

Zur Racemisierung von optisch aktiven Ferrocenderivaten

(Kurze Mitteilung)

Concerning the Racemization of Optically Active Ferrocene Derivatives (Short Communication)

Von

K. Bauer, H. Falk, H. Lehner, K. Schlögl und U. Wagner

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 16. April 1970)

Die ursprüngliche Annahme, daß sich optisch aktive Ferrocenderivate nicht bzw. nur unter extremen Bedingungen racemisieren können — es müssen ja hiefür entweder Ring—Metall- oder Ring—Substituenten-Bindungen reversibel gelöst werden — beruhte auf Untersuchungen an reinen Verbindungen. Ihre optische Aktivität blieb bei den üblichen Reinigungsoperationen, wie Kristallisation, Sublimation, Destillation oder Chromatographie, unverändert. Vor allem ergaben aber chemische Korrelationen, die über gemeinsame Schlüsselsubstanzen zu identischen Endprodukten führten, übereinstimmende optische Reinheiten, woraus auf die Erhaltung der enantiomeren Reinheit im Verlaufe zahlreicher chemischer Umsetzungen geschlossen werden konnte¹.

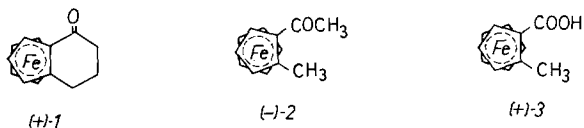
Eigene Überlegungen sowie eine Beobachtung von *Slocum* et al.², nach der (+)-1,2-(α -Ketotetramethylen)-ferrocen (**1**)¹ in sied. CH_3NO_2 (101°C) in Gegenwart von etwa 1,5 Mol AlCl_3 nach 1 Stde. auf die Hälfte der ursprünglichen Aktivität racemisiert wird, veranlaßten uns, dieses Problem eingehender zu untersuchen. Dabei sollte geprüft werden, ob die beschriebene Racemisierung ein Sonderfall einer allgemeineren Katalyse ist, wie die Konzentrationen in die Geschwindigkeitsbeziehung eingehen, in welchen Milieugrenzen diese Racemisierung stattfindet, und vor allem, welche Konsequenzen die Ergebnisse für die Stereochemie von Ferrocenen hätten.

Zum Studium der Racemisierung wurden thermostatierte Lösungen (94 \pm 0,1°C) der optisch aktiven Ferrocenderivate (mit optischer Reinheit

¹ K. Schlögl, Fortschr. chem. Forsch. **6**, 479 (1966); K. Schlögl in „Topics in Stereochemistry“; herausgegeben von N. L. Allinger und E. L. Eliel, Bd. I, 39, Interscience, New York 1967.

² D. W. Slocum, S. P. Tucker und T. R. Engelmann, Tetrahedron Letters **1970**, 621.

um 100%) mit dem Katalysator versetzt, die in Intervallen von 5 bis 10 Min. entnommenen Proben in üblicher Weise aufgearbeitet, die Verbindungen durch präparative Schichtchromatographie isoliert und ihre Identität und Reinheit durch Massenspektroskopie überprüft. Zur Messung der optischen Aktivität wurde der Circular dichroismus (in Äthanol) herangezogen, da die Bestimmung der $\Delta\varepsilon$ -Werte gegenüber den $[\alpha]_D$ -Werten vorteilhafter und genauer ist.



Dabei erhielt man folgende Ergebnisse: Die Racemisierung von **1** verläuft nicht nur in Gegenwart eines *Friedel—Crafts*-Katalysators, sie unterliegt vielmehr einer allgemeinen Säurekatalyse und konnte daher nicht nur mit AlCl_3 , sondern auch mit FeCl_3 , $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, H_3PO_4 oder HClO_4 erreicht werden. Eine exakte kinetische Analyse dieser Reaktion ist aber sehr schwierig: Das meist blaue Protonen- oder *Lewis*säure-Addukt (**A**) (vgl.³) geht im Verlaufe von etwa 10 Min. (UV-spektroskopische Messungen!) — in Abhängigkeit von der Menge verfügbaren Oxidationsmittels (z. B. O_2) — bei 94°C in eine grüne Verbindung über, die in ihren Eigenschaften dem von *Wassermann*⁴ beschriebenen Radikal—Anion-Addukt (**B**) entspricht. Hierbei ist auch die Anwesenheit von Ferriceniumion (**C**)⁵ nicht auszuschließen. Durch Basen oder auch basische Lösungsmittel wird die Racemisierung von **1** unterbunden; ebenso erfolgt beim Übergang von polaren (CH_3NO_2) zu unpolaren Lösungsmitteln (Methylcyclohexan) eine drastische Verminderung der Racemisierungsgeschwindigkeit. Eine Beteiligung jeder der drei möglichen Species (**A**, **B**, **C**) konnte auf Grund folgender Experimente nachgewiesen werden:

1 racemisiert sich in Anwesenheit von äquimolaren Mengen HClO_4 unter Ausschluß von Oxidationsmitteln bei Zusatz eines Reduktionsmittels (z. B. Ascorbinsäure) im Verlauf von 60 Min. vollständig (Species **A**). Wird HClO_4 im Unterschuß angewendet und die Lösung vor Reaktionsbeginn belüftet, so bildet sich innerhalb weniger Min. die Species **B**. Die Racemisierung verläuft während 20 Min. nur teilweise und kommt dann zum Stillstand. Fügt man jedoch dem gleichen Ansatz

³ *H. E. Rubalcava* und *J. B. Thomson*, *Spectrochim. Acta* **18**, 449 (1962); *J. Pavlik*, *K. Handlir* und *V. Dvorak*, *Coll. Chem. Czech. Comm.* **30**, 3052 (1965).

⁴ *M. M. Aly*, *D. V. Banthorpe*, *R. Bramley*, *R. E. Cooper*, *D. W. Jopling*, *J. Upadhyay*, *A. Wassermann* und *P. R. Woolliams*, *Mh. Chem.* **98**, 887 (1967).

⁵ *M. Rosenblum*, *Chemistry of the Iron Group Metallocenes*, Part I, 48—56, Interscience, New York 1965.

(vor der Thermostatierung) eine Spur HNO_3 hinzu, so läuft die Racemisierung in 25 Min. quantitativ ab (Beteiligung von **B** und **C**).

Es liegt also der Schluß nahe, daß die Racemisierung von **1** immer dann auftritt, wenn **1** (in irgendeiner Form) positive Ladung „empfangt“. Dabei kommt es in allen Fällen zu einer Lockerung der Fünfring—Fe-Bindung, die erst die Racemisierung ermöglicht; die Sprengung der Bindungen Ring—Alkyl oder Ring—Acyl durch ein Proton kann man wohl mit Sicherheit ausschließen (vgl.²). Ob die Racemisierung dann über einen Dissoziations—Rekombinations-Mechanismus (monomolekular) oder über eine bimolekulare (oder höhermolekulare) Austauschreaktion verläuft, läßt sich aus den bisherigen Daten noch nicht mit Sicherheit sagen. Bei (—)- α -Methyl-acetylferrocen (**2**)⁶ haben wir Ergebnisse erhalten, die jenen bei **1** weitgehend analog sind: Die Racemisierungsgeschwindigkeiten sind unter den angegebenen Bedingungen durchaus vergleichbar. Bei der (+)-Methylferrocen- α -carbonsäure (**3**)^{1, 7} verläuft die Racemisierung in Anwesenheit von äquimol. Mengen HClO_4 und einer Spur HNO_3 in 5—10 Min. quantitativ. Auch bei **2** und **3** scheint also ein analoger Racemierungsmechanismus wie bei **1** vorzuliegen.

Entsprechende Untersuchungen an anderen optisch aktiven Ferrocenderivaten und des Lösungsmiteleinflusses, die Bestimmung der Aktivierungsgrößen (zumindest für *eine* Species) sowie Vergleiche mit anderen optisch aktiven Metallocenen sind im Gange und sollen in einer späteren ausführlichen Mitteilung behandelt werden.

⁶ H. Falk und K. Schlögl, Tetrahedron **22**, 3047 (1966).

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