

*Journal of Organometallic Chemistry*, 112 (1976) 65–78  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## OPTISCH AKTIVE ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXE

### XXXVI \*. ATROPISOMERE AMINOCARBEN-PENTACARBONYLCHROM(0)-KOMPLEXE

H. BRUNNER \*, J. DOPPELBERGER, E.O. FISCHER und M. LAPPUS

*Chemisches Institut der Universität Regensburg und Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität, München (Deutschland)*

(Eingegangen den 2. Dezember 1975)

#### Summary

A series of chiral aminocarbene pentacarbonylchromium(0) complexes containing a 1-naphthyl or 2-naphthyl group at C(carbene) was synthesized and characterized. By means of these complexes, the restriction of the rotation around the aryl—C(carbene) bond was investigated. By <sup>1</sup>H NMR spectroscopy and isomer separation it could be shown that the rotation of the 1-naphthyl group is strongly restricted even at temperatures up to +80°C, whereas the 2-naphthyl group rotates rapidly down to temperatures of –90°C.

#### Zusammenfassung

Eine Reihe chiraler Aminocarbon-pentacarbonylchrom(0)-Komplexe mit dem 1-Naphthyl- bzw. 2-Naphthylrest an C(Carben) wurde dargestellt und charakterisiert. Mit Hilfe dieser Komplexe wurde die Rotationsbehinderung um die Bindung Aryl—C(Carben) untersucht. Durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie und Isomeren-trennung konnte gezeigt werden, dass die Rotation des 1-Naphthylrestes auch bei Temperaturen bis zu +80°C stark eingeschränkt ist, während der 2-Naphthylrest bis zu Temperaturen von –90°C rasch rotiert.

---

#### Einleitung

Aminocarbon-pentacarbonylchrom(0)-Komplexe treten wegen des stark ausgeprägten Doppelbindungscharakters der Carbenkohlenstoff—Stickstoff-Bindung in Form von *cis*—*trans*-Isomeren auf [2,3]. Zwischen dem Carbenkohlenstoff

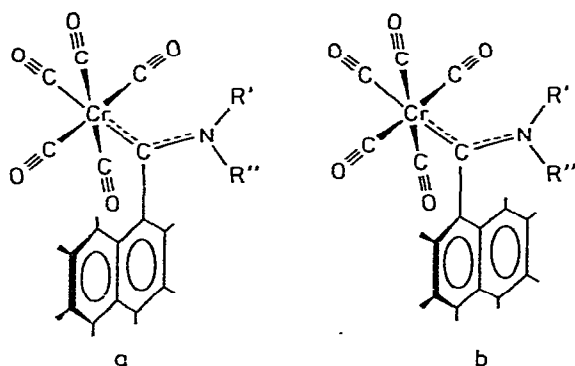
---

\* XXXV. Mitteilung siehe Ref. 1a; zugleich Übergangsmetall—Carben-Komplexe LXXXVI, LXXXV. Mitteilung siehe Ref. 1b.

und dem Arylrest besteht dagegen nur geringe elektronische Wechselwirkung. Das beweisen Röntgenstrukturuntersuchungen an  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{OCH}_3$  [4,5], nach denen der Arylrest senkrecht zur CrCN-Bindungsebene steht, und IR-spektroskopische Untersuchungen an *p*-substituierten Arylaminocarben-Komplexen [6].

Geht man von der Annahme aus, dass ein Arylrest am Carbenkohlenstoffatom in Aminocarben-pentacarbonylchrom(0)-Komplexen senkrecht zur CrCN-Ebene steht, so kommt man durch Einführung eines *o*- bzw. *m*-Substituenten zu chiralen Molekülen, wie in Schema 1 am Beispiel der 1-Naphthyl-Verbindungen a und b gezeigt ist. Die Isomeren a und b verhalten sich wie Bild und Spiegelbild. Wie atropisomere Biphenyl-Derivate enthalten sie eine Chiralitätsachse [7–9]. Die beiden Enantiomeren lassen sich durch Drehung um die Achse Arylrest–Carbenkohlenstoffatom ineinander umwandeln. Wie stark diese Drehung behindert ist, sollte in der vorliegenden Arbeit untersucht werden. Eine Kurzmitteilung dazu ist bereits erschienen [10].

SCHEMA 1



Als *o*- bzw. *m*-substituierte Phenylreste setzten wir den 1-Naphthyl [11,12] und den 2-Naphthylrest [13] ein. Mit *R*(+)- $\alpha$ -Phenyläthylamin als Aminokomponente in a und b bilden sich insgesamt 4 Diastereomere: Ein Atropisomerenpaar (Naphthylrest nach hinten bzw. nach vorn, a bzw. b) für jedes der beiden *cis*–*trans*-Isomeren ( $R' = \text{H}$ ,  $R'' = \alpha\text{-CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$  bzw.  $R' = \alpha\text{-CH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ ,  $R'' = \text{H}$ ). Diese 4 Diastereomeren unterscheiden sich in ihren  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, insbesondere im Bereich der Methylgruppen [10]. Die Temperaturabhängigkeit der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sollte Aufschluss geben über die Geschwindigkeit der Rotation um die Bindung Arylrest–Carbenkohlenstoffatom. Bei starker Rotationsbehinderung sollten sich die Atropisomeren a und b für jede *cis* und *trans* Form trennen lassen.

Die Rotation um die Bindung Arylrest–Carbenkohlenstoff lässt sich  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch auch mit Hilfe von diastereotopen Gruppen wie Isopropyl oder Benzyl am Aminostickstoff untersuchen. Bei behinderter Rotation sollten die diastereotopen Gruppen verschiedene Signale liefern, während diese bei rascher Rotation koaleszieren sollten.

## Darstellung und Charakterisierung der Carben-pentacarbonylchrom(0)-Komplexe I–X

Als Ausgangsprodukte für die Darstellung der Aminocarben-pentacarbonylchrom(0)-Komplexe dienten die nach bekannten Verfahren erhaltenen Methoxycarben-Verbindungen [Phenyl-methoxycarben]-pentacarbonylchrom(0) (I) und [1-Naphthyl-methoxycarben]-pentacarbonylchrom(0) (II) [14,15]. Ähnlich wurde [2-Naphthyl-methoxycarben]-pentacarbonylchrom(0) (III) durch Umsetzung von Chromhexacarbonyl mit 2-Naphthyllithium und anschließende Methylierung mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat dargestellt. Bei der Aminolyse [16-18] der Methoxycarben-Komplexe I–III mit  $\alpha$ -Phenyläthylamin, Benzylamin bzw. Isopropylamin in ätherischer Lösung erhält man die gelben, meist kristallinen Aminocarben-Komplexe V–X. Schema 2 gibt einen Überblick über die untersuchten Komplexe. In Tabelle 1 sind die analytischen Daten der Komplexe III–X zusammengefasst.

SCHEMA 2

	R	X
I	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	OCH <sub>3</sub>
II	1-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	OCH <sub>3</sub>
III	2-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	OCH <sub>3</sub>
IV	1-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	OCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
V	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	NHCH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
VI	1-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	NHCH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
VII	1-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	NHCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
VIII	2-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	NHCH(CH <sub>3</sub> )(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )
IX	2-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	NHCH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
X	2-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub>	NHCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

(CO)<sub>5</sub>Cr

$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \text{---} \\ \text{R} \end{array}$

Tabelle 2 enthält die CO-Valenzschwingungen der Komplexe I–X, die bei den Aminocarben-Komplexen V–X gegenüber den Methoxycarben-Komplexen I–III nach kleineren Wellenzahlen verschoben sind. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das Stickstoffatom eine stärkere  $p_{\pi}$ – $p_{\pi}$ -Bindung mit dem Carbenkohlenstoff als das Sauerstoffatom auszubilden vermag. Die Folge ist eine starke Behinderung der Rotation um die C(Carben)–N-Bindung, die zum Auftreten von stabilen *cis*–*trans* Isomeren führt, wenn die beiden an das Stickstoffatom gebundenen Reste R' und R'' verschieden sind [2,3].

TABELLE 1  
SCHMELZPUNKTE, AUSBEUTEN UND ANALYTISCHE DATEN DER KOMPLEXE III-X

	Ausbeute (%)	Fp. (°C)	Summenformel	Mol. Gew. Gef. (Ber.)	Analysen Gef. (Ber.) (%)			
					C	H	N	Cr
III	61	63	$\text{CrC}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_6$	362 <sup>a</sup> (362,3)	56,28 (56,37)	2,83 (2,78)	26,40 <sup>c</sup> (26,50)	14,20 (14,35)
IV	58	62,5	$\text{CrC}_{23}\text{H}_{14}\text{O}_6$	429 <sup>b</sup> (438,4)	63,22 (63,02)	3,36 (3,22)		11,98 (11,86)
V	93	79,5	$\text{CrC}_{20}\text{H}_{15}\text{NO}_5$	398 <sup>b</sup> (401,3)	59,87 (59,85)	3,88 (3,77)	3,49 (3,49)	12,98 (12,96)
VI	72	111	$\text{CrC}_{24}\text{H}_{17}\text{NO}_5$	446 <sup>b</sup> (451,4)	63,90 (63,86)	3,76 (3,80)	3,10 (3,10)	11,58 (11,52)
VII	68	ölig	$\text{CrC}_{23}\text{H}_{15}\text{NO}_5$	428 <sup>b</sup> (437,4)	63,49 (63,17)	3,59 (3,46)	2,97 (3,20)	11,61 (11,89)
VIII	87	97	$\text{CrC}_{24}\text{H}_{17}\text{NO}_5$	451 <sup>a</sup> (451,4)	63,80 (63,86)	3,89 (3,80)	3,26 (3,10)	10,99 (11,52)
IX	60	ölig	$\text{CrC}_{23}\text{H}_{15}\text{NO}_5$	437 <sup>a</sup> (437,4)	63,99 (63,17)	3,72 (3,46)	3,17 (3,20)	10,99 (11,89)
X	80	95	$\text{CrC}_{19}\text{H}_{15}\text{NO}_5$	389 <sup>a</sup> (388,3)	58,83 (58,77)	3,96 (3,63)	3,64 (3,61)	13,60 (13,39)

<sup>a</sup> Massenspektroskopisch, <sup>b</sup> Osmometrisch in Benzol, <sup>c</sup> O-Analyse.

TABELLE 2

CO-VALENZSCHWINGUNGEN IN  $\text{cm}^{-1}$  DER KOMPLEXE I—X IN n-HEXAN

I	2062m	1986w	1963s	1952vs
II	2066m	1990w	1964s	1940vs
III	2060m	1985w	1961s	1950vs 1938(sh)
V	2051m	1976w	1918s	1940vs
VI	2058m	1979w	1915s	1954vs
VII	2055m	1978w	1918s	1944vs
VIII	2054m	1975w	1916s	1941(sh) 1938vs
IX	2057m	1975w	1919s	1936vs
X	2053m	1973w	1917s	1938vs

In Tabelle 3 sind die chemischen Verschiebungen der neuen Carbenkomplexe III—X zusammengestellt. Die Signalintensitäten entsprechen den angegebenen Strukturen. Die Zuordnung der *E*- und *Z*-Isomeren ergab sich aus den Differenzen der chemischen Verschiebung in verschiedenen Lösungsmitteln [19-21]. Führt man die Messung in  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ,  $\text{CDCl}_3$  und  $\text{C}_6\text{D}_6$  durch, so werden die Signale der zum Chrompentacarbonylrest *trans*-ständigen Methin-, Methylen- bzw. Methylgruppen stärker nach hohem Feld verschoben als die der entsprechenden *cis*-ständigen Gruppen. Bei den Aminocarbenkomplexen V bis X sind demzufolge die Methin-, Methylen- bzw. Methylsignale bei höherem Feld den *E*-Isomeren, die bei tieferem Feld den *Z*-Isomeren zuzuordnen. Durch Integration dieser Signale kann das *E/Z*-Isomerenverhältnis bestimmt werden.

TABELLE 3

 $^1\text{H-NMR}$ -SPEKTREN DER KOMPLEXE III—X IN  $\text{CDCl}_3$  (i.TMS):  $\tau$ -WERTE (ppm) MIT MULTIPLIZITÄTEN <sup>a</sup> UND ZUORDNUNG ZU DEN *E/Z*-ISOMEREN BZW. ATROPISOMEREN

	Aromatische Protonen	NH <sup>b</sup>	CH	CH <sub>2</sub> <sup>c</sup>	CH <sub>3</sub> <sup>d</sup>
III	<sup>m</sup> 2.13				<sup>1</sup> 5.14
IV	<sup>m</sup> 2.75			<sup>1</sup> 4.57	
VI	<sup>m</sup> 2.50	<sup>m</sup> 0.51 ( <i>E</i> ) <sup>m</sup> 1.17 ( <i>Z</i> )	<sup>m</sup> 4.20 ( <i>Z</i> ) <sup>m</sup> 5.71 ( <i>E</i> )		<sup>2</sup> 8.35; <sup>2</sup> 8.21 (+, -) ( <i>Z</i> ) <sup>2</sup> 8.66 (+, -) ( <i>E</i> )
VII	<sup>m</sup> 2.83	<sup>m</sup> 0.65 ( <i>E</i> ) <sup>m</sup> 1.37 ( <i>Z</i> )		4.82 <sup>e</sup> ( <i>Z</i> ) 5.98 <sup>e</sup> ( <i>E</i> )	
VIII	<sup>m</sup> 2.45		<sup>m</sup> 4.10 ( <i>Z</i> ) <sup>m</sup> 5.25 ( <i>E</i> )		<sup>2</sup> 8.13 ( <i>Z</i> ) <sup>2</sup> 8.43 ( <i>E</i> )
IX	<sup>m</sup> 2.71, <sup>1</sup> 2.91			<sup>2</sup> 5.04 ( <i>Z</i> ) <sup>2</sup> 6.00 ( <i>E</i> )	
X	<sup>m</sup> 2.57		<sup>m</sup> 5.10 ( <i>Z</i> ) <sup>m</sup> 6.20 ( <i>E</i> )		<sup>2</sup> 8.51 ( <i>Z</i> ) <sup>2</sup> 8.79 ( <i>E</i> )

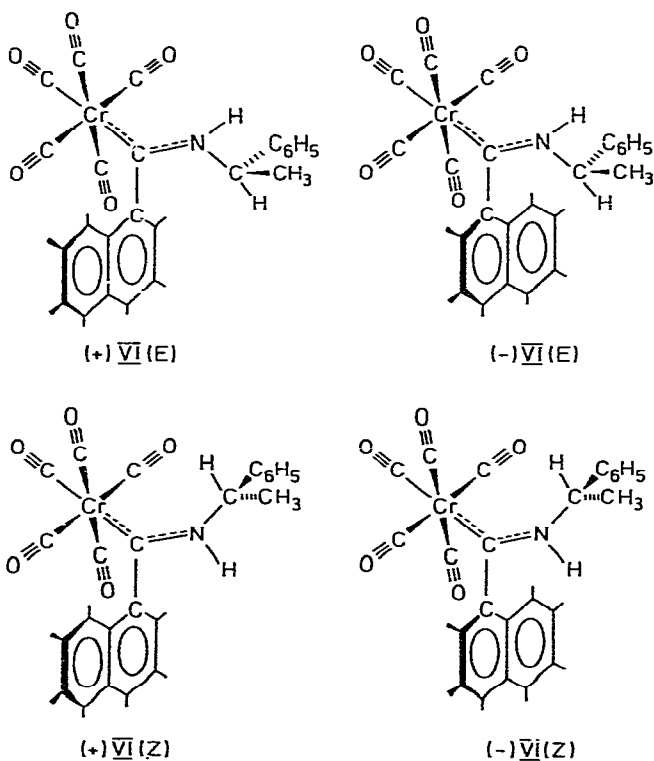
<sup>a</sup> Hochgestellte Ziffern vor den  $\tau$ -Werten; m = Multipl. <sup>b</sup> NH-Signale sehr breit; oft nicht zu beobachten.  
<sup>c</sup>  $J(\text{CH}_2\text{-NH})$  5–6 Hz. <sup>d</sup>  $J(\text{CH}_3\text{-CH})$  6.5–7 Hz. <sup>e</sup> AB-Teil eines ABX-Systems (Tab. 4).

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Komplexe VI und VIII

Führt man die Aminolyse des 1-Naphthyl-methoxycarben-Komplexes II mit *R*-(+)-NH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) bei Raumtemperatur in Diäthyläther durch, so hat das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des entstehenden (CO)<sub>5</sub>CrC(1-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>)NHCH(CH<sub>3</sub>)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) (VI) im Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub> das Aussehen wie in Fig. 1 gezeigt.

Die NH-, CH- und CH<sub>3</sub>-Protonen in VI ergeben je zwei Signalgruppen, die auf die beiden möglichen *cis-trans*-isomeren Formen VI(*E*) und VI(*Z*) zurückzuführen sind. Die bei tieferem Feld erscheinende Signalgruppe der Methylprotonen von VI(*Z*) besteht aus zwei Dubletts mit annähernd gleichen Kopplungskonstanten. Für Verbindung VI(*E*) wird zwar in CDCl<sub>3</sub> nur ein Dublett beobachtet, in den Lösungsmitteln CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, CD<sub>3</sub>OD oder C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> treten jedoch im Bereich der Methylsignale von VI(*E*) ebenfalls zwei Dubletts auf, die in CDCl<sub>3</sub> zusammenfallen. Demnach liegt [1-Naphthyl-(*R*)-α-phenyläthylaminocarben]-pentacarbonylchrom(0) (VI) bei Raumtemperatur als Gemisch von vier konfigurationsstabilen Isomeren vor (Schema 3). Die Behinderung der freien Drehbarkeit zwischen Carbenkohlenstoff und 1-Naphthylrest bedingt, dass sich von den *cis-trans*-Isomeren VI(*E*) und VI(*Z*) je zwei Atropisomere bilden, die sich in der räumlichen Anordnung des 1-Naphthylrestes unterscheiden [10].

SCHEMA 3



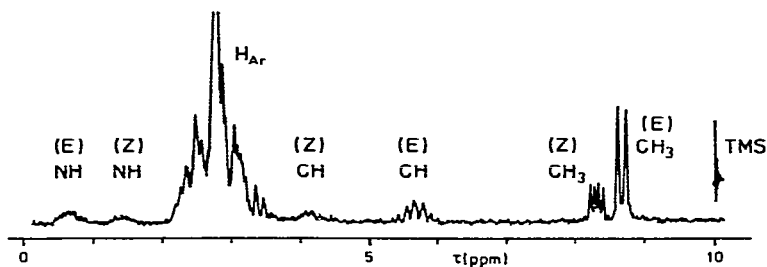


Fig. 1.  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von VI in  $\text{CDCl}_3$ .

Die Temperaturabhängigkeit des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von  $(\text{CO})_5\text{CrC}(1\text{-C}_{10}\text{H}_7)\text{-NHCH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$  (VI) wurde in  $\text{CD}_3\text{OD}$  im Temperaturbereich von  $+30$  bis  $+80^\circ\text{C}$  untersucht. Dabei war keinerlei Koaleszenz oder Signalverbreiterung zu erkennen.  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ist also bis  $+80^\circ\text{C}$  weder eine Umwandlung der Atropisomeren ineinander noch eine *cis-trans*-Isomerisierung zu beobachten.

Komplex VIII, mit 2-Naphthylrest anstelle des 1-Naphthylrestes in VI (Schema 3), wurde bei  $33^\circ\text{C}$  in  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$  und  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$  sowie  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$   $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Neben den Signalen der *E/Z*-Isomeren war jedoch keine weitere Signalaufspaltung zu beobachten. Auch bei Tieftemperaturmessungen bis zu  $-90^\circ\text{C}$ , die in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$  und  $\text{CD}_3\text{OCD}_3$  durchgeführt wurden, traten keine Signalverbreiterungen oder Koaleszenzen auf. Aus dieser Lösungsmittel- und Temperaturvariation folgern wir, dass der 2-Naphthylrest in VIII(*E*) und VIII(*Z*) bis zu Temperaturen von  $-90^\circ\text{C}$  rasch rotiert. Im Gegensatz zu den *o*-substituierten Komplexen VI(*E*) und VI(*Z*) erfolgt die Umwandlung der atropisomeren Formen der *m*-substituierten Komplexe VIII(*E*) und VIII(*Z*) so schnell, dass diese  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nicht zu beobachten sind.

Mit Phenyl anstelle von 1-Naphthyl (Schema 3) im Komplex V verschwindet die durch die *o*- bzw. *m*-Substituenten bedingte Chiralität. Wie erwartet, zeigt das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von V in allen verwendeten Lösungsmitteln nur je ein scharfes Dublett für *E*- und *Z*-Konfiguration.

### $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Komplexe IV, VII, IX und X

Komplex VII, der als Substituenten am Carbenkohlenstoff-Atom wie Verbindung VI den 1-Naphthylrest und am Stickstoffatom neben Wasserstoff den Benzylrest trägt, liegt als Gemisch je eines Enantiomerenpaares mit *E*- und *Z*-Konfiguration vor. Da Enantiomere im Gegensatz zu Diastereomeren unter achiralen Bedingungen gleiche Kernresonanzspektren ergeben, sind im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von VII nur die Signale der *E*- und *Z*-Konfigurationen VII(*E*) und VII(*Z*) zu erwarten. Eine zusätzliche Aufspaltung wie bei VI in die Atropisomeren sollte nicht auftreten. Als Auswirkung der Chiralität in VII werden jedoch die geminalen Methylenprotonen des Benzylrestes diastereotop und damit magnetisch nichtäquivalent. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von VII in  $\text{CDCl}_3$  erscheinen daher ABX-Systeme für jedes der beiden *cis-trans*-Isomeren VII(*E*) und VII(*Z*), deren chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten in Tabelle 4 aufgeführt sind. Die beiden Methylenprotonen bilden den AB-Teil, während X der

TABELLE 4

<sup>1</sup>H-NMR-PARAMETER DER KOMPLEXE VII(E) UND VII(Z) (CDCl<sub>3</sub>)

	$\tau(\text{H}_A)$ (ppm)	$\tau(\text{H}_B)$ (ppm)	$\tau(\text{H}_X)$ (ppm)	$J_{AB}$ (Hz)	$J_{AX}$ (Hz)	$J_{BX}$ (Hz)
<i>E</i> -Konfiguration	5.84	6.12	0.73	15.0	6.0	5.0
<i>Z</i> -Konfiguration	4.67	4.98	1.45	13.5	5.6	5.3

am Stickstoff gebundene Wasserstoff ist. Die magnetische Nichtäquivalenz der Methylenprotonen des Benzylrestes beweist die Chiralität von VII und schliesst eine rasche Rotation des 1-Naphthylrestes um die Aryl-Carbenkohlenstoff-Bindung aus.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von [1-Naphthyl-benzoxycarben]-pentacarbonylchrom(0) (IV) in CDCl<sub>3</sub> enthält bei Raumtemperatur nur ein mässig scharfes Singulett bei  $\tau$  4.57 ppm für die Methylenprotonen des Benzylrestes. Da auch bei Temperaturerniedrigung auf  $-100^\circ\text{C}$  in CD<sub>3</sub>OD-Lösung keine Aufspaltung des Signals zu erkennen ist, dürften die diastereotopen Methylenprotonen zufällig magnetisch äquivalent sein.

Die 2-Naphthylkomplexe IX und X mit dem Benzyl- bzw. Isopropylrest am Stickstoffatom wurden in CDCl<sub>3</sub>, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CD<sub>3</sub> sowie CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub> <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch vermessen. Neben den Signalen der *E/Z*-Isomeren waren keine weiteren Signalaufspaltungen zu beobachten. Auch bei Tieftemperaturmessungen bis zu  $-90^\circ\text{C}$ , die in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>CD<sub>3</sub> und CD<sub>3</sub>OCD<sub>3</sub> durchgeführt wurden, traten weder Signalverbreiterungen noch Koaleszenzen auf. Wie in Verbindung VIII rotiert der 2-Naphthylrest in den Komplexen IX und X bis  $-90^\circ\text{C}$  so rasch, dass die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische Beobachtung der atropisomeren Formen nicht möglich ist.

Vor kurzem wurde über eine magnetische Nichtäquivalenz diastereotoper Gruppen in Aminocarben-pentacarbonylchrom(0)-Komplexen berichtet, in denen die Atropisomerie durch eine an das Carbenkohlenstoffatom gebundene substituierte Vinylgruppe verursacht wird [22].

### Trennung der Atropisomeren

Bei der Darstellung von [1-Naphthyl-(*R*)- $\alpha$ -phenyläthylaminocarben]-pentacarbonylchrom(0) (VI) erhält man die *cis-trans*-Isomeren im Verhältnis VI(*E*) : VI(*Z*) = 7 : 1. Kristallisiert man dieses Gemisch nach Chromatographie an SiO<sub>2</sub> aus Diäthyläther/Pent. um, so fällt das schwerer lösliche *E*-Isomere rein an. Das leichter lösliche *Z*-Isomere konnte bisher nicht vollständig vom *E*-Isomeren befreit werden. Wir beschränkten daher unsere Versuche zur Trennung der Atropisomeren auf die Verbindung VI(*E*).

Nach 18-maligem fraktionierten Kristallisieren aus Diäthyläther/Pentan zeigte die das (–)-drehende Diastereomere angereichert enthaltende, schwerer lösliche Fraktion spezifische Drehwerte von  $[\alpha]_{546}^{20} - 168^\circ$ ,  $[\alpha]_{578}^{20} - 123^\circ$ ,  $[\alpha]_{589}^{20} - 113^\circ$  ( $2 \times 10^{-3}$  M Benzollösung). Vereinigung der Mutterlaugen der ersten fünf Kris-



TABELLE 5

SPEZIFISCHE DREHWERTE ( $2 \times 10^{-3}$  M BENZOLLÖSUNG) VERSCHIEDENER ATROPISOMEREN-  
GEMISCHE VON KOMPLEX VI(E)

(-)/VI(E)/(+)/VI(E)	83/17	72/28	54/46	50/50	43/57
$[\alpha]_{546}^{20}$	-167°	-114°	-8°	+11°	+46°

tallisationen ergab mit  $[\alpha]_{546}^{20} + 46^\circ$ ,  $[\alpha]_{578}^{20} + 41^\circ$ ,  $[\alpha]_{589}^{20} + 39^\circ$  ( $2 \times 10^{-3}$  M Benzollösung) die bisher höchsten spezifischen Drehwerte für die das (+)-drehende Diastereomere angereichert enthaltende, leichter lösliche Fraktion.

Durch Integration der Methylsignale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *E*-[1-Naphthyl-(*R*)- $\alpha$ -phenyläthylaminocarben]-pentacarbonylchrom(0) (VI(*E*)) kann das Verhältnis der (-)- und (+)-Atropisomeren in verschiedenen Diastereomerengemischen bestimmt und mit den Drehwerten korreliert werden. Wie dem in der Kurzmittteilung [10] abgebildeten Spektrum zu entnehmen ist, entspricht das Dublett bei höherem Feld dem (-)-Isomeren von VI(*E*), das bei tieferem Feld dem (+)-Isomeren von VI(*E*). Aus den in Tab. 5 angegebenen Isomerenverhältnissen (+)VI(*E*)/(-)VI(*E*) und den zugehörigen Drehwerten lassen sich die Drehwerte der optisch reinen Atropisomeren (+)VI(*E*) zu etwa  $+275^\circ$  und (-)VI(*E*) zu etwa  $-250^\circ$  ( $2 \times 10^{-3}$  M Benzollösung) extrapolieren. Die absoluten Konfigurationen sind nicht bekannt. Eine Zuordnung auf der Basis der unterschiedlichen Abschirmung der Methylgruppe des (*R*)- $\alpha$ -Phenyläthylrestes im Bereich der 1-Naphthylgruppe wurde versucht [11].

### Isomerisierungsreaktionen an Aminocarben-Komplexen

Bei der Darstellung der Aminocarben-Komplexe V—X wird bevorzugt das Atropisomerenpaar mit *E*-Konfiguration gebildet, in dem Aryl- und *N*-Alkylrest *cis*-ständig sind. Durch Variation der Reaktionsbedingungen lässt sich das *E/Z*-Verhältnis verschieben. Während die *E/Z*-Isomeren von VI bei Raumtemperatur im Verhältnis 6 : 1 entstehen, gelingt es, wie  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen zeigten, bei Reaktionstemperaturen von 0 bis  $-5^\circ\text{C}$ , den Anteil des *Z*-Isomeren auf etwa 25% zu erhöhen. Da die bekannte Stabilität der Aminocarben-Komplexe gegen thermische Isomerisierung [23] auch für die neuen Komplexe V—X bestätigt werden konnte, wurde untersucht, ob sich das *E/Z*-Isomerenverhältnis durch basenkatalysierte Isomerisierung verschieben lässt.

Die Energiebarriere für die Isomerisierung Schiffischer Basen liegt erheblich niedriger als die für die unkatalysierte *cis*—*trans*-Isomerisierung von Olefinen [24,25]. Ähnlich bilden Aminocarben-Komplexe, im Gegensatz zu Alkoxy-carben-Komplexen, stabile *cis*—*trans*-Isomere. Die Inversion am Sauerstoff erfordert eine wesentlich geringere Aktivierungsenergie als die Rotation um die C=N-Doppelbindung. Führt man daher die Aminocarben-Komplexe durch Abzug des Protons am Stickstoff mit Hilfe starker Basen in die entsprechenden Anionen über, so sollte die Aktivierungsenergie der *cis*—*trans*-Isomerisierung erheblich gesenkt werden.

Behandelt man ein 3 : 1-*E/Z*-Isomerengemisch von [Phenyl-(*R*)- $\alpha$ -phenyläthylaminocarben]-pentacarbonylchrom(0) (V) bei Raumtemperatur mit Natrium-t-

butylat, so verringert sich nach hydrolytischer Aufarbeitung der Anteil des *Z*-Isomeren auf 6 : 1. Isomerisiert man dieses 6 : 1-Gemisch dagegen mit Natrium-*t*-butylat bei  $-25^{\circ}\text{C}$ , dann verschiebt sich das *E/Z*-Verhältnis auf 2 : 1. Bei der basenkatalysierten Isomerisierung von [1-Naphthyl-(*R*)- $\alpha$ -phenyläthylaminocarben]-pentacarbonylchrom(0) (VI) ergeben sich dagegen nur kleinere Verschiebungen im *E/Z*-Isomerenverhältnis. Ein 4 : 1-*E/Z*-Gemisch ergibt mit Na-*t*-Butylat bei Raumtemperatur ein 7 : 1-*E/Z*-Isomerengemisch, dessen *Z*-Anteil sich bei  $-25^{\circ}\text{C}$  nur bis zu einem 5 : 1-*E/Z*-Verhältnis erhöht. Demgegenüber wurde berichtet, dass das reine *E*-Isomere von [Methyl-methylaminocarben]-pentacarbonylchrom(0) bei Raumtemperatur mit Natrium-*t*-butylat in ein *E/Z*-Gemisch von 1 : 10 umgewandelt werden kann [26].

### Basenkatalysierte Isomerisierung von *E*-[1-Naphthyl-(*R*)- $\alpha$ -phenyläthylaminocarben]-pentacarbonylchrom(0) (VI(*E*))

Mit Hilfe des *E*-Isomeren von  $(\text{CO})_5\text{CrC}(1-\text{C}_{10}\text{H}_7)\text{NHCH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ , in dem das (–)-drehende Atropisomere (–)VI(*E*) angereichert ist, kann geprüft werden, ob der 1-Naphthylrest bei der über das Anion erfolgenden Einstellung des *cis*–*trans*-Gleichgewichts rotieren kann. Jede Rotation sollte zu einer Epimerisierung führen, die an der Veränderung der Signalintensitäten innerhalb der *E*- bzw. *Z*-Methylresonanzen zu erkennen sein müsste.

Wir führten daher die basenkatalysierte *cis*–*trans*-Isomerisierung mit VI(*E*), das zu etwa 70% aus dem (–)-drehenden Atropisomeren bestand (Fig. 2a), bei verschiedenen Temperaturen durch und untersuchten die Reaktionsprodukte  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch. Nach Behandlung mit Natrium-*t*-butylat bei Raumtemperatur zeigt das Kernresonanzspektrum (Fig. 2b) geringe Mengen des völlig epimerisierten *Z*-Isomeren VI(*Z*) neben viel *E*-Isomeren, das gegenüber dem Ausgangsmaterial etwas stärker epimerisiert ist. Führt man den gleichen Versuch bei  $+50^{\circ}\text{C}$  durch, so steigt nach einer Reaktionszeit von 40 Minuten der Anteil der völlig epimerisierten *Z*-Isomeren VI(*Z*) und der Epimerisierungsgrad des noch vorhandenen *E*-Isomeren VI(*E*) (Fig. 2c). Da sowohl *E*- als auch *Z*-[1-Naphthyl-(*R*)- $\alpha$ -phenyläthylaminocarben]-pentacarbonylchrom(0) bis  $+80^{\circ}\text{C}$  konfigurationsstabil sind, zeigen diese Untersuchungen, dass der 1-Naphthylrest bei der *cis*–*trans*-Isomerisierung über das Anion um die Bindung Arylrest–C(Carben) rotieren kann.

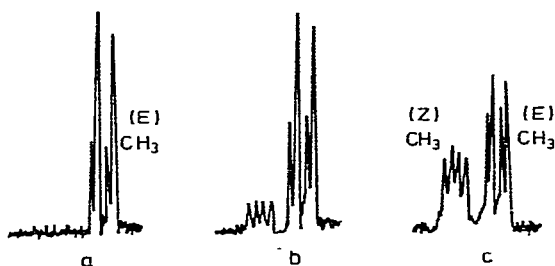


Fig. 2 Methylbereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von VI(*E*) in  $\text{CD}_3\text{OD}$  vor und nach der basenkatalysierten Isomerisierung.

## Beschreibung der Versuche

Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel waren getrocknet und mit Stickstoff gesättigt. Das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (0.063–0.02 mm, Fa. Merck) wurde bei Raumtemperatur am Hochvakuum von Sauerstoff befreit und unter Stickstoff aufbewahrt.

IR-Spektren: Perkin—Elmer, Modelle 21 und 157.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian A60, T60 und XL100.

Massenspektren: Atlas CH4, Ionenquelle T04.

Drehwerte: Perkin—Elmer, Polarimeter 141M ( $2 \times 10^{-3}$  M Benzollösungen; 1 dm-Küvetten).

### 1. [2-Naphthyl-methoxycarben]-pentacarbonylchrom(0) (III)

Zu einer Suspension von 2.2 g (10 mmol) Cr(CO)<sub>6</sub> in 200 ml Äther wird bei Raumtemperatur langsam eine Lösung von 10 mmol 2-Naphthyllithium [27] in 30 ml Äther zugetropft. Die Reaktionslösung färbt sich zunächst gelb und dann dunkelbraun, während das Chromhexacarbonyl in Lösung geht. Nachdem alles 2-Naphthyllithium zugetropft ist, wird noch 20 Minuten gerührt und dann das Lösungsmittel abgezogen.

Der dunkelbraune Rückstand wird in 50 ml Wasser gelöst und unter Rühren so lange mit kleinen Portionen von Trimethyloxonium-tetrafluoroborat versetzt, bis die wässrige Phase schwach sauer reagiert. Der [2-Naphthyl-methoxy]-carben-Komplex scheidet sich bei Zugabe des Oxoniumsalzes als rotes Öl ab. Die wässrige Phase wird mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> leicht alkalisch gemacht und der Carbenkomplex mit Äther extrahiert.

Die Ätherphase wird abgetrennt und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> filtriert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein dunkelroter Rückstand, der in wenig Hexan aufgenommen und mit Hexan chromatographiert wird. Die dunkelrote Hauptzone wird aufgefangen. Umkristallisieren aus Hexan liefert dunkelrote Kristalle. Ausbeute 2.21 g (61%).

### 2. [1-Naphthyl-benzoxycarben]-pentacarbonylchrom(0) (IV)

Zu einer Lösung von 720 mg (2 mmol) [1-Naphthyl-methoxycarben]-pentacarbonylchrom(0) (II) in 10 ml Diäthyläther gibt man 5 ml Benzylalkohol sowie etwas Natriummethylat, gelöst in Methanol. Das Reaktionsgemisch wird bei Raumtemperatur in Gegenwart von Molekularsieb (4 Å, Perlform) einen Tag gerührt. Dann wird die dunkelrote Lösung in Wasser gegeben und das ausgefallene [1-Naphthyl-benzoxycarben]-pentacarbonylchrom(0) (IV) mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zieht man das Lösungsmittel ab und destilliert den überschüssigen Benzylalkohol am Hochvakuum ab. Das Rohprodukt wird mit Hexan chromatographiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein dunkelrotes, hochviskoses Öl, das nach längerem Stehen bei –25°C kristallisiert. Ausbeute 0.51 g (58%).

### 3. [1-Naphthyl-(*R*)- $\alpha$ -phenyläthylaminocarben]-pentacarbonylchrom(0) (VI)

Zu einer Lösung von 1.09 g (3 mmol) [1-Naphthyl-methoxycarben]-pentacarbonylchrom(0) (II) in 30 ml Diäthyläther werden 480 mg (4 mmol) *R*-(+)- $\alpha$ -Phenyläthylamin gegeben. Anschliessend wird so lange bei 0°C gerührt, bis die anfangs orangerote Lösung keine Farbaufhellung mehr zeigt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird das überschüssige Amin am Hochvakuum abdestilliert. Der orangerote Rückstand wird mit einem Benzol/Hexan-Gemisch von 1 : 4 chromatographiert. Die gelbe Zone wird vom Lösungsmittel befreit. Man erhält gelbe, nadelförmige Kristalle der *E*- und *Z*-Isomeren im Verhältnis 4 : 1. Ausbeute 1.03 g (72%).

### 4. [Phenyl-(*R*)- $\alpha$ -phenyläthylaminocarben]-pentacarbonylchrom(0) (V)

940 mg (3 mmol) [Phenyl-methoxycarben]-pentacarbonylchrom(0) (II) werden analog 3. mit *R*-(+)- $\alpha$ -Phenyläthylamin umgesetzt und chromatographiert. Die Reaktion ergibt ein gelbes feinkristallines Produkt der *E*- und *Z*-Isomeren im Verhältnis 3 : 1. Ausbeute 1.11 g (93%).

### 5. [1-Naphthyl-benzylaminocarben]-pentacarbonylchrom(0) (VII)

1.09 g (3 mmol) [1-Naphthyl-methoxycarben]-pentacarbonylchrom(0) (II) werden analog 3. mit einem geringen Überschuss an Benzylamin umgesetzt und aufgearbeitet. Die Verbindung fällt in Form eines gelben harzartigen Öls an. Ausbeute 0.90 g (68%).

### 6. [2-Naphthyl-(*S*)- $\alpha$ -phenyläthylaminocarben]-pentacarbonylchrom(0) (VIII)

Zu einer Lösung von 1.31 g (3.6 mmol) [2-Naphthyl-methoxycarben]-pentacarbonylchrom(0) (III) in 50 ml Äther gibt man 610 mg (5 mmol) *S*-(-)- $\alpha$ -Phenyläthylamin. Bei 0°C wird so lange gerührt, bis keine weitere Farbaufhellung mehr eintritt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird das überschüssige Amin am Hochvakuum abdestilliert.

Man nimmt den gelbroten öligen Rückstand in wenig Hexan/Benzol auf und chromatographiert mit Hexan/Benzol (4 : 1) bis der Vorlauf aus der Säule ausgetreten ist. Dann entfernt man die oberste Schicht der Säule mit nicht eluierbaren Rückständen und wäscht die Hauptzone mit Äther von der Säule. Nach dem Einengen bilden sich auf Zusatz von Hexan Kristalle.

Beim Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein Gemisch der *E*- und *Z*-Isomeren im Verhältnis 3 : 1. Ausbeute 1.42 g (87%).

### 7. [2-Naphthyl-benzylaminocarben]-pentacarbonylchrom(0) (IX)

Zu einer Lösung von 400 mg (1.1 mmol) [2-Naphthyl-methoxycarben]-pentacarbonylchrom(0) (III) in 50 ml Äther gibt man bei Raumtemperatur unter Rühren 320 mg (3 mmol) Benzylamin. Es tritt sofort Gelbfärbung der roten Lösung ein.

Die weitere Aufarbeitung und Reinigung erfolgt wie unter 6. beschrieben.

Umkristallisieren aus Äther/Hexan ergibt bei tiefer Temperatur hellgelbe Kristalle, die etwa ab  $-5^{\circ}\text{C}$  zu schmelzen beginnen. Bei einem *E*- und *Z*-Isomerenverhältnis von 7 : 4 liegt der Komplex bei Raumtemperatur als harzartiges Öl vor. Ausbeute 0.29 g (60%).

### 8. [2-Naphthyl-isopropylaminocarben]-pentacarbonylchrom(0) (*X*)

Zu einer Lösung von 610 mg (1.7 mmol) [2-Naphthyl-methoxycarben]-pentacarbonylchrom(0) (*III*) in 50 ml Äther gibt man bei  $0^{\circ}\text{C}$  unter Rühren 220 mg (4 mmol) Isopropylamin. Es tritt schnelle Gelbfärbung der roten Lösung ein. Nach 10 Min. wird analog 6. aufgearbeitet. Man erhält gelbe Kristalle der *E*- und *Z*-Isomeren im Verhältnis 2 : 1. Ausbeute 0.53 g (80%).

### 9. Trennung von (+)- und (–)-*E*-[1-Naphthyl-(*R*)- $\alpha$ -phenyläthylaminocarben]-pentacarbonylchrom(0)

Kristallisiert man das nach 3. und 10. dargestellte *cis*–*trans*-Gemisch *VI* nach der Chromatographie aus Diäthyläther/Pentan um, so erhält man das schwerer lösliche *E*-Isomere in reiner Form. Nach 18-maligem fraktioniertem Kristallisieren des *E*-Isomeren aus Diäthyläther/Pentan enthält die schwerer lösliche Fraktion das (–)-drehende Atropisomere angereichert:  $[\alpha]_{546}^{20} - 168^{\circ}$  ( $2 \times 10^{-3} M$  in Benzol); Schmp.  $112^{\circ}\text{C}$ . (Gef.: C, 63.98; H, 3.83; N, 3.18; Cr, 11.64; Mol.-Gew. (osmometrisch in Benzol), 443.  $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{CrNO}_5$  ber.: C, 63.86; H, 3.80; N, 3.10; Cr, 11.52%; Mol.-Gew., 451.4.)

Die Mutterlaugen der ersten fünf Kristallisationen, in denen das Atropisomere (+)*VI*(*E*) angereichert ist, werden vereinigt und erneut der Kristallisation unterworfen. Die in Lösung verbleibende leichter lösliche Fraktion weist einen spezifischen Drehwert von  $[\alpha]_{546}^{20} + 46^{\circ}$  ( $2 \times 10^{-3} M$  in Benzol) auf. Schmp.  $111^{\circ}\text{C}$ . (Gef.: C, 64.19; H, 4.07; N, 3.16; Cr, 11.69; Mol.-Gew. (osmometrisch in Benzol), 440.  $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{CrNO}_5$  ber.: C, 63.86; H, 3.80; N, 3.10; Cr, 11.52%; Mol.-Gew., 451.4.)

### 10. Umsetzung von [1-Naphthyl-(*R*)- $\alpha$ -phenyläthylaminocarben]-pentacarbonylchrom(0) (*VI*) mit *Na*-butylat

450 mg (1 mmol)  $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{1-C}_{10}\text{H}_7)\text{NHCH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$ -Isomerengemisch *VI*(*E*) : *VI*(*Z*) = 4 : 1, das nach 3. erhalten werden kann, werden in 4 ml Butanol eingetragen, in dem vorher unter Erwärmen 23 mg (1 mmol) Natrium gelöst worden sind. Der Zusatz einiger Tropfen Äther soll das Erstarren des Lösungsmittels verhindern. Nach 30-minütigem Stehen bei Raumtemperatur wird Wasser zugesetzt, wobei der Komplex ausfällt. Dieser wird in Äther aufgenommen, die Lösung wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und der nach dem Abziehen des Äthers verbleibende Rückstand mit Benzol an  $\text{SiO}_2$  chromatographiert. Man erhält eine Mischung von *E*- und *Z*- $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{1-C}_{10}\text{H}_7)\text{NHCH}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)$  etwa im Verhältnis 7 : 1. Behandelt man dieses 7 : 1-Gemisch anstatt wie eben beschrieben 20 Minuten bei  $-25^{\circ}\text{C}$ , so erhält man ein *E* : *Z*-Gemisch von 5 : 1.

## Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Der Firma Dynamit Nobel AG danken wir für Überlassung von *S*-(–)- $\alpha$ -Phenyläthylamin.

## Literatur

- 1 (a) H. Brunner and J. Wachter, *J. Organometal. Chem.*, **107** (1976) 307; (b) K. Weiss und E.O. Fischer *Chem. Ber.*, im Druck.
- 2 E. Moser und E.O. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, **13** (1968) 387.
- 3 E. Moser und E.O. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, **16** (1969) 275.
- 4 O.S. Mills und A.D. Redhouse, *Angew. Chem.*, **77** (1965) 1142; *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **4** (1965) 1082.
- 5 O.S. Mills und A.D. Redhouse, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 642.
- 6 E.O. Fischer und H.J. Kollmeier, *Chem. Ber.*, **104** (1971) 1339.
- 7 G.H. Christie und J. Kenner, *J. Chem. Soc.*, **121** (1922) 614.
- 8 R. Adams und H.C. Yuan, *Chem. Rev.*, **12** (1933) 261.
- 9 E.L. Eliel, *Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse, 1966.
- 10 H. Brunner, E.O. Fischer und M. Lappus, *Angew. Chem.*, **83** (1971) 1022; *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **10** (1971) 942.
- 11 M. Lappus, Dissertation, TU München, 1972.
- 12 H. Brunner und J. Wachter, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 13 J. Doppelberger, Diplomarbeit, TU München, 1974.
- 14 E.O. Fischer und A. Maasböhl, *Chem. Ber.*, **100** (1967) 2445.
- 15 E.O. Fischer, C.G. Kreiter, H.J. Kollmeier, J. Müller und R.D. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, **28** (1971) 237.
- 16 E.O. Fischer und R. Aumann, *Angew. Chem.*, **79** (1967) 900; *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **6** (1967) 879.
- 17 E.O. Fischer und U. Klabunde, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89** (1967) 7141.
- 18 J.A. Connor und E.O. Fischer, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 578.
- 19 T. Leedal, *Tetrahedron Letters*, (1968) 1683.
- 20 P. Laszlo, *Progr. NMR Spectroscopy*, **3** (1967) 231.
- 21 C.G. Kreiter, Habilitationsschrift, TU München, 1971.
- 22 K.H. Dötz und C.G. Kreiter, *J. Organometal. Chem.*, **99** (1975) 309.
- 23 E. Moser und E.O. Fischer, *Naturwissenschaften*, **54** (1967) 615.
- 24 D.Y. Curtin und J.W. Hausser, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83** (1961) 3474.
- 25 E. Haselbach und E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta*, **51** (1968) 16.
- 26 E. Moser und E.O. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, **15** (1968) 147.
- 27 H. Gilman, E.A. Zoellner und W.M. Selby, *J. Amer. Chem. Soc.*, **55** (1933) 1252.