

KONFIGURATION UND MASSENSPEKTREN DER ISOMEREN BIS-( $\alpha$ -HYDROXY-  
TETRAMETHYLEN)-FERROCENE

H. Egger und H. Falk

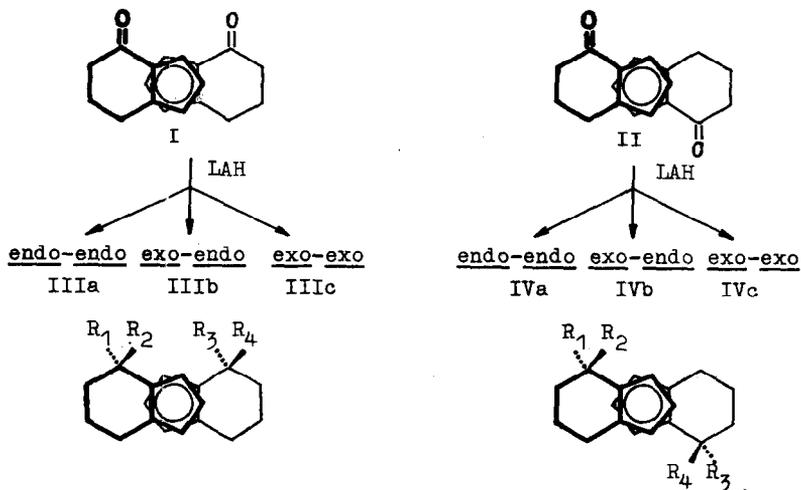
Organisch-Chemisches Institut der Universität Wien

(Received 22 November 1965)

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über optisch aktive Ferrocenderivate gelang in unserem Arbeitskreis kürzlich die Spaltung des tieferschmelzenden Isomeren I der beiden Bis-( $\alpha$ -keto-tetramethylen)-ferrocene in die optischen Antipoden, womit I eindeutig als Racemat identifiziert war, während es sich bei II um die Meso-Form handelt (1).

Bei der LAH-Reduktion der beiden isomeren Ketone I und II waren insgesamt sechs Diöle zu erwarten (1). Davon konnten nun durch präparative Dünnschichtchromatographie (DC) vier in reiner Form isoliert werden, nämlich jeweils die endo-endo- und die exo-endo-Verbindungen. Die beiden exo-exo-Isomeren entstehen nur in so geringen Mengen (<1%), daß sie bisher noch nicht rein erhalten wurden.

Im Rahmen einer eingehenderen Studie der Massenspektren von Metallocen-carbinolen (2) sollten diese Verbindungen im Hinblick auf ihre besonderen stereochemischen Verhältnisse von Interesse sein. Es unterschieden sich hier die Massenspektren nicht nur der endo- und exo-Hydroxylderivate in charakteristischer Weise, sondern auch überraschend stark



IIIa und IVa :  $R_1=R_4 = \text{OH}, R_2=R_3 = \text{H}$

IIIb und IVb :  $R_1=R_3 = \text{H}, R_2=R_4 = \text{OH}$

IIIc und IVc :  $R_1=R_4 = \text{H}, R_2=R_3 = \text{OH}$

die Meso- und Racem-formen jeweils entsprechender Diöle (IIIa/IVa und IIIb/IVb). Es dürfte dies unseres Wissens der erste Fall sein, bei dem Meso- und Racem-form einer Verbindung in ihren Massenspektren auffallend stark verschieden sind. Die wenigen bisher diskutierten Beispiele (vgl. z.B. 3) weisen nur relativ geringe Intensitätsunterschiede bestimmter Bruchstücke auf. Vergleicht man die erhebliche Verschiedenheit der sonstigen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Verbindungspaare IIIa/IVa und IIIb/IVb, dann erscheint dieser Befund nicht ganz unerwartet:

TABELLE 1

<u>RACEMAT</u>	<u>Bis-ketone:</u>	<u>MESO-FORM</u>
I		II
Schmp.: 160°		170°
Farbe: karminrot		orangerot
UV:	geringe Differenzen	
R <sub>f</sub> (DC): *) 0,38		0,40
IR:	Intensitätsunterschiede einiger Banden	
Massenspektren:	kaum unterscheidbar	
	etwas schwerer flüchtig	leichter flüchtig
LAH-Reduktion:	rascher	langsamer

Dirole:

<u>endo-endo</u>	<u>exo-endo</u>	<u>endo-endo</u>	<u>exo-endo</u>
IIIa	IIIb	IVa	IVb
Schmp.: 158-61°	132-34°	144-46°	122-24°
R <sub>f</sub> (DC): *) 0,57	0,28	0,65	0,36

Die exo-endo-Form ist jeweils schwerer flüchtig, in unpolaren Lösungsmitteln schwerer löslich und chemisch (saures Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4) leichter dehydratisierbar.

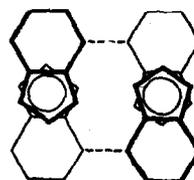
IR-Spektren: IIIa bildet ungewöhnlich starke intermolekulare Assoziate (Aufbrechen erst bei Konzentrationen unter 10<sup>-3</sup> Mol/l in CCl<sub>4</sub>). Betrachtungen an Kalottenmodellen zeigen, daß infolge geeigneter Symmetrie (C<sub>2</sub>) nur bei IIIa die Bildung von Dimeren (Bande bei 3470 cm<sup>-1</sup>) und höheren cyclischen

---

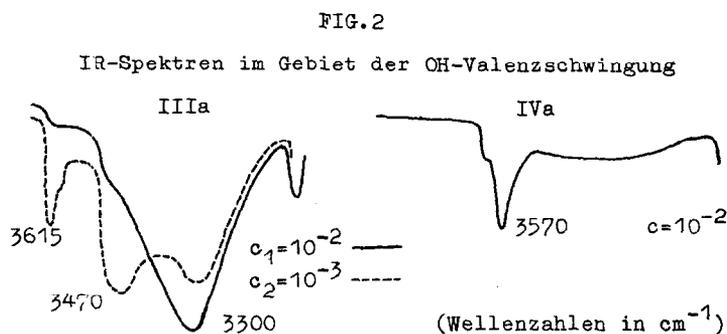
\*) Auf Kieselgel-G in Benzol/Äthanol 15:1.

Assoziaten (Anzahl der Ringglieder gerade) möglich ist (breite Bande bei  $3300\text{ cm}^{-1}$ ).

FIG.1  
Schema eines Dimeren von IIIa



IVa bildet intermolekulare OH-Brücken nur im üblichen Konzentrationsbereich (über  $10^{-2}$  molar), außerdem intra-molekulare Fe-H-Brücke ( $3570\text{ cm}^{-1}$ ), wie bereits bei anderen endo-Carbinolen des Ferrocens beobachtet wurde (5).



IIIb und IVb: Das OH-Gebiet der beiden exo-endo-Diöle unterscheidet sich nicht charakteristisch voneinander (Banden bei  $3615$  und  $3555\text{ cm}^{-1}$ ).

#### Massenspektren:

Die Massenspektren lassen zunächst, leicht den Unterschied zwischen endo-endo und exo-endo-Verbindungen erkennen: Bei ersteren ist die Molgewichtsspitze im Verhältnis zu  $M-H_2O$  und  $M-2 H_2O$  wesentlich höher (vgl. Tab.2). Dieses Verhalten geht mit der Leichtigkeit der chemischen Dehydratisierung parallel.

FIG. 3  
Massenspektren

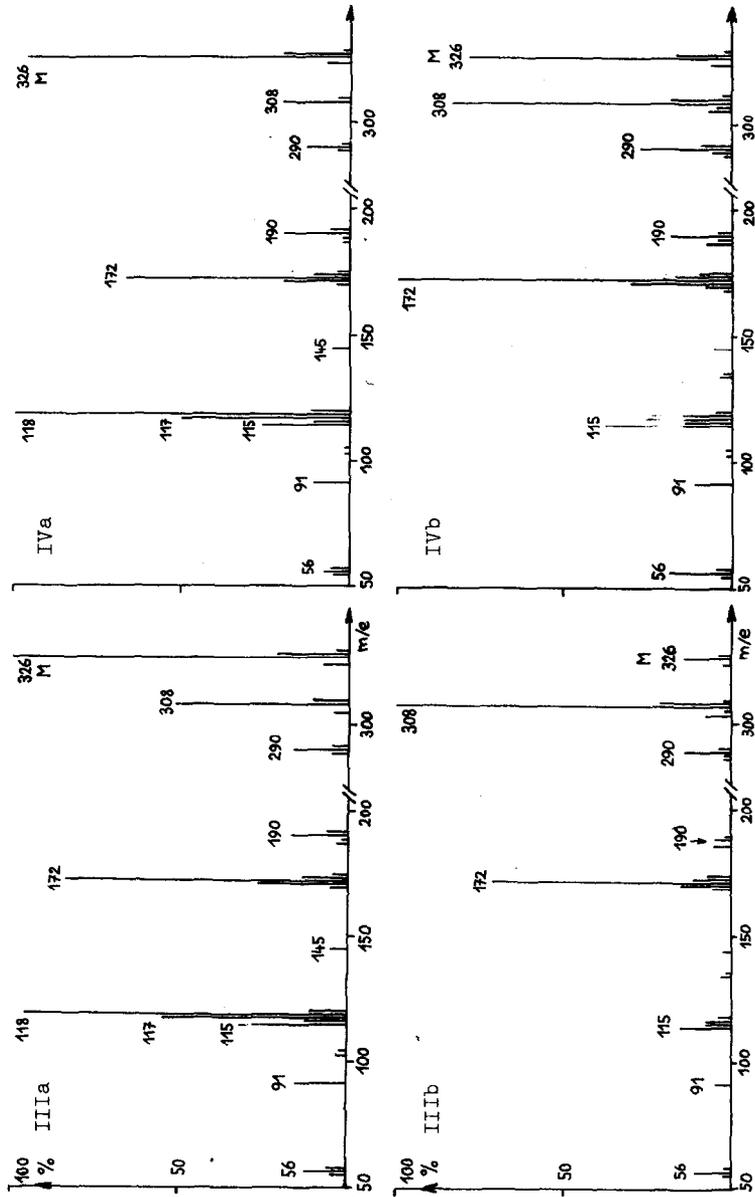


TABELLE 2

<u>RACEMAT</u>		<u>MESO-FORM</u>	
<u>endo-endo</u>	<u>exo-endo</u>	<u>endo-endo</u>	<u>exo-endo</u>
Intensitätsverhältnis		$\frac{M}{(M-H_2O)+(M-2 H_2O)}$	
1,5	0,12	3,0	0,71
Intensitätsverhältnis		$\frac{M-H_2O}{M-2 H_2O}$	
3,1	7,1	1,5	3,1

Außerdem hat bei beiden endo-endo-Isomeren IIIa und IVa die dem Bruchstück V entsprechende Spitze bei der Masse 118 eine viel höhere Intensität. Seine Bildung läßt sich durch Spaltung einer der beiden Fe-Cyclopentadienylring-Bindungen (gewöhnliche Fragmentierung von Ferrocenen) und gleichzeitige Übertragung einer durch eine Fe-H-Brücke gebundenen OH-Gruppe an das Eisen interpretieren. Dieser Fragmentierungsverlauf ist für endo-Carbinole des Ferrocens charakteristisch, wie sich bei der Untersuchung einer größeren Zahl von (z.T. deuterierten) Vergleichsverbindungen zeigte(2). Durch Übertragung von Resten R an das Zentralatom gebildete, analoge Ionen wurden kürzlich auch von Mandelbaum und Cais (6) in den Massenspektren von Mono-acyl-ferrocenen (Fc-CO-R) gefunden. Bleibt die positive Ladung jedoch am anderen Fragment, so entstehen nach ein- bzw. zweimaliger H<sub>2</sub>O-Eliminierung die weiteren Schlüsselbruchstücke 190 und 172.

Das Spitzenpaar 117/115 ist durch einfache Fe-Ring-Bindungssprengung, Dehydratisierung (MZ 117) und nachfolgende

Dehydrierung (MZ 115, metastabile Spitze bei 113 entspricht 117  $\rightarrow$  115) zum aromatischen System VI zu erklären.



Ein Vergleich von Meso- und Racem-form entsprechender Verbindungen zeigt eine deutliche Erschwerung der Abspaltung eines zweiten Molekels  $H_2O$  aus dem Racemat. Dieser Befund und die bei der racemischen Form erleichterte Abspaltung des ersten Molekels  $H_2O$  (vgl. Tab.2) lassen sich mit der Annahme einer intramolekularen Ätherbildung als zweitem, daneben ablaufenden Dehydratisierungsweg verstehen. Die Bildung eines beide Ringe überbrückenden Äthers (die bei analogen Verbindungen auch chemisch sehr leicht erfolgt,<sup>4</sup>) ist aber nur bei der Racem-form sterisch möglich.

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte auf einem Massenspektrometer CH 4' (Atlas-Werke Bremen) bei einer Elektronenenergie von 70 eV durch direkte Einführung der Proben in die Ionenquelle über eine Vakuumschleuse. Die Verdampfungstemperatur lag unter  $100^\circ C$ . Dadurch wurde eine thermische Dehydratisierung in der Ionenquelle ausgeschlossen. (Die nicht verdampfte Substanz läßt sich nach der Registrierung des Spektrums unverändert rückgewinnen).

Die IR-Spektren wurden in  $CCl_4$  und  $CS_2$  bei 20 bzw. 1 mm Schichtdicke auf einem Perkin-Elmer Gitterspektrometer 237 aufgenommen.

Herrn Doz. Dr. K. Schlögl sind wir für die Ermöglichung dieser Arbeit und wertvolle Anregungen zu großem Dank verpflichtet. Herrn Doz. Dr. J. Derkosch danken wir für hilfreiche Diskussionen und dem Vorstand des Organisch-Chemischen

Institutes, Herrn Prof. Dr. F. Wessely, für sein förderndes Interesse. Das Massenspektrometer wurde vom Österreichischen Forschungsrat beigestellt.

#### LITERATUR

1. H. Falk und K. Schlögl, Monatsh. Chem. 96, 266 (1965).
2. H. Egger, Monatsh. Chem., in Vorbereitung.
3. K. Biemann, Mass Spectrometry, Mc Graw-Hill Book Company, New York 1962, p. 144.
4. K. Schlögl und A. Mohar, Monatsh. Chem. 92, 219 (1961).
5. D.S. Trifan und R. Bacskai, J. Amer. Chem. Soc. 82, 5010 (1960); vgl. auch M. Rosenblum, Chemistry of the Iron Group Metalloenes, Part I, Interscience, New York 1965.
6. A. Mandelbaum und M. Cais, Tetrahedron Letters, No. 21, 3847 (1964).