

## Stereochemie von Metallocenen, 28. Mitt.<sup>1</sup>:

Optisch aktive [3]- und [3][3]Ferrocenophane, 2. Mitt.<sup>2</sup>: Untersuchungen über die optische Aktivität (Circulardichroismus) des [3]Ferrocenophansystems  
(49. Mitt. über Ferrocenderivate)<sup>1</sup>

Von

**H. Falk und O. Hofer**

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 6. Juni 1969)

Der Circulardichroismus von mehr als 40 optisch aktiven [3]- bzw. [3][3]Ferrocenophanen wurde gemessen. Die Ergebnisse werden zusammen mit einer Kurvenanpassungs-Analyse im Bereich der „Ferrocenbande“ diskutiert.

*Stereochemistry of Metallocenes, XXVIII (Ferrocenes, II):  
Optically Active [3] and [3][3]Ferrocenophanes II. Studies on  
the Optical Activity (Circular Dichroism) of the [3]Ferrocenophane  
System*

The circular dichroism of some 40 optically active [3]- and [3][3]ferrocenophanes was recorded. The results including a curve-fit analysis of the region of the "ferrocene band" are reported and discussed.

### Einleitung

In unserer ersten Mitteilung über optisch aktive [3]- und [3][3]Ferrocenophane war über die Synthese, die konfigurative Korrelation und die Ermittlung der absoluten Konfiguration von 45 Derivaten des [3]- bzw.

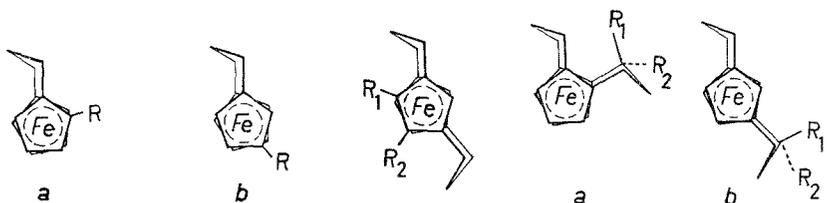
<sup>1</sup> 27. Mitt. (zugleich 48. Mitt. über Ferrocenderivate): K. Schlögl und M. Walser, Mh. Chem. **100**, 1515 (1969).

<sup>2</sup> 1. Mitt.: H. Falk, O. Hofer und K. Schlögl, Mh. Chem. **100**, 624 (1969).

[3][3]Ferrocenophans berichtet worden<sup>2</sup>. Dieser Typ von optisch aktiven, überbrückten Metallocenen scheint uns vor allem im Vergleich mit etwa 90 optisch aktiven, „ferrocenchiralen“ Verbindungen<sup>3</sup> von Interesse. Bei den [3]Ferrocenophanen sollten in der Regel geometrisch gut definierte Verhältnisse vorliegen<sup>4</sup>. Weiters war anzunehmen, daß das eingehendere Studium der optischen Aktivität dieses Systems zusätzliche Informationen über die Konformationsverhältnisse der Brücke, bzw. von Gruppen am [3]Ferrocenophangrundkörper liefern könnte. In der vorliegenden Mitteilung wird über die Messung des Circular dichroismus (*CD*) der früher<sup>2</sup> beschriebenen Verbindungen berichtet, und eine Analyse dieser Daten vor allem im Bereich der „Ferrocenbande“ (350–600 nm) versucht.

### Ergebnisse

In den folgenden Tab. 1 bis 3 sind die *CD*- und *UV*-Daten der in der Formelübersicht gezeigten Verbindungen zusammengestellt. In den Abb. 1 und 2 sind einige spezielle *CD*-Kurven gezeigt, um eine Übersicht über die Kurventypen dieser Verbindungsklasse zu geben. Weiters haben wir die *CD*-Daten der Verbindungen 2 a, 4 a, 4 b, 6 a, 6 b, 7 a, 7 b, 11 a, 11 b, 16 a, 16 b, 19 a, 20 a, 23 a und 29 im Bereich der „Ferrocenbande“ mit dem kürzlich beschriebenen Kurvenanpassungsverfahren<sup>5</sup> ausgewertet. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Tab. 4 zusammengefaßt. Die *CD*-Daten sind auf optische Reinheit ( $p = 100\%$ ) korrigiert, die Absolutkonfigurationen der zugehörigen Verbindungen entsprechen den in der Formelübersicht gezeigten (vgl.<sup>2</sup>).

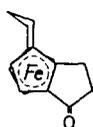
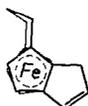
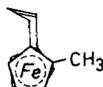
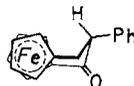
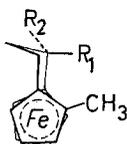
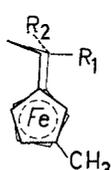
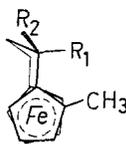
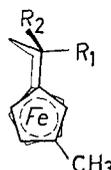


	R	R <sub>1</sub> (R <sub>2</sub> =H)	R <sub>1</sub> R <sub>2</sub>
1	COOH	8	11
2	COOCH <sub>3</sub>	9	12
3	CHO	10	13
4	COCH <sub>3</sub>		
5	CH=CH <sub>2</sub>		
6	C≡CH		
7	CH <sub>3</sub>		

<sup>3</sup> K. Schlögl in: „Topics in Stereochemistry“, Vol. I, hrsg. von N. L. Allinger und E. L. Eliel, Interscience, New York 1967, p. 39.

<sup>4</sup> N. D. Jones, R. E. Marsh und J. H. Richards, Acta Cryst. **19**, 330 (1965).

<sup>5</sup> H. Falk und O. Hofer, Mh. Chem. **100**, 1499 (1969).

**14****15****22****29****a****b****a****b**

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>		R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	
<b>16</b>	=O			<b>23</b>	=O	
<b>17</b>	OH	H	( <i>syn</i> )	<b>24</b>	OH	H ( <i>syn</i> )
<b>18</b>	H	OH	( <i>anti</i> )	<b>25</b>	H	OH ( <i>anti</i> )
<b>19</b>	OH	CH <sub>3</sub>	( <i>syn</i> )	<b>26</b>	OH	CH <sub>3</sub> ( <i>syn</i> )
<b>20</b>	CH <sub>3</sub>	OH	( <i>anti</i> )	<b>27</b>	CH <sub>3</sub>	OH ( <i>anti</i> )
<b>21</b>	=CH <sub>2</sub>			<b>28</b>	=CH <sub>2</sub>	

## Diskussion

### 1. $\alpha$ - und $\beta$ -substituierte [3]- und [3][3] Ferrocenophane

Um einen ersten Einblick in die Problematik der optischen Aktivität der [3]Ferrocenophane zu erhalten, untersuchten wir zunächst einfache Substitutionsprodukte des [3]Ferrocenophans, wobei eine funktionelle Gruppe am Ring jeweils in  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung zur Trimethylenbrücke steht. Solche Verbindungen sollten mit Substitutionsprodukten des Methylferrocens (bzw. des 1,1'-Dimethylferrocens, die sich analog den Monomethylferrocenderivaten verhalten) verglichen werden<sup>3, 6</sup>. In diesen ist ja die Trimethylenbrücke, die in den Ferrocenophanen den „Hetero“-Ring mit dem durch R substituierten Ring verknüpft, durch CH<sub>3</sub> ersetzt. Es sollte vor allem geklärt werden, inwieweit diese Verknüpfung, die einerseits zu einer Einschränkung der Beweglichkeit des „Hetero“-Ringes führt und andererseits eine Deformation der Ring—Eisen—Ring-Bindung bewirkt<sup>4</sup>, die optische Aktivität des methylsubstituierten Ferrocens beeinflusst. Ein Vergleich der CD-Kurven der Verbindungen **1 a** bis **7 b** (vgl. Tab. 1) mit jenen entsprechender Derivate, in denen die Trimethylenbrücke durch eine Methylgruppe ersetzt ist<sup>3, 6</sup>, zeigt zunächst, daß die optische Aktivität der [3]Ferrocenophanverbindungen um eine Größen-

<sup>6</sup> H. Falk und O. Hofer, Mh. Chem. **100**, 1507 (1969).

Tabelle 1. UV-Daten und CD von  $\alpha$ - und  $\beta$ -substituierten [3]- und [3][3]Ferrocenophanen

Formel	UV		$\epsilon$		CD		$\Delta \epsilon$		$\epsilon$ (nm)	
<b>1 a</b>	306 (428)	357 (338)	990 (297)	—	0,90 (500)	+ 2,10 (420)	—	2,50 (340)	+ 1,80 (318)	— 6,05 (257)
<b>1 b</b>	455 (442)	500 (340)	1570 (304)	—	1,50 (488)	+ 1,30 (430)	+	0,50 (355)	+ 0,50 (310)	— 3,40 (257)
<b>2 a</b>	300 (428)	368 (324)	905 (296)	—	0,60 (500)	+ 2,40 (422)	—	2,15 (338)	+ 1,80 (306)	— 4,80 (250)
<b>2 b</b>	450 (442)	570 (336)	1200 (303)	—	1,53 (489)	+ 1,54 (434)	+	0,62 (354)	+ 0,40 (313)	— 2,40 (255)
<b>3 a</b>	740 (448)	1140 (338)	—	—	0,90 (530)	+ 4,53 (445)	—	3,00 (360)	+ 3,60 (330)	+ 1,70 (270)
<b>3 b</b>	1150 (458)	1950 (338)	—	—	2,22 (505)	+ 3,20 (445)	+	1,12 (365)	— 2,55 (295)	— 2,30 (255)
<b>4 a</b>	900 (445)	1650 (334)	—	—	1,00 (530)	+ 7,64 (435)	—	5,50 (355)	+ 10,00 (328)	— 2,80 (290)
<b>4 b</b>	810 (450)	1570 (338)	—	—	2,32 (500)	+ 2,54 (444)	+	1,04 (365)	— 0,70 (330)	— 2,20 (270)
<b>5 a</b>	305 (430)	450 (335)	—	—	1,80 (480)	+ 1,00 (408)	—	1,70 (340)	+ 1,30 (310)	— 11,00 (270)
<b>5 b</b>	365 (443)	—	—	—	0,42 (494)	+ 1,88 (435)	+	0,50 (360)	— 0,50 (330)	— 2,60 (260)
<b>6 a</b>	265 (433)	210 (325)	—	—	0,18 (500)	+ 1,73 (417)	+	1,50 (328)	+ 2,80 (292)	—
<b>6 b</b>	455 (443)	335 (328)	—	—	1,24 (485)	+ 1,50 (430)	+	0,24 (354)	—	+ 1,00 (295)
<b>7 a</b>	168 (436)	115 (312)	—	—	—	+ 0,23 (408)	—	0,08 (320)	—	—
<b>7 b</b>	183 (436)	100 (314)	—	—	—	+ 0,23 (426)	+	0,10 (290)	—	—
<b>8*</b>	435 (405)	840 (325)	1320 (290)	—	1,60 (473)	+ 3,05 (426)	—	3,70 (384)	+ 6,20 (328)	— 5,30 (290)
<b>9*</b>	1050 (428)	1950 (334)	—	—	5,62 (470)	— 5,13 (395)	+	6,95 (364)	— 7,20 (325)	+ 5,50 (285)
<b>10*</b>	310 (410)	740 (320)	—	—	0,11 (485)	+ 4,18 (425)	+	1,70 (378)	+ 3,20 (330)	— 1,40 (303)
<b>14</b>	610 (468)	1080 (328)	—	—	1,30 (490)	— 0,55 (408)	—	7,50 (332)	+ 14,50 (293)	—
<b>15</b>	310 (448)	560 (328)	1970 (273)	+	2,95 (465)	—	0,80 (332)	—	4,30 (277)	+

\* Vorgelagerte Schulter im UV bei **8** 410 (440), bei **9** 950 (450), bei **10** 305 (430).

Tabelle 2. UV-Daten und CD von [3]- und [3][3]Ferrocenophanen mit chromophoren Gruppen in der Brücke

Formel	UV $\epsilon$ (nm)		CD $\Delta \epsilon$ (nm)	
<b>11 a</b>	250 (436)	520 (338)	+ 3,82 (360)	- 12,00 (322)
<b>11 b</b>	250 (426)	670 (329)	- 2,18 (360)	+ 12,80 (327)
<b>16 a</b>	290 (448)	872 (336)	- 0,40 (380)	+ 1,52 (335)
<b>16 b</b>	324 (444)	1040 (332)	+ 0,06 (365)	- 0,60 (320)
<b>23 a</b>	305 (446)	253 (334)	+ 0,44 (370)	- 2,40 (328)
<b>23 b</b>	318 (446)	873 (334)	- 0,10 (370)	
<b>29</b>	273 (446)	750 (336)	- 1,80 (370)	
<b>21 a</b>	186 (440)	274 (325)	- 0,80 (322)	
<b>21 b</b>	190 (440)	200 (325)	+ 0,08 (428)	+ 0,07 (340)
<b>28 a</b>	186 (440)	190 (325)	+ 0,68 (325)	
<b>28 b</b>	190 (440)	185 (320)		
<b>22</b>	220 (436)		- 0,65 (326)	

ordnung erhöht ist; vor allem fällt auf, daß hier die *CD*-Extremwerte von  $\beta$ -Substitutionsprodukten denen der entsprechenden  $\alpha$ -Produkte vergleichbar sind. Weiters beobachtet man bei allen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Derivaten gleiches Vorzeichen analoger *Cottoneffekte* (wobei natürlich das Vor-

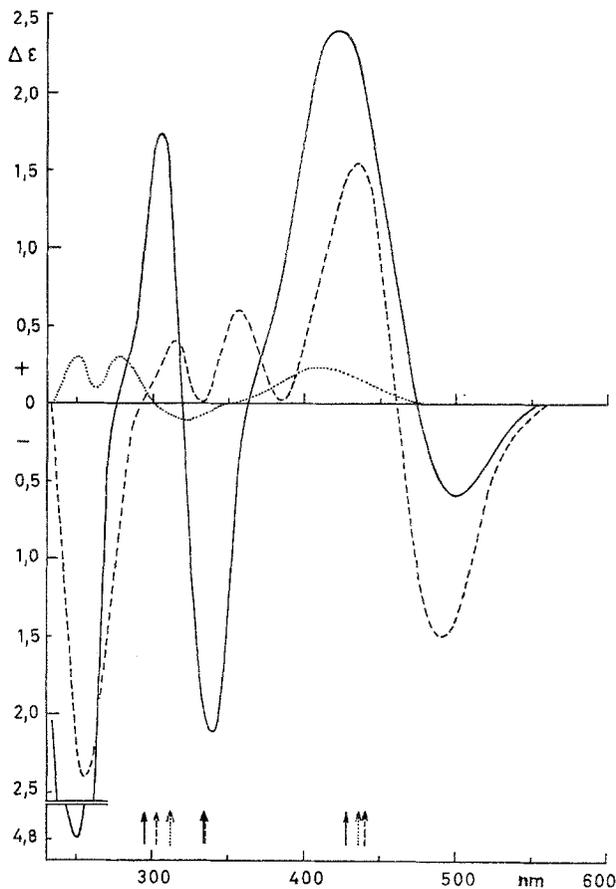


Abb. 1. *CD* von **2a** (—), **2b** (- - -) und **7a** (...); die *UV*-Maxima sind durch Pfeile angedeutet

zeichen der optischen Drehung bei 589 nm sich nicht analog verhält<sup>2)</sup> im Bereich zwischen 600 und 400 nm und gleichartige Kurventypen (vgl. Abb. 1).

In dieser Verbindungsklasse korrelieren also Absolutkonfiguration und Vorzeichen der diskutierten *Cottoneffekte* sowohl untereinander als auch *zwischen* der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Reihe. Dies ist bei den Verbindungen mit einer

Tabelle 3. *UV*-Daten und *CD* von [3] und [3][3]Ferrocenophancarbinolen

Formel Nr.	<i>UV</i> $\epsilon$ (nm)		<i>CD</i> $\Delta\epsilon$ (nm)		
<b>12a</b>	228 (435)	114 (315)	— 0,32 (420)		
<b>13a</b>	220 (437)	158 (310)	— 0,31 (430)		
<b>(12 + 13)b</b>	195 (427)	150 (304)	+ 0,05 (470)	— 0,04 (385)	+ 0,08 (325)
<b>17a</b>	185 (438)	128 (314)	— 0,02 (470)	+ 0,20 (406)	
<b>18a</b>	175 (439)	134 (314)	+ 0,18 (426)		
<b>(17 + 18)b</b>	162 (437)	100 (315)	+ 0,20 (427)		
<b>19a</b>	196 (438)	97 (315)	— 0,09 (450)	+ 0,13 (402)	
<b>20a</b>	190 (439)	127 (315)	+ 0,22 (408)		
<b>(19 + 20)b</b>	172 (437)	145 (314)	+ 0,21 (426)		
<b>24a</b>	173 (440)	145 (315)	+ 0,20 (425)		
<b>25a</b>	165 (440)	60 (313)	+ 0,19 (416)		
<b>(24 + 25)b</b>	182 (439)	100 (315)	+ 0,14 (440)		
<b>26a</b>	185 (438)		+ 0,10 (412)		
<b>27a</b>	180 (439)		+ 0,16 (412)		
<b>(26 + 27)b</b>	187 (438)	115 (315)	+ 0,09 (440)		

Tabelle 4. Kurvenanpassungsanalyse des *CD* im Bereich der „Ferrocenbande“ von [3]Ferrocenophanderivaten

Formel Nr.	Rotationsstärken der Komponenten ( $\text{erg} \cdot \text{cm}^2$ ) $\cdot 10^{40}$ (nm)			<i>V</i> * (nm)	<i>D</i> * (nm)
	I	II	III		
<b>2a</b>	+ 14,23 (428)	— 4,76 (448)	— 1,90 (500)	20	45
<b>2b</b>	+ 6,84 (442)	— 4,71 (472)	— 1,65 (510)	30	35
<b>4a</b>	+ 32,20 (445)	+ 2,45 (470)	— 3,55 (515)	25	50
<b>4b</b>	+ 9,80 (450)	+ 5,00 (480)	— 6,72 (520)	30	35
<b>6a</b>	+ 17,80 (433)	— 11,80 (458)	+ 1,23 (505)	25	55
<b>6b</b>	+ 9,01 (443)	— 7,50 (463)	— 9,20 (510)	30	35
<b>7a</b>	+ 3,54 (436)	— 3,14 (456)	+ 0,79 (505)	20	55
<b>7b</b>	+ 1,45 (436)	— 0,51 (451)	+ 0,09 (510)	15	45
<b>11a</b>	— 126,0 (436)	+ 79,1 (461)	+ 18,1 (510)	25	55
<b>11b</b>	+ 76,1 (426)	— 81,0 (456)	+ 15,0 (500)	30	55
<b>16a</b>	+ 11,76 (448)	— 14,0 (478)	+ 2,17 (520)	30	55
<b>16b</b>	— 3,13 (426)	+ 3,94 (456)	— 0,53 (500)	25	50
<b>23a</b>	— 12,21 (446)	+ 10,6 (471)	— 3,80 (520)	25	50
<b>29</b>	+ 68,40 (446)	— 48,5 (471)	+ 9,60 (515)	25	55
<b>21a</b>	+ 7,63 (440)	— 3,36 (460)	— 0,18 (510)	20	50
<b>19a</b>	+ 2,64 (438)	— 3,46 (463)	+ 0,59 (510)	25	55
<b>20a</b>	+ 3,47 (438)	— 3,37 (458)	+ 0,78 (510)	20	55

\* *V* und *D* bedeuten Relativverschiebung und Bandenhalbwertsbreite der Komponenten I und II (vgl.<sup>5</sup>).

Methylgruppe (anstelle der Trimethylengruppe) *nicht* der Fall<sup>3, 7</sup>. Ferner ist zu beobachten, daß bei *einer* Konfiguration (1*R*)\* von Methyl- und [3]Ferrocenophan-Substitutionsprodukten die Vorzeichen der Cotton-effekte der beiden „sterischen Reihen“ im diskutierten Bereich einander entgegengesetzt sind. Bei der Verbindung **4 a** findet dementsprechend auch keine Umkehr des Vorzeichens der Cotton-effekte gegenüber den Ver-

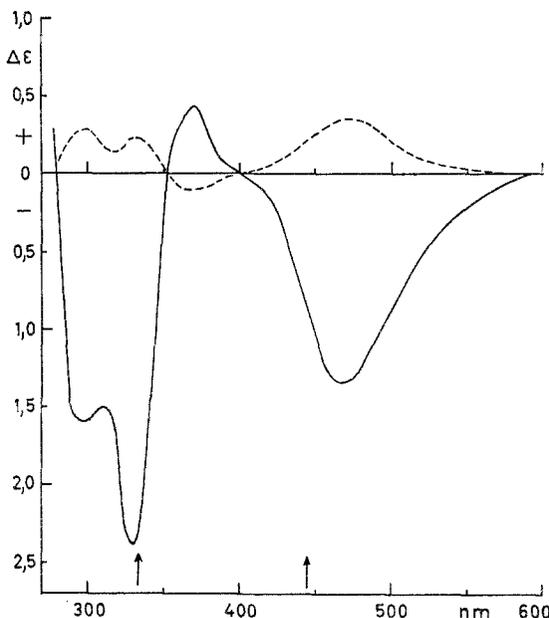


Abb. 2. CD von **23 a** (—) und **23 b** (- - -); die UV-Maxima sind durch Pfeile angedeutet

tretern der [3]Ferrocenophanreihe statt, wie dies beim  $\alpha$ -Methyl-acetylferrocen (**30**)<sup>3, 6</sup> der Fall ist. Bei der Verbindung **30** wurde diese Inversion des Vorzeichens auf ein Konformationsgleichgewicht zurückgeführt, in dem die Acetylgruppe eine bevorzugte *s-cis*-Lage zur Methylgruppe einnimmt. Diese Lage der C=O-Gruppe ist „spiegelbildlich“ zu jener, die beim „Grundkörper“ dieser sterischen Reihe, dem  $\alpha$ -Oxotetramethylenferrocen (**31**) vorliegt und ergibt dadurch einen Wechsel des Vorzeichens des Cotton-effektes der „Ferrocenbande“<sup>8, 9</sup> bei gleicher Absolutkonfiguration. Da nun bei **4 a** zweifellos ein analoges Konformationsgleichgewicht eine Rolle spielt, und das aus der entsprechenden bevorzugten Lage der

\* Zur (*R*)/(*S*)-Nomenklatur von [3]Ferrocenophanen vgl.<sup>2</sup>.

<sup>7</sup> G. Haller und K. Schlögl, Mh. Chem. **98**, 603 (1967).

<sup>8</sup> H. Falk, G. Haller und K. Schlögl, Mh. Chem. **98**, 2058 (1967).

<sup>9</sup> H. Falk und G. Haller, Mh. Chem. **98**, 2290 (1967).

C=O-Gruppe resultierende Vorzeichen des *Cottoneffektes* dasselbe ist wie das des Grundsystems **7a**, kommt es bei **4a** nicht zu einer Vorzeichenumkehr.

Diese Befunde erlauben den Schluß, daß die hohe optische Aktivität der Derivate des [3]Ferrocenophans in erster Linie von der Absolutkonfiguration des Ferrocenophansystems abhängt und allfällige konformative Effekte chromophorer Gruppen (vgl. diesbez. auch die Verbindung **5a** und die entsprechende „offenkettige“ Verbindung) eine untergeordnete Rolle spielen (so z. B. auch die *CD*-Extrema von **7a** und von  $\alpha$ -Methyl-äthylferrocen<sup>3</sup>:  $\Delta \epsilon_{450} \approx +0,01$ ;  $\Delta \epsilon_{395} \approx -0,01$ ).

Die Bandenanalyse des *CD* im Bereich der „Ferrocenbande“ bestätigt diese Aussagen. Auch hier werden für die beiden Hauptkomponenten, in die sich der *CD* der „Ferrocenbande“ auflösen läßt, Rotationsstärken erhalten, die eine Größenordnung über jenen liegen, die bei der Analyse vergleichbarer Methyl-Substitutionsprodukte bzw. homoanular überbrückter Systeme erhalten wurden<sup>6</sup>.

Um einen weiteren Einblick in die Ursache für die hohe optische Aktivität des Systems zu erhalten, haben wir für die oben angegebenen Verbindungen die *Kuhn*schen Anisotropie-Faktoren der Komponenten — denn die Komponenten geben ja die wirkliche Größe des *CD* an — der „Ferrocenbande“ abgeschätzt<sup>10</sup>. Sie liegen (wie bei den Komponenten der Methyl-substitutionsprodukte) um  $g \approx 0,006$ . Dies ist die Größenordnung, die man für einen verbotenen Übergang zu erwarten hat<sup>10</sup>. Das Ergebnis zeigt also, daß bei einer Überbrückung und der damit verbundenen Deformation der Ferrocenstruktur die Übergangsverbote praktisch nicht beeinflusst werden. (Eine Korrelation von Rotationsstärke in linearer, quadratischer oder logarithmischer Form<sup>10</sup> konnte nicht gefunden werden, obwohl der allgemeine Trend zu beobachten ist, daß höhere Extinktionskoeffizienten auch höhere  $\Delta \epsilon$ -Werte der zugehörigen *Cottoneffekte* zur Folge haben.)

Die den [3]Ferrocenophanen entsprechenden Verbindungen des [3][3]Ferrocenophans wurden in der Absicht dargestellt, in einem einzigen System zwei einander entgegengesetzte „Ferrocenchiralitäten“ zu vereinigen (vgl. hierzu<sup>11</sup>). In einem solchen substituierten [3][3](1,3)-Ferrocenophan-System befindet sich ja ein Substituent zu jeweils einer Trimethylenbrücke in  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Position, wobei seine Konfiguration in bezug auf diese Brücken einmal (*R*) und einmal (*S*) ist. Die Carbonsäure **8**, das Acetylderivat **9** und die Vinylverbindung **10** entsprechen demnach einer „Kombination“ der Verbindungen (1*R*)-**1a** und (1*S*)-**1b**, (1*R*)-**4a** und (1*S*)-**4b** und (1*R*)-**5a** und (1*S*)-**5b**. Wie die Ergebnisse in der Tab. 1 aber zeigen, folgt die optische Aktivität bei einer solchen Überlagerung

<sup>10</sup> S. F. Mason, Quart. Rev. **17**, 20 (1963).

<sup>11</sup> H. Falk und K. Schlögl, Mh. Chem. **99**, 578 (1968).

kaum diesen rein geometrischen Überlegungen, sondern es tritt hier die optische Aktivität eines eigenständigen Systems zutage, die im Bereich der „Ferrocenbande“ sehr komplex ist. Die Verbindungen **14** und **15** zeigen eine den Abkömmlingen der Verbindung **31** analoge optische Aktivität.

## 2. Verbindungen mit funktionellen Gruppen in der Brücke des Ferrocenophansystems

### a) Doppelbindungssysteme

Als verhältnismäßig leicht zugängliche Vertreter mit Doppelbindungen in der Brücke stellten wir Carbonyl- und Vinyl-Derivate dar. Die Ergebnisse der *CD*-Messungen dieser Verbindungen sind in der Tab. 2 zusammengestellt; sie zeigen den großen Unterschied gegenüber solchen Ferrocenophanen, in denen die Brücke *nicht* substituiert ist: beim Übergang von  $\alpha$ - zu  $\beta$ -methylierten Verbindungen wird das Vorzeichen von  $\Delta \epsilon$  bei **16**, **21**, **23** und **28** invertiert (vgl. Abb. 2). Die Größen der Effekte sind recht unterschiedlich und liegen vor allem bei den Verbindungen mit der  $\beta$ -Methylgruppe deutlich niedriger, als bei den entsprechenden  $\alpha$ -Derivaten. Es dürfte demnach hier so sein, daß in erster Linie konformative Effekte der Trimethylenbrücke, welche das Doppelbindungssystem enthält, die optische Aktivität der betreffenden Verbindung bestimmen; diese Effekte dominieren gegenüber der optischen Aktivität des zugrunde liegenden Ferrocenophansystems. Das Vorliegen solcher Konformationseffekte wird sowohl durch eine Umkehr und die deutliche Abschwächung des Effektes beim Übergang von  $\alpha$ - zu  $\beta$ -Derivaten als auch durch den großen Anstieg der optischen Aktivität bei Ersatz der Methylgruppe durch eine zweite Trimethylenbrücke sehr wahrscheinlich gemacht (vgl. die Verbindungen **11 a**, **11 b** und **12** bzw. **13**). Eine konformative Fixierung der Doppelbindung liegt auch in der Verbindung **29** vor<sup>12</sup>. Hier überwiegt durch die benachbarte Phenylgruppe weitgehend eine Konformation der C=O-Gruppe, wodurch die relativ hohe optische Aktivität (vgl. Tab. 2) verursacht wird.

Die Bandenanalyse des *CD* von solchen Systemen zeigt, daß die Intensitäten der Komponenten z. T. weit über denen nicht heteroanular überbrückter Derivate (wie **31**) liegen (vgl. Tab. 4). Es lassen sich demnach Verbindungen wie **23** oder **29**, in denen die C=O-Gruppe aus der Cyclopentadienylring-Ebene „herausgedreht“ ist, kaum mit solchen, wie **30** oder **31** vergleichen, in denen C=O weitgehend koplanar zur Ringebene angeordnet ist<sup>13</sup>. Die Deformation des Ferrocensystems durch die Brücke verstärkt sozusagen den Einfluß der chromophoren Gruppe.

<sup>12</sup> H. Falk, Ch. Krassa und K. Schlögl, Mh. Chem. **100**, 254 (1969).

<sup>13</sup> E. B. Fleischer und S. W. Hawkinson, Acta Cryst. **22**, 376 (1967).

Die Hoffnung, gegebenenfalls den  $n-\pi^*$ -Übergang der C=O-Gruppe, der ja gute Anhaltspunkte für ihre bevorzugte Konformation liefern sollte, aus den Effekten um 340 nm sicher „isolieren“ zu können, hat sich nicht erfüllt, da in diesem Gebiet die Beiträge des Ferrocenophansystems dominieren.

Eine UV-spektroskopische Bestätigung für eine Aufspaltung der „Ferrocenbande“ in substituierten Ferrocenen<sup>5, 6</sup> bieten die UV-Spektren der Verbindungen **8**, **9**, **10**, und **11**, bei denen die „Ferrocenbande“ eine sehr deutliche Schulter im langwelligen Bereich der Bande zeigt.

#### b) Verbindungen mit einem Chiralitätszentrum in der Brücke

Eine Untersuchung der optischen Aktivität von Methyl-[3]ferrocenophanen, die in der Brücke zusätzlich ein Chiralitätszentrum enthalten, legt nahe (vgl. hiezu vor allem<sup>12</sup>), daß die oben gewonnenen Ergebnisse und Folgerungen auch auf diese Systeme anwendbar sind: der dominanten optischen Aktivität, die aus dem chiralen Methyl-[3]ferrocenophan-Grundkörper stammt (wie sie z. B. in den Verbindungen **7 a** und **7 b** auftritt), ist ein geringer Anteil der zusätzlichen, durch das Chiralitätszentrum verursachten Störung überlagert. Wie aus den Daten der Tab. 3 hervorgeht, reicht hiebei bei gleichbleibender Konfiguration der Ferrocenchiralität eine Inversion der Konfiguration des Chiralitätszentrums nicht aus, um den Cottoneneffekt der „Ferrocenbande“ wesentlich zu beeinflussen. Dies zeigt sich auch bei der Kurvenanalyse des CD von **19 a** und **20 a**.

Die Untersuchung der optischen Aktivität (des CD im Bereich der „Ferrocenbande“) von [3]Ferrocenophanen ergibt, daß gegenüber den nicht heteroanular überbrückten chiralen Ferrocenen eine verstärkte optische Aktivität der „Ferrocenbande“ auftritt, die dieser Substanzklasse eine gewissen Sonderstellung gegenüber den bisher untersuchten chiralen Ferrocenderivaten einräumt. In der Reihe der Ferrocenophane wird die optische Aktivität in erster Linie von der Konfiguration des ferrocenchiralen Grundkörpers bestimmt. Bei Verbindungen mit chromophoren Gruppierungen an der Brücke spielen auch Konformationseffekte eine Rolle. In einer folgenden Mitteilung sollen solche Konformationsgleichgewichte und ihre Auswirkungen untersucht werden.

#### Dank

Dem österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für die Mittel zum Ankauf des Dichrographen, Herrn Prof. Dr. S. Sagoroff (Institut für Statistik der Universität Wien) danken wir für die Möglichkeit zur Durchführung der Berechnungen an der Rechenanlage IBM/360—44 und Herrn Dr. H. Egger für kritische

Diskussionen. Herrn Prof. Dr. K. Schlögl sind wir für die Unterstützung und Förderung dieser Untersuchung zu größtem Dank verpflichtet.

### Experimenteller Teil

Die in der Formelübersicht enthaltenen Verbindungen (ausgenommen **6a**, **6b** und **29**) sind in einer früheren Mitt.<sup>2</sup> beschrieben; die Darstellung der Acetylene erfolgte in üblicher Weise<sup>14</sup> aus den Acetylderivaten (+)-**4a** bzw. (—)-**4b** über die Chloracroleine durch anschließende Fragmentierung mit  $\text{NaNH}_2$  in fl.  $\text{NH}_3$ .

Ausb.: 75% d. Th. für **6a** bzw. 40% d. Th. für **6b**, bez. auf **4a** bzw. **4b**.

#### (—)-2-Äthynyl-[3]ferrocenophan (**6a**)

Öl ( $p = 48\%$ ). IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3310 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ) und 2100 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ )  $\text{cm}^{-1}$ . NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): ( $\delta$ ) Kernprotonen bei 2,81 (2H), 4,07 (2H), 3,96 (2H) und 3,70 (1H); das Acetylenproton absorbiert bei 2,81 und die  $\text{CH}_2$ -Protonen bei 2,15 (6H).  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{Fe}$ .

#### (—)-3-Äthynyl-[3]ferrocenophan (**6b**)

Schmp. 74–78° C ( $p = 46\%$ ); IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3315 ( $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ) und 2107 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ )  $\text{cm}^{-1}$ .  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{Fe}$ .

Die Verbindung **29** wurde ebenfalls schon früher beschrieben<sup>12</sup>.

Für die Aufnahme der *CD*-Kurven wurde ein Roussel-Jouan-Dichrograph, Mod. B, verwendet; als Lösungsmittel diente Äthanol absol., p. A. („Merck“), die Schichtdicke betrug 2 cm, die Lösungen hatten Konzentrationen um 0,03% (Raumtemp.). Die Messung der *UV*-Kurven erfolgte auf einem Spektrophotometer (Bausch & Lomb, Spectronic 505) im gleichen Lösungsmittel. Die *IR*-Spektren wurden auf dem Spektrophotometer 237 (Perkin-Elmer), das NMR-Spektrum auf dem Spektrometer A-60 A (Varian) aufgenommen.