlegungen bezüglich der Konformation der Ferrocencarbonamidgruppe (basierend auf den *NMR*-Spektren und *ORD*-Kurven vor allem des cyclischen Amids **13**) von Interesse. In der Tab. 1 sind deshalb auch die chem. Verschiebungen der NH- bzw. NCH_3 -Protonen (des Dimethylamids **9**) angeführt. Eine ausführlichere Diskussion hierzu erfolgt auf S. 2183.

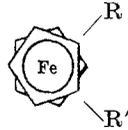
Ferrocenylcarbinole (Mitbearbeitet von H. Falk)

Die in der Tab. 2 angeführten Carbinole, die im Rahmen früherer Untersuchungen dargestellt worden waren^{4, 7, 8}, wurden aus den oben

¹ K. Schlögl, Mh. Chem. **88**, 601 (1957).

⁸ H. Falk und K. Schlögl, Tetrahedron [London] **22**, 3047 (1966).

Tabelle 2. Chemische Verschiebungen der Ferrocenring- und Hydroxyl-protonen in Ferrocenylcarbinolen



Nr.	R	R'	„Hetero-* signal“	Hydroxyl- proton **	Lage der OH-Gruppe
14	CH ₂ OH	H	4,18	1,75	—
15	CH ₂ OH	CH ₃	4,08	1,73	—
16	CHOH—CH ₃	H	4,17	2,17	—
17	CHOH—C ₆ H ₅	H	4,19	2,48	—
18a†	CH—CH ₃ OH	CH ₃	4,05	1,65	—
18b†	CH—CH ₃ OH	CH ₃	4,13	2,06	—
19a			4,02	1,73	pseudoäquatorial (e')
19b			4,18	2,11	pseudoäquatorial (e')
20			4,21	3,08	pseudoaxial (a') (Phenyl e')

* Vgl. Fußnote bei Tab. 1.

** Während die *Heterosignale* ziemlich konzentrationsunabhängig sind, werden die OH-Signale bei Verdünnung auf $\sim c/_{10}$ bis zu 0,2 ppm nach höherem Feld verschoben. Die angegebenen Absorptionen wurden in 12proz. Lösungen ermittelt.

† Ψ -*exo* (18a) bzw. Ψ -*endo* (18b).

erwähnten Gründen (Stellung der OH-Gruppe zum *Heteroring*) untersucht.

Die Hydroxylprotonen-signale sind bezüglich ihrer chem. Verschiebungen gegen Verdünnung empfindlich; es wurden daher auch hier für die Konformationsanalyse die *Heterosignale* herangezogen (Tab. 2).

Als zwei Schlüsselsubstanzen mit weitgehend fixierten Konformationen standen hier vor allem die epimeren Carbinole **19a** (*exo*) und **19b** (*endo*) zur Verfügung^{4, 5}. Die Bindungen C—OH schließen mit der Ferrocenmolekülachse Winkel φ von etwa 45° (**19a**) bzw. 135° (**19b**) ein (vgl. hierzu Abb. 1).

Aus diesen beiden „Fixpunkten“ und den chem. Verschiebungen der entsprechenden *Heteroring*-protonen (4,02 bzw. 4,18 δ) läßt sich die Beziehung (1) ableiten. Der entsprechende Kurvenverlauf ist in Abb. 1 wiedergegeben

$$\delta_{Hetero} = 4,00 + 0,1 (1 - \cos \varphi) \text{ [ppm]}. \quad (1)$$

Bei der dritten Verbindung mit bekannter Konformation, dem Phenylcarbinol **20** (mit pseudoäquatorialer Phenyl- und damit pseudoaxialer OH-Gruppe)^{4, 5}, ist diese Beziehung gut erfüllt ($\delta = 4,21$ ppm, $\varphi = 167^\circ$).

Es lassen sich mit (1) auch für die übrigen Carbinole (Tab. 2) die mittleren Lagen der OH-Gruppen (d. h. die Winkel φ) gut abschätzen. Dies führt zu plausiblen Ergebnissen. Als Beispiel seien vor allem die beiden epimeren Carbinole **18a** (Ψ' -*exo* bzw. Ψ' -*endo*) angeführt, die man bei der Reduktion von α -Acetyl-methylferrocen erhält^{8, 9}. Aus den Meßdaten (Tab. 2) geht hervor, daß im Ψ' -*endo*-Carbinol **18b** die OH-Gruppe (im Mittel) unter der Ebene des Ferrocenringes liegt ($\varphi \sim 105^\circ$), während bei **18a** die OH-Gruppe deutlich über dieser Ebene liegt ($\varphi \sim 67^\circ$).

Konformationen der Methylferrocen- α -carbonsäurephenäthylamide (**12**)

Eine Konformationsanalyse der diastereomeren Phenäthylamide **12a** und **12b** war auf Grund der bisher besprochenen Ergebnisse sowie der folgenden Überlegungen möglich:

1. Wie früher gezeigt werden konnte^{10, 11}, ist bei optisch aktiven, α -substituierten Ferrocenylketonen (wie α -Acetyl-methylferrocen oder α -Oxotetramethylen-ferrocen) das Vorzeichen des *Cottoneffektes* um 450 nm von der Lage der C=O-Gruppe in bezug auf den benachbarten Substituenten (CH₃ bzw. CH₂) abhängig. Bei bekannter Absolutkonfiguration kann also aus der Rotationsdispersion (*ORD*) die bevorzugte Konformation der C=O-Gruppe abgeleitet werden. Das erwähnte Oxotetramethylen-ferrocen der absoluten Konfiguration (*1S*)* mit weitgehend fixierter C=O-Gruppe zeigt einen stark positiven *Cottoneffekt* um 460 nm¹¹.

* Zur (*R, S*)-Nomenklatur von Metallocenen vgl.¹⁰

⁹ E. A. Hill und J. H. Richards, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 4216 (1961).

¹⁰ K. Schlögl, Fortschr. chem. Forsch. **6**, 479 (1966); in: „Topics in Stereochemistry“, Bd. 1, 39. Interscience, New York 1967.

¹¹ G. Haller und K. Schlögl, Mh. Chem. **98**, 603, 2044 (1967).

Da das optisch aktive Lactam **13** der Absolutkonfiguration (1*S*)^{4, 10} mit ähnlich fixierter C=O-Gruppe ebenfalls einen positiven Cotton-

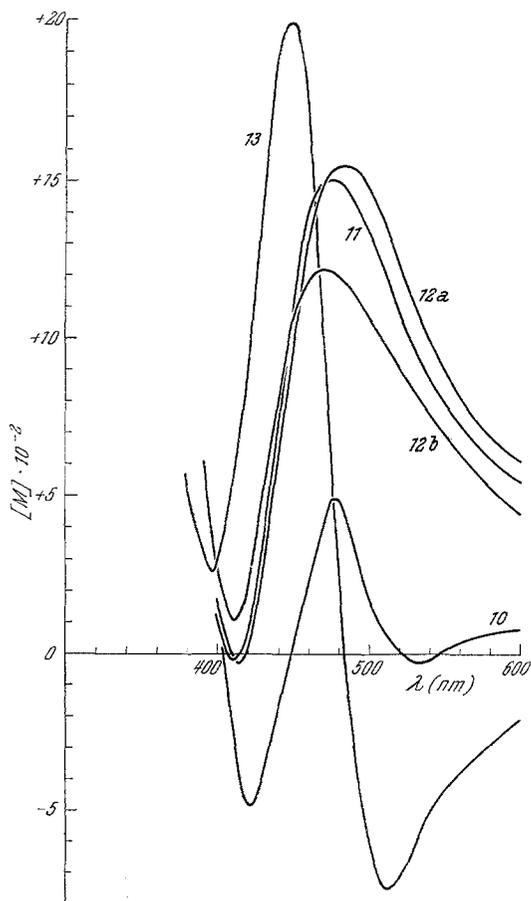


Abb. 2.

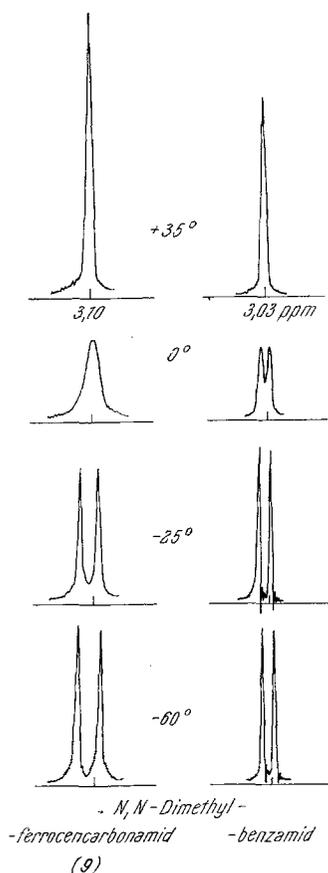


Abb. 3.

Abb. 2. ORD von Ferrocencarbonamiden in Äthanol

Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Methylprotonensignale in den NMR-Spektren von N,N-Dimethyl-benzamid und -ferrocencarbonamid (**9**) in CDCl₃

effekt (um 425 nm) aufweist (vgl. Abb. 2), kann gefolgert werden, daß diese Beziehung zwischen ORD und Konformation der C=O-Gruppe auch für Ferrocencarbonamide gilt. Da alle untersuchten Amide der (+)-(1*S*)-Methylferrocen- α -carbonsäure, wie das Amid **10**, das Benzylamid **11** und die Phenäthylamide **12**, um 440 nm einen stark positiven Cotton-

weisen (Abb. 2)*, sollte also die C=O-Gruppe in allen Fällen die gleiche Lage, nämlich *transoid* zu CH₃ einnehmen.

Die beiden strukturell ähnlichen Amide **10** und **13** lassen in den ORD-Kurven noch einen längerwelligen Cottoneneffekt (um etwa 500 nm) erkennen. Aus den Vergleichen der ORD aller Amide (Abb. 2) geht hervor, daß für die Korrelation zwischen ORD und Lage der C=O-Gruppe nur die Effekte um 440 nm (425 nm für **13**) maßgeblich sind*.

2. Für die Amidgruppe wird wegen der Amidresonanz allgemein coplanare Anordnung angenommen^{12, 13}. Dies dokumentiert sich bei aliphatischen Amidinen vor allem in der magnetischen Nichtäquivalenz entsprechender Protonen [entweder der NH₂-Gruppe oder der Methylprotonen in der —N(CH₃)₂-Gruppe]. Bei aromatischen Amidinen bewirkt allerdings die konkurrierende Konjugation des aromatischen Ringes mit der C=O-Gruppe eine Schwächung der Amidmesomerie, damit Herabsetzung des Doppelbindungscharakters der C—N-Bindung und Auftreten nur eines (jedoch meist breiten) NH-Signals im NMR-Spektrum bzw. eines CH₃-Signals in den N,N-Dimethylamidinen**.

Bei Ferrocencarbonamidinen sollte die verstärkte Konjugation Ring—C=O den Doppelbindungscharakter der C—N-Bindung und damit die Aktivierungsenergie für das „*cis/trans*“-Gleichgewicht noch weiter herabsetzen.

Dementsprechend zeigten alle von uns untersuchten Amide, wie Ferrocencarbonsäureamid (**8**), sein α -Methylderivat **10**, sowie die Benzolderivate Benzamid, *o*-Tolylsäureamid und Anissäureamid*** nur jeweils

* Anm. während d. Korr.: Dies zeigen auch CD-Messungen: **10** bzw. **13** besitzen in Äthanol (und Cyclohexan) negative Cottoneneffekte bei 500 bzw. 485 nm, positive bei 435 bzw. 425 nm; bei **11** und **12a** treten nur pos. Effekte um 450 nm auf.

** Nach neueren Ergebnissen (*G. Schwenker* und *H. Roßwag*, *Tetrahedron Letters* [London] **1968**, 2691) ist bei N,N-Dimethylbenzamidinen die Energiebarriere der Rotation soweit angehoben, daß bei Raumtemp. im NMR-Spektrum zwei Methylsignale auftreten, die dann bei höherer Temp. verschmelzen.

*** *R. H. Bible* führt in seinem Buch^{2a} auf S. 28/29 als Beispiel für die Amidresonanz das Spektrum eines Derivates des *o*-Methoxybenzamidins an und interpretiert das Auftreten von zwei NH-Signalen (um 7,7 und 6,2 δ) eben als Konsequenz der Amidmesomerie. Da aber, wie erwähnt, weder im Benzamid noch in seinem *p*-Methoxyderivat eine Aufspaltung des NH-Signals zu beobachten ist, muß es sich im angeführten Beispiel um einen ortho-Effekt der Methoxygruppe handeln.

¹² *H. A. Staab* und *D. Lauer*, *Chem. Ber.* **101**, 864 (1968); dort auch weitere Literaturzitate.

¹³ *L. Pauling*, *Die Natur der chem. Bindung*, S. 263. Verlag Chemie, Weinheim 1962.

ein breites NH-Signal (vgl. Tab. 1 für die Ferrocenderivate). Noch deutlicher wird der Effekt bei den N,N-Dimethylamiden. Sowohl Dimethylbenzamid als auch das entsprechende Ferrocenderivat **9** zeigen in CDCl_3 bei 35° nur jeweils ein Methylsignal bei 3,03 bzw. 3,10 δ ; bei tieferen Temperaturen spalten die Methylsignale jedoch auf (Abb. 3). In Einklang mit den Erwartungen (s. oben) liegt die Koaleszenztemperatur für Dimethylbenzamid höher als bei **9** (über 0°), während das Methylsignal von **9** bei 0° zwar bereits stark verbreitert, aber erst bei noch tieferen Temperaturen aufgespalten ist.

Wenn man also in den Phenäthylamiden **12** (bzw. im Benzylamid **11**) mit den großen Resten am N eine annähernd ebene Anordnung der Amidgruppe (zumindest bei tieferen Temp.) annimmt, dann ist es a priori sehr wahrscheinlich, daß aus offensichtlichen sterischen Gründen das einzelne Proton am N (und nicht der große Rest) auf der Seite der Methylgruppe, also „*trans*“ zu C=O liegen wird. Diese Annahme wird durch das NMR-Spektrum des Lactams **13** gestützt, in dem das einzelne Proton „*cis*“ zu C=O angeordnet sein muß. Es absorbiert daher bei 6,80 δ , während die NH-Signale in **11** bzw. **12** bei höherem Feld — um 6,10 bzw. 6,03 δ — liegen.

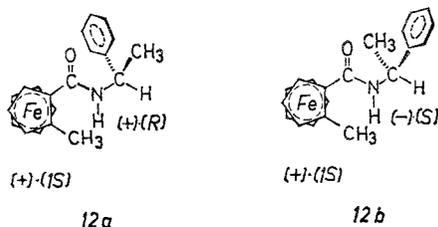
3. Bei Annahme einer etwa coplanaren Anordnung von Ring, C=O und N—H bleibt also zur Festlegung der Konformation von **12a** bzw. **12b** nur noch das Problem der Rotation um die Bindung N—C(H, CH₃, C₆H₅).

Von den drei (gestaffelten) Rotameren führt nur eines, nämlich dasjenige, bei dem die C=O-Gruppe von Methyl und Phenyl flankiert ist, zum beobachteten Resultat: Beim Phenäthylamid **12a** sind die Heteroringprotonen dem Einfluß des Ringstromes der Phenylgruppe ausgesetzt und damit nach höherem Feld verschoben (eine etwa ekliptische Anordnung von C=O und CH₃¹⁴ ergäbe dasselbe Resultat).

Ist C=O von H und CH₃ flankiert, liegt C₆H₅ bei **12a** und **12b** etwa in der Ebene des substit. Fünfringes und kann daher die Heteroringprotonen nicht beeinflussen; sie sollten also in beiden Amiden die gleiche chem. Verschiebung zeigen. Läge schließlich C=O zwischen H und Phenyl, dann würde der erwartete Effekt mit dem experimentell gefundenen Resultat nicht in Einklang zu bringen sein: In diesem Fall müßte das Heterosignal von **12b** bei höherem Feld liegen.

Es ergeben sich also auf Grund der *experimentellen* Befunde für die diastereomeren Amide **12a** und **12b** die im folgenden gezeigten wahrscheinlichen Konformationen:

¹⁴ E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal und G. A. Morrison, Conformational Analysis. Interscience, New York 1966. S. 34.



Für eine finanzielle Förderung dieser Arbeit haben wir der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien bestens zu danken. Die Aufnahmen der *NMR*-Spektren verdanken wir Frl. *H. Martinek*, die Tieftemperatur-spektren Herrn Dr. *W. Silhan*.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden am *Kofler*-Heizmikroskop (Thermometerablesung) ermittelt und sind unkorrigiert. Die *NMR*-Spektren wurden mit dem Spektrometer A 60 A (*Varian*) aufgenommen. Zur Aufnahme der *ORD*-Kurven (Abb. 2) vgl. ¹⁵.

Die Synthesen der in den Tab. 1 und 2 angeführten Ferrocenderivate erfolgten (bis auf **6**, **9** und **10**) nach beschriebenen Verfahren: **2** und **3**¹⁶; **4**¹⁷; **5**, **13**, **19** und **20**⁴; **7**³; **8** und **14**⁷; **12**¹; **18**^{8, 9}.

1,2-(α-endo-Phenyl-tetramethylen)-ferrocen (6)

wurde durch katalytische Hydrierung von **5**⁴ (Pd-Mohr in Äthanol, 16 Stdn.) in prakt. quantit. Ausb. dargestellt und durch Destillation bei 0,001 Torr und 120–130° (Luftbadtemp., Kugelrohr) gereinigt. Das *NMR*-Spektrum des einheitlichen (*DC!*) Öls war mit der Struktur in Einklang, C₂₀H₂₀Fe.

Die beiden *Ferrocencarbonamide* **9** und **10** wurden durch Umsetzung von Benzollösungen der entsprechenden Säurechloride (in der üblichen Weise mit PCl₃ in Benzol dargestellt, vgl. hierzu⁸) mit NH₃ (**10**) bzw. einer wäßr. Lösung von Dimethylamin (**9**) in Ausb. von 82 bzw. 70% d. Th. erhalten. Zur Reinigung wurde destilliert (**10**, Sdp._{0,001} ~ 80°) bzw. aus Benzol—Petroläther umkristallisiert. Schmp. 111–113° (**9**) bzw. 118–120° (**10**). *NMR* vgl. Tab. 1, für **9** auch Abb. 3.

9, C₁₃H₁₅FeNO. Ber. N 5,45. Gef. N 5,40*.

10, C₁₂H₁₃FeNO. Ber. N 5,76. Gef. N 5,84.

Opt. aktives **10** wurde in analoger Weise aus (+)-(1*S*)-Methylferrocen- α -carbonsäure ([α]_D + 50°, d. i. 91% opt. rein)¹ dargestellt. *ORD* (umgerechnet auf opt. reines Produkt) s. Abb. 2.

* Die N-Analysen wurden von Herrn *H. Bieler* im Mikrolaboratorium des Organ.-chem. Institutes ausgeführt.

¹⁵ *H. Falk* und *G. Haller*, *Allgem. u. prakt. Chem.* **19**, 160 (1968).

¹⁶ *C. D. Broadhead* und *P. L. Pauson*, *J. chem. Soc. [London]* **1955**, 367.

¹⁷ *K. Schlögl*, *A. Mohar* und *M. Peterlik*, *Mh. Chem.* **92**, 921 (1961).