

## Stereochemie von Metallocenen, 42. Mitt.<sup>1</sup>:

Optisch aktives  $\pi$ -Fluorenon-tricarbonylchrom — Darstellung, enantiomere Reinheit, absolute Konfiguration und Versuche zur Racemisierung

Karl Schlögl\* und Richard Schölm

Institut für Organische Chemie,  
Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 4. April 1978. Angenommen 18. April 1978)

*Stereochemistry of Metallocenes, 42: Optically Active  $\pi$ -Fluorenone tricarbonylchromium—Preparation, Enantiomeric Purity, Absolute Configuration and Attempts of Racemization*

Racemic Fluorenone-Cr(CO)<sub>3</sub> (**1**) was prepared from fluorenone ethylene-ketal by complexation with Cr(CO)<sub>6</sub> and subsequent cleavage of the dioxolane **9**. Asymmetric reduction of **1** with a chiral Lithium hydride afforded both (+)-**1** and the corresponding *endo*-carbinol (–)-**7a** with optical yields up to 80% as established by the use of chiral nmr shiftreagents. Active **1** could also be obtained by two other asymmetric reactions albeit with low optical yields. LiAlH<sub>4</sub>–AlCl<sub>3</sub> reduction of (+)-**1** gave traces of (+)-fluorene-Cr(CO)<sub>3</sub> (**2**).

The absolute chirality of (+)-**1** was deduced as (*S*) by application of the abovementioned asymmetric reduction to ferrocene indenone (**11**) of known configuration and by *Horeau's* method to (–)-**7a**. Several attempts to racemize **1** failed, which proves that no transannular shift of Cr(CO)<sub>3</sub> takes place. The CD spectra of **1** and **2** are reported.

Some side reactions such as the reduction of **7a** to **2** with Cr(CO)<sub>6</sub> in dibutylether (leading also to the formation of isomeric dimethylbenchrotrenes from the solvent) and the formation of a binuclear complex **14** between **1** and **2** are briefly reported.

### Einleitung

Die Darstellung, Reaktivität und Stabilität von Aren- $\pi$ -tricarbonylchrom-komplexen (Benchrotrenen) ist vor allem durch die Art und Stärke der Bindung zwischen Ligand und Cr(CO)<sub>3</sub> bedingt; letztere beträgt zwischen 34 und 55 kcal/mol<sup>2</sup>.

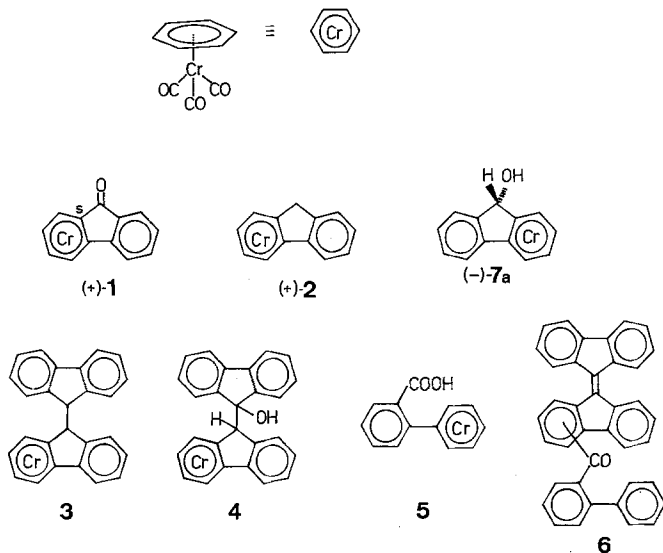
Reaktionen, die eine Spaltung dieser Bindung beinhalten, sind von erheblichem Interesse: So ermöglicht die leichte photochemische (oder

oxidative) Spaltung von Benchrotrenen<sup>3</sup> die Verwendung von  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  als stereoselektive Schutzgruppe bei (asymmetrischen) Synthesen (wie etwa von Indanen<sup>4</sup> oder Spirobiindanen<sup>5</sup>) oder die Darstellung sonst nicht zugänglicher Benchrotrene durch intramolekulare Übertragung von  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  aus Benchrotrenyl-carbinolen auf andere Aren-Liganden<sup>6</sup>.

Die Haftfestigkeit der  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe innerhalb eines binuclearen Aromaten ist unseres Wissens bisher nicht untersucht worden. Für solche Studien schienen optisch aktive Biphenyltricarboxyl-komplexe (also Phenyl-benchrotrene) besonders geeignet, da sich hier eine *intramolekulare* Verschiebung (transanulare Wanderung) von  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  in einer Racemisierung dokumentieren mußte.

### Fluorenon-tricarboxylchrom (1)

*Racemat*: Als chirales Biphenyl-tricarboxylchrom-derivat wählten wir — nicht zuletzt wegen früherer Erfahrungen mit analogen Ferrocen-derivaten<sup>7</sup> — die überbrückten Verbindungen Fluorenon- (bzw. Fluoren)-tricarboxylchrom (**1** bzw. **2**).



Racemisches **1** war erstmals aus Fluorenon und  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  mit 12% Ausb. erhalten worden<sup>8</sup>, wobei als Nebenprodukte 9,9'-Bifluorenyliden und 9,9'-Bifluorenyl erhalten wurden. Versuche zur Verbesserung der Ausbeute an **1** waren erfolglos; das gewünschte Produkt entstand nur mit max. 12% Ausb.; als Nebenprodukte konnten wir dabei Fluoren sowie seine Derivate **3** und **4** isolieren. Außerdem entstand noch ein violettes Produkt, das weiter unten näher diskutiert werden wird (vgl. S. 1235, **14**).

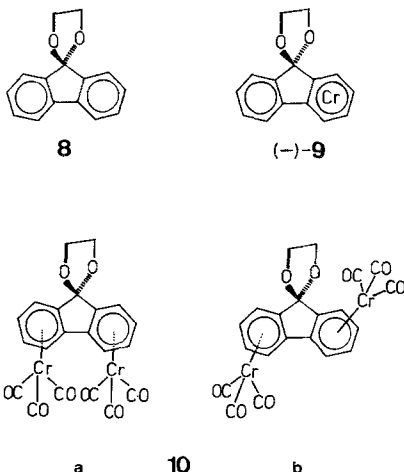
Auch die Cyclisierung der *o*-Benchrotrenyl-benzoesäure (**5**) — in Analogie zur Darstellung des Ferrocen-indenons<sup>7</sup> — brachte nicht den gewünschten Erfolg. Diese Methode hätte bei Anwendung auf die isomere, optisch aktive 2-Phenyl-benchrotrencarbonsäure optisch aktives **1** geliefert (vgl. auch hier das entsprechende Ferrocenderivat<sup>7</sup>). Bei der Reaktion von **5** mit Polyphosphorsäure entstand jedoch unter verschiedenen Bedingungen Fluorenol als Hauptprodukt, während **1** nur in Spuren gebildet wurde. Neben der *intramolekularen* erfolgt auch *intermolekulare* Acylierung unter Bildung von **6**, dessen Struktur durch hochauflösende Massenspektrometrie geklärt wurde.

MnO<sub>2</sub>-Oxidation des gut zugänglichen Fluoren-tricarbonylchroms (**2**)<sup>9</sup> lieferte ebenfalls nur sehr geringe Ausbeuten (0,7%) des Ketons **1**; daneben entstand auch **14** in Spuren.

Die Reaktion von Fluorenol mit Cr(CO)<sub>6</sub> in Diglyme [mit dem Ziel der Darstellung von Fluorenol-tricarbonylchrom (**7**) und dessen nachträglicher MnO<sub>2</sub>-Oxidation zu **1**] führte zur Disproportionierung in Fluorenol und Fluoren. Dabei wurde **1** in geringen Mengen gebildet, das gewünschte **7** konnte nicht nachgewiesen werden (zu seiner Darstellung aus **1** vgl. unten).

Schließlich erwies sich der folgende Weg zur Darstellung von **1** am besten: Umsetzung von Fluorenol mit Ethylenglykol führte mit 16% Ausb. zum bisher nicht beschriebenen 1,3-Dioxolan **8**, aus dem bei der Komplexierung mit Cr(CO)<sub>6</sub> in Di-*n*-butylether neben dem Monokomplex **9** (Ausb. 67%) die beiden isomeren Bis-Komplexe **10 a** und **10 b** (0,2 bzw. 20%) entstanden. Aus **9** kann die Schutzgruppe durch Umacetalisierung mit Aceton schonend und mit guten Ausbeuten (70%) abgespalten werden.

Bei der Umacetalisierung der Bis-Komplexe erhielt man aus der Hauptmenge (**10 b**) das erwähnte violette Produkt **14** mit 30% Ausb., während sich dabei das andere Isomere (**10 a**) rasch zersetzte.



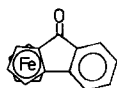
*Optisch aktives Keton 1*: Die Reduktion von cyclischen Metallocenketonen — wie etwa Ferroceno-indenon (**11**)<sup>7,10</sup>, Ferroceno-cyclohexenon<sup>11</sup>, Cymantreno-cyclohexenon<sup>10</sup> und Benchrotrenketonen<sup>12</sup> mit komplexen Hydriden verläuft stereoselektiv unter überwiegender Bildung der entsprechenden *endo*-Carbinole. In Analogie dazu erhielten wir bei der LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion von **1** fast ausschließlich das *endo*-Isomere (Fluorenol-tricarbonylchrom, **7a**) und daneben nur Spuren des *exo*-Isomeren **7b**.

Die asymmetrische Reduktion prochiraler Ketone mit „chiralen Hydriden“ wurde mehrfach zur Darstellung optisch aktiver Alkohole herangezogen<sup>13</sup>. Bei der Reduktion von Arylketonen wurden besonders hohe optische Ausbeuten mit einem Reagens erzielt, in dem LiAlH<sub>4</sub> primär mit 1 mol (–)-N-Methylephedrin und 2 mol 3,5-Dimethylphenol umgesetzt wird<sup>14</sup>.

Bei Anwendung dieser Methode auf Metallocenketone haben wir die folgenden Ergebnisse erhalten:

Bei der Reduktion von **1** verblieb nach 90proz. Umsatz ein rechtsdrehendes Keton von etwa 80proz. enantiomerer Reinheit (siehe unten); das Reduktionsprodukt **7a** war linksdrehend und wies eine enantiomere Reinheit *p* von ~ 20% auf. Nach nur 10proz. Umsatz zeigte **7a** hohe Aktivität (*p* ~ 80%) und das rückgewonnene Keton **1** war entsprechend wenig aktiv.

Auch die Reduktion des erwähnten Ferroceno-indenons (**11**)<sup>7</sup> lieferte ein linksdrehendes Keton vergleichbarer enantiomerer Reinheit (*p* = 85%); es war früher u. a. durch kinetische Racematspaltung des entsprechenden Carbinols mit (+)- $\alpha$ -Phenylbuttersäureanhydrid mit einer optischen Ausbeute von 20% erhalten worden<sup>7</sup>.



(–)-11

In den beiden anderen untersuchten Fällen — Indanon-tricarbonylchrom und Ferroceno-cyclohexenon — waren die optischen Ausbeuten nur gering (5 bzw. 1,3%). Die Ergebnisse dieser asymmetrischen Reduktionen sind in der Tab. 1 zusammengefaßt.

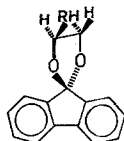
Ein weiterer möglicher Zugang zu optisch aktivem **1** bot sich in der asymmetrischen Spaltung des oben erwähnten Dioxolans **9**; bei Verwendung von (+)-Camphersulfonsäure als Katalysator konnte nach 50proz. Umsatz eine linksdrehendes Ketal sowie rechtsdrehendes Keton **1** mit enantiomeren Reinheiten um 2% erhalten werden. 88proz. Umsatz ergab ein Dioxolan **9** mit *p* von etwa 4%.

Tabelle 1. *Asymmetrische Reduktionen von Metallocen-ketonen*  
(Chirales Hydrid nach <sup>14</sup>, Ether, 20°)

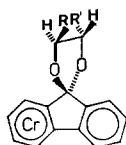
Racem. Keton	Umsatz	rückgewonnenes Keton		<i>endo</i> -Carbinol			
		$[\alpha]_D^{20}$ * Reinheit %	enantiom. Konfig. <sup>16</sup> Reinheit %	$[\alpha]_D^{20}$	enantiom. Konfig. <sup>16</sup> Reinheit %		
Fluorenon- Cr(CO) <sub>3</sub> ( <b>I</b> )	90	+ 466°	~ 80	( <i>S</i> )	— 40°	~ 20	( <i>R</i> )
	10	(+)	—	( <i>S</i> )	— 162°	~ 80	( <i>R</i> )
Ferrocen- indenon ( <b>II</b> )	3	— 40°	7	( <i>S</i> ) <sup>7</sup>	— 490°	84	( <i>R</i> ) <sup>7</sup>
Indanon- Cr(CO) <sub>3</sub>	33	— 17,4°	5	( <i>1R</i> ) <sup>4</sup>	+ 6.1°	10	( <i>1S</i> ) <sup>4</sup>
Ferrocen- cyclohexenon	57	+ 7.5°	1,3	( <i>1S</i> ) <sup>16</sup>	— 0,5°	—	( <i>1R</i> ) <sup>16</sup>

\* Alle Drehungen in Benzol:  $c$  bei **I** und **II** um 0,01, sonst um 1,0 ( $c$  in g/100 cm<sup>3</sup>).

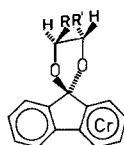
Schließlich ließ sich **I** mit einer enantiomeren Reinheit von etwa 2% durch die folgende asymmetrische Synthese darstellen: Reaktion von Fluorenon mit (+) (*S*)-Propylenglykol (in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure) lieferte das chirale Dioxolan **12**, aus welchem bei Komplexierung mit Cr(CO)<sub>6</sub> das erwartete Gemisch der vier möglichen Diastereomeren **13 a—d** entstand; diese Mischung ließ sich (chro-



**12**  
R=CH<sub>3</sub>



R R'  
a CH<sub>3</sub> H  
b H CH<sub>3</sub>



R R'  
c CH<sub>3</sub> H  
d H CH<sub>3</sub>

**13**

matographisch) nicht trennen, jedoch waren im NMR-Spektrum des Gemisches alle vier Stereoisomeren auf Grund der verschiedenen chemischen Verschiebungen der diastereotopen Methylprotonen nachweisbar. **a** und **b** mußten in geringem Überschuß vorliegen, da bei der Entacetalisierung der Mischung (+)-**1** — wenn auch nur mit geringer enantiomerer Reinheit ( $p \sim 2\%$ ) — entstand.

### Enantiomere Reinheit, absolute Konfiguration und Circular dichroismus von **1**

Eine genaue Ermittlung der enantiomeren Reinheit von **1** mit Hilfe der NMR-Verschiebungstechnik war nicht möglich. Nach Komplexierung des *endo*-Carbinols **7 a** mit Tris[3-(1-hydroxy-2,2-dimethylpropyliden)-*d*-camphorato]europium ließ sich zwar am  $\alpha$ -Proton des Benchrotrenteils eine Aufspaltung erkennen, jedoch führt teilweise Überlagerung beider Dubletts zu einem Triplett, dessen Auswertung schwierig ist. Aus den relativen Intensitäten ergibt sich die enantiomere Reinheit von **7 a** ( $[\alpha]_D^{20} = -40^\circ$ ) zu etwa 15—20%. Das daraus durch  $MnO_2$ -Oxidation gewonnene Keton **1** besaß ein  $[\alpha]_D^{20}$  von  $\sim -100^\circ$  (Benzol)\*. Es folgt also für **1** ein  $[\alpha]_D^{max}$  von  $\sim 580^\circ$ . Demnach verläuft die oben beschriebene asymmetrische Reduktion von **1** (siehe auch Tab. 1) mit einer optischen Ausbeute von  $\sim 80\%$ .

Wie erwähnt, kann man bei der entsprechenden Reduktion des Ferrocenderivates **11** ein linksdrehendes Keton rückgewinnen, dem nach früheren Ergebnissen<sup>7</sup> eindeutig die absolute Konfiguration (*S*)\*\* und eine enantiomere Reinheit von  $p = 85\%$  zukommt. Für das analoge, bei der asymmetrischen Reduktion rückgewonnene rechtsdrehende Benchrotrenerivat (+)-**1** konnte daher auf Grund der analogen Reduktionsmethode die gleiche Absolutkonfiguration, also (*S*)\*\*, angenommen werden. Diese Annahme wurde dann durch die Anwendung der Methode von Horeau<sup>15</sup> bestätigt:

Bei der Reaktion von (—)-*endo*-Fluorenol-tricarboxylchrom (**7 a**,  $[\alpha]_D^{20} = 162^\circ$ ) mit racem.  $\alpha$ -Phenylbuttersäureanhydrid wurde linksdrehende  $\alpha$ -Phenylbuttersäure freigesetzt. Daraus folgt für das Carbinol-C-Atom (C-9) die Konfiguration (*S*) und damit (*R*) bezüglich der Metalloenchiralität (bezogen auf das C-Atom zwischen C-1 und C-9 in **7**)\*\*. Da (—)-**7 a** mit (—)-**1** durch Oxidation korreliert ist, ergibt sich auch für (—)-**1** die Konfiguration (*R*) bzw. (*S*) für (+)-**1**.

\* Die spezifischen Drehungen des Ketons **1** sind mit Fehlern behaftet, da wegen der hohen Farbintensität Messungen nur bei sehr geringen Konzentrationen ( $c \sim 0,01$ ) möglich sind.

\*\* Für die Anwendung der (*R,S*)-Nomenklatur auf Metallocene vgl. <sup>16</sup>.

Die Bestimmung der enantiomeren Reinheit des bei der partiellen asymmetrischen Entacetalisierung von **9** mittels (+)-Camphersulfonsäure erhaltenen, optisch aktiven Dioxolans erfolgt nach Abspaltung der Schutzgruppe und Messung der spez. Drehung des dabei erhaltenen Ketons **1** bei 497 nm, da hier die ORD-Kurve ein Maximum aufweist. (Die Drehungsrichtungen bei 497 und 589 nm sind einander entgegengesetzt.) Bei dieser Wellenlänge (497) beträgt die spezifische Drehung

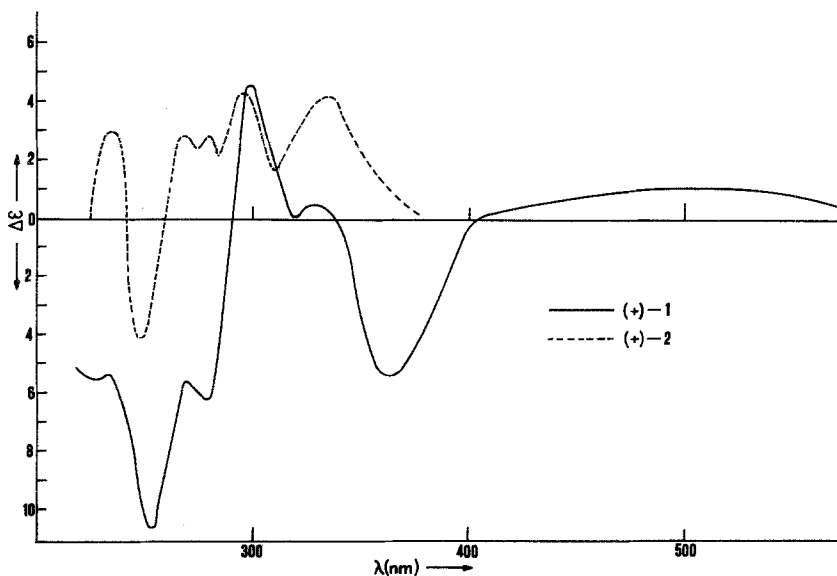


Abb. 1. CD-Kurven von (+)-Fluorenon- und (+)-Fluoren-tricarboxylchrom (**1** bzw. **2**) in Ethanol für  $p = 100\%$

von optisch reinem **1**  $\sim 3280^\circ$  (Benzol); das aus (—)-**9** erhaltene Keton zeigte eine Drehung von  $+150^\circ$ , woraus sich für (—)-**9** eine enantiomere Reinheit von  $\sim 4,6\%$  berechnet und die Konfiguration (*R*) folgt.

Geringere enantiomere Reinheiten, wie etwa jene des aus dem Isomerengemisch **13** erhaltenen Ketons, werden zweckmäßig aus dem Circular dichroismus (CD) abgeleitet.

Die CD-Kurve von optisch reinem (+)-(*S*)-**1** ist — zusammen mit jener von (+)-**2** — in der Abb. 1 wiedergegeben. Aus dem *Cottoneffekt* bei 365 nm (mit  $\Delta\epsilon$  von  $-5,25$  für  $p = 100\%$ ) folgt z. B. für das bei der eben erwähnten Reaktion gewonnene Keton **1** die enantiomere Reinheit  $p \sim 2\%$  ( $\Delta\epsilon = -0,11$ ) sowie die Konfiguration (*S*).

### Optisch aktives Fluoren-tricarbonylchrom(2)

Zur Darstellung von aktivem **2** bot sich vor allem die Reduktion des (optisch aktiven) Ketons **1** mit  $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$  an, einem Reagens, das sich in der Ferrocenreihe ausgezeichnet bewährt hatte<sup>11</sup>. Bei Raumtemperatur entstand jedoch aus (+)-**1** der Kohlenwasserstoff (+)-**2** nur in sehr geringer Menge ( $\sim 0,1\%$ ), als Hauptprodukt erhielt man das *endo*-Carbinol **7a**. Unter energiereichen Bedingungen tritt erhebliche Zersetzung von **1** ein. Wegen der geringen Ausbeuten war eine exakte Messung der spez. Drehung von **2** nicht möglich; die CD-Kurve des aus (+)-(*S*)-**1** gewonnenen (*S*)-**2** ist in Abb. 1 gezeigt.

Mit besseren Ausbeuten (etwa 10%) erhält man **2** durch mehrstündiges Kochen einer Lösung von **7a** mit  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in Di-*n*-butylether. (Vgl. unten, S. 1235.) Allerdings erfolgt dabei (erwartungsgemäß) starke Racemisierung: Wurde (–)-**7a** einer enantiomeren Reinheit von  $\sim 20\%$  eingesetzt, erhielt man (–)-**2** mit einem  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$  von  $\sim -19^\circ$  (Benzol), dessen CD aber im Gegensatz zu dem aus (+)-**1** erhaltenen Produkt (vgl. Abb. 1) nicht mehr meßbar war. Der aus den obigen Daten für  $[\alpha]_{\text{D}}^{\text{max}}$  von **2** berechnete Wert von  $\sim 95^\circ$  ist also sicherlich viel zu tief.

### Racemisierungsversuche

Unter den folgenden Bedingungen erwies sich **1** als optisch stabil, d. h. es war keine meßbare Abnahme der optischen Aktivität festzustellen:

In reinen Lösungsmitteln, wie Benzol (bis zu mindestens 3 Monate bei Raumtemperatur), in Isooktan (bis zu 3 Tage bei  $80^\circ$ ) oder in Ethanol (bei Raumtemperatur bis zu 2 Tage). In ethanolischer Lösung tritt bei Rückflußtemperatur rasch Zersetzung ein; in aromatischen Lösungsmitteln wie *p*-Xylol erfolgt bei höheren Temperaturen Transfer von  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  von Fluorenon auf den Aromaten. Auch unter Basenzusatz (wie etwa in ethanolischer Lösung bei  $20^\circ$ , bis zu 24 Std.) erfolgt keine Racemisierung. Damit ist zumindest unter den angegebenen Bedingungen für **1** eine *transannulare* (*intramolekulare*) Verschiebung der  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe auszuschließen.

Die Racemisierung von **2** unter den Bedingungen der Darstellung aus dem Carbinol **7a** wurde oben erwähnt; es wird dabei mit einem Überschuß von  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in siedendem Dibutylether umgesetzt, was die Racemisierung plausibel erscheinen läßt. Weitere Racemisierungsversuche an optisch aktivem **2** waren infolge der schlechten Zugänglichkeit bisher nicht möglich. Es sei erwähnt, daß bei racem. **2** unter der Einwirkung von Na-*tert*-butoxid eine Wanderung von  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  vom Benzolring an den Fünfring (Anion an C-9) beobachtet wurde<sup>17</sup>.

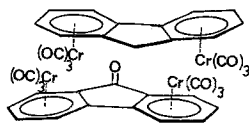


### Nebenreaktionen bei der Komplexierung mit Hexacarbonylchrom

Wie erwähnt, entsteht bei der Umsetzung von Fluorenon mit  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in Di-*n*-butylether sowie bei der Entacetalisierung des Dioxolans **9** ein violettes Produkt **14**. Das Massenspektrum stützte die erste Vermutung, daß **14** die Struktur eines Fluorenon-bis-tricarbonylchroms besäße: Neben dem Molekulargewichtspeak bei 452 liegen Peaks der um 2 bis 6 CO ärmeren Bruchstücke (396, 368, 340, 312 und 284) sowie ein intensiver Peak bei 232 ( $M - 6 \text{ CO} - \text{Cr}$ ) vor. Zusätzlich finden sich allerdings auch die für Fluoren charakteristischen Ionen (166 und 165). Überraschend fehlen im NMR-Spektrum (60 MHz, Aceton- $d_6$ ) die Benchrotrenprotonen-Signale im Bereich von  $\delta = 5-6$  ppm; es zeigt ein Multiplett im Aromatenbereich (um 7 ppm) neben zwei breiten Singulettts bei 4,1 und 3,5 ppm. Im IR-Spektrum treten intensive Cr—CO-Banden bei 1980 und 1920  $\text{cm}^{-1}$  auf, während die Intensität der Fluorenon—CO-Bande bei 1700  $\text{cm}^{-1}$  recht gering ist.

Am DC (Kieselgel, Benzol) wird **14** schwächer als **1** adsorbiert ( $R_f$  0,6 gegenüber 0,4). Nach photochemischer Abspaltung von  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  aus **14** konnten durch DC Fluorenon und Fluoren nachgewiesen werden, was für eine Struktur mit zwei verschiedenen Liganden sprach. Diese Annahme konnte durch dampfdruckosmometrische Molekulargewichtsbestimmung in  $\text{CHCl}_3$  gestützt werden, wobei ein Molgewicht von 900 gefunden wurde; dieser Wert nimmt allerdings innerhalb von 20 min auf 448 ab. Dies spricht für einen Zerfall in Lösung.

Aus dem gepulsten 100 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (in  $\text{CDCl}_3$ , worin **14** recht schlecht löslich ist) ließ sich dann schließlich mit hoher Wahrscheinlichkeit die in der folgenden Formel **14** wiedergegebene Struktur ableiten, mit der auch alle übrigen erwähnten Befunde im Einklang sind. Es handelt sich demnach um einen zweikernigen Komplex, in dem Fluorenon und Fluoren durch  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppierungen sandwichartig verknüpft sind. Die exakte Klärung der Raumstruktur soll einer Röntgenstrukturanalyse vorbehalten bleiben.



**14**

Bei Versuchen, **1** oder **7 a** mit  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in Dibutylether zu den Bis-Komplexen umzusetzen, entstanden nicht die gewünschten Produkte, sondern wieder **14** und daneben Fluoren-tricarbonylchrom (**2**).

Wie oben erwähnt, haben wir versucht, diese Reaktion zur Darstellung von optisch aktivem **2** heranzuziehen. Dabei war offensichtlich das Lösungsmittel als Reduktionsmittel beteiligt, während  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  oder eine verwandte Spezies katalytisch wirken sollte. Es war also das dabei aus dem Dibutylether entstehende (Oxidations)produkt von Interesse:

Bei der Komplexierung des Dioxolans **9** mit einem Überschuß von  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  fanden wir beträchtliche Mengen von isomeren Dimethylbenchrotrenen ( $\sim 100\%$ , bezogen auf eingesetztes **9**, und zwar  $23\%$  *o*-,  $70\%$  *m*- und  $7\%$  *p*-), die schließlich auch bei der Reaktion von reinem Di-*n*-butylether mit  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  nachgewiesen werden konnten. Obwohl dieser Ether ein häufig verwendetes Lösungsmittel bei der Darstellung von Benchrotrenen ist, wurde u. Wissens die überraschende Bildung von Dimethylbenchrotren dabei noch nicht beobachtet.

Der Mechanismus dieser und verwandter Reaktionen soll eingehender untersucht werden.

### Dank

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für die Mittel zum Ankauf des Dichrographen (Projekt 3033), der Hochschuljubiläumstiftung der Stadt Wien für finanzielle Förderung.

K. S. dankt Herrn Dr. A. Meyer, Rennes, für orientierende Vorversuche und für Anregungen.

Für die Aufnahme und Interpretation der Massenspektren haben wir Hr. Dr. A. Nikiforov, für die Messung der CD-Spektren Frau Dr. E. Langer und für die Aufnahme der NMR-Spektren den Herrn Dr. E. Haslinger (100 MHz), Dr. O. Hofer und Dr. H. Neudeck (60 MHz) bestens zu danken.

### Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorr.): Kofler-Heiztischmikroskop mit Thermometerablesung. IR: Perkin-Elmer 237.  $^1\text{H-NMR}$ : Varian EM-360 und Varian XL-100-15. MS: Varian MAT CH-7. Optische Rotation: Perkin-Elmer 141 (1 dm-Küvette, thermostatiert bei  $20 \pm 0,1^\circ$ ). CD: Dichrograph Mark III (Jobin Yvon). DC: Karten 60F-254 (Merck). Präparative Schichtchromatographie: Kieselgel HF<sub>254</sub> (Merck), 0,75 mm.

Alle Umsetzungen mit  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  wurden unter Argon ausgeführt. Die Reinigung der Verbindungen durch präparative Schicht- oder Säulenchromatographie erfolgte — falls nicht anders angegeben — an Kieselgel in Benzol.

#### ( $\pm$ )- $\pi$ -Fluorenon-tricarbonylchrom (**1**)

a) Aus Fluorenon und  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  (Lit.<sup>8</sup> enthält keinen exper. Teil).

3,6 g Fluorenon und 4,4 g  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  (je 20 mmol) wurden in Di-*n*-butylether (BE) 24 h unter Rückfluß gekocht, die Mischung nach Kühlen im Vak.

eingedampft, und der Rückstand in Benzol aufgenommen. Es wurde filtriert, und der Eindampfrückstand des Filtrates an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (500 g) mit Benzol aufgetrennt. Dabei erhielt man die folgenden Fraktionen ( $R_f$ ; Ausb. in % d. Th.): *Fluoren* (0,9; 1,1). *9,9'-Bifluorenyl-tricarbonylchrom* (**3**): grüne Kristalle (0,81; 1,5).  $\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{CrO}_3$  (466,5). MS ( $m/e$ ): 466. *9-Hydroxyderivat* von **3** (**4**): oranges Öl (0,67; 0,1).  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{CrO}_4$  (482,5). MS ( $m/e$ ): 482. **14** (0,58; 0,3). *Fluorenon* (0,51; 30). *Keton 1* (0,37; 12,5): tiefrote Kristalle vom Zers.-Pkt.  $145^\circ$  (Lit.<sup>8</sup> Schmp.  $147^\circ$ ).  $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{CrO}_4$  (316,2). MS ( $m/e$ ): 316. NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7,5$  (m, 4 H), 6,3 (d, 1 H), 5,8 und 5,25 ppm (m, 3 H). UV (Ethanol):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 249 (7200), 257 (32943), 265 (14300), 268 (13400), 272 (9400), 292 (3000), 350 (2500), 492 (2115).

#### b) Über das Dioxolan **9**

##### *Fluorenon-ethylenketal* (**8**)

Eine Lösung von 18,0 g (0,1 mol) Fluorenon in 160 ml Benzol wurde mit 6,8 g (0,11 mol) Ethylenglykol und einigen Kristallen *p*-Toluolsulfonsäure 40 h am Wasserabscheider gekocht. Waschen der Benzollösung mit 0,1N-NaOH (2mal) und  $\text{H}_2\text{O}$ , Trocknen, Abdampfen im Vak. und 3malige Kristallisation des Rückstandes aus Benzol lieferte 3,5 g (16% d. Th.) farblose Kristalle vom Schmp.  $131^\circ$  (neben unverändertem Fluorenon).  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2$  (224,3). MS ( $m/e$ ): 224. NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,4 (m, 8 H), 4,35 (s, 4 H).

##### ( $\pm$ )- $\pi$ -*Fluorenonethylenketal-tricarbonylchrom* (**9**)

0,67 g (3 mmol) **8** und 2,2 g  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  (10 mmol) wurden in 150 ml *BE* 8 h unter Rückfluß gekocht; bei Auftrennung des rotbraunen Abdampfrückstandes an einer Säule (50  $\times$  3 cm) erhielt man die Komplexe **9**, **10 a** und **10 b** mit den  $R_f$ -Werten 0,29, 0,07 und 0,49. **9**: 0,72 g (67%) orange Kristalle; Zers.  $> 300^\circ$ .  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{CrO}_5$  (360,3). MS ( $m/e$ ): 360. NMR (Aceton- $d_6$ ): 7,4 (m, 4 H), 5,9 (m, 4 H), 4,5 (s, 4 H).

Die *Fluorenonethylenketal-bis-tricarbonylchrom-komplexe* (**10 a** und **10 b**) sind orange Kristalle mit Zers.-Pkten. über  $300^\circ$ . Ausb. 300 bzw. 3 mg (20 bzw. 0,2% d. Th.).  $\text{C}_{21}\text{H}_{12}\text{Cr}_2\text{O}_8$  (496,1). MS ( $m/e$ ): 496 (für **a** und **b**). NMR-Spektrum des Hauptproduktes (Aceton- $d_6$ ): 5,9 (m, 8 H) und 4,5 (s, 4 H). Exakte konfigurative Zuordnungen sollen einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben, doch lassen die relativen Mengen und die Adsorptionseigenschaften für die Hauptmenge (300 mg) die *trans*-Konfiguration (Racemat, **10 b**) als plausibel erscheinen.

Als weitere Produkte entstanden bei der Komplexierung von **8** die isomeren Dimethylbenzotrene. Ausb. 0,35 g.  $R_f$  0,71.  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{CrO}_3$  (242,2). MS ( $m/e$ ): 242. NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 5,2 (m, 4 H), 2,2 und 2,1 (s, 6 H). Das Verhältnis (*o*:*m*:*p*  $\approx$  23:70:7) folgte aus dem Vergleich des Spektrums mit jenen von Reinsubstanzen (dargestellt nach<sup>18</sup>).

##### *Entacetalisierung* von **9** zu **1**

Eine Lösung von 100 mg (0,28 mmol) **9** in 30 ml trock. Aceton wurde mit einigen Kristallen *p*-Toluolsulfonsäure 5 h unter Rückfluß gekocht. Den Abdampfrückstand haben wir in Benzol gelöst, mit 0,1N-NaOH (2mal) und  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, getrocknet und den Rückstand durch präparative Schichtchrom. gereinigt, wobei man 62 mg (70% d. Th.) **1** von den oben angegebenen Eigenschaften erhielt.

Neben **1** entstand bei dieser Umsetzung auch **14**. Ausb. 5 mg (aus 100 mg **10**)

violette Kristalle, die sich um 100° zersetzen. NMR (Aceton- $d_6$ ), 60 MHz: 7,4 (m,  $\approx$  11 H), 4,1 und 3,5 (jeweils s, breit). 100 MHz (CDCl<sub>3</sub>, gepulst): 6,2 (d), 5,8 (t), 5,5 (m), 3,45 (AB-System,  $J = 18$  Hz). Für die übrigen physikalischen und chemischen Daten von **14** vgl. S. 1235.

c) Cyclisierung der *o*-Benchtrotrenyl-benzoessäure (**5**):**1** und **6**

1,7 g der Carbonsäure **5\*** wurden mit 30 ml Polyphosphorsäure unter Feuchtigkeitsausschluß 2 h bei 80° gerührt. Hierauf wurde in 150 g Eis gegossen, gut gerührt, die Mischung mit Benzol extrahiert, die Benzolphase mit H<sub>2</sub>O, 1*N*-NaOH und H<sub>2</sub>O gewaschen, getrocknet, im Vak. eingedampft und der tiefrote Rückstand an einer Säule (50 × 3 cm) aufgetrennt. Dabei erhielt man neben Fluorenon (identifiziert durch DC,  $R_f$  0,5) das Keton **1** ( $\sim$  5 mg, 0,3 % d. Th.;  $R_f$  0,37) und 5 mg (0,2 % d. Th.) **6**.  $R_f$  0,62. IR (CCl<sub>4</sub>): CO-Bande bei 1680 cm<sup>-1</sup>. C<sub>39</sub>H<sub>24</sub>O (508,182<sub>7</sub>). MS ( $m/e$ ): 508,181<sub>3</sub>.

Variation der Reaktionszeit und Temperatur brachte keine besseren Ausbeuten an **1**.

(±)-endo-Fluorenol-tricarbonylchrom (**7a**)

Eine Lösung von 50 mg (0,16 mmol) (±)-**1** in 30 ml absol. Ether wurde unter Rühren bei 0° zu einer Suspension von 20 mg (0,5 mmol) LiAlH<sub>4</sub> in 20 ml Ether getropft. Nach vollständigem Farbumschlag von tiefrot nach gelb (etwa 5 min) wurde mit wenig H<sub>2</sub>O zersetzt, vom Niederschlag filtriert, das Filtrat im Vak. eingedampft und der Rückstand durch präparative Schichtchrom. in Benzol:Ethanol (10:1) aufgetrennt, wobei man 20 mg (40 % d. Th.) gelbes Öl ( $R_f$  0,7) erhielt. C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>CrO<sub>4</sub> (318,3). NMR (CDCl<sub>3</sub>): 7,5 (m, 5 H), 5,6 (m, 4 H), 1,7 (d, 1 H). Daneben waren am DC Spuren eines langsamer wandernden Alkohols ( $R_f$  0,6; *exo*-Produkt **7b**). Beide Alkohole **7** sind sehr oxidationsempfindlich (Bildung von **1**!).

(+)-(*S*)- $\pi$ -Fluorenol-tricarbonylchrom (**1**)

a) Durch kinetische Racematspaltung (vgl. Tab. 1)

Zu einer Lösung von 230 mg (0,7 mmol) (±)-**1** in 50 ml Ether tropfte man unter Rühren in einer Argon-Atmosphäre bei Raumtemp. solange eine ether. Lösung des Reduktionsmittels<sup>14</sup> (100 mg in 30 ml), bis die Farbe von rot nach gelb umgeschlagen war. Daneben wurde die Reaktion durch DC verfolgt; für einen 90proz. Umsatz benötigt man einen etwa 10molaren Überschuß des Reduktionsmittels. Hierauf wurden nacheinander je 0,5 ml H<sub>2</sub>O und 0,1*N*-NaOH langsam zugesetzt. Das Filtrat wurde mit verd. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 0,1*N*-NaOH und H<sub>2</sub>O gewaschen, getrocknet, im Vak. eingedampft und aus dem Rückstand das Keton **1** durch präparative Schichtchrom. (Benzol:Ethanol, 10:1) isoliert. Ausb. 14 mg (6 % d. Th.). Schmp. um 145° (Zers.).  $[\alpha]_{D}^{20} + 466^\circ$ ,  $[\alpha]_{497}^{20} - 2624^\circ$  ( $c = 0,007$  in Benzol);  $p \sim 80\%$  (siehe unten). CD (Ethanol);  $\lambda$  ( $\Delta\epsilon$ ): 255 nm ( $-8,4$ ), 280 ( $-4,9$ ), 302 ( $+4,0$ ), 365 ( $-4,2$ ), 515 ( $+0,92$ ); vgl. Abb. 1.

Als Hauptprodukt entstanden 135 mg (59 % d. Th.) (–)-**7a**.  $[\alpha]_{D}^{30} - 40^\circ$  ( $c = 1,1$  in Benzol). Die enantiomere Reinheit dieses Carbinols wurde mit Hilfe eines chiralen Verschiebungsreagens (siehe S. 1232) zu  $p = 15-20\%$  ermittelt.

\* **5** wurde von A. Meyer aus Diphenyl-2-carbonsäuremethylester und Cr(CO)<sub>6</sub> durch Auftrennen der isomeren Cr(CO)<sub>3</sub>-Komplexe und Verseifung dargestellt; unveröffentlichte Versuche.

Das daraus durch  $\text{MnO}_2$ -Oxidation (40 min Röhren in Benzol bei  $20^\circ$ ) erhaltene **1** zeigte ein  $[\alpha]_D$  von  $-100^\circ$  ( $c = 0,01$  in Benzol). Daraus folgen für die optisch reinen Verbindungen ( $p = 100\%$ ) **7a** und **1**  $[\alpha]_D$ -Werte (in Benzol) von  $\sim 230^\circ$  bzw.  $\sim 580^\circ$  ( $[\alpha]_{497}$  für **1**:  $3280^\circ$ ). Für **1** ergibt sich ein  $\Delta \epsilon^{\text{max}}$  bei  $365 \text{ nm}$  von  $5,25$ .

Die absolute Konfiguration von (—)-**7a** wurde in der öfter beschriebenen Weise (vgl. <sup>7,15</sup>) mittels ( $\pm$ )- $\alpha$ -Phenylbuttersäureanhydrid in Pyridin zu (9*S*) bestimmt, da die freigesetzte Phenylbuttersäure linksdrehend war.

#### b) Durch asymmetrische Entacetalisierung von **9**

100 mg **9** wurden mit 30 ml Aceton und 5 mg (+)-Camphersulfonsäure 4 h gekocht. Die Isolierung von **1** erfolgte wie beim Racemat beschrieben. Ausb. 40 mg (50 % d. Th.). CD (Ethanol): 302 (+ 0,12), 364 (— 0,11). Daraus folgt die enantiomere Reinheit von  $\sim 2\%$  und die Konfiguration (*S*).

Das bei dieser Reaktion rückgewonnene Ausgangsprodukt **9** (19 mg) zeigte ein  $[\alpha]_D^{20}$  von  $-5,8^\circ$  ( $c = 0,9$  in Benzol).

Wurde die Entacetalisierung bis zu einer Ausb. von 88 % an **1** geführt (8 h kochen), besaß das restliche **9** eine spezif. Drehung von  $-13,2^\circ$  ( $c = 0,6$  in Benzol). Daraus konnte durch Erhitzen mit Aceton (und wenig *p*-Toluolsulfonsäure) optisch aktives Keton **1** mit  $[\alpha]_{497}$  von  $+150^\circ$  ( $c = 0,01$  in Benzol; das entspricht also (—)-**1!** erhalten werden. Es folgt damit eine enantiomere Reinheit von 4,6 % und die Konfiguration (*R*).

#### c) Durch asymmetrische Synthese

(—)-Fluorenon-1,2-propylenketal (**12**) wurde aus 11,9 g (66 mmol) Fluorenon und 5,0 g (66 mmol) (+)-(*S*)-1,2-Propylenglykol<sup>19</sup> wie für **8** beschrieben mit einer Ausb. von 4,7 g (28 % d. Th.) erhalten. Farblose Kristalle. Schmp.  $92-93^\circ$ .  $[\alpha]_D^{20} = -7,9^\circ$  ( $c = 1,0$  in Benzol).  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (238,3). MS (*m/e*): 238. NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 7,4 (m, 8H), 4,6 (m, 2H), 3,9 (t, 1H), 1,5 (d,  $J = 6 \text{ Hz}$ , 3H).

Der Tricarbonylchrom-Komplex (+)-**13** wurde aus **12** (280 mg; 1,2 mmol) durch 6 h Kochen mit 330 mg (1,5 mmol)  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  in 100 ml *BE* nach üblicher Aufarbeitung und Auftrennung an einer Säule (50 × 3 cm) erhalten. Ausb. 145 mg (32 % d. Th.) orange Kristalle, die sich über  $300^\circ$  zersetzen.  $R_f$  0,52.  $[\alpha]_D^{20} + 9,5^\circ$  ( $c = 0,85$  in Aceton).  $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{CrO}_5$  (374,3). MS (*m/e*): 374. NMR (Aceton- $d_6$ ): 7,55 (m, 4H), 6,2 (m), 5,8 (m), 5,4 (t) (insgesamt 4H), 4,4—5,0 (m, 2H), 3,9 (m, 1H), 2,08 (d,  $J = 6 \text{ Hz}$ ), 1,96 (d,  $J = 6 \text{ Hz}$ ), 1,81 (d,  $J = 6 \text{ Hz}$ ), 1,72 (d,  $J = 6 \text{ Hz}$ ).

Neben **13** konnten noch — in Analogie zu **10** — die beiden isomeren *Bis-tricarbonylchromkomplexe* von **12** isoliert werden: 180 mg (29 % d. Th.).  $R_f$  0,72. Zers.-Pkt.  $> 300^\circ$ .  $[\alpha]_D^{20} + 24^\circ$  ( $c = 1$  in Aceton). NMR (Aceton- $d_6$ ): 6,3—5,5 (m, 8H), 5,0—4,4 (m, 2H), 3,9 (dubl. t, 1H), 1,5 (d,  $J = 6 \text{ Hz}$ , 3H). 3 mg (0,5 % d. Th.).  $R_f$  0,31.  $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{Cr}_2\text{O}_8$  (510,4). MS (*m/e*): 510 (für beide Isomere).

(+)-(*S*)-**1** wurde aus (+)-**13** durch Umacetalisierung mit Aceton (5 h Kochen mit katalyt. Mengen *p*-Toluolsulfonsäure) nach üblicher Aufarbeitung (vgl. oben) mit einer Ausb. von 70 % d. Th. gewonnen. CD (Ethanol): 365 (— 0,12); daraus folgt  $p = 2,3\%$ .

#### (+)-(*S*)- und (—)-(*R*)- $\pi$ -Fluoren-tricarbonylchrom (**2**)

##### a) Aus (+)-**1** durch Reduktion

Eine Lösung von 100 mg (0,32 mmol) (+)-**1** ( $[\alpha]_D + 466^\circ$ ;  $p \sim 80\%$ ) in 20 ml absol. Ether wurde langsam zu einer Suspension von 190 mg  $\text{LiAlH}_4$  und 670 mg

$\text{AlCl}_3$  (je 5 mmol) in 50 ml absol. Ether unter Rühren getropft. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. wurde mit wenig  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt, vom Niederschlag abdekantiert, die ether. Lösung mit verd.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, getrocknet und im Vak. eingedampft. Den Rückstand reinigte man durch präparative Schichtchrom. und extrahierte die Bande mit  $R_f$  0,7 mit Benzol. Laut UV-spektrometr. Konzentrationsbestimmung erhielt sie  $\sim 0,06$  mg ( $\sim 0,06\%$  d. Th.). Die Identität mit **2** wurde durch DC-Vergleich mit einem nach <sup>9</sup> dargestellten Produkt sichergestellt. UV (Ethanol): 215 (77 143), 246 (32 857), 252 (32 857), 258 (34 258), 263 (28 571), 287 (7 132), 300 (7 143), 332 (7 143). CD (Ethanol): 235 (+ 2,33), 250 (− 3,5), 270 (+ 2,25), 280 (+ 2,25), 295 (+ 3,5), 335 (+ 3,33).  $p \sim 80\%$ . Für die CD-Kurve von optisch reinem Produkt vgl. Abb. 1.

b) Aus (—) (*R*)-**7a** und  $\text{Cr}(\text{CO})_6$

10 mg (—)-**7a** ( $[\alpha]_{\text{D}} -40^\circ$ ;  $p \sim 20\%$ ) wurden mit 50 mg  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  8 h in *BE* gekocht. Abdampfen des Lösungsmittels und Auftrennung des Rückstandes durch präp. Schichtchrom. lieferte 0,9 mg (10% d. Th.) **2**.  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} -19^\circ$  ( $c = 0,1$  in Benzol; Konzentration UV-spektrometr. bestimmt). Das Produkt war laut DC mit dem nach a) erhaltenen sowie mit einem nach <sup>9</sup> dargestellten Racemat identisch. Beim Versuch zur Aufnahme der CD-Kurve (vgl. oben) wurden keine meßbaren Effekte erhalten.

#### Literatur

- <sup>1</sup> 41. Mitt.: M. Benedikt und K. Schlögl, *Mh. Chem.* **109**, 805 (1978).
- <sup>2</sup> F. A. Adedeji, D. L. S. Brown, J. A. Connor, M. L. Leung, I. M. Paz-Andrade und H. A. Skinner, *J. Organometal. Chem.* **97**, 221 (1975).
- <sup>3</sup> G. Jaouen und R. Dabard, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1015; V. N. Trembovler, N. K. Baranetskaya, N. V. Fok, G. B. Zaslavskaya, B. M. Yavorskii und V. N. Setkina, *J. Organometal. Chem.* **117**, 339 (1976).
- <sup>4</sup> G. Jaouen und A. Meyer, *J. Amer. Chem. Soc.* **97**, 4667 (1975).
- <sup>5</sup> A. Meyer, H. Neudeck und K. Schlögl, *Chem. Ber.* **110**, 1403 (1977).
- <sup>6</sup> A. Meyer und G. Jaouen, *J. Organometal. Chem.* **97**, C-21 (1975).
- <sup>7</sup> H. Lehner und K. Schlögl, *Mh. Chem.* **101**, 895 (1970) und **102**, 277 (1971).
- <sup>8</sup> G. Brule und J.-Y. LeBihan, *C. r. acad. sci. Paris* **274**, 1218 (1972).
- <sup>9</sup> E. O. Fischer und N. Kriebitzsch, *Z. Naturforsch.* **15b**, 465 (1960).
- <sup>10</sup> M. Le Plouzennec und R. Dabard, *J. Organometal. Chem.* **133**, 359 (1977).
- <sup>11</sup> K. Schlögl und H. Falk, in: *Methodicum Chemicum* (F. Korte, Hrsg.), Bd. **8**, S. 433. Stuttgart: G. Thieme. 1974; und S. 469. New York: Academic Press. 1976.
- <sup>12</sup> Vgl. z. B.: W. R. Jackson und T. R. B. Mitchell, *J. Chem. Soc. (B)*, **1969**, 1228; G. Jaouen und R. Dabard, *Bull. soc. chim. France* **1974**, 2009.
- <sup>13</sup> J. D. Morrison und H. S. Mosher, *Asymmetric Organic Reactions*, S. 202. Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall. 1971.
- <sup>14</sup> J. P. Vigneron und J. Jacquel, *Tetrahedron* **32**, 939 (1976).
- <sup>15</sup> Vgl. K. Schlögl, in: *Methodicum Chemicum* (F. Korte, Hrsg.), Bd. **1/1**, S. 235. Stuttgart: G. Thieme. 1973.
- <sup>16</sup> K. Schlögl, in: *Topics in Stereochemistry* (N. L. Allinger und E. L. Eliel, Hrsg.), Bd. **1**, S. 39. New York: Interscience. 1967.
- <sup>17</sup> K. M. Nicholas, R. C. Kerber und E. I. Stiefel, *Inorg. Chem.* **10**, 1519 (1971).
- <sup>18</sup> B. Nicholls und M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1959**, 551.
- <sup>19</sup> J. Gombos, E. Haslinger und U. Schmidt, *Chem. Ber.* **109**, 2645 (1976).