

## Anwendung der Hochdruck-Flüssig- Flüssig-Chromatographie (LLC) in der Metallocenchemie\*\*

Von

R. Eberhardt, H. Lehner und K. Schlögl\*

Aus der Lehrkanzel für Organische Chemie der Universität Wien, Österreich

Mit 8 Abbildungen

(Eingegangen am 2. Juli 1973)

### *The Application of High Pressure Liquid-Liquid- Chromatography (LLC) in the Chemistry of Metallocenes*

The High Pressure Liquid-Liquid-Chromatography (LLC) is an excellent technique for the qualitative and quantitative separation of isomeric and homologous metallocenes, as is shown with 55 various derivatives of benchtrorene, ferrocene and cymantrene.

### Einleitung

Ein wesentlicher Aspekt der Chemie von Metallocenen (Ferrocen, Cymantren, Benchtroren) ist die Trennung und Analyse von Isomerenmischungen, die vor allem im Hinblick auf die Untersuchung von relativen Reaktivitäten von Ringpositionen und stereochemische Probleme von Bedeutung ist\*\*\*.

Die Synthese di- und höhersubstituierter Ferrocene und Cymantrene erfolgt überwiegend durch schrittweise Einführung der Substituenten<sup>2</sup>; bei Benchtrorenen ist die Synthese aus entsprechenden Benzolderivaten und  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  vorzuziehen. Bedingt durch die große Zahl von Ligandenplätzen (10 beim Ferrocen!) erhält man durch stufenweise Synthese meist komplexe Gemische, deren Auftrennung und nachfolgende Identifizierung oft schwierig bzw. unvollständig ist. Dies trifft auch für die Trennung von  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexen mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe (wie z. B. [m.n]Cyclophane<sup>4, 5</sup>, Naphthaline<sup>6</sup> und Phenanthrene) zu.

\* Herrn Prof. Dr. F. Hecht mit herzlichen Wünschen zum 70. Geburtstag gewidmet.

\*\* Diese Arbeit zählen wir als 38. Mitt. über Stereochemie von Metallocenen und 59. Mitt. über Ferrocenderivate; 37. bzw. 58. Mitt. s. Ref.<sup>1</sup>. Auszugsweise vorgetragen bei der Tagung des Vereins österr. Chemiker in Linz am 28. September 1973.

\*\*\* Ein zusammenfassender Überblick findet sich u. a. bei <sup>2, 3</sup>.

Für die Analyse solcher Mischungen wurden bisher die folgenden Methoden angewendet: Bei wenig flüchtigen Verbindungen vorzugsweise die NMR-Spektroskopie<sup>3, 7, 8</sup>, die allerdings beim Nachweis geringer Mengen *einer* Komponente oder bei Verdeckung entsprechender Signale durch Nebenprodukte versagt; für Aromaten-Cr(CO)<sub>3</sub>-Komplexe wurde auch die IR-Spektroskopie<sup>9</sup> herangezogen. Bei flüchtigen (zumeist niedermolekularen) Ferrocen-<sup>3</sup> und vor allem Alkyleymantren-Derivaten führt die gaschromatographische Trennung manchmal zum Erfolg<sup>10</sup>, ist aber bei den wenig flüchtigen Carbinolen, Estern, Amiden und Ketonen sowie bei thermisch labilen Benchtrennderivaten nicht anwendbar. Die fraktionierte Kristallisation war u. W. bisher nicht erfolgreich.

Daher haben in der Metallocenchemie chromatographische Verfahren (hauptsächlich die Dünnschichtchromatographie) große Bedeutung erlangt und wurden für zahlreiche Trennprobleme eingesetzt. Nicht zuletzt kann damit (bei Ferrocenen) auf Grund von Regeln bezüglich der Wanderungsgeschwindigkeit auch eine erste Information über die Struktur von Alkyl-acyl-ferrocenen erhalten werden<sup>2, 3</sup>. Auch die *DC* unterliegt jedoch wegen der oft nur geringen Trennleistung starken Beschränkungen.

Es schien daher naheliegend, die Hochdruck-Flüssig-Flüssig-Chromatographie<sup>11</sup> (*LLC*), die die Vorteile der Dünnschicht- und Gaschromatographie in idealer Weise vereinigt, auf die wichtigsten, oben erwähnten Probleme der Metallocenchemie anzuwenden. (Bisher wurden damit u. W. nur Ferrocenyl-cyclohexanderivate<sup>1</sup> und Methyl-naphthalin-Cr-tricarbonyl<sup>12</sup> untersucht.)

Es zeigte sich, daß die *LLC* zur Lösung zahlreicher Trenn- und analytischer Probleme, besonders bei Ferrocen- und Benchtrennderivaten, hervorragend geeignet ist. Hierüber soll im folgenden kurz berichtet werden.

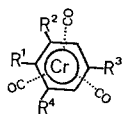
#### Darstellung der untersuchten Verbindungen

Für die Darstellung der Verbindungen **1**, **4**, **5**, **6**, **8**, **9** s.<sup>13</sup>, für **2**, **3**, **7** s.<sup>14</sup>, für **11**, **12**, **31** s.<sup>15</sup>, für **13** s.<sup>16</sup>, für **14**, **21**, **22** s.<sup>4</sup>, für **15**—**18** s.<sup>17</sup>, für **19**, **23** s.<sup>5</sup>, für **24**—**27** s.<sup>18</sup>, für **30** s.<sup>19</sup>, für **32**, **35** s.<sup>20</sup>, für **33**, **39** s.<sup>21</sup>, für **34** s.<sup>22</sup>, für **36**, **37**, **48**, **49** s.<sup>7</sup>, für **38** s.<sup>23</sup>, für **40** s.<sup>24</sup>, für **41** s.<sup>25</sup>, für **44**, **45** s.<sup>1</sup>, für **46**, **47** s.<sup>26</sup>, für **50**—**52** s.<sup>27</sup> und für **53**—**55** s.<sup>28</sup>.

**42** und **43** erhielten wir im Verlauf von Untersuchungen über die Konformations-Energie des Ferrocenylrestes<sup>1</sup>, **28** und **29** im Zusammenhang mit Versuchen in der Helicenreihe, **20** war für die Stereochemie von [2.2]Metacyclophanen von Interesse.

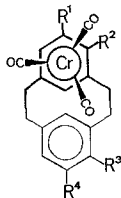
Die Darstellung von **42** und **43** erfolgte durch katalytische Hydrierung von 4-Ferrocenyl-phenol (Raney-Ni) und nachfolgende chromatographische Trennung. Die konfigurative Zuordnung (**43** = *cis*, **42** = *trans*) gelang mit Hilfe der IR- und NMR-Spektroskopie. Wegen der weit-

Schema 1

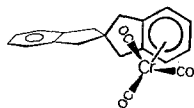


Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
1	CH <sub>3</sub>	H	H	H
2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H
3	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	H
4	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H
5	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H
6	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
7	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
8	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
9	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H
10	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H
11	CH <sub>3</sub>	COOCH <sub>3</sub>	H	H
12	H	CH <sub>3</sub>	COOCH <sub>3</sub>	H
13	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	COOCH <sub>3</sub>
14	COOCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
15	COCH <sub>3</sub>	H	H	H
16	CH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	H	H
17	H	CH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	H
18	CH <sub>3</sub>	H	COCH <sub>3</sub>	H

Schema 2



Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>
19	H	H	H	H
20	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>
21	H	COOCH <sub>3</sub>	H	H
22	H	H	COOCH <sub>3</sub>	H



23

## Schema 3



Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
24	Ferrocenyl	H
25	H	Ferrocenyl
26	2-Thienyl	H
27	H	2-Thienyl
28	3-Phenanthryl	H
29	H	3-Phenanthryl

## Schema 4

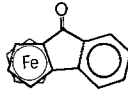


Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
30	COOCH <sub>3</sub>	H	H
31	CH <sub>3</sub>	COOCH <sub>3</sub>	H
32	CH <sub>3</sub>	H	COOCH <sub>3</sub>
33	COCH <sub>3</sub>	H	H
34	CH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	H
35	CH <sub>3</sub>	H	COCH <sub>3</sub>
36	Phenyl	COCH <sub>3</sub>	H
37	Phenyl	H	COCH <sub>3</sub>
38	COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H
39	CHO	H	H

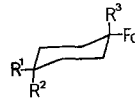
## Schema 5



40

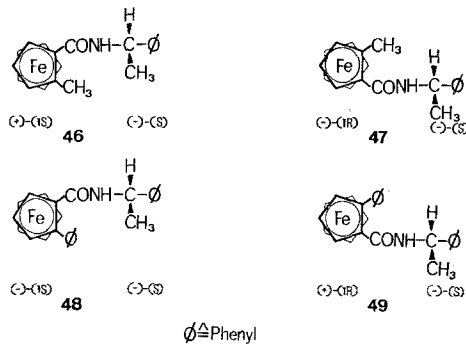


41

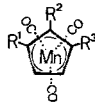


Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
42	OH	H	H
43	H	OH	H
44	Phenyl	H	OH
45	H	Phenyl	OH

Schema 6



Schema 7



Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
50	COOCH <sub>3</sub>	H	H
51	CH <sub>3</sub>	COOCH <sub>3</sub>	H
52	CH <sub>3</sub>	H	COOCH <sub>3</sub>
53	COCH <sub>3</sub>	H	H
54	CH <sub>3</sub>	COCH <sub>3</sub>	H
55	CH <sub>3</sub>	H	COCH <sub>3</sub>

gehenden konformativen Homogenität von **42** und **43** ( $\Delta G_{Fc} = 2,9^1$ ,  $\Delta G_{OH} = 0,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) nimmt der Ferrocenylrest in beiden Isomeren die äquatoriale Lage ein, während die Hydroxylgruppe bei **43** axial, bei **42** jedoch äquatorial angeordnet ist. Die stärkeren intermolekularen H-Brücken bei äquatorialem OH bewirken sowohl eine Erniedrigung der OH-Frequenz im IR-Spektrum als auch eine paramagnetische Verschiebung des OH-Resonanzsignals im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum.

**28** und **29** erhielt man als 1 : 1-Gemisch durch eine Wittigreaktion aus 3-Phenanthrylmethyl-phosphoniumbromid, Ferrocenaldehyd und Kalium-*t*-butylat in Methanol. Die Konfiguration von **28** (*Z*) und **29** (*E*) ist mit den <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Befunden konsistent: Die Vinylprotonen bei **28** erscheinen als „Singlett“, während bei **29** ein AB-System mit der typischen *trans*-Kopplung,  $J_{AB} = 12 \text{ Hz}$ , auftritt.

Reines **28** erhält man durch photochemisch induzierte Isomerisierung eines Gemisches von **28** und **29**.

**20** wurde durch Kochen von 5,13-Dimethyl-[2.2]metacyclophan mit  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in Diglyme dargestellt.

#### Methodik

Die Trennungen wurden mit einem Flüssig-Flüssig-Chromatographen UFC-1000/06 (*Hupe* und *Busch*) bei  $22^\circ$  durchgeführt. Der Nachweis erfolgte

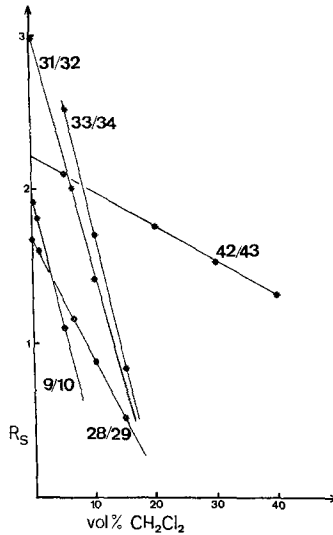


Abb. 1. Abhängigkeit der Trennfaktoren  $R_s$  für Isomerenpaare verschiedener Substanzklassen vom  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Gehalt (in Vol%) von *Isooctan*/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Mischungen

spektroskopisch (UV-Monitor). Zur Probenaufgabe verwendeten wir 0,01 bis 0,1proz. Lösungen in dem als Eluens verwendeten Lösungsmittel (on-column-injection); die Trennsäulen ( $1/8''$  stainless steel) wurden mit *Carbowax 400* auf *Corasil* (Waters) gefüllt. Zur Bestimmung des Totvolumens wurde den aufgebrauchten Substanzen wenig Benzol zugesetzt. Die Durchflußgeschwindigkeit betrug, wenn nicht anders angegeben, 0,5 ml/min, die Säulenlänge 2 m (1460 theoret. Böden) und nur bei der Trennung der diastereomeren Phenäthylamide **46—49** 3 m (2100 theoret. Böden). Die Trennfaktoren  $R_s$  wurden mit Hilfe der folgenden Beziehung<sup>11</sup> errechnet

$$R_s = 2 \frac{t_2 - t_1}{w_1 + w_2}$$

( $t_{R_1}$ ,  $t_{R_2}$  = Retention der Komponente 1 bzw. 2;  $w_1$ ,  $w_2$  = Basisbreiten der zu trennenden Komponenten).

Der Eingangsdruck betrug je nach Viskosität des Elutionsmittels und Säulenlänge bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 0,5 ml/min 120 bis 160 kp/cm<sup>2</sup>.

## Ergebnisse und Diskussion

### Wahl der Elutionsmittel

Zur Bestimmung des Trennungsoptimums bei einem Minimum an Trennzeit haben wir Isomerenpaare verschiedener Stoffklassen mit Elutionsmitteln verschiedener Polarität (*Isooctan*, Methylenchlorid) bei

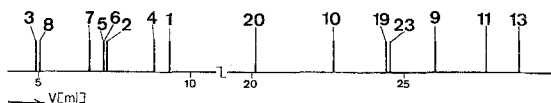


Abb. 2. Retentionsvolumina,  $v$  (ml), von Chromtricarbyl-Aromaten-Komplexen; Elutionsmittel: *Isooctan* (0,5 ml/min)

sonst standardisierten Bedingungen (Säule: 2 m, Durchflußgeschwindigkeit 0,5 ml/min,  $t = 22^\circ$ ) untersucht. Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß für die brauchbare und schnelle Trennung ( $R_s > 1$ ) von Isomerenpaaren verschiedener Stoffklassen unterschiedliche Lösungsmittel geeignet sind. Sind innerhalb einer Stoffklasse die Trennprobleme nicht zu groß, die funktionellen Gruppen also verschieden (höhermolekulare „Kohlenwasserstoffe“, Äther, Ester, Aldehyde, Ketone, Carbinole), so ist für alle untersuchten Metallocentypen (Ferrocene, Cymantrene, Benchrotrene) 5–10% Methylenchlorid in *Isooctan* gut geeignet. Für große Trennansprüche innerhalb einer Stoffklasse wird man freilich ein spezielles Elutionsmittel wählen müssen [z. B. reines *Isooctan* für Aromaten- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe]. Metallocene mit funktionellen Gruppen sehr großer Polarität (z. B. Amide) lassen sich hingegen unter den gegebenen Bedingungen nur mit *Isooctan*/Butanol-Mischungen als Eluens trennen.

### Trennungen

#### 1. Aromaten- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe (*Benchrotrene*)

Die Abb. 2 zeigt die hohe Selektivität der Trennung von mono- und binuclearen Chromtricarbyl-Komplexen mit *Isooctan* als Eluens.

Unter diesen Bedingungen lassen sich „Kohlenwasserstoffe“, Äther und Ester schnell und bequem trennen, während für Ketone 10% Methylenchlorid in *Isooctan* besser geeignet ist (s. Abb. 3).

## 2. Ferrocene

Die Trennung niedermolekularer Ferrocen-, „Kohlenwasserstoffe“ ist unter den gewählten Bedingungen nicht durchführbar, während sie bei höhermolekularen „Kohlenwasserstoffen“ (z. B. bei *cis-trans*-Isomeren)

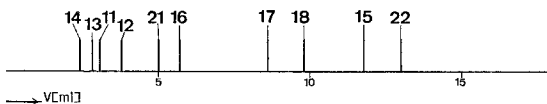


Abb. 3. Retentionsvolumina,  $v$  (ml), von Chromtricarbonyl-Aromaten-Komplexen; Elutionsmittel: 10%  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in *Isooctan* (0,5 ml/min)

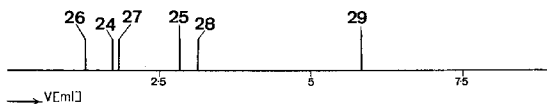


Abb. 4. Retentionsvolumina,  $v$  (ml), und Trennungen von Isomeren Ferrocenyl-äthylenen; Elutionsmittel: *Isooctan* (0,5 ml/min)

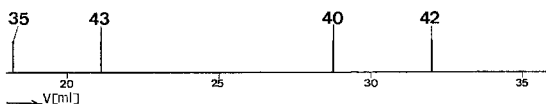
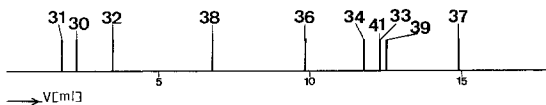


Abb. 5. Retentionsvolumina,  $v$  (ml), und Trennungen von Derivaten des Ferrocens; Elutionsmittel: 10%  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in *Isooctan* (0,5 ml/min)

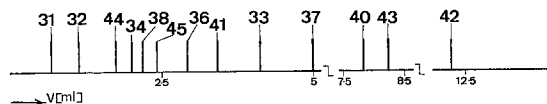


Abb. 6. Retentionsvolumina,  $v$  (ml), und Trennungen von Derivaten des Ferrocens, Elutionsmittel: 20%  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in *Isooctan* (0,5 ml/min)

glatt gelingt (s. Abb. 4). Ester, Aldehyde, Ketone und Carbinole werden am besten mit 10–20% Methylenchlorid getrennt (s. Abb. 5 und 6). Zur Trennung  $\beta$ - und *heteroanular*-substituierter Alkyl- bzw. Phenylferrocene ist die Selektivität der Stationärphase zu gering.

Die Trennung von Amiden erfordert einen Zusatz von 0,5% *n*-Buta-



nol zu *Isooctan*. Dieses Elutionsgemisch ermöglicht auch die Trennung diastereomerer Phenäthylamide der  $\alpha$ -Phenyl- und  $\alpha$ -Methylferrocencarbonsäure (46—49).

Die signifikanten Unterschiede der Retentionsvolumina ( $R_s > 1$ ) gestatten es, durch eine quantitative Auswertung (Verhältnis der Diastereomeren) die optische Reinheit optisch aktiver Säuren bequem zu bestimmen\*.

Darüber hinaus erhält man eine Information über die relative Konfiguration chiraler Säuren: Die konfiguratив und topologische

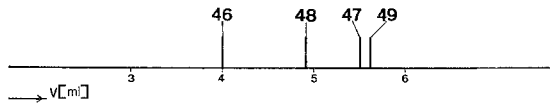


Abb. 7. Retentionsvolumina,  $v$  (ml), und Trennungen diastereomerer Phenäthylamide von chiralen Ferrocencarbonsäuren; Elutionsmittel: 0,5% *n*-Butanol in *Isooctan* (0,4 ml/min, 46, 47 bzw. 0,1 ml/min, 48, 49)

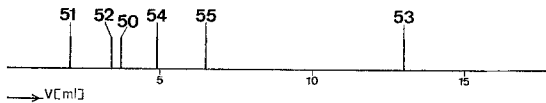


Abb. 8. Trennung und Retentionsvolumina,  $v$  (ml), von Cymantrenecarbonsäureestern und Acetylcymantrenen; Elutionsmittel: 5%  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in *Isooctan* (0,5 ml/min)

ähnlichen (—)- $\alpha$ -Phenäthylamide 46 bzw. 48 werden schneller eluiert als die korrespondierenden Diastereomeren 47 bzw. 49 (s. Abb. 7).

### 3. Cymantrene

Als Beispiele für mögliche Trennungen haben wir Cymantren-carbonsäuremethylester bzw. Acetyl-cymantren sowie die isomeren ( $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -)Methyl-derivate gewählt. Sie gelingen in *Isooctan* bzw.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -*Isooctan* 1:20 glatt (s. Abb. 8). Für die Trennung von Alkylcymantrenen ohne funktionelle Gruppen ist die Selektivität der verwendeten Stationärphase zu gering.

Dem *Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* danken wir für den Ankauf des Hochdruck-Flüssig-Flüssig-Chromatographen (UFC 1000/06, *Hupe* und *Busch*).

\* Ein Hinweis auf die Möglichkeit zur optischen Reinheitsbestimmung von Säuren durch Umwandlung in diastereomere Amide und anschließende Trennung der Diastereomeren mittels LLC findet sich bei <sup>30</sup>.

Herrn Doz. Dr. *H. Falk* sind wir für wertvolle Hinweise, den Herren *H. Bieler* und Dr. *A. Nikiforov* für die Aufnahme der Massenspektren, *Frl. H. Martinek* für NMR-Spektren zu großem Dank verpflichtet.

### Experimenteller Teil

Zur Identifizierung und Charakterisierung der Verbindungen wurden die folgenden Geräte verwendet: *Kofler*-Mikroskop (Schmp., uncorr.), *Varian A-60 A* (NMR) und *Varian MAT CH-7* (MS). Alle Reaktionen wurden unter  $N_2$  ausgeführt.

#### (Z)- und (E)-1-Ferrocenyl-2-(3-phenanthryl)-äthylene (28 und 29)

Eine Lösung von 260 mg (0,50 mMol) 3-Phenanthrylmethyl-phosphoniumbromid<sup>31</sup> und 100 mg (0,48 mMol) Ferrocenaldehyd<sup>32</sup> in 3 ml absol. Methanol versetzte man mit 56 mg (0,50 mMol) Kalium-*t*-butylat; nach 18 Stdn. wurden die Kristalle abgesaugt, mit wenig kaltem Methanol gewaschen und getrocknet. Man erhielt 100 mg (52% d. Th.) einer Mischung (1:1) aus **28** und **29**. Die präparative Trennung erfolgte durch *LLC*.

**28**: Schmp. 164—168°,  $C_{26}H_{20}Fe$  (388,31), Molgew., gef.: 388 (massenspektr.).

NMR ( $CCl_4$ ):  $\delta = 8,65$  (m, 2 H; Protonen in 9- und 10-Stellung des Phenanthrylrestes),  $7,65$  (m, 7 H; Protonen in Stellung 1, 2, 4—8 von Phenanthryl),  $6,96$  (s, 2 H; Vinylprotonen),  $4,45$  (m, 2 H; Ferrocenprotonen an C-2 und C-5),  $4,25$  (m, 2 H; Ferrocenprotonen an C-3 und C-4),  $4,1$  (s, 5 H; hetero-Ferrocenprotonen) ppm.

**29**: Schmp. 147°,  $C_{26}H_{20}Fe$  (388,31), Molgew., gef.: 388 (massenspektr.).

NMR ( $CCl_4$ ):  $\delta = 8,75$  (m, 2 H, Protonen in 9- und 10-Stellung von Phenanthryl),  $7,6$  (m, 7 H; Protonen in Stellung 1, 2, 4—8 des Phenanthrens),  $6,63$  und  $6,40$  (*AB*qu,  $J_{AB} = 12$  Hz, 2 H; Vinylprotonen),  $4,1$  (m, 4 H; Ferrocenprotonen des subst. Ringes),  $4,0$  (s, 5 H; hetero-Ferrocenprotonen) ppm.

#### Photochemische Isomerisierung: 29 → 28\*

30 mg eines 1:1-Gemisches von **28** und **29** wurden in 50 ml Benzol gelöst und nach Zusatz von 0,5 mg  $J_2$  3 Stdn. bestrahlt (Philips HPK 125 W, Pyrexfilter). Sodann wurde das  $J_2$  durch Filtrieren über eine Aluminiumoxidsäule ( $3 \times 1$  cm) entfernt und das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand (25 mg, 83% d. Th.) war laut Schmp. und NMR mit **28** identisch.

#### trans- und cis-4-Ferrocenyl-cyclohexanol (42 und 43)

300 mg 4-Ferrocenyl-phenol<sup>33</sup> wurden mit Raney-Ni (Akt. Stufe  $T_1$ )<sup>34</sup> in 20 ml Alkohol 7 Stdn. bei 70 °C hydriert; der Anfangsdruck betrug 55 atm.

Filtrieren und Abdampfen im Vak. lieferte 290 mg (91,5% d. Th.) eines Gemisches von **42** und **43** im Verhältnis 1:1. Die Trennung erfolgte mittels Säulenchromatographie (Benzol, Säule  $2 \times 25$  cm).

**42**: Schmp. 120°. IR ( $CCl_4$ ):  $3615\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu$  OH).  $C_{16}H_{20}FeO$  (284,21), Molgew., gef.: 284 (massenspektr.).

\* Beim Versuch der photochemischen *Cyclisierung* von **28** und **29** trat nur *Isomerisierung* ein.

*NMR* (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = 4,0$  (m, 10 H; Ferrocenprotonen und Proton an C-1), 2,2 (m, 1 H; Proton an C-4), 1,71 (m, 8 H; Protonen an C-2, C-3, C-5 und C-6), 1,51 (s, 1 H; OH, D-austauschbar) ppm.

**43**: Schmp. 106—108°. *IR* (CCl<sub>4</sub>): 3610 cm<sup>-1</sup> (ν OH). C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>FeO (284,21), Molgew., gef.: 284 (massenspekt.).

*NMR* (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = 4,0$  (m, 9 H; Ferrocenprotonen), 3,5 (m, 1 H; Proton an C-1), 2,2—2,1 (m, 9 H; Protonen an C-2, C-3, C-4, C-5 und C-6), 2,13 (s, 1 H; OH, D-austauschbar) ppm.

#### 5,13-Dimethyl[2.2]metacyclophan (A) anti-Chromtricarboxyl\* (20)

120 mg (0,50 mMol) 5,13-Dimethyl[2.2]metacyclophan<sup>35</sup> wurden mit 120 mg (0,55 mMol) Cr(CO)<sub>6</sub> in 3 ml Diglyme 2,5 Stdn. gekocht. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. und Aufnehmen des Rückstandes in Benzol wurde filtriert und nach Abdampfen des Lösungsmittels aus Hexan umkristallisiert: 60 mg (32% d. Th.) **20** gelbe Kristalle, Schmp. 190° (Zers.). C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>CrO<sub>3</sub> (372,38), Molgew., gef.: 372 (massenspekt.).

### Literatur

- <sup>1</sup> H. Falk, H. Lehner und K. Schlögl, *J. Organomet. Chem.* **55**, 191 (1973).
- <sup>2</sup> K. Schlögl, *Pure and Appl. Chem.* **23**, 413 (1970); K. Schlögl, in: *Topics in Stereochemistry*, Bd. 1. New York: Wiley-Interscience. 1967.
- <sup>3</sup> K. Schlögl und H. Falk, *Ferrocene*, in: *Methodicum Chemicum*, Bd. 8. Stuttgart: Thieme (im Druck).
- <sup>4</sup> B. Kainradl, E. Langer, H. Lehner und K. Schlögl, *Ann. Chem.* **766**, 16 (1972).
- <sup>5</sup> E. Langer und H. Lehner, *Tetrahedron* **28**, 375 (1973).
- <sup>6</sup> B. Deubzer, H. P. Fritz, C. G. Kreiter und K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **7**, 289 (1967).
- <sup>7</sup> H. Lehner und K. Schlögl, *Mh. Chem.* **101**, 895 (1970).
- <sup>8</sup> K. Schlögl, H. Falk und G. Haller, *Mh. Chem.* **98**, 82 (1967).
- <sup>9</sup> B. Deubzer, Dissertation, Technische Hochschule München, München (1966).
- <sup>10</sup> H. Egger und H. Falk, *Mh. Chem.* **99**, 1056 (1968); H. Egger und A. Nikiforov, *Mh. Chem.* **99**, 2296 (1968).
- <sup>11</sup> J. J. Kirkland (Hrsg.), *Modern Practice of Liquid Chromatography*. New York: Wiley. 1971.
- <sup>12</sup> J. M. Greenwood, H. Veening und B. R. Willeford, *J. Organomet. Chem.* **38**, 345 (1972).
- <sup>13</sup> B. Nicholls und M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1959**, 551.
- <sup>14</sup> G. Natta, R. Ercoli und F. Calderazzo, *Chim. e Ind. [Mailand]* **40**, 287 (1958).
- <sup>15</sup> H. Falk, K. Schlögl und W. Steyrer, *Mh. Chem.* **97**, 1029 (1966).
- <sup>16</sup> H. Falk und K. Schlögl, *Mh. Chem.* **99**, 578 (1968).
- <sup>17</sup> R. Riemschneider, O. Becker und K. Franz, *Mh. Chem.* **90**, 571 (1959); R. Ercoli, F. Calderazzo und E. Mantica, *Chim. e Ind. [Mailand]* **41**, 404 (1959).
- <sup>18</sup> K. Schlögl und H. Egger, *Ann. Chem.* **676**, 76 (1964).

\* Zur Nomenklatur vgl. 4.

- <sup>19</sup> *A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, R. V. Golovnya und O. A. Nesmeyanova*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **97**, 459 (1954); Chem. Abstr. **49**, 9633 h (1955).
- <sup>20</sup> *H. Falk, G. Haller und K. Schlögl*, Mh. Chem. **98**, 592 (1967).
- <sup>21</sup> *G. D. Broadhead, J. M. Osgerby und P. L. Pauson*, J. Chem. Soc. **1958**, 650.
- <sup>22</sup> *G. Haller und K. Schlögl*, Mh. Chem. **98**, 603 (1967).
- <sup>23</sup> *M. Rausch, M. Vogel und H. Rosenberg*, J. Org. Chem. **22**, 903 (1957).
- <sup>24</sup> *M. Cais, A. Modiano und A. Raveh*, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 5607 (1965).
- <sup>25</sup> *D. E. Bublitz, W. E. McEwen und J. Kleinberg*, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 1845 (1962).
- <sup>26</sup> *P. Reich-Rohrwig und K. Schlögl*, Mh. Chem. **99**, 1752 (1968).
- <sup>27</sup> *R. Riemschneider und K. Petzoldt*, Z. Naturforsch. **15 b**, 627 (1960).
- <sup>28</sup> *R. Riemschneider und H. G. Kassahn*, Z. Naturforsch. **14 b**, 348 (1959).
- <sup>29</sup> *J. A. Hirsch*, in: Topics in Stereochemistry, Bd. 1. New York: Wiley-Interscience. 1967.
- <sup>30</sup> *G. Helmchen, R. Ott und K. Sauber*, Tetrahedron Lett. **1972**, 3873.
- <sup>31</sup> *W. H. Laarhoven, Th. J. H. M. Cuppen und R. J. F. Nivard*, Tetrahedron **26**, 4865 (1970).
- <sup>32</sup> *W. F. Little und R. Eisenthal*, J. Org. Chem. **26**, 3609 (1961).
- <sup>33</sup> *I. K. Ushenko, K. D. Zhikhareva und F. Z. Rodova*, Zh. Obshch. Khim. **33**, 798 (1963); Chem. Abstr. **59**, 10268 e (1963).
- <sup>34</sup> *X. A. Dominguez, I. C. Lopez und R. Franco*, J. Org. Chem. **26**, 1625 (1961).
- <sup>35</sup> *S. Akabori, T. Sato und K. Hata*, J. Org. Chem. **33**, 3277 (1968).