

Stereochemie von Metallocenen, 15. Mitt.¹:

(38. Mitt. über Ferrocenderivate)²

Lösungsmiteleinflüsse auf die optische Aktivität und das Konformationsgleichgewicht von α -Acetyl-methylferrocen

Von

H. Falk und G. Haller

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 29. September 1967)

Aus den molaren Amplituden des *Cottoneffektes* (um 440 nm) von Ferroceno[1.2]cyclohexenon (**1**) und α -Acetyl-methylferrocen (**2**) in verschiedenen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen kann unter Verwendung eines früher beschriebenen Modells der Einfluß des Lösungsmittels sowohl auf die optische Aktivität dieser Verbindungen als auch auf das Konformationsgleichgewicht von **2** abgeleitet werden.

The molecular amplitudes of the *Cotton effects* (at about 440 nm) of ferroceno[1.2]cyclohexenone (**1**) and α -acetylmethylferrocene (**2**) were measured in various solvents and solvent mixtures. Using a model, described earlier, the influence of the solvent both upon the optical activity of these compounds and the conformational equilibrium of **2** can be deduced from these amplitudes.

Einleitung

Die optische Aktivität einer Verbindung in Lösung ist von der Temperatur und dem Lösungsmittel abhängig³.

¹ 14. Mitt.: Heike Gowal und K. Schlögl, Mh. Chem. **99**, 267 (1968).

² 37. Mitt.: H. Falk und G. Haller, Mh. Chem. **98**, 2290 (1967).

³ a) W. J. Kauzmann, J. E. Walter und H. Eyring, Chem. Rev. **26**, 339 (1940); b) „ORD and CD in Organic Chemistry“, Ed. G. Sneath, Heyden & Son Ltd., 1967 (S. 314—340).

Bei starr gebauten Molekülen bewirkt eine Änderung der Temperatur eine Änderung der optischen Aktivität auf Grund:

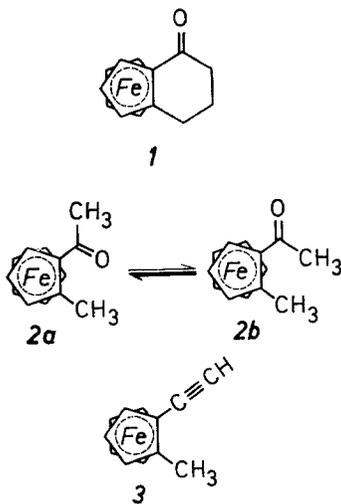
- a) der Änderung des Brechungsindex der Lösung,
- b) der Verschiebung von Solvatations- bzw. Assoziationsgleichgewichten,
- c) gegebenenfalls der Änderung von Lage oder Intensität einer Absorptionsbande und damit ihrer optischen Aktivität.

Bei flexiblen Molekülen kommt zu den Einflüssen a)–c) noch die Änderung eines allfälligen Konformationsgleichgewichtes.

Ein Lösungsmittel beeinflusst die optische Aktivität einer starren Verbindung durch:

- a) seinen Brechungsindex,
- b) Ausbildung von Solvatationsgleichgewichten oder von definierten Assoziaten,
- c) ggf. eine Änderung der Absorptionsbande.

In Verbindungen mit der Möglichkeit zur Ausbildung von Konformationsgleichgewichten werden diese Gleichgewichte zusätzlich durch die dielektrischen und sonstigen speziellen Eigenschaften des Lösungsmittels beeinflusst.



Im Rahmen von Untersuchungen über die Stereochemie von Metallocenen bieten sich vor allem die Verbindungen 1⁴ bzw. 2⁵ als starre bzw.

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

⁵ H. Falk und K. Schlögl, Tetrahedron **22**, 3047 (1966).

flexible Moleküle für ein näheres Studium dieser Einflüsse an. Auf Grund der Temperaturabhängigkeit der optischen Aktivität von **1** und **2**⁶ sowie des Studiums ihrer Dipolmomente² konnte nun kürzlich gezeigt werden, daß bei **2** ein Konformationsgleichgewicht zwischen den beiden koplanaren Konformeren **2 a** und **2 b** vorliegt. Alle anderen oben erwähnten Einflüsse auf die optische Aktivität, die sich aus einer Temperaturänderung ergeben können, wurden durch die Wahl eines geeigneten Modells⁶ korrigiert, so daß das Konformationsgleichgewicht von **2** in Abhängigkeit von der Temperatur explizit zugänglich war. Es war nun auch von großem Interesse, den Einfluß des Lösungsmittels auf die optische Aktivität und das Konformationsgleichgewicht dieser Verbindung zu studieren. Darüber soll in der vorliegenden Arbeit berichtet werden.

Methodik

Als Meßgröße für die Untersuchung der Lösungsmittelabhängigkeit der optischen Aktivität bzw. des Konformationsgleichgewichtes von **1** bzw. **2** verwendeten wir die molare Amplitude des Cottonoeffektes der „Ferrocenbande“ (Übergang bei ca. 440 nm). Lage und Intensität dieser Bande sind weitgehend unabhängig von Temperatur und Lösungsmittel, so daß der Einfluß c) (s. o.) praktisch auszuschließen ist. Die Abhängigkeit der optischen Aktivität vom Brechungsindex [Einfluß a)] der Lösung wurde, wie früher beschrieben⁶, bei der Berechnung der molaren Amplitude A_{293} berücksichtigt.

Ergebnisse

Für die Diskussion der Lösungsmittelabhängigkeit der optischen Aktivität ist die Amplitude der cyclischen Verbindung **1** der Ausgangspunkt. Sie ist in der Tab. 1 für einige Lösungsmittel sowie für die beiden Mischungsreihen Benzol—Acetonitril und Cyclohexan—Äthanol zusammengestellt. (Siehe S. 282.)

Die Lage des Gleichgewichtes **2 a** \rightleftharpoons **2 b** ist durch eine Differenz der freien Enthalpien ΔG gekennzeichnet. Zu diesem Wert kommt man über das oben erwähnte Modell⁶:

Das Modell beruht auf der Möglichkeit, die Amplituden der Spezies **2 b** und der Verbindung **1** gleichsetzen zu können. Die Amplitude von **2 a** erhält man, wenn als „Nulllinie“ die Amplitude eines analogen Derivates mit rotationsfreien Liganden verwendet wird. Da aber die Amplitude einer solchen Verbindung (z. B. α -Methyl-ferrocenylacetylen **3**) sehr klein ist, können geringe Änderungen dieses Wertes, wie sie durch den Wechsel des Lösungs-

⁶ H. Falk, G. Haller und K. Schlögl, *Mh. Chem.* **98**, 2058 (1967).

Tabelle 1. Molare Amplituden von **1**

Lösungsmittel	A_{293}	Lösungsmittel	A_{293}
<i>n</i> -Hexan	+ 5186	Benzol	+ 6020
Dioxan	+ 5209	CH ₃ CN/C ₆ H ₆ :	
Aceton	+ 6295	0,0246**	+ 6035
CHCl ₃	+ 7117	0,1135	+ 6077
CCl ₄	+ 5901	0,2295	+ 6150
CH ₂ Cl ₂	+ 6620	0,450	+ 6170
CS ₂	+ 6156	0,560	+ 6190
Cyclohexan	+ 5010	0,656	+ 6230
<i>E</i> tOH/Cyclohexan:		0,732	+ 6250
		0,817	+ 6265
0,0445*	+ 5660	0,883	+ 6130
0,0904	+ 5880	0,938	+ 6120
0,1994	+ 6380	0,982	+ 6080
0,3588	+ 6750	1,000	+ 6075
0,7915	+ 7440		
1,0000	+ 7630		

* Molenbruch des *E*tOH

** Molenbruch des CH₃CN

mittels entstehen, nicht hinreichend genau bestimmt werden. Deshalb haben wir, ausgehend von A_{293} (für **3** in *o*-Xylol: — 1000°)⁶ den Wert für die einzelnen Lösungsmittel proportional der Amplitude von **1** geändert.

Aus diesem Modell läßt sich nun für n_a , den Bruchteil der Species **a** im Gleichgewicht, die Beziehung

$$n_a = \frac{A^{\text{cycl.}} - A^{\text{offenk.}}}{2(A^{\text{cycl.}} - A^{\text{Nulllinie}})} \text{ herleiten.}$$

Mit diesem Wert gelangt man nun über $\Delta G = RT \cdot \ln(n_a/1 - n_a)$ zur gewünschten Größe. In der Tab. 2 sind diese Größen zusammen mit den A_{293} -Werten für die Verbindung **2** (also das Gleichgewicht **2 a** \rightleftharpoons **2 b**) enthalten. Durch die Bezugnahme auf **1** erreicht man, daß der Einfluß des Lösungsmittels auf die optische Aktivität von **2 a** und **2 b** wegfällt. Dies geschieht natürlich unter der Voraussetzung, daß die Species **1**, **2 a** und **2 b** vergleichbaren Solvatations- bzw. Assoziationsgleichgewichten unterliegen (vgl.⁶). Die guten Ergebnisse, die beim Studium der Temperaturabhängigkeit dieses Systems unter der gleichen Voraussetzung erhalten worden waren⁶, scheinen die Berechtigung unserer Vorgangsweise zu bestätigen.

Tabelle 2. Gleichgewichtslagen von 2

Lösungsmittel	A_{293}	$A_{Nulllinie}$	n_a (%)	ΔG (cal/Mol)
<i>n</i> -Hexan	— 4575	— 900	80,2	825
Dioxan	— 5001	— 904	83,5	957
Aceton	— 5430	— 1092	79,3	792
CHCl ₃	— 5820	— 1244	77,3	723
CCl ₄	— 5134	— 1025	79,5	801
CH ₂ Cl ₂	— 5786	— 1149	79,8	812
CS ₂	— 4984	— 1067	77,2	721
Cyclohexan	— 4330	— 869	79,4	787
<i>EtOH/Cyclohexan</i> *				
0,0445	— 4410	— 892	75,8	665
0,0904	— 4510	— 1020	75,3	649
0,1994	— 4800	— 1107	74,7	629
0,3588	— 5070	— 1171	74,6	628
0,7915	— 5585	— 1290	74,6	628
1,0000	— 5729	— 1324	74,6	628
Benzol	— 4923	— 1007	78,7	761
<i>CH₃CN/C₆H₆</i> *				
0,0246	— 4936	— 1009	78,7	761
0,1135	— 4959	— 1017	78,7	761
0,2295	— 5008	— 1029	78,6	758
0,450	— 5028	— 1032	78,6	758
0,560	— 5087	— 1035	78,9	767
0,656	— 5104	— 1042	78,8	765
0,732	— 5153	— 1045	79,0	772
0,817	— 5087	— 1048	78,5	754
0,883	— 4969	— 1025	78,4	751
0,938	— 4962	— 1024	78,4	751
0,982	— 4897	— 1017	78,2	744
1,000	— 4837	— 1016	77,8	730

* Molenbrüche wie in Tab. 1.

Diskussion der Ergebnisse

I. Lösungsmittelabhängigkeit der optischen Aktivität: Solvatations- und Assoziationsgleichgewichte

Ein Solvatationsgleichgewicht (unter Solvation soll hier eine statistische Verteilung von Solvensmolekülen um den gelösten Stoff verstanden werden) sollte die optische Aktivität eines Chromophors nicht nennenswert beeinflussen. Hingegen ist von Assoziationsgleichgewichten (Wasserstoffbrückenbindung zwischen Lösungsmittel und einer funktionellen Gruppe des gelösten Stoffes), die bei chiralen Molekülen in der Regel die Chiralität durch eine asymmetrische Anlagerung verstärken, eine

größere Änderung der optischen Aktivität zu erwarten. Da das Zusammenspiel der Faktoren, die diese Solvatisations- bzw. Assoziationsgleichgewichte steuern, sehr komplex ist⁷, korrelieren die in Tab. 1 angegebenen Amplituden in einzelnen Lösungsmitteln auch nicht mit Größen, die z. B. nur die dielektrischen Eigenschaften desselben beinhalten. Auch mit den *Kosower-*

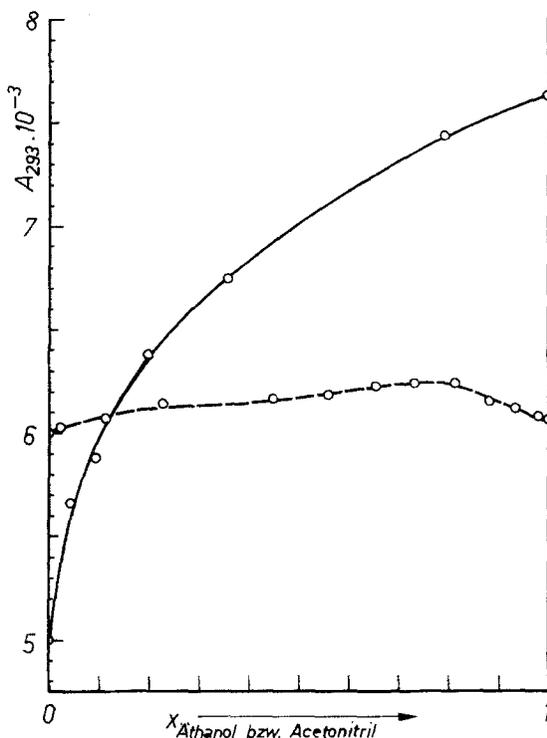


Abb. 1. Molare Amplituden von **1** in Benzol—Acetonitril (— — —) und Cyclohexan—Äthanol (— — —)

schen *Z*-Werten⁸ ist die Korrelation nur gering. Einen besseren Einblick in die Verhältnisse kann man gewinnen, wenn man mit Hilfe eines Mischungssystems von einem auf ein anderes Lösungsmittel überwechselt und so die Zustände kontinuierlich ändert. Dies wird in Abb. 1 für die beiden Mischungspaare Benzol—Acetonitril und Cyclohexan—Äthanol gezeigt. Beim Paar Cyclohexan—Äthanol wird bei Zugabe von Äthanol für die Amplitude von **1** nach anfänglich starkem Anstieg ein Grenzwert erreicht, der sich in seiner Größe wesentlich vom Wert im reinen Cyclohexan unter-

⁷ A. Moscowitz in ³b, S. 329.

⁸ E. M. Kosower, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3253 (1958).

scheidet. Man wird es hier also mit einem Assoziationsgleichgewicht (asymmetrische Solvatisierung durch Wasserstoffbrückenbindung mit der C=O-Gruppe) zu tun haben, wie dies von *Rassat*⁹ an Bicycloheptanon ausführlich studiert worden ist. Im Fall des Systems Benzol—Acetonitril tritt bei Zugabe von Acetonitril nach einer geringfügigen Zunahme der Amplitude sogar wieder ein Abfall von A_{293} auf. Das hohe Eigenmoment des Acetonitrils dürfte hier schon bei relativ geringen Konzentrationen an Acetonitril zu einer nicht-orientierten Solvation führen, die auf die optische Aktivität der Species nur einen geringen Einfluß hat.

II. Lösungsmittelabhängigkeit des Konformationsgleichgewichtes $2a \rightleftharpoons 2b$

Für die Beschreibung des Einflusses eines Lösungsmittels auf ein Konformationsgleichgewicht wurden in der Literatur einige Verfahren diskutiert¹⁰. Sie unterscheiden sich im wesentlichen darin, wieweit man bei der Beschreibung des Reaktionsfeldes solche spezielle Eigenschaften des Lösungsmittels in Rechnung setzt, die über seine dielektrischen hinausgehen. Da wir mit unserem Modell unmittelbar die Differenz der freien Enthalpien für das Gleichgewicht erhalten, haben wir eine solche Beziehung verwendet, die die energetische Stabilisierung eines Konformeren lediglich auf Grund der Beziehung zwischen der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und des Unterschiedes in den Dipolmomenten der beiden Konformeren beschreibt^{10 b, c}:

$$\Delta G = \Delta G_{\text{gas}} - \frac{\mu_b^2 - \mu_a^2}{r^3} \cdot \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \quad (1)$$

Die experimentellen Daten (Tab. 2) lassen sich nach der Beziehung (1) so auswerten, daß man zwei Lösungsmittel auswählt, die bei Variation von ϵ eine möglichst geringe Differenz der Eigenmomente besitzen. Dies ist z. B. bei Cyclohexan und Äthanol der Fall. Setzt man die entsprechenden ΔG -Werte (für Cyclohexan bzw. Äthanol) zusammen mit den Dipolmomenten der beiden Konformeren $2a$ und $2b$ (2,75 bzw. 3,52 D)² in (1) ein, so erhält man zwei Gleichungen und daraus die beiden unbekannt GröÙen ΔG_{gas} (die Differenz der freien Enthalpien im Gaszustand) und Molekülradius r ; dieser bietet nun die Möglichkeit, die Gl. (1) auf einem unabhängigen Weg zu prüfen: Für die Dichte d von 2 erhielten wir mit Hilfe der Schwebemethode 1,16 g/cm³. Aus der Beziehung $r^3 = 4 \cdot N_L \cdot d / 3 \pi M$ folgt ein r von 4,96 Å, während aus (1) — in ausgezeichneter Überein-

⁹ *A. Rassat* in ^{3b}, S. 314.

¹⁰ a) *C. O. Beckman* und *K. Cohen*, *J. Chem. Physics* **4**, 784 (1936); b) *W. W. Wood*, *W. Fickett* und *J. G. Kirkwood*, *J. Chem. Physics* **20**, 561 (1952); c) *R. J. Abraham* und *M. A. Cooper*, *J. Chem. Soc. (B)* **1967**, 202.

stimmung — ein Wert von $4,88 \text{ \AA}$ erhalten wurde. Für das Konformationsgleichgewicht von **2** wurde nun aus (1) die Gleichung für eine Gerade

$$\Delta G = 908 - 597 \cdot \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \text{ [cal/Mol]} \quad (2)$$

erhalten. Diese ist in Abb. 2 dargestellt. Die Meßpunkte für Lösungsmittel ohne großem Eigenmoment erfüllen Beziehung (2) gut, solche mit großem

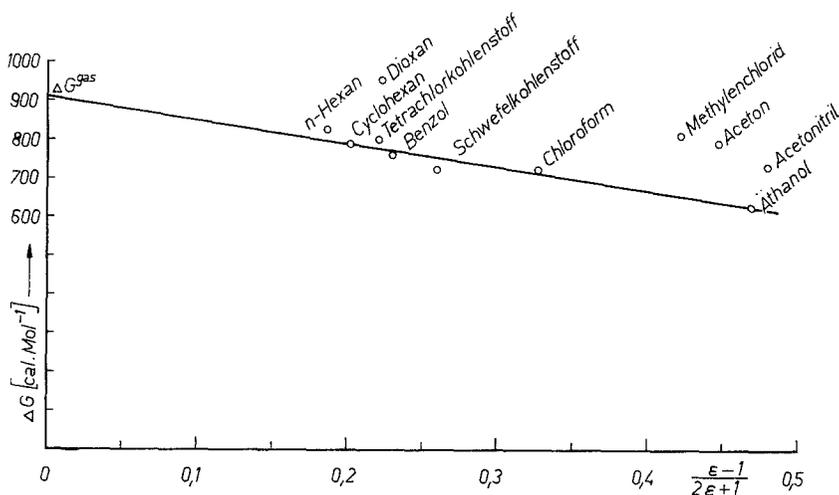


Abb. 2. Beziehung (2) für das Konformationsgleichgewicht von **2**

Eigenmoment zeigen beträchtliche Abweichungen. Diese sind vor allem darauf zurückzuführen, daß bei einer Solvataion bzw. Assoziation der beiden Konformeren mit Lösungsmittelmolekülen hohen Eigenmomentes das Dipolmoment für die beiden solvatisierten Species kaum mehr genügend große Unterschiede aufweisen wird. Dies zeigt auch deutlich Abb. 3: Trotz der großen Variation von ϵ beim Gemisch Benzol—Acetonitril bleibt die Gleichgewichtslage über den ganzen Bereich nahezu konstant. Die Änderung der Gleichgewichtslage für das System Cyclohexan—Äthanol (Abb. 3) weicht erheblich von der berechneten linearen Beziehung (2) ab.

Aus diesem Befund und dem Kurvenverlauf für dasselbe Lösungsmittelpaar (Abb. 2) läßt sich folgendes für das Solvations- bzw. Assoziationsgleichgewicht von **1** bzw. **2** ableiten:

In den beiden getrennten Betrachtungsweisen I und II hat man für das Gleichgewicht zwischen Keton (**1** bzw. **2**) und solvatisiertem bzw. assoziiertem Keton zwei „Indikatoren“ zur Verfügung. Aus I (also Betrachtung der Amplitude eines Ketons) erhält man Auskunft über das Gleichgewicht zwi-

schen dem Keton (genauer: dem mit Cyclohexan solvatisierten Keton) und der mit Äthanol *asymmetrisch* solvatisierten (= assoziierten) Spezies. Aus II erhält man die Information über die Menge Äthanol im Bereich der Acetylgruppe, bezogen auf die Konzentration x_{EtOH} in der Lösung (= Abweichung von der idealen Geraden), und zwar unabhängig davon, wie diese Äthanolmoleküle gebunden sind (d. h. assoziiert oder nicht-orientiert = solvatisiert). Man kann nun aus den Daten der Abb. 2 mit

$$\frac{A_{\text{Cyclohexan}} - A_{x_{EtOH}}}{A_{EtOH} - A_{\text{Cyclohexan}}} = x_{EtOH, \text{ass.}} \quad \text{für jedes } x_{EtOH} \text{ den zugehörigen}$$

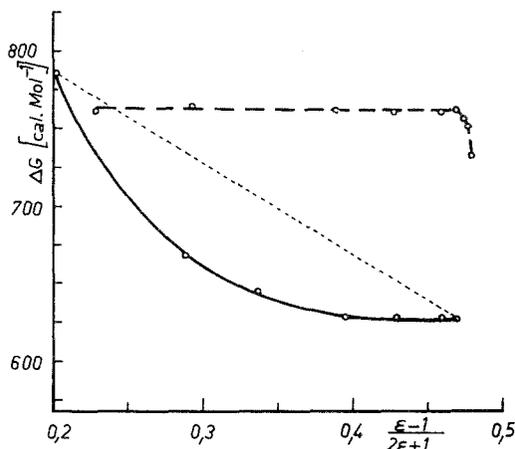


Abb. 3. Gleichgewichtslage für das Konformationsgleichgewicht von **2** in Benzol—Acetonitril (---) und Cyclohexan—Äthanol (—)

Bruchteil $x_{EtOH, \text{ass.}}$, (unter der Voraussetzung, daß die Zahl der assoziierten Ketonmoleküle gleich jener Anzahl Äthanolmoleküle ist, die assoziiert sind) — also praktisch die Abweichung von der Idealität ($x_{EtOH} = x_{EtOH, \text{ass.}}$) — berechnen. Sucht man nun in der Abb. 3 für einen

solchen, zum Wert x_{EtOH} gehörigen, $\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}$ -Wert das entsprechende ΔG für das Konformationsgleichgewicht (Idealverhalten) heraus, so entspricht diesem ΔG ein Realwert beim Parameter $\frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1}$, der zu dem aus

Abb. 2 gewonnenen $x_{EtOH, \text{ass.}}$ gehört. Verfährt man in dieser Weise bei einigen Werten, so erhält man eine Kurve, die den Einfluß der orientiert gebundenen (assozierten) Äthanolmoleküle auf das Konformationsgleichgewicht beschreibt. Diese Kurve ist nun aber nahezu identisch mit der aus unserem Modell für das Konformationsgleichgewicht erhaltenen (Abb. 3)! Das hieße also für diesen Fall, daß das allgemeine Solvatationsgleichgewicht in der Umgebung der Acetylgruppe gleich jenem Assoziationsgleichgewicht ist, in dem ein Molekül Äthanol räumlich orientiert an die CO-Gruppe gebunden wird. Eine Analyse der verwendeten Beziehungen zeigt aber, daß man zwischen diesem Fall und dem eines nebeneinander ablaufenden Assoziations- und Solvatationsgleichgewichtes nicht unterscheiden kann; es fällt nämlich

der Unterschied, der eine Differenzierung zwischen diesen beiden Fällen erlauben würde, in die Fehlergrenze der Methode. Das interessante Ergebnis ist also, daß für die Abweichung von der Idealität des Konformationsgleichgewichtes in der gefundenen Form die Anwesenheit nur eines Assoziationsgleichgewichtes vollständig genügen würde, ohne daß hierzu noch zusätzlich ein Solvatationsgleichgewicht auftreten müßte. Inwieweit zusätzlich zur Assoziation eines Äthanolmoleküls an die CO-Gruppe nichtorientierte Solvate eine Rolle spielen, kann gegenwärtig nicht festgestellt werden; es folgt jedoch aus dem eben abgeleiteten Zusammenhang zwischen den Betrachtungsweisen I und II, daß die beiden Gleichgewichte, Lösungsmittel — gelöster Stoff, zumindest vergleichbar sein sollten. Wir sind uns des qualitativen Charakters dieser Betrachtungsweise bewußt. Vorbehaltlich eines genaueren Studiums mit einer unabhängigen Methodik stellt sie aber eine nützliche Arbeitshypothese dar.

Unser Modell für die optische Aktivität in einem Konformationsgleichgewicht entsprechend substituierter Verbindungen läßt demnach eine Beschreibung der Einflüsse von Temperatur und Lösungsmittel auf die optische Aktivität und dieses Konformationsgleichgewicht zu. Ein Vergleich der Ergebnisse aus diesen Untersuchungen mit jenen aus einer unabhängigen Methode (Messung der Dipolmomente)² ergaben im Fall **2 a** \rightleftharpoons **2 b** gute Übereinstimmung: In Cyclohexan wurde für dieses Gleichgewicht eine Differenz der freien Enthalpien von etwa 800 cal/Mol gefunden (vgl. Tab. 2).

Wir sind Herrn Prof. Dr. K. Schlögl für Anregungen und sein stetes Interesse zu größtem Dank verpflichtet; dem Österr. Forschungsrat danken wir für die Mittel zum Ankauf des Polarimeters 141.

Experimenteller Teil

Die Verbindungen **1** und **2** wurden nach den in der Literatur beschriebenen Verfahren^{4, 5} in optisch reiner Form erhalten. Die verwendeten Lösungsmittel waren käufliche, analysenreine Produkte. Die Dispersionen der Brechungsindices der Lösungsmittel sowie deren Dielektrizitätskonstanten wurden der Literatur (z. B.¹²) entnommen; die *DK* der Gemische wurden aus dem Molenbruch berechnet. Die Rotationsdispersion der Lösungen von **1** und **2** ($c \sim 0,015$, $l = 1$ dm, $t = 20^\circ \text{C} \pm 0,01$) haben wir, wie öfter beschrieben^{6, 11}, mit einem lichtelektrischen Polarimeter 141 (Perkin—Elmer) unter Verwendung eines Beckman-DU-Monochromators gemessen und graphisch ausgeglichen.

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

¹² „Handbook of Chemistry & Physics“, 45. Aufl., The Chem. Rubber Co., 1965.