

Journal of Organometallic Chemistry, 202 (1980) 13–21
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

METALLKOMPLEXE VON CYCLOPHANEN

V. REAKTION VON 2,6,15,19-TETRATHIA[7.7]PARACYCLOPHAN MIT $\text{Cr}(\text{CO})_6$. EINE NEUE MÖGLICHKEIT DER SCHWEFELEXTRUSION AUS EINEM THIAPHAN

ALI R. KORAY und MANFRED L. ZIEGLER *

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270,
D 6900 Heidelberg 1 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 23. Mai 1980)

Summary

The reaction of 2,6,15,19-tetrathia[7.7]paracyclophane with $\text{Cr}(\text{CO})_6$ is described. The reaction products demonstrate the tendency of the 1,3-propanedithia unit to be cleaved off under the influence of the metal carbonyl. The reaction products allow a radical mechanism to be proposed for the elimination of the 1,3-propanedithia unit.

Zusammenfassung

Die Reaktion von 2,6,15,19-Tetrathia[7.7]paracyclophan mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ wird beschrieben. Die Produkte zeigen die Tendenz der 1,3-Propandithia-Einheit unter dem Einfluss des Metallcarbonyls abgespalten zu werden. Die Reaktionsprodukte legen einen radikalischen Mechanismus für die Extrusion der 1,3-Propandithia-Einheit nahe.

Einleitung

In einer vorangegangenen Arbeit berichteten wir über die Reaktion des 2,6,15,19-Tetrathia[7.7]paracyclophan (1) mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$, bei der wir mit 30%iger Ausbeute den zweikernigen Fe-Komplex (2) isolieren und eindeutig charakterisieren konnten [1].

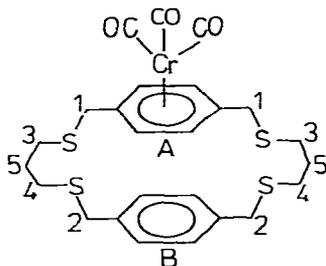
* Korrespondenzautor.

Dieses Ergebnis zeigte uns, dass die 1,3-Propandithia-Einheit mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ aus dem organischen Liganden abgespalten und in einem metall-organischen Tricyclus wieder fixiert werden konnte. Das Schicksal des Phan-Gerüsts bei dieser Umsetzung konnten wir nicht aufklären.

Um dieses Phänomen näher zu untersuchen, setzten wir **1** mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ um. Die Reaktion in siedendem Methylcyclohexan (48 Std.) lieferte ein Produktgemisch, das gemäss Dünnschichtchromatogram aus acht Komponenten bestand. Es war äusserst schwierig, die einzelnen Fraktionen, die alle gelb gefärbt waren und sehr ähnliche R_f -Werte besaßen, voneinander zu trennen. Mit Hilfe der präparativen Dünnschichtchromatographie ist es uns gelungen, fünf Produkte zu isolieren und zu charakterisieren.

Diskussion der Ergebnisse

Figur 1 veranschaulicht die fünf Spezies, die aus dem Produktgemisch von acht Verbindungen isoliert und charakterisiert werden konnten. Es handelt sich dabei um $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe. $(\eta^6\text{-}p\text{-Xylol})$ chromtricarbonyl (**5**) und $(\eta^6\text{-}[2.2]\text{Paracyclophan})$ chromtricarbonyl (**7**) sind bereits beschrieben [2,3,12], die Verbindungen $(\eta^6\text{-}2,6,15,19\text{-Tetrathia}[7.7]\text{paracyclophan})$ chromtricarbonyl



(**3**), $(8\text{-}13\text{-}\eta : 21\text{-}26\text{-}\eta\text{-}2,6,15,19\text{-Tetrathia}[7.7]\text{paracyclophan})$ bis(chromtricarbonyl) (**4**) und $(\eta^6\text{-}2,6\text{-Dithia}[7.2]\text{paracyclophan})$ chromtricarbonyl (**6**) dagegen wurden erstmals erhalten.

3 ist das Hauptprodukt der Reaktion; die Verbindung wurde charakterisiert durch Elementaranalyse, IR-, ^1H - und ^{13}C -NMR- sowie Massenspektren. In Tab. 1 sind die chemischen Verschiebungen von **3** denen des freien Liganden gegenübergestellt. Die Zuordnung der einzelnen Signale erfolgte durch Vergleich mit Literaturdaten von Aromachromtricarbonylkomplexen [4], wobei vor allem die Hochfeldverschiebung der Protonen des komplexierten Ringes diagnostisch war. Auch im ND- ^{13}C -PFT-NMR-Spektrum (Tab. 1) ist eine signifikante Hochfeldverschiebung der ^{13}C -Kerne des komplexierten Benzolringes zu beobachten [5–8], die chemische Verschiebung im unkomplexierten Ring ändert sich gegenüber dem freien Liganden nur unwesentlich.

Das IR-Spektrum von **3** in CH_2Cl_2 zeigt das typische Bandenmuster der Aromat- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe, die längerwellige Bande der Rasse *E* ist in Nujol aufgespalten. Im UV-Spektrum ist die typische Charge-Transfer Bande der Aromat- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe bei λ_{max} 321.88 nm ($\epsilon = 10.9 \times 10^3$) zu beobachten [9].

Interessant ist das Massenspektrum von **3**. Sowohl das EI- als auch das CI-Massenspektrum zeigen nicht den Molpeak. Im ersteren tritt als höchster Peak

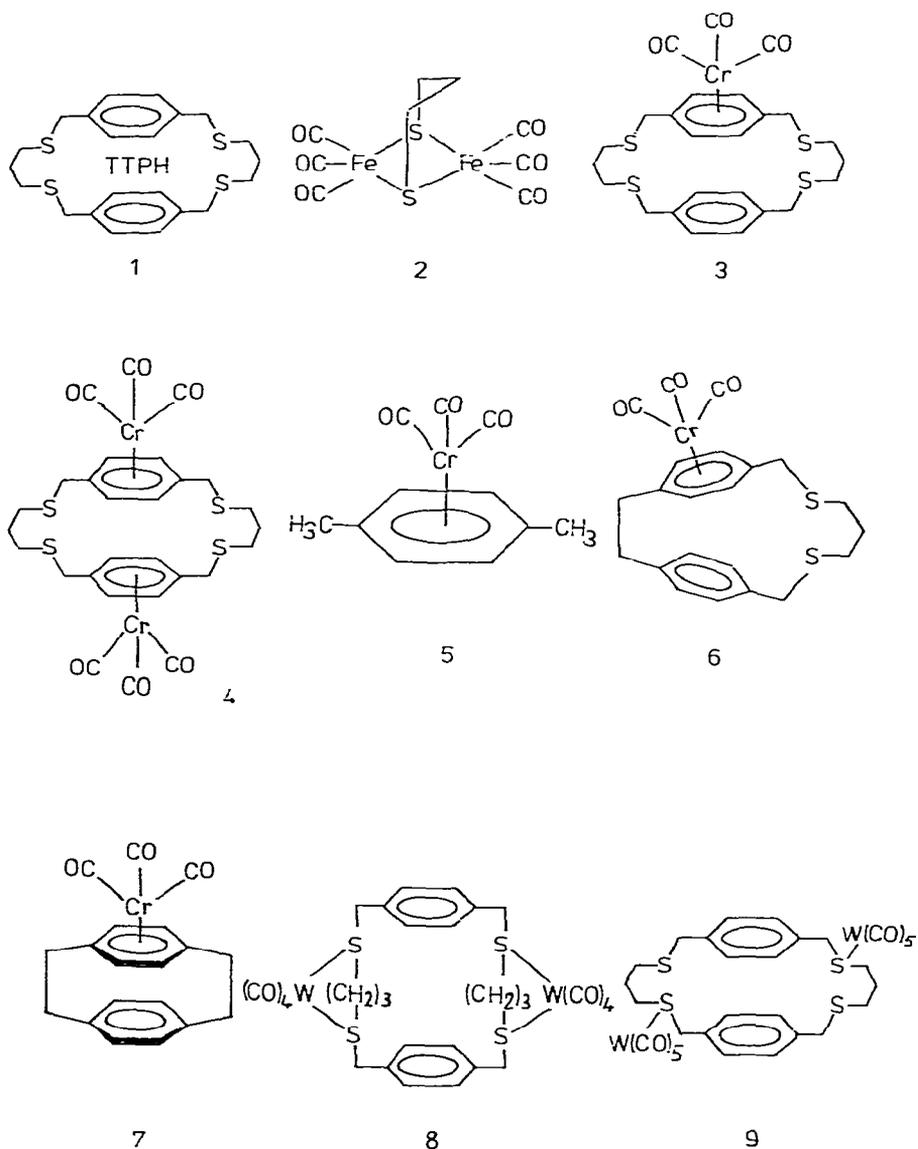


Fig. 1. Strukturformeln von den Verbindungen 1-9.

$m/e = 472$ (TPPHCr⁺) auf (Fig. 2a), im letzteren wurde mit Isobutan oder Methan als Reaktandgas als Quasimolekülion (MH⁺) ein Peak der Masse 473 registriert. Das Nichtauftreten des Molpeaks bzw. der Fragmente, die durch sukzessive Abspaltung von 2 CO Molekülen entstehen, war überraschend, da alle bisher beschriebenen Aromat-Cr(CO)₃-Komplexe im EI-MS das Molekülion aufweisen [3,10]. Der Molpeak mit $m/e = 556$ wurde schliesslich im FD-Massenspektrum gefunden und durch Vergleich (Fig. 2c) der beobachteten und berechneten Isotopenverteilung bestätigt [11], die Frage nach dem Schicksal der Spezies im EI- bzw. CI-Massenspektrometer war damit interessant geworden

TABELLE 1

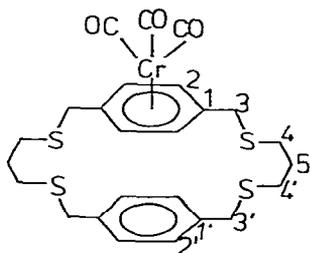
¹H-NMR SPEKTRUM VON 3 (90 MHz, C₂D₂Cl₂, rel. TMS int., Chem. Versch. (δ, ppm), Δδ = δ(Ligand) – δ(Komplex))

Protonen	δ (Komplex)	δ (Ligand)	Δδ	
Ringprotonen A	5.31(s)	7.17	1.80	Die Zentren der beiden Multiplets sind im Vergleich zum Triplett bzw. Quintett im freien Liganden um 0.15 bzw. 0.14 ppm nach tieferem Feld verschoben.
Ringprotonen B	7.23(s)	7.17	-0.06	
1	3.30(s)	3.61	0.31	
2	3.66(s)	3.61	-0.05	
3, 4	2.34(m)			
5	1.67(m)			

C¹³-NMR SPEKTRUM VON 3 (C₂D₂Cl₂, Chem. Versch. (δ, ppm), Δδ = δ(Ligand) – δ(Komplex))

¹³ C-Kerne	δ (Komplex)	δ (Ligand)	Δδ
1	107.65	136.89	29.24
2	93.33	128.80	35.47
3	35.08	35.46	0.38
4	29.76	29.34	-0.42
5	27.94	28.18	0.24
1'	136.95	136.89	-0.06
2'	128.93	128.80	-0.13
3'	35.76	35.46	-0.3
4'	30.01	29.34	-0.67
CO	232.52	—	—

vor allem im Hinblick auf Decarbonylierungsversuche von Cram [12]. So könnte unter den Pyrolysebedingungen bei der Aufnahme des Massenspektrums (190°C/10⁻⁶ Torr) durch Verlust von 3 CO-Gruppen das Metallocenophan (η¹²-TTPH)Cr (Gl. 1) entstanden sein. Das Fragmentierungsschema (Tab. 2) widerspricht dieser Vorstellung nicht. Ein Schlüsselbruchstück ist dabei [Bis-(η⁶-*p*-Xylol)Cr]⁺ mit *m/e* = 264, dessen Identität durch Vergleich der beobachteten mit der berechneten Isotopenverteilung bestätigt wurde.



Es lag deshalb nahe, unter den Bedingungen eines Massenspektrometers die Synthese von (η¹²-TTPH)Cr aus (η⁶-TTPH)Cr(CO)₃ zu versuchen. Pyrolysen von (η⁶-TTPH)Cr(CO)₃ bei 190–200°C/10⁻⁴–10⁻⁵ Torr brachten jedoch keinen Erfolg, ebenso wenig der Versuch, das Metallocenophan durch Cokondensation von Cr-Atomen und TTPH im Metallverdampfer zu erhalten.

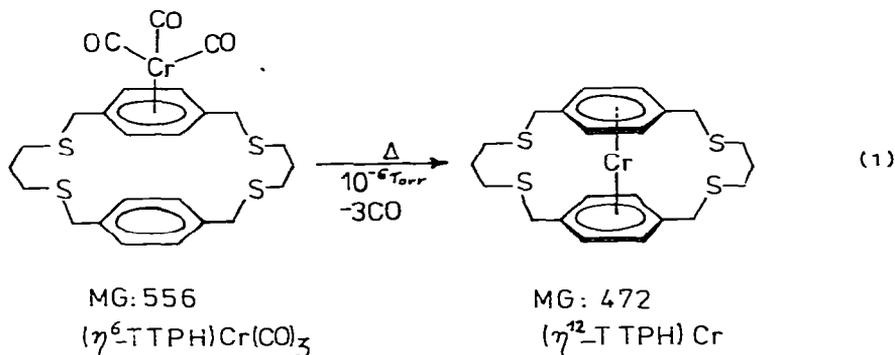
Der Bis(chromtricarbonyl)TTPH-Komplex 4, der sich nur durch eine wenig ergiebige Langzeitextraktion in geringer Ausbeute erhalten lässt, wurde durch Elementaranalyse und sein IR-Spektrum im ν(CO)-Bereich charakterisiert. Die schlechte Löslichkeit bzw. der niedrige Dampfdruck der Spezies liessen ¹H-,

TABELLE 2
FRAGMENTIERUNGEN EINZELNER SPEZIES

(TTPH)Cr(CO) ₃ (556; 3)			(η ⁶ -2,6-Dithia[7.2]paracyclophan)Cr(CO) ₃ (450; 6)		
m/e	Bruchstück	rel. Int. (%)	m/e	Bruchstück	rel. Int. (%)
472	C ₂₂ H ₂₈ S ₄ Cr ⁺	2.8	450	C ₂₂ H ₂₂ S ₂ O ₃ Cr ⁺	10
420	C ₂₂ H ₂₈ S ₄ ⁺	19.5	366	C ₁₉ H ₂₂ S ₂ Cr ⁺	100
368	C ₁₈ H ₂₄ S ₂ Cr ⁺	5.6	261	C ₁₆ H ₁₈ Cr ⁺	18
316	C ₁₉ H ₂₄ S ₂ ⁺	11.2	157	C ₈ H ₉ Cr ⁺	28
264	C ₁₆ H ₂₀ Cr ⁺	7.7	105	C ₈ H ₉ ⁺	44
208	C ₁₆ H ₁₆ ⁺	38.5	52	Cr ⁺	51
104	C ₈ H ₈ ⁺	100	28	CO ⁺	10
91	C ₇ H ₇ ⁺	22.5			
78	C ₆ H ₆ ⁺	10.6			
52	Cr ⁺	4.7			
28	CO ⁺	10.6			

¹³C-NMR- bzw. massenspektrometrische Untersuchungen nicht zu.

Die Ausbeuten an 5, 6 und 7 sind sehr gering, was auf das verlustreiche Trennverfahren zurückzuführen ist; erst mehrmalige Trennung auf präparativen



Dünnschichtplatten mit Variation des Laufmittelgemisches ergab analysenreine Substanzen. Die bereits beschriebenen 5 [2] und 7 [3] wurden anhand ihrer Elementaranalyse, ihres Massenspektrums sowie durch Literaturvergleich ihrer Schmelzpunkte und ihres IR-Spektrums identifiziert.

Im Massenspektrum von 6 findet man ausser dem Molekülion ($M^+ = 450$) Fragmente (Tab. 2), die durch Abspaltung der drei CO-Gruppen, des Cr-Atoms sowie der 1,3-Dithiapropylkette entstehen. Die simulierte und beobachtete Isotopenverteilung für den Molpeak (Fig. 2b) stimmen sehr gut überein. Im IR-Spektrum werden im $\nu(\text{CO})$ -Bereich zwei Banden bei 1965 und 1882 cm^{-1} registriert, wobei die längerwellige Bande erwartungsgemäss verbreitert ist. Der Phanylignand in 6, das 2,6-Dithia[7.2]paracyclophan, ist ein neues Molekül in der Klasse der sterisch gespannten Phane; hier wurde es in Form seines Cr(CO)₃-Komplexes isoliert. Eine ähnliche Verbindung, das 2,6-Dithia[7.1]paracyclophan, wurde vor kurzem von Staab und Mitarbeitern durch Cyclisierung von

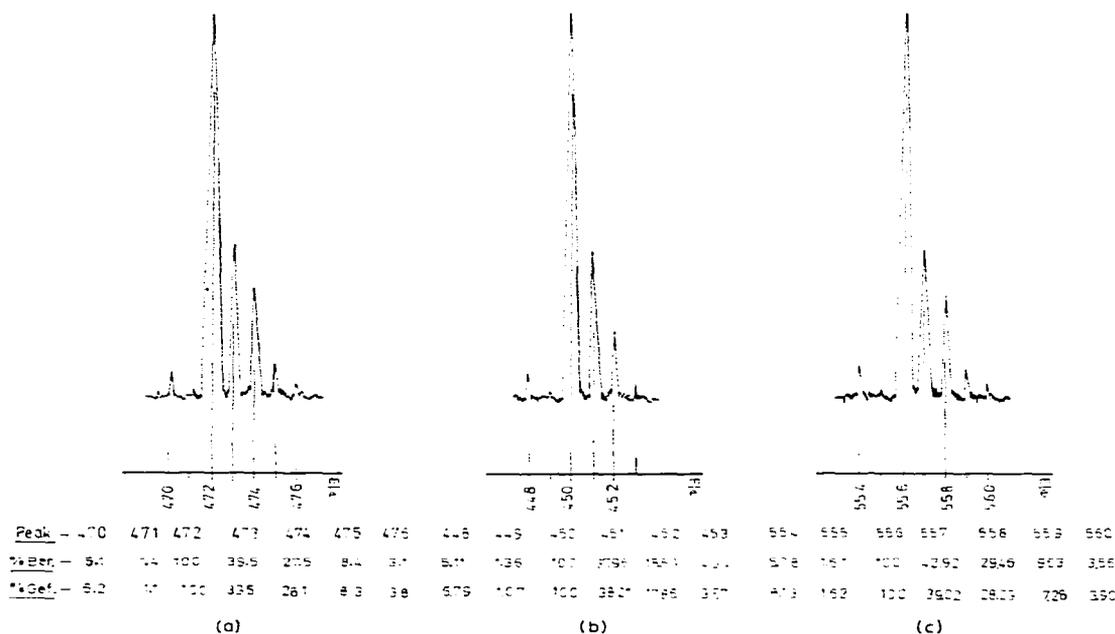


Fig. 2. Berechnete und beobachtete Isotopenverteilungen von (a) $[(TTPH)Cr]^+$, (b) $[(TTPH)Cr(CO)_3]^+$ (3), und (c) $[\eta^6\text{-}2,6\text{-Dithia}[7.7]\text{paracyclophan } Cr(CO)_3]^+$ (6).

4,4'-Bis(brommethyl)diphenylmethan mit 1,3-Propandithiol synthetisiert [13].

Von den acht bei der Reaktion entstandenen Spezies konnten wir fünf eindeutig charakterisieren. Bei den drei verbleibenden, die in noch geringer Ausbeute entstehen und deren Trennung bisher nicht gelungen ist, deutet das IR-Spektrum des Substanzgemisches auf eine Koordination von $Cr(CO)_5$ - bzw. $Cr(CO)_4$ -Einheiten an die Schwefelatome hin. Diese Annahme wird durch Untersuchungen am System $TTPH/W(CO)_6$ bestätigt, wo wir die Spezies $(TTPH)(W(CO)_4)_2$ und $(TTPH)(W(CO)_5)_2$ isolieren und durch Röntgenstrukturanalysen absichern konnten [14].

Die von uns charakterisierten Reaktionsprodukte 5, 6 und 7 zeigen die Tendenz der 1,3-Dithiopropan-Einheit unter Einwirkung von $Cr(CO)_6$ abgespalten zu werden. Mit $Fe(CO)_5$ konnten wir die Dithiakette in einem Zweikernkomplex wieder stabilisieren [1]. Eine analoge Chrom-Spezies, $[(CO)_4Cr]_2S_2(CH_2)_3$, konnten wir nicht beobachten, d.h. das Schicksal dieser Dithiakette konnte nicht aufgeklärt werden. Die sukzessive Abspaltung der beiden Dithiagruppen unter C-C-Verknüpfung wird jedoch durch die Isolierung der Spezies 6 und 7 demonstriert. Das Auffinden von 5 ist ein eindeutiger Hinweis auf den radikalischen Verlauf der Reaktion [1]. Die Umwandlung der Thiaphane in Phane, d.h. die Schwefeleliminierung gelingt über die Sulfonylpyrolyse [15], durch die Photolyse mit einem Phosphit oder Phosphan als Lösungsmittel [16] bzw. über eine Stevens-Umlagerung und Hoffmann-Eliminierung der Sulfoniumsalze [17].

In unserem Falle findet die Umwandlung des Thiaphans in das Phan in Lösung unter Einwirkung von $Cr(CO)_6$ statt. Unter Berücksichtigung des vorgeschlagenen radikalischen Reaktionsverlaufs für Sulfonylpyrolysen [18] kann, vor-

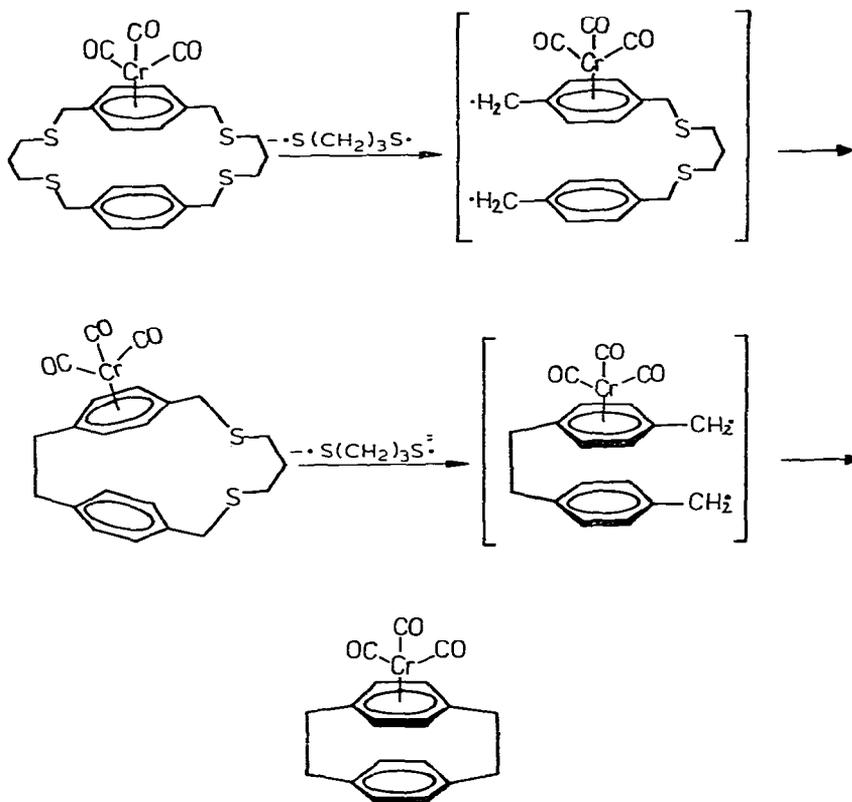


Fig. 3. Möglicher radikalischer Reaktionsverlauf bei der $\text{Cr}(\text{CO})_6$ induzierten Bildung von 7 über 6 aus 3.

ausgesetzt der $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -induzierten Abspaltung der $\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{S}$ -Kette liegt ebenfalls ein radikalischer Mechanismus zugrunde, für die Bildung der Spezies 6 und 7 der in Fig. 3 skizzierte Mechanismus formuliert werden.

Diese alternative Schwefeleextrusion ist aufgrund der niedrigen Ausbeuten und der teilweise mühsamen Trennung der einzelnen Komponenten im Moment mit der Sulfonylpyrolyse bzw. der Photolyse nicht konkurrenzfähig; Umsetzungen von 1 mit anderen Metallcarbonylen sind im Gange.

Experimenteller Teil

Sämtliche Versuche wurden unter N_2 -Atmosphäre und in absoluten mit Argon gesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. TTPH wurde nach einer Vorschrift von Haenel hergestellt [19]. Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 287, die ^1H -NMR-Spektren mit dem Gerät der Fa. Bruker HFX-90, ^{13}C -NMR-Spektren mit dem Gerät der Fa. Varian Associates HX-90, CFT-20 und die Massenspektren mit einem Varian MAT CH 5 und 711 aufgenommen. Zur präparativen Dünnschichtchromatographie wurden die PDS-Platten der Fa. Merck (Kieselgel F-254, 2.5 mm) und der Fa. Schleicher und Schüll (G-1510 LS 254, 1 mm) verwendet.

Durchführung der Reaktion und Isolierung der einzelnen Produkte

1 g (2.4 mmol) TTPH und 2.2 g (9.6 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ wurden in 160 ml Methylcyclohexan 48 Std. am Rückfluss gekocht. Die Reaktionslösung zeigte anschliessend eine gelb-grüne Farbe.

$(\eta^6\text{-TTPH})\text{Cr}(\text{CO})_3$ (**3**). Die Reaktionslösung wurde mit einer Umkehrfritte abfiltriert und der Rückstand mehrmals mit kaltem CH_2Cl_2 gewaschen. Aus diesem liess sich im Soxhlet mit CHCl_3 (ca. 4 Std.) eine blassgelbe Substanz extrahieren, die laut DC ein wenig mit noch unumgesetztem TTPH vermischt war. Auf präparativen Dünnschichtplatten wurde das Substanzgemisch mit einem Polaritätsgradienten chromatographiert, indem mit einer Mischung aus Petrolether 60–70°C/ CH_2Cl_2 (4/1) begonnen und langsam der CH_2Cl_2 -Anteil erhöht wurde. Auf diese Weise lässt sich **3** von TTPH trennen und analysenrein bekommen. Fp: 195°C (Zers.). Ausbeute: 400 mg (=30% bezogen auf **1**) IR($\nu(\text{CO})$): 1960s, 1985s cm^{-1} (CH_2Cl_2); 1965s, 1900s, 1879s cm^{-1} (Nujol). Gef.: C, 54.19; H, 5.18; S, 22.76; Cr, 9.02. $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{S}_4\text{O}_3\text{Cr}$ ber.: C, 53.93; H, 4.97; S, 23.04; Cr, 9.34%.

$(\text{TTPH})[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ (**4**). Der Rückstand der CHCl_3 -Extraktion wurde ca. 1 Woche in einer Langzeitextraktionsapparatur mit THF extrahiert. Aus dem Extrakt liess sich eine Substanz isolieren. Fp: 200°C (Zers.). Ausbeute: 1.4 mg (0.2% bezogen auf **1**) IR($\nu(\text{CO})$): 1955s, 1890s, 1865s cm^{-1} (Nujol). Gef.: C, 48.36; H, 4.26; S, 18.62. $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{S}_4\text{O}_6\text{Cr}_2$ ber.: C, 48.54; H, 4.07; S, 18.51%.

Isolierung von **5**, **6** und **7**. Das Filtrat der ersten CH_2Cl_2 -Extraktion wurde zur Trockne bei Raumtemperatur im Rotationsverdampfer eingedampft und der Rückstand bei 160°C/ 10^{-4} Torr sublimiert. Das gelbe Sublimat wurde in CH_2Cl_2 gelöst und das Produktgemisch, das aus 3 Produkten (**5**, **6**, **7**) und Ausgangssubstanz (**1**) bestand, wurde auf einer PDS-Platte (Merck, 2.5 mm) mit Petrolether 60–70/ CH_2Cl_2 1/2 grob getrennt.

$(\eta^6\text{-}p\text{-Xylol})\text{Cr}(\text{CO})_3$ (**5**). Die Komponente mit dem grössten R_f -Wert (0.71 in CH_2Cl_2 /Petroleum Ether (60–70) 3/1) wurde von der darauffolgenden ($R_f = 0.64$ auf einer PDS-Platte (Schleicher und Schüll, 1 mm) mit langsamer Erhöhung der Polarität des Laufmittelgemisches (CH_2Cl_2 /Petroleum Ether (60–70) 1/3 bis 3/1) getrennt. Fp: 99–100°C (Lit: 97–98°C [2]). Ausbeute: 2.5 mg (=0.1% bezogen auf **1**). Gef.: M^+ 242 (MS, Isotopenverteilung). $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{Cr}$ ber.: C, 54.55; H, 4.04%; MG, 242.19.

$(\eta^6\text{-}2,6\text{-Dithia}[7.2]\text{paracyclophan})\text{Cr}(\text{CO})_3$ (**6**). Ausbeute 1 mg (0.05% bez. auf **1**). Gef.: M^+ 450 (MS, Isotopenverteilung). $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{S}_2\text{O}_3\text{Cr}$ ber.: MG 450.53. IR($\nu(\text{CO})$): 1965s, 1882s cm^{-1} (CH_2Cl_2).

$(\eta^6\text{-}[2.2]\text{Paracyclophan})\text{Cr}(\text{CO})_3$ (**7**). Fp: 190°C (Zers., Lit. 188°C [3]), Ausbeute 1 mg (=0.03% bez. auf **1**). Gef.: M^+ 344 (MS, Isotopenverteilung). $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Cr}$ Ber.: MG 344.33. **7** wurde zusätzlich nach Literaturvorschrift [12] hergestellt und mit dem bei der $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -Reaktion erhaltenen verglichen. IR($\nu(\text{CO})$): 1966s, 1893s cm^{-1} (Literatur [3]: 1968s, 1895s cm^{-1}).

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung von Sach- und Personalmitteln.

Literatur

- 1 A.R. Koray und M.L. Ziegler, *J. Organometal. Chem.*, 169 (1979) C34.
- 2 E.O. Fischer und K. Öfele, *Z. Naturforsch.*, 13 (1958) 458.
- 3 P. Christiani, D. De Filippo, P. Deplano, F. Devillanova, A. Diaz, E.F. Trogu und G. Verani, *Inorg. Chim. Acta*, 12 (1975) 119; H. Ohno, H. Horita, T. Otsubo, Y. Sakata und S. Misumi, *Tetrahedron Lett.*, (1977) 265.
- 4 W. McFarlane und O.S. Grim, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 147; H.P. Fritz und C.G. Kreiter, *ibid.*, 7 (1967) 427; A. Mangini und F. Toddei, *Inorg. Chim. Acta*, 2 (1968) 8; G. Klopmann und K. Noack, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 579.
- 5 G.M. Bodner und L.J. Todd, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 360.
- 6 B.E. Mann, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1973) 2012; M.H. Chisholm, H.C. Clark, L.E. Manzer und J.B. Stothers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 5087.
- 7 K.R. Aris, V. Aris und J.M. Brown, *J. Organometal. Chem.*, 42 (1972) C67.
- 8 D.G. Cooper, R.P. Hughes und J. Powell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 94 (1972) 9244; T.B. Brill und A.J. Kotlar, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 470.
- 9 D.G. Caroll und S.P. McGlynn, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1285.
- 10 J. Müller und P. Göser, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3314.
- 11 ISTOP-Programm, R.W. Olsen, Space Science Lab. California, Version Universität Heidelberg, 1975.
- 12 D.J. Cram und D.I. Wilkinson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5721.
- 13 A. Ruland und H.A. Staab, *Chem. Ber.* 111 (1978) 2997.
- 14 A.R. Koray, A. Okur, P. Wülknitz, B. Balbach und M.L. Ziegler, in Vorbereitung.
- 15 F. Vögtle und L. Rossa, *Angew. Chem.*, 91 (1979) 534.
- 16 E. Block, *Reactions of Organosulfur Compounds*, Academic Press, New York, San Francisco, London, 1978, S. 201.
- 17 M.W. Haenel, *Habilitationsvorschrift*, Universität Heidelberg 1978, S. 10.
- 18 H.A. Staab und M.W. Haenel, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 2190; M.W. Haenel und H.A. Staab, *Chem. Ber.* 106 (1973) 2203; M.W. Haenel, *Tetrahedron Lett.*, (1977) 4191.
- 19 A.R. Koray, *Dissertation* Universität Heidelberg, 1979.