

## Die Anwendung von Tris(dipivalomethanato)europium in der NMR-Spektroskopie von Metallocenen

(57. Mitt. über Ferrocenderivate)<sup>1</sup>

Von

J. Paul, K. Schlögl und W. Silhan

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 4. Juni 1971)

*The Application of Tris(dipivalomethanato) Europium in the  
NMR-Spectroscopy of Metallocenes*

Tris(dipivalomethanato)europium is very suitable for the paramagnetic shift in the  $^1\text{H-NMR}$ -spectroscopy of metallocenes, as was shown for derivatives of ferrocene, cymantrene, and benchrotrene. The relative shifts decrease from ferrocene to cymantrene; no complex formation occurs at the metal-CO-groups. In the ferrocene series the method was applied to 1,2-( $\alpha$ -oxotetramethylene)ferrocene (mainly in comparison with 1-tetralon and the corresponding cymantrene and benchrotrene derivatives) and to the stereoisomeric 1,2-( $\alpha$ -hydroxy-tetramethylene) ferrocenes as well as to the analysis of mixtures of isomers (e.g. the isomeric acetyl ethylferrocenes).

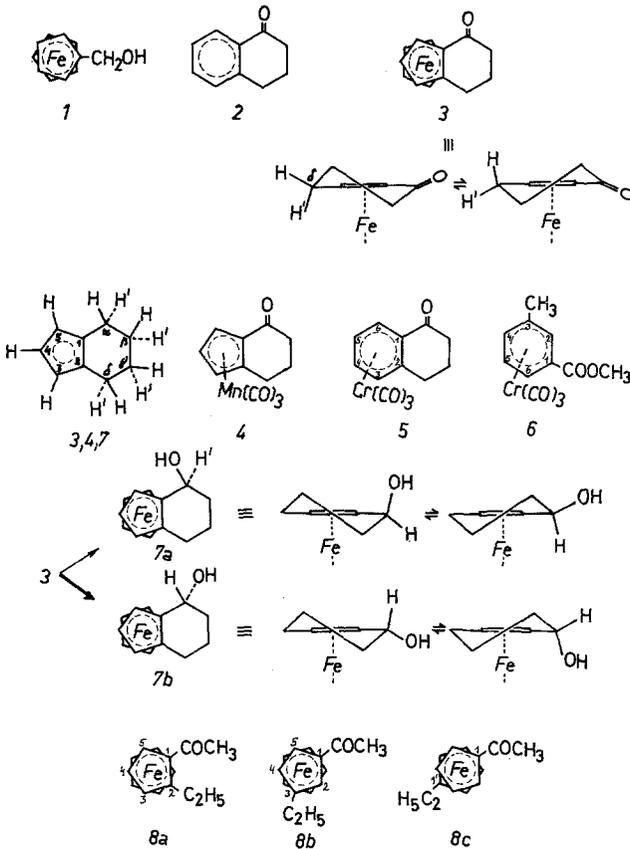
Tris(dipivalomethanato)europium ist zur paramagnetischen Verschiebung in der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie von Metallocenen gut geeignet, wie an Derivaten des Ferrocens, Cymantrens und Benchrotrens gezeigt wurde. Die relativen Verschiebungen nehmen vom Ferrocen zum Cymantren ab; bei den „Carbonyl-Metallocenen“ tritt keine Komplexbildung an den Metall-CO-Gruppen ein. In der Ferrocenreihe wurde die Methode auf 1,2-( $\alpha$ -Oxotetramethylen)ferrocen (vor allem im Vergleich mit 1-Tetralon und den entsprechenden Cymantren- und Benchrotren-derivaten) und die stereoisomeren 1,2-( $\alpha$ -Hydroxy-tetramethylen)-ferrocene angewendet, sowie zur Analyse von Isomergemischen (am Beispiel der isomeren Acetyl-äthylferrocene) herangezogen.

### Einleitung

Komplexe von Lanthaniden-Metallen (Eu oder Pr bzw. Yb) werden immer häufiger zur para- oder diamagnetischen Verschiebung in der NMR-Spektroskopie herangezogen<sup>2</sup>; damit hat diese wertvolle

spektroskopische Methode in der organischen Chemie weiter an Bedeutung gewonne bzw. es wurden ihr neue Möglichkeiten erschlossen.

Die guten Erfolge (vor allem bei der Konformationsanalyse von Verbindungen mit zur Komplexierung geeigneten funktionellen Gruppen, wie  $-\text{OH}$ ,  $-\text{C}=\text{O}$  oder  $-\text{NH}_2$ )<sup>2</sup> veranlaßten uns — nicht zuletzt auf Grund früherer *NMR*-Untersuchungen bei Metallocenen<sup>3</sup>—Tris(dipivalomethanato)europium [ $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ ] auch bei Metallocenen einzusetzen. Über die Ergebnisse soll im folgenden berichtet werden. Die untersuchten Verbindungen sind im Formelschema\* zusammengestellt.



### NMR-Spektren von Metallocenen

Die Ringprotonen monosubstituierter Metallocene zeigen in den *NMR*-Spektren  $A_2B_2$ - (Alkylferrocene) oder  $A_2X_2$ -Systeme (Acylferrocene), bei

\* Von den chiralen Verbindungen 3—8 ist jeweils nur ein Antipode gezeigt. Zur Messung wurden die Racemate herangezogen.

disubstituierten treten  $ABX$ -Systeme auf, die oft angenähert als  $A_2X$ -Systeme erscheinen<sup>3, 4</sup>. In *homoanular* substituierten Ferrocenen treten zusätzlich die 5 Protonen des unsubstituierten Ringes als Singlett („Heterosignal“) um etwa 4,0 ppm auf, sind gegenüber dem Signal von Ferrocen selbst also nur wenig verschoben<sup>4 b</sup>.

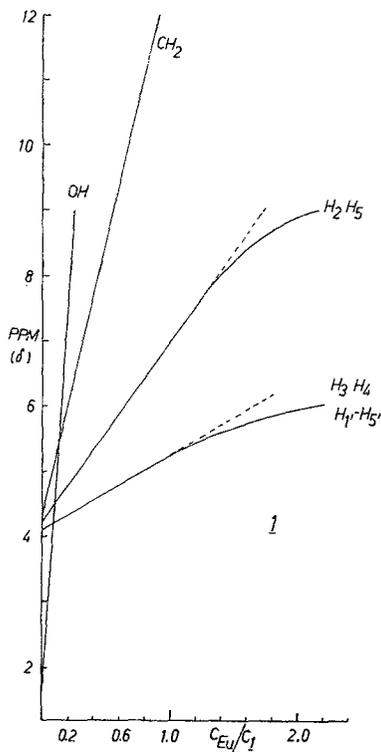


Abb. 1. Chem. Verschiebungen von Hydroxymethyl-ferrocen (1) bei steigender  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ -Zugabe

Für Strukturprobleme ist die Zuordnung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Ringprotonen (relativ zum Substituenten) von Bedeutung; darüber liegen mehrere ausführliche Untersuchungen vor<sup>3, 4</sup>. Bei Acyl-alkylmetallocenen können hierfür auch die chem. Verschiebungen der Alkylprotonen herangezogen werden. Bei substituierten Ferrocenen fallen die Ringprotonen in einen verhältnismäßig engen Bereich ( $\delta = 4,7\text{—}3,7$  ppm), wobei vor allem die  $\beta$ -Protonen gegenüber dem „Heterosignal“ nur wenig verschoben sind; es können also bei der Zuordnung der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isomeren Schwierigkeiten auftreten.

Die Verwendung von  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  sollte auch hier Vorteile bringen. Die prinzipielle Anwendbarkeit wurde am Beispiel von Hydroxymethyl-ferrocen (1) — in Analogie zum Benzylalkohol<sup>5</sup> — bewiesen (Abb. 1).

In den Abb. 1—3 sind die steigenden chemischen Verschiebungen (absolut bzw. relativ, Abb. 1 und 3, bzw. Abb. 2) graphisch dargestellt. Diese Darstellung<sup>6</sup> leistet bei der Zuordnung einzelner Protonen gute Dienste (vgl. auch Tab. 1 und 2). Auf Grund der guten Löslichkeit wurde z. B. bei 1 und 4 „Sättigung“ erreicht, wie für 1 aus Abb. 1 hervorgeht.

Beim Vergleich von analogen Derivaten der untersuchten Metallocene (3, 4 und 5, Tab. 1) zeigt sich, daß die paramagnetischen Verschiebungen vom Ferrocen über Benchrotren zum Cymantren abnehmen.

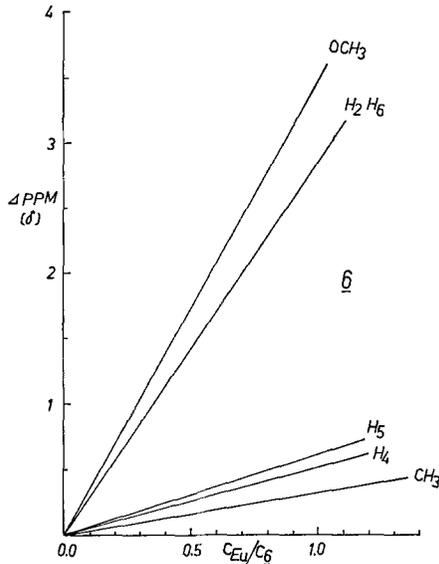


Abb. 2. Paramagnetische Verschiebungen der Protonensignale des Benchrotrenderivates **6** bei steigender  $Eu(DPM)_3$ -Zugabe

Bei den „Carbonyl-Metallocenen“ (Cymantren und Benchrotren) wäre a priori eine Komplexierung von Eu mit den Metall-CO-Gruppen nicht auszuschließen. Versuche an den unsubstituierten Metallocenen (Ferrocen, Cymantren und Benchrotren) zeigten aber, daß bei Zugabe von  $Eu(DPM)_3$  ( $c_{Eu}/c_{Metallocen} \approx 2$ ) keine Verschiebung der Signale relativ zum *TMS*-Signal eintritt. Die Metall-CO-Gruppen sind also unter den gewählten Bedingungen nicht zur Komplexbildung mit Eu befähigt.

#### 1,2-( $\alpha$ -Oxo- und Hydroxy-tetramethylen)ferrocen

Reduktion des Ketons **3** (etwa mit  $LiAlH_4$ ) liefert die stereoisomeren Carbinole, wobei die *endo*-Form (**7 b**) mit etwa 90% gegenüber der *exo*-Form (**7 a**) deutlich überwiegt<sup>7</sup>. Dieses Problem ist von einigem Interesse und wurde mehrfach (auch an Derivaten von **3** und anderen Metallocenen (**4**, **5**) eingehender (darunter auch mit Hilfe der *NMR*-Spektroskopie)<sup>3b</sup>, <sup>8</sup> untersucht.

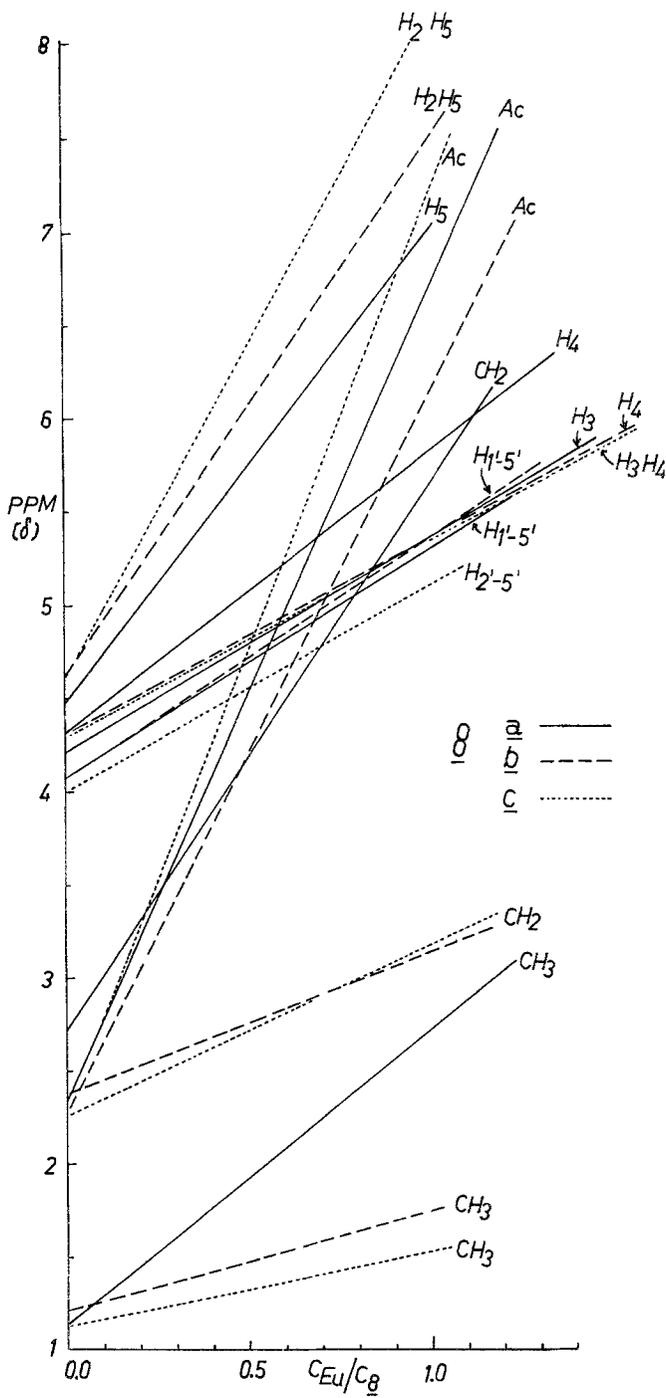


Abb. 3. Chem. Verschiebungen von isomeren Acetyl-äthylferrocenen (8) bei steigender  $Eu(DPM)_3$ -Zugabe

Tabelle 1. Paramagnetische Verschiebungen der Protonensignale von 1-Tetralon (**2**) und verwandten Metallocenderivaten mit 0,33 Mol  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  pro Mol Substrat ( $c_{\text{Eu}}/c_{\text{Subst.}} = 1$ ) (in  $\Delta$  ppm;  $\delta$ )

Proton	Verbindung Nr.					
	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>7a</b>	<b>7b</b>
OH	—	—	—	—	41,75	25,48
$\text{H}_\alpha$	—	—	—	—	8,78	8,33
$\text{H}_\beta$	8,0	5,67	4,33	4,82	6,15	3,57
$\text{H}_\beta'$	8,0	4,82	3,84	4,24	3,73	5,28
$\text{H}_\gamma$	2,48	2,26	1,82	2,15	4,43	2,15
$\text{H}_\gamma'$	2,48	1,50	1,38	1,41	2,27	4,33
$\text{H}_\delta; \text{H}_\delta'$	2,00	$\approx 1,70$	1,42	1,62	$\approx 2,14$	$\approx 1,83$
„peri“-H*	6,60	3,86	3,36	5,0	3,02	2,93
H-3; H-4; (H-5)**	1,17	$\begin{cases} 1,21 \\ 1,28 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,02 \\ 1,03 \end{cases}$	0,92	$\begin{cases} 1,21 \\ 1,52 \end{cases}$	$\begin{cases} 1,01 \\ 1,11 \end{cases}$
H-1'—H-5'***	—	1,19	—	—	0,80	1,41

\* Ring-H-Atom benachbart zu  $\text{C}_\alpha$  (C=O bzw. C—OH).

\*\* H-5 nur bei **2** und **5** ( $\equiv$  H-8 in **2**).

\*\*\* „Heterosignal“.

Tabelle 2. Paramagnetische Verschiebungen der Protonensignale isomerer Acetyl-äthylferrocene (**8**) für  $c_{\text{Eu}}/c_8 = 1$  (in  $\Delta$  ppm;  $\delta$ )

Verbdg.	$\text{COCH}_3$	$\text{CH}_2$	$\text{CH}_3$	Protonen				
				H-2	H-3	H-4	H-5	H-1'—H-5'
<b>8a</b>	4,38	$\approx 2,92$	1,60	—	1,15	1,51	2,55	1,24
<b>8b</b>	3,85	0,80	0,55	2,87	—	1,05	2,87	1,29
<b>8c</b>	4,97	0,93	0,41	3,59	1,05	1,05	3,59	1,11

### Ketone (2—5)

Im Gegensatz zu 1-Tetralon (**2**) wäre bei **3** (in Lösung) eine *exoide* und *endoide* Konformation möglich (vgl. Formelschema, siehe auch<sup>9</sup>). Im Kristall liegt die C=O-Gruppe allerdings koplanar zum Ring<sup>10</sup>. Wie aus Abb. 4 und Tab. 1 hervorgeht, zeigt **3** im Vergleich mit **2** im nicht-komplexierten Zustand (Abb. 4 A und 4 C) sowohl Inäquivalenz der Protonen  $\text{H}_\beta$  und  $\text{H}_\beta'$  sowie von  $\text{H}_\gamma$  und  $\text{H}_\gamma'$  (in geringem Maß wahrscheinlich auch von  $\text{H}_\delta$  und  $\text{H}_\delta'$ ) als auch unterschiedliche Verschiebung ( $\Delta$  ppm, Tab. 1; siehe auch Abb. 4 B, D). Die Signale für  $\text{H}_\delta$  und  $\text{H}_\delta'$  sind schlecht aufgetrennt, die Werte in Tab. 1 sind daher Mittelwerte.

Die Inäquivalenz von  $\text{H}_\delta$  in **3** bei  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ -Zugabe (Abb. 4 D) könnte auf einen ungleichen „Angriff“ des Komplexes auf die C=O-Gruppe von **3** zurückzuführen sein: *exo* oder *endo*, wobei ersterer bevorzugt sein sollte.

*Stereoisomere Carbinole (7 a, 7 b)*

Die möglichen Konformationen für **7 a** (*exo*) und **7 b** (*endo*) sind im Formelschema dargestellt. Ein Vergleich der chemischen Verschiebun-

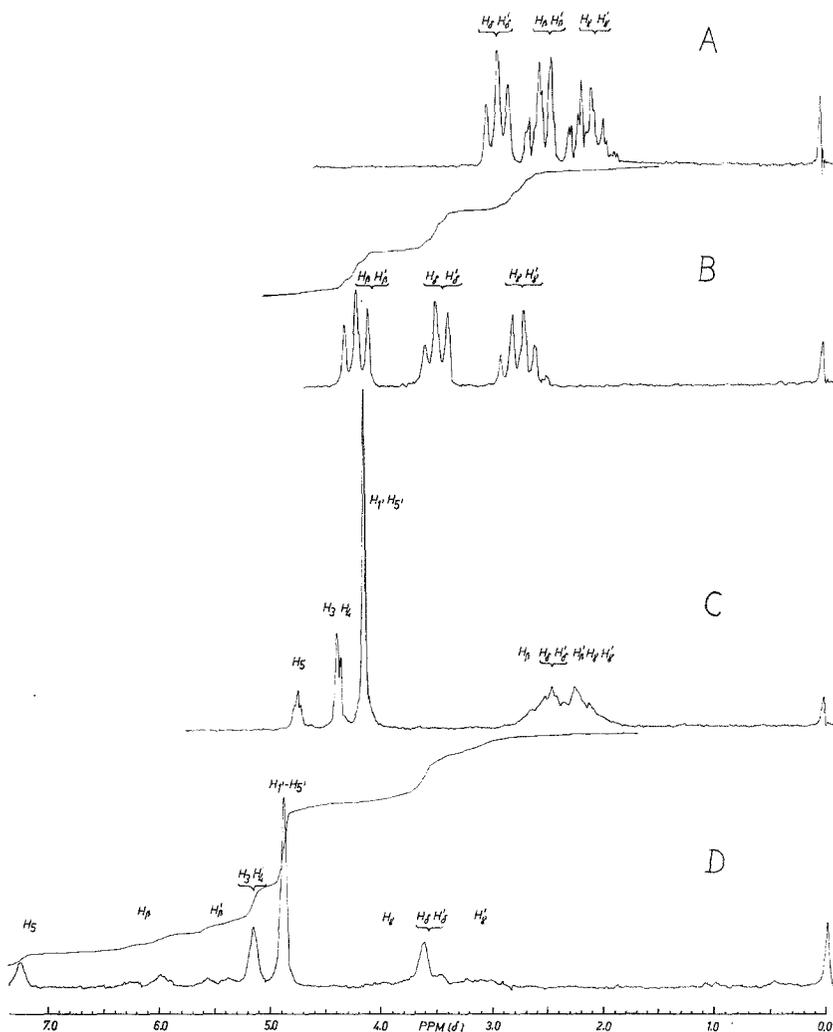


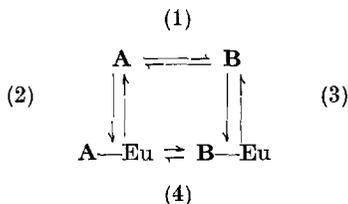
Abb. 4. NMR-Spektren von 1-Tetralon (**2**) (A, B) und 1,2-( $\alpha$ -Oxotetramethylen)-ferrocen (**3**) (C, D) ohne (A, C) und mit  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$  (B, D).  $c_{\text{Eu}}/c_{\text{Subst.}} = 0,27$  (B) bzw.  $0,66$  (D)

gen (Tab. 1) zeigt, daß die Komplexierung in der Reihenfolge  $K_1 > K_{7a} > K_{7b}$  abnimmt. Erwartungsgemäß komplexiert also **7 a** besser als **7 b**; andererseits werden bei **7 b** wegen der geringeren Ent-

fernung von Eu zu den „Heteroring“-Protonen diese hier am stärksten verschoben (Tab. 1). Überdies werden bei **7 b** die Ringprotonen H-3 und H-4 deutlich schwächer beeinflusst, was auf die Abschirmung durch das Zentralatom (Fe) zurückgeführt werden kann.

Die (bis zu 0,5 ppm) sehr langgestreckten Signale von  $H_\beta$  und  $H_\beta'$  sowie  $H_\gamma$  und  $H_\gamma'$  in **7 a** lassen sich durch eine (im Zeitmittel der NMR-Skala) langsame Umwandlung der beiden Konformeren ineinander erklären.  $H_\alpha$  zeigt eine wesentlich geringere Linienverbreiterung;  $H_\delta$  und  $H_\delta'$  absorbieren als unregelmäßiges 3-Linien-System.

Bei diesen Überlegungen ist allerdings zu bedenken, daß Konformationsgleichgewichte durch die Komplexierung verändert werden könnten: So stehen z. B. die im Gleichgewicht (1) befindlichen Konformeren **A** und **B** ihrerseits in einem (raschen) Gleichgewicht mit den komplexierten Formen **A—Eu** bzw. **B—Eu** (2) und (3).



Falls aber  $\Delta G_2$  und  $\Delta G_3$  ähnlich sind, wird das Gleichgewicht (1) durch die Komplexierung nicht wesentlich beeinflusst werden. Obwohl a priori für  $\Delta G_2$  und  $\Delta G_3$  keine großen Unterschiede zu erwarten sind (vgl. dazu die ähnlichen Werte für  $H_\alpha$  bei **7 a** und **7 b**, Tab. 1), würden bei Sättigung [also so großen Eu-Konzentrationen, daß praktisch nur mehr das Gleichgewicht (4) zwischen **A—Eu** und **B—Eu** vorliegt] auch diese (geringen) Unterschiede nicht mehr ins Gewicht fallen.

Aus den Verschiebungswerten  $\Delta$  ppm für **2**, **3** und **7** ergibt sich, daß bei voller Komplexierung (= Sättigung) strukturanaloge Protonen ähnliche Verschiebungswerte (ppm-Lagen) erreichen, daß aber das (Komplexierungs)-Gleichgewicht (z. B. bei **2**) weiter rechts liegt.

Die gemittelten Werte für  $H_\beta$  und  $H_\beta'$  sowie  $H_\delta$  und  $H_\delta'$  dürften bei Sättigung unabhängig von der Lage der Komplexierungsstelle bei vergleichbaren ppm-Werten liegen. Die geringen Abweichungen lassen sich durch verschiedene Entfernung von Eu zum Komplexierungs-„Zentralatom“ und verschiedene Diederwinkel erklären.

#### *Analyse von isomeren Acetyl-äthylferrocenen (8)*

Zur Analyse von Gemischen isomerer Acyl-alkylmetallocene (also vor allem zur Festlegung der relativen Reaktivitäten der Ringpositionen bei elektrophiler Substitution) hat sich bei Methylderivaten die Integration der (Singletts) der Methylsignale gut bewährt<sup>3a</sup>; bei anderen Alkylderivaten wurden die Gemische meist chromatographisch aufgetrennt, was wegen der schlechten Trennbarkeit z. B. von  $\beta$ - und 1'-Acyl-alkyl-

ferrocenen oft sehr aufwendig, wenn nicht unmöglich ist<sup>11</sup>. Am Beispiel der isomeren Acetyl-äthylferrocene (**8**) sollte die Anwendbarkeit von

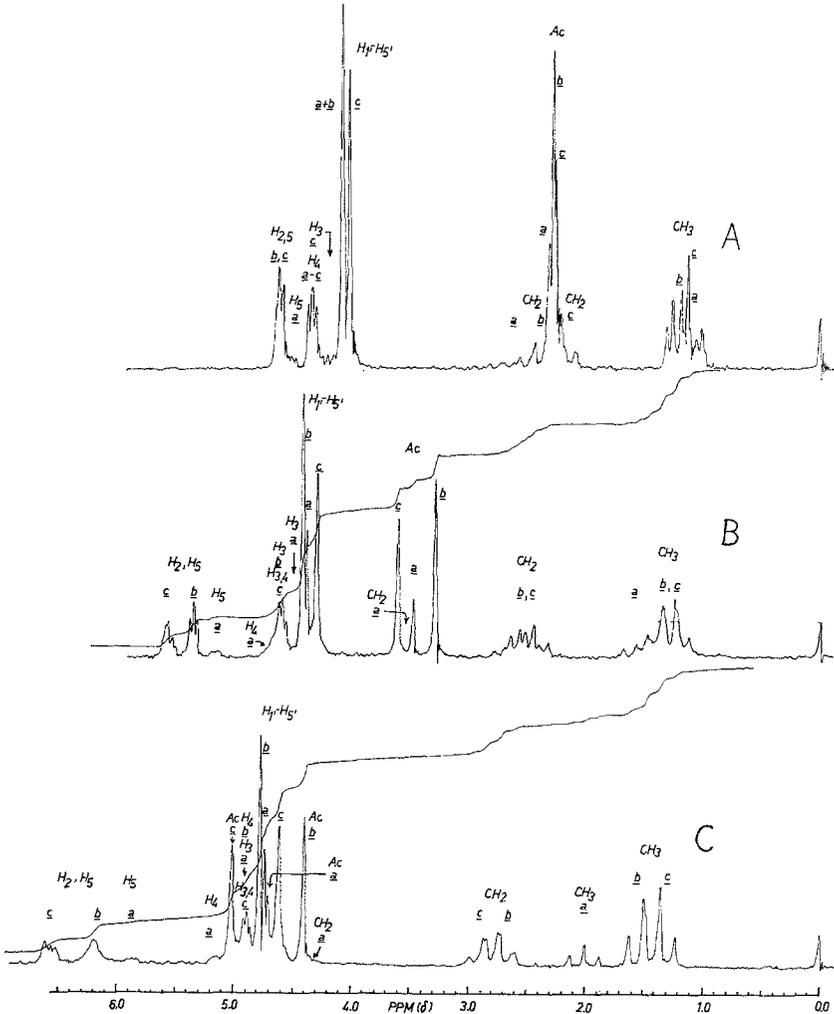


Abb. 5. NMR-Spektren eines Gemisches isomerer Acetyl-äthylferrocene (**8a-c**) ohne (A) und mit  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ .  $c_{\text{Eu}}/c_8 = 0,26$  (B) bzw.  $0,55$  (C)

$\text{Eu}(\text{DPM})_3$  auch für dieses Problem geprüft werden. Bei der Acetylierung von Äthylferrocen entsteht das Gemisch der drei erwarteten Isomeren (**8a**, **8b** und **8c**) laut Literatur-Angaben<sup>11</sup> im Verhältnis  $0,55 : 1,7 : 1,0$ , wobei das Verhältnis chromatographisch bestimmt wurde.

Wir haben die Acetylierung von Äthylferrocen mit Essigsäureanhydrid in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unter Zusatz von  $\text{BF}_3$ -Ätherat bei  $20^\circ$  vorgenommen und das dabei

erhaltene Gemisch **8** (nach chromatographischer Abtrennung von Äthylferrocen und wenig Harz) direkt der *NMR*-Analyse unterworfen.

Abb. 5 zeigt 3 Spektren (A—C) des Gemisches (ohne und mit steigendem Eu-Zusatz; vgl. auch Tab. 2). Ohne Eu-Zusatz (Abb. 5 A) absorbieren die  $\text{CH}_2$ -Protonen und  $\text{CH}_3$ -Singletts (der Acetylgruppe) im ähnlichen Bereich (um  $\delta = 2,8$ — $2,2$  ppm); die  $\text{CH}_3$ -Protonen (der Äthylgruppe) absorbieren um  $1,2$ — $1,1$  ppm als Triplets. Eine Integration dieses Spektrums bezüglich der Isomerenverteilung ist nicht möglich.

Steigender Eu-Zusatz (Abb. 5 B und 5 C) verschiebt die Signale der Seitenketten-Protonen in der Reihenfolge **8a** > **8b** > **8c**, am stärksten also für **8a**, wobei die  $\text{CH}_2$ -Protonen von **8a** besonders stark wandern; es gilt also die Reihenfolge  $\text{CH}_2$  (**8a**)  $\gg$   $\text{CH}_2$  (**8b**) >  $\text{CH}_2$  (**8c**) bzw. auch  $\text{CH}_2$  (**8a**) >  $\text{CH}_3$  (**8a**) (Abb. 3). Die Zuordnung der Signale für **8a** erfolgte auch durch Aufnahme des Spektrums des reinen (chromatogr. isolierten) Isomeren.

Integration der relativen Intensitäten geeigneter Signale (Tab. 3) erlaubt also die Bestimmung des Isomerenverhältnisses, die in diesem Fall **8a** : **8b** : **8c**  $\approx$   $0,44$  :  $1,26$  :  $1,0$  beträgt (Lit.<sup>11</sup>:  $0,55$  :  $1,7$  :  $1,0$ ).

Tabelle 3. Bestimmung des Isomerenverhältnisses von Acetyl-äthylferrocenen (**8**) durch *NMR*-Spektroskopie in Gegenwart von  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$

$c_{\text{Eu}}/c_8$	Signal	Zahl d. Protonen	Bereich $\delta$	Isomere ( <b>8</b> )	Integration <sup>1</sup> (mm)	rel. Intensität %	daraus folgt %
							<b>8a</b> : <b>8b</b> : <b>8c</b>
0,26	Ac* + $\text{CH}_2$	5	3,7—2,2	a + b + c	40,6	100	} 16,3 46,4 37,3
	Ac	3	3,30	b	11,3	46,4	
	$\text{H}_2$ + $\text{H}_5$	2	5,7—5,2	b + c	13,6	83,7	
0,55	$\text{CH}_3$	3	2,3—1,1	a + b + c	23,5	100	} 15,7 46,7 37,6
	$\text{CH}_2$	2	3,1—2,4	b + c	13,2	84,3	
	$\text{H}_2$ + $\text{H}_5$	2	6,8—6,3	c	5,9	37,6	
0,75	Ac	3	6,0	c	8,5	36,4	} 16,6 47,0 36,4
	$\text{CH}_3$	3	2,6—1,2	a + b + c	23,5	100	
	$\text{CH}_3$	3	1,8—1,2	b + c	19,6	83,4	

\* Ac =  $\text{COCH}_3$ .

Bei den untersuchten Ferrocenderivaten (**1**, **3**, **7** und **8**) liegt das „Heterosignal“ auch bei extremer paramagnetischer Verschiebung (bis zu 15 ppm) immer nur als (scharfes) Singlett vor; dies beweist die magnetische Äquivalenz der Protonen des „Heteroringes“ und damit dessen freie Drehbarkeit unter den angewendeten Bedingungen.

*Versuche zur Bestimmung der optischen Reinheit*

Bei der Methylferrocen- $\alpha$ -carbonsäure hat die NMR-Methode durch Anwendung auf diastereomere  $\alpha$ -Phenäthylamide gute Dienste zur Ermittlung der optischen Reinheit geleistet<sup>12</sup>. Die dazu herangezogenen diastereotopen Protonen ( $\text{CH}_3$  des Phenäthylamids) liegen als zwei ineinander verschobene Dubletts vor, was die exakte Integration erschwert. Es war zu hoffen, daß Komplexierung mit Eu die Signale soweit trennen würde, daß eine glatte Integration und damit Bestimmung des Enantiomerenverhältnisses möglich würde. Die Schwerlöslichkeit der untersuchten Amid—Eu-Komplexe verhinderte aber die geplante Anwendung.

Die Versuche sollen später mit dem besser löslichen Komplex  $\text{Eu}(\text{FOD})_3$  ( $\text{FOD} = 6,6,7,7,8,8,8\text{-Heptafluor-2,2-dimethyl-3,5-octandion}$ )<sup>13</sup> wieder aufgenommen werden.

Es sei erwähnt, daß vor kurzem die Verwendung eines chiralen Eu-Komplexes zur Bestimmung der enantiomeren Reinheit beschrieben wurde<sup>14</sup>.

Herrn Dr. *H. Falk*, derzeit Eidgenöss. Techn. Hochschule, Zürich, danken wir für wertvolle Anregungen und Hinweise.

**Experimenteller Teil**

Die Darstellung der untersuchten Verbindungen erfolgte nach Literaturangaben: **1**<sup>15</sup>, **3** und **7**<sup>7</sup>, **4**<sup>16</sup> und **5** bzw. **6**<sup>17</sup>.

Alle Spektren wurden auf dem Gerät Varian A-60 A in  $\text{CCl}_4$  unter Zusatz von *TMS* als innerem Standard gemessen.  $\text{Eu}(\text{DMP})_3$  („Merck“ und „ALFA“) wurde in fester Form zugesetzt und unter gelindem Erwärmen gelöst. Das Verhältnis  $c_{\text{Eu}}/c_{\text{Substrat}}$  wurde durch Integration des *tert.*-Butyl-Signals des Komplexes (zwischen — 0,2 und — 0,7 ppm) ermittelt. Bei den Messungen von Ferrocen, Benchrotren und Cymentren lag dieses Signal (ziemlich konzentrationsabhängig) zwischen 0,7 und 0,1 ppm. In allen Fällen wurde eine absolute Verschiebung des *TMS*-Signals (nach höherer Feldstärke) beobachtet, die jeweils dem Molverhältnis  $\text{Eu}/\text{Substrat}$  proportional ist.

Bei höheren  $\text{Eu}(\text{DPM})_3$ -Konzentrationen (auch ohne Substrat) erscheinen zwei Signale um 3,35 (I) und 3,10 ppm (II). Es könnte sich dabei um das *tert.*-Butyl-Signal von  $\text{DPM-H}$  (I) bzw. um das enolische H des Komplexes handeln (II).

**Literatur**

<sup>1</sup> 56. Mitt.: *H. Falk*, *W. Fröstl* und *K. Schlögl*, *Mh. Chem.* **102**, 1270 (1971).

<sup>2</sup> Vgl. u. a.: *C. C. Hinckley*, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 5160 (1969); *J. K. M. Sanders* und *D. H. Williams*, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 641 (1971); *L. Ernst*, *Nachr. aus Chemie und Technik* **18**, 459 (1970).

<sup>3</sup> a) *K. Schlögl*, *H. Falk* und *G. Haller*, *Mh. Chem.* **98**, 82 (1967); b) *P. Reich-Rohrwig* und *K. Schlögl*, *Mh. Chem.* **99**, 2175 (1968); c) *H. Falk* und *O. Hojer*, *Mh. Chem.* **101**, 477 (1970).

<sup>4</sup> a) *H. Egger* und *A. Nikiiforov*, *Mh. Chem.* **100**, 483 (1969); b) vgl. z. B.: *Y. Nagai*, *J. Hooz* und *R. A. Benkeser*, *Bull. Chem. Soc. Japan* **37**, 53 (1964); *K. L. Rinehart, Jr.*, *D. E. Bublitz* und *D. H. Gustafson*, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 970 (1963); *J. Tirouflet*, *G. Tainturier* und *H. Singer*, *Bull. Soc. Chim. France* **1966**, 2565.

- <sup>5</sup> *J. K. M. Sanders* und *D. H. Williams*, Chem. Commun. **1970**, 422.
- <sup>6</sup> *P. V. Demarco*, *T. K. Elzey*, *R. B. Lewis* und *E. Wenkert*, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 5734 (1970).
- <sup>7</sup> *K. Schlögl*, *M. Fried* und *H. Falk*, Mh. Chem. **95**, 576 (1964).
- <sup>8</sup> *B. Gautheron* und *R. Broussier*, Tetrahedron Letters **1971**, 513.
- <sup>9</sup> *H. Falk* und *K. Schlögl*, Mh. Chem. **96**, 1081 (1965).
- <sup>10</sup> *E. B. Fleischer* und *S. W. Hawkinson*, Acta Cryst. **22**, 376 (1967).
- <sup>11</sup> Vgl. z. B.: *M. Rosenblum* und *R. B. Woodward*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5443 (1958).
- <sup>12</sup> *P. Reich-Rohrwig* und *K. Schlögl*, Mh. Chem. **99**, 1752 (1968).
- <sup>13</sup> *R. E. Rondeau* und *R. E. Sievers*, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 1522 (1971).
- <sup>14</sup> *G. M. Whitesides* und *D. W. Lewis*, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 6979 (1970).
- <sup>15</sup> *K. Schlögl*, Mh. Chem. **88**, 601 (1957).
- <sup>16</sup> *S. G. Cottis*, *H. Falk* und *K. Schlögl*, Tetrahedron Letters **1965**, 2857.
- <sup>17</sup> *H. Falk*, *K. Schlögl* und *W. Steyrer*, Mh. Chem. **97**, 1029 (1966).