

**Biphenyl-tricarbonylchrom-komplexe, 9. Mitt.¹:
Synthesen, chromatographische Enantiomerentrennung,
Circulardichroismus und Chiralität von
mono- und bis-(Tricarbonylchrom)-Komplexen
di- und tetrasubstituierter sowie überbrückter Biphenyle**

Michael Eyer, Karl Schlögl* und Michael Widhalm

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

(Eingegangen 4. Juni 1984. Angenommen 14. Juni 1984)

*Biphenyl Tricarbonylchromium Complexes. Part 9¹.
Syntheses, Chromatographic Resolutions and Chiralities of Mono and bis(Tricarbonylchromium) Complexes of Di- and Tetrasubstituted and Bridged Biphenyls*

Chiral title compounds have been resolved by medium pressure liquid chromatography (MPLC) on triacetylcellulose in ethanol. Whereas a quantitative separation was achieved for **16** and **20**, a recycling technique had to be applied to **1**, **4**, **6**, **10** and **15** leading to a 100% e.e. for **1**, **6** and **15** and to ca. 60% e.e. for **4** and **10**.

An unambiguous assignment of the chirality (+)–(*R*)_a–(*S*)_m for tricarbonylchromium-6,6'-dimethyl-diphenicacid dimethylester (**4**) was deduced both from the photochemical decomplexation to (–)-**5** with the known chirality (*R*)_a (whose e.e. was determined by MPLC on triacetylcellulose) and by comparison of the ¹H-n.m.r. spectra of **4** and **5** thereby proving the structure **4a** for the former.

Other chiralities both for mono and bis(tricarbonylchromium)biphenyl complexes were established by chemical correlations and comparison of the CD spectra with those of key compounds.

(*Keywords: Triacetylcellulose; Recycling technique; Enantiomeric purity; Metallocene chirality; Axial chirality; Conformation*)

Einleitung

Stereochemische Untersuchungen an chiralen Metallocenen und topologisch verwandten axial- und planarchiralen Arenen erfordern vor allem effiziente Methoden zur Enantiomerentrennung. In vielen Fällen waren

* Herrn Prof. Dr. H. Tuppy mit besten Wünschen zum 60. Geburtstag gewidmet.

zwar klassische Methoden – etwa Kristallisation diastereomerer Derivate oder kinetische Racematspaltungen – erfolgreich, versagten aber naturgemäß beim Fehlen geeigneter funktioneller Gruppen.

Bei einigen Metallocenderivaten waren mäßige enantiomere Reinheiten durch Chromatographie an partiell acetylierter Cellulose („2½-Acetylcellulose“) in Benzol erzielt worden².

Erst die Anwendung der Mitteldruckchromatographie (MPLC) an mikrokristalliner Triacetylcellulose halbwegs einheitlicher Korngröße in Ethanol oder Ether lieferte in vielen Fällen reine Enantiomere im semipräparativen Maßstab^{1a,3}. Eine kürzlich vorgestellte „Recycling-Technik“ ermöglicht auch die Trennung größerer Racematsmengen und ist vor allem in Fällen erfolgreich, wo eine einmalige Chromatographie nur zur partiellen Auftrennung führt⁴. Damit ist dieses rasche, schonende und vielfach quantitative Verfahren die Methode der Wahl zur Enantiomerentrennung einer Vielfalt von Metallocenen und chiralen Arenen^{1a,3,4}.

Tricarbonylchrom $[\text{Cr}(\text{CO})_3]$ hat sich – vor allem bei Spirobiindanen⁵ und Biphenylen^{1a,6} – als sehr nützliche stereochemische Schutzgruppe erwiesen, wobei die schonende (etwa photochemische) Abspaltbarkeit von großem Vorteil ist (vgl. Lit.^{6d}).

Im Zuge dieser Untersuchungen war es wünschenswert, die Möglichkeiten und Grenzen der chromatographischen Enantiomerentrennung an weiteren Biphenyl-tricarbonylchrom-Komplexen (vgl. Lit.^{1a,4}) – vor allem auch an solchen, die uns bereits in früheren Untersuchungen beschäftigt hatten – auszuloten und im Zusammenhang damit die absolute Chiralität einer Schlüsselsubstanz (des tetrasubstituierten Biphenylkomplexes **4**) eindeutig zu ermitteln.

Ergebnisse und Diskussion

Synthesen der racemischen Komplexe

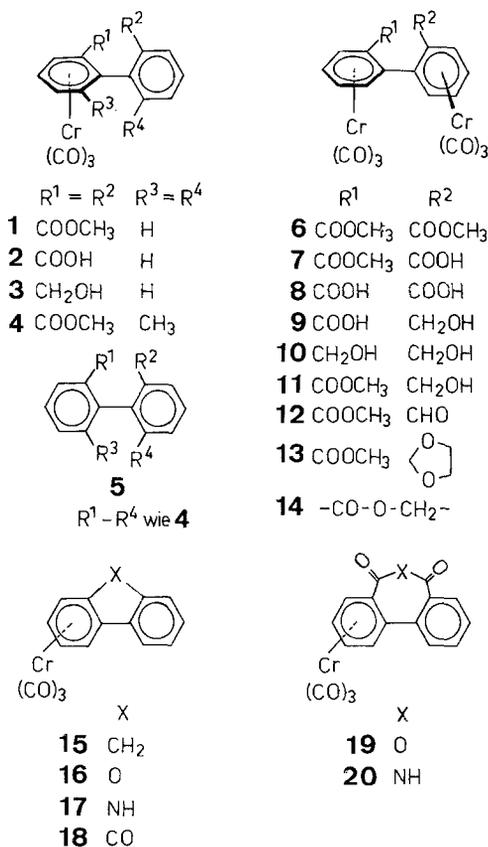
Die untersuchten Verbindungen sind im Schema 1 zusammengestellt. Mehrere davon (**1**, **2**, **3**, **6–14**, **18** und **19**) waren schon früher beschrieben worden^{6b–d}.

Der Mono- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplex **4** des tetrasubstituierten Biphenyls **5** wurde durch Umsetzung von **5** mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in üblicher Weise – wenn auch nur in recht mäßiger Ausbeute (ca. 13%) – erhalten. Es entstand dabei ein sterisch einheitlicher Monokomplex (siehe S. 1434); der entsprechende Bis(tricarbonylchrom)komplex konnte nicht nachgewiesen werden.

Das Diol **10** war für konfigurative Korrelationen mit den Komplexen **6–9** sowie **11**, **12** und **14** von Bedeutung (vgl. dazu auch Lit.^{6b,c}). Reduktion der Bis-Carbonsäure **8** mit Diboran lieferte in 80%iger Ausbeute **10 a**^{6b}, während aus dem

Bis-Ester **6** mit LiAlH_4 in sehr mäßigen Ausbeuten ein etwa äquimolares Gemisch der stereoisomeren Dióle **10 a** und **10 b** entsteht (Abb. 1). Komplexierung von 2,2'-Bis(hydroxymethyl)biphenyl mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ hingegen ergab neben Spuren des Mono-Komplexes **3** (1%) und 5% von **10 b** überwiegend das Isomer **10 a** (90%).

Schema 1*



Die Mono(tricarbonylchrom)komplexe *o,o'*-überbrückter Biphenyle wie **15**, **16**, **17** und **20** waren aus den entsprechenden Liganden und $\text{Cr}(\text{CO})_6$ bequem – wenn auch in eher mäßigen Ausbeuten – zugänglich; um die Optimierung der Bedingungen haben wir uns nicht bemüht. Auch bei Reaktionszeiten bis zu 48 h entstanden keine (nachweisbaren) Bis- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe.

* Von den chiralen Komplexen ist jeweils nur ein Enantiomer gezeigt.

Chromatographische Enantiomerentrennung

Die vollständige oder zumindest weitgehende Enantiomerentrennung von 9 Tricarbonylchrom-Komplexen gelang durch MPLC an mikrokristalliner Triacetylcellulose in Ethanol (96%). Die durchwegs kleinen Trennfaktoren (siehe Tab. 1) machten eine Potenzierung der Trennleistung mit Hilfe der sogenannten „Recycling-Technik“ erforderlich (vgl. dazu Lit.⁴). Je nach Kapazitätsfaktor und substanzspezifischer Peakverbreiterung waren (bei analytischen Mengen) im kontinuierlichen Betrieb⁴ 10–14 Zyklen möglich. Im Fall des Imids **20** konnten die Enantiomeren

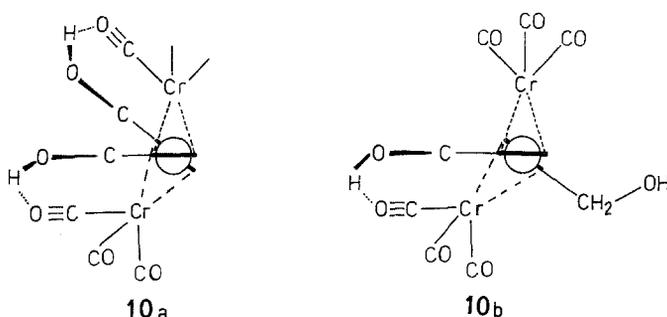


Abb. 1. Durch H-Brücken fixierte Konformationen **a** und **b** von Bis(tricarbonylchrom)-2,2'-bis(hydroxymethyl)biphenyl (**10**)

in semipräparativen Mengen (10 mg) optisch rein erhalten werden. Das Anhydrid mußte wegen seiner Reaktivität in Ether (bei 20 °C) getrennt werden. Die optischen Drehungen wurden an den auf 2 ml eingegengten Fraktionen bei 589 nm gemessen; die Konzentrationsbestimmung erfolgte UV-spektrometrisch. Für **1** scheint der $[\alpha]_D$ -Wert sehr gering zu sein; es konnten daher – auch wegen der starken Absorption – keine verlässlichen Werte bestimmt werden. Auch für die vor allem für chiroptische Vergleiche benötigten Komplexe **15**–**17** wurde nur die Drehungsrichtung ermittelt.

Für Vorhersagen bezüglich der Elutionsreihenfolge der Enantiomeren liegt noch zu wenig Vergleichsmaterial vor. Einige Regelmäßigkeiten scheinen sich jedoch abzuzeichnen: Bei allen *nichtüberbrückten* 2,2'-disubstituierten Biphenylkomplexen werden jene mit (S)_m-Chiralität (siehe S. 1436) rascher eluiert, und zwar unabhängig davon, ob es sich um Mono- oder Bis[Cr(CO)₃]-Komplexe handelt und ob die Positionen 6 und 6' methyliert sind. Die *überbrückten* Komplexe **19** und **20** zeigen entgegengesetztes Verhalten: (R)_m-konfigurierte Enantiomere werden vor (S)_m eluiert, was in guter Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen

Tabelle 1. *Chromatographische Enantiomerentrennung von Tricarbonylchrom-Komplexen*

Säule (30 × 2,5 cm), gepackt mit gequollener mikrokristalliner Triacetylcellulose. Laufmittel: Ethanol (96%); v : 75–105 ml/h (p : 1,3–1,6 bar). Thermostatisiert auf $40 \pm 1^\circ\text{C}$ (**1**, **4**, **6**, **10**, **15**, **16**, **20**) bzw. $20 \pm 1^\circ\text{C}$ (**17**, **19**). Detektion: UV-spektroskopisch (254 nm)

Formel Nr.	k_1/k_2^a	α^b	$[\alpha]_D^{20}$ (Ethanol)	e.e. (%)	Bemerkungen
1	1,13/1,28	1,14	(-)/(+)	100	Vollständige Trennung nach 4 Zyklen
4	0,73/0,78	1,06	+ 58°/– 53°	65/60	12 Zyklen; zur Bestimmung von e.e. vgl. S. 1434
6	1,77/1,94	1,10	– 1140°/+ 1125°	100	vollständige Trennung nach 6 Zyklen
10	0,99/1,06	1,06	– 530°/+ 515°	60	10 Zyklen; e.e. aus Peakform abgeschätzt
15	4,0 /4,3	1,07	(-)/(+)	100	vollständige Trennung nach 6 Zyklen (Peakverbreiterung!)
16	2,4 /4,4	1,8	(+)/(–)	100	–
17	3,7 /4,0	1,1	(-)/(+)	?	starke Peakverbreiterung
19	0,8 /0,9	1,1	+ 370°/– 400° ^d	60	in Ether, ca. 250 ml/h; starke Schwanzbildung
20	1,81/2,42	1,34	– 132°/+ 126°	100	–

^a Kapazitätsfaktoren: $\frac{V_1 - V_0}{V_0}$.

^b Trennfaktor: $\alpha = k_2/k_1$.

^c Berechnet für 100% e.e. (vgl. Abb. 2 a).

^d In Ether.

ist^{1a}. Bei den überbrückten Komplexen **15**–**17** mit weitgehend planaren Liganden scheinen aber andere Retentionsmechanismen eine Rolle zu spielen (stark erhöhte k' -Werte; siehe Tab. 1), die sensibel auf unterschiedliche Heteroatome reagieren.

Bei partiellen Trennungen erfolgte die Ermittlung der enantiomeren Reinheit (e.e.) graphisch aus der Peakform. Nur für **4** war eine exakte Bestimmung möglich (siehe unten).

In allen Fällen wurde das Vorliegen von Enantiomeren durch Messung der CD-Spektren sichergestellt (siehe hierzu die Abb. 3–6). Bei jeweils einem Trennschritt wurden bereits genügende Mengen zur Bestimmung der chiroptischen Daten und für die zur konfigurativen Korrelation erforderlichen Umsetzungen erhalten.

Die Ergebnisse der chromatographischen Enantiomerentrennungen sind zusammen mit den experimentellen Bedingungen in der Tabelle 1 zusammengestellt.

*Mono(tricarbonylchrom)-6,6'-dimethyl-diphenylsäure-dimethylester (4):
Enantiomere Reinheit und Chiralität*

Diese für konfigurative Korrelationen mit anderen, nichtüberbrückten Tricarbonylchrom-Biphenylkomplexen wichtige Schlüsselsubstanz wurde vor allem deshalb gewählt, weil die absolute Stereochemie des Liganden **5** als (+)–(*S*)_a bekannt war⁷. (Für analoge Untersuchungen in der Reihe überbrückter Biphenylkomplexe vgl. Lit.^{1a,6e}.)

Wegen des Vorliegens zweier Chiralitätselemente (stereogener Einheiten), nämlich der Axialchiralität des Biphenylliganden und der „Metallo-*cen*chiralität“ (vgl. hierzu^{6e}) der „Benchrotren-Hälften“, sind von den untersuchten Mono-tricarbonylchrom-Komplexen vier Stereoisomere zu erwarten: Zwei Diastereomere, bei denen es sich jeweils um Racemate handelt, und zwar (*R*)_a–(*R*)_m* und (*S*)_a–(*S*)_m bzw. (*R*)_a–(*S*)_m und (*S*)_a–(*R*)_m. Zur näheren Diskussion dieser Verhältnisse und zur Auftrennung aller vier Stereoisomeren in einem Schritt vgl. Lit.^{1a} bzw. Lit.^{6b,c,e} für Bis(tricarbonylchrom)biphenylkomplexe.

Die relativen Konfigurationen von zwei *o,o'*-disubstituierten Biphenyl-bis[Cr(CO)₃]-Komplexen (**6** und **13**) sind durch Röntgenstrukturanalyse gesichert⁹: Es handelt sich dabei um die „*exo*“-Komplexe, in denen die vier raumerfüllenden Gruppen [z. B. je zwei COOCH₃ und Cr(CO)₃ in **6**] die sterisch günstigste Lage einnehmen, wobei der Torsionswinkel um die Biphenylachse etwa 100° beträgt. Auch **6** und **13** sind damit wichtige Bezugssubstanzen für stereochemische Korrelationen.

Die durch direkte Komplexierung erhaltenen Verbindungen **1**, **4**, **6**, **10** und **15–17** waren laut DC und vor allem auf Grund ihrer ¹H-NMR-Spektren einheitlich; es lag also nur *eines* der beiden möglichen Diastereomeren vor, für das nach obigen Befunden und Überlegungen^{1a,6} die *exo*-Konfiguration sehr wahrscheinlich war. Nur bei **19** und **20** ließ sich ein zweites (in sehr geringer Menge vorliegendes) Diastereomer durch DC abtrennen.

Das Prinzip der Ermittlung der enantiomeren Reinheit sowie anschließend der Axial- und Metallo*cen*chiralität der Schlüsselsubstanz **4** ist schematisch in Abb. 2 gezeigt.

Nach 12 Durchläufen (vgl. Lit.⁴) war für **4** die maximale Trennleistung (mit *R*_s ~ 0.6) erreicht; die beiden Fraktionen wurden im Minimum geschnitten und zeigten [α]_D-Werte in Ethanol von + 38 und – 36° [siehe Abb. 3 für die CD-Kurve von (+)-**4**]. Graphische Methoden zur Bestimmung der enantiomeren Reinheit von (+)- und (–)-**4** versagten wegen teilweiser Überlappung mit Fraktionen des vorhergehenden Durchlaufes sowie wegen starker Schwanzbildung. Deshalb wurde die

* Zur Spezifikation der Metallo*cen*chiralität vgl. Lit.⁸.

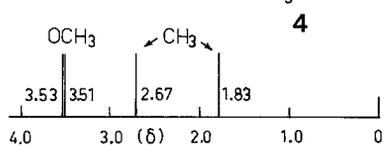
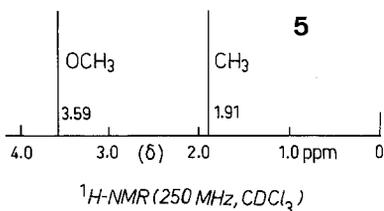
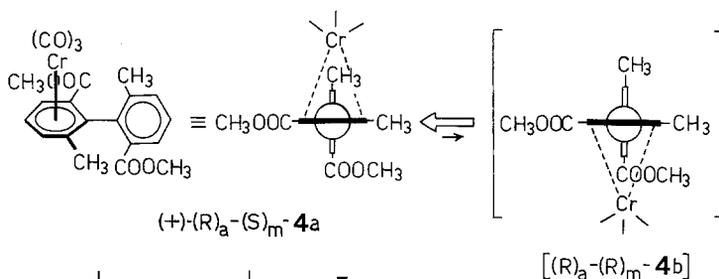
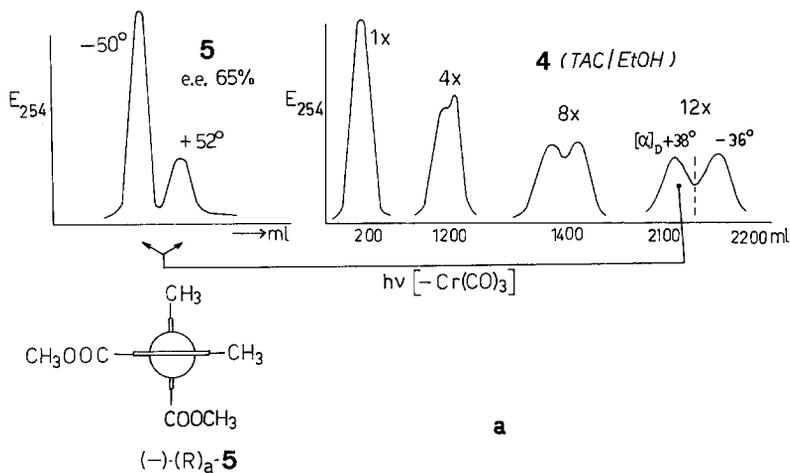


Abb. 2. Ermittlung der Chiralität von Mono(tricarbonylchrom)-6,6'-dimethyldiphenylsäure-dimethylester (**4**). a: Chromatographische Enantiomerentrennung, Ermittlung der enantiomeren Reinheit und der Axialchiralität durch Dekomplexierung. b: Ermittlung der Metallocenchiralität (**4a**) durch NMR-Vergleich von **4** mit **5**

erste Fraktion [(+)-**4**] photochemisch dekomplexiert und der dabei erhaltene linksdrehende Ligand (–)-**5** erneut (diesmal quantitativ, vgl. Lit.^{3b}) an Triacetylcellulose getrennt. Aus dem Verhältnis der Peakflächen errechnete sich für (–)-**5** – und damit für (+)-**4**, bei dem es sich ja um ein einheitliches Diastereomer handelt (siehe oben und das NMR-Spektrum, Abb. 2 b) – eine enantiomere Reinheit von $65 \pm 2\%$ (Abb. 2 a).

Für (–)-**5** war die Chiralität (R)_a bereits früher eindeutig ermittelt worden⁷. Die Metallocenchiralität seines Komplexes ergab sich – bei bekannter Axialchiralität – aus der (*exo*)-Konfiguration **4 a**, die durch Vergleich der ¹H-NMR-(250 MHz)-Spektren von **4** und **5** bestimmt wurde (siehe Abb. 2 b): Gegenüber **5** sind im Spektrum von **4** die beiden OCH₃-Signale nur unwesentlich aufgespalten ($\Delta\delta$ 0,02 ppm). Die Signale der Methylgruppen (in **6** bzw. **6'**) erfahren im Spektrum von **4** jedoch gegenüber **5** eine sehr starke Aufspaltung, wobei die kräftige downfield-Verschiebung eines Signals (3 H) zu 2,67 ppm offensichtlich nur aus der Konformation (= Konfiguration) **4 a** erklärbar ist [in **4 b** müßte ja die Anisotropie der benachbarten Cr(CO)₃-Gruppe zur Aufspaltung des OCH₃-Signals führen; vgl. dazu Lit.^{6e}].

Aus diesen Erkenntnissen – Axialchiralität des Biphenylliganden und Konfiguration **4 a** – folgt also für **4** die „Gesamtchiralität“ (+)–(R)_a–(S)_m bzw. (–)–(S)_a–(R)_m. Damit ist **4** das erste Beispiel eines Tricarbonylchrom-Komplexes eines *nichtüberbrückten* Biphenyls mit gesicherter Chiralität.

Circulardichroismus und Chiralität

1. Mono(tricarbonylchrom)komplexe

Die Ermittlung der Chiralität von **1** basiert auf dem CD-Vergleich mit **4** (siehe Abb. 3) zur Festlegung der Metallocenchiralität unter gleichzeitiger Annahme der (energetisch günstigen) *exo*-Konfiguration (siehe oben und Lit.^{6b,c,e}). Es kommt demnach dem rascher eluierten (–)-**1** (vgl. Tab. 1) die Konfiguration (R)_a–(S)_m zu.

Aus (–)-**1** wurde durch alkalische Hydrolyse die Dicarbonsäure (–)-**2** erhalten, die bei der Reduktion mit Diboran das Diol (–)-**3** lieferte^{6b}. Daraus folgt auch für (–)-**2** und (–)-**3** die Metallocenchiralität (S)_m. Die CD-Spektren von (–)-**1** und (–)-**2** sind einander sehr ähnlich (siehe Abb. 3); es liegt also auch in (–)-**2** *exo*-Konfiguration vor und seine Chiralität ist somit (R)_a–(S)_m.

Bezüglich der Axialchiralität des Diols **3** kann – vor allem wegen des gegenüber **1**, **2** und **4** (besonders im Bereich unter 350 nm) deutlich veränderten CD-Spektrums – keine Aussage gemacht werden (Abb. 3). Zweifellos wird ja die Konformation von **3** vorwiegend durch H-Brücken stark beeinflusst (vgl. Abb. 1; siehe auch Lit.^{6b}).

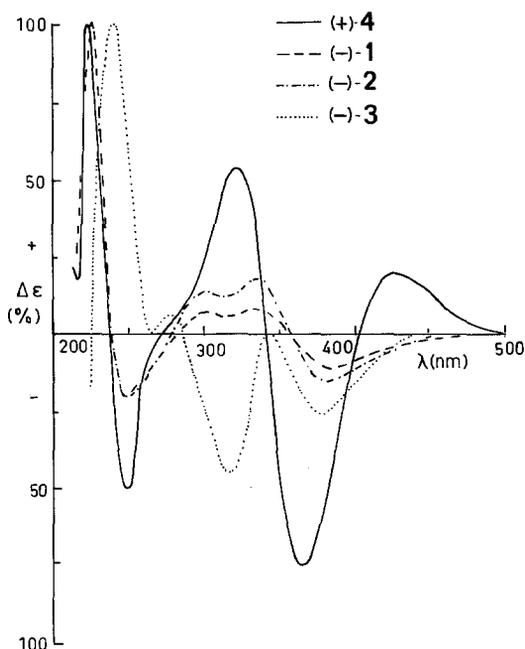


Abb. 3. CD-Spektren der Mono(tricarbonylchrom)-Komplexe **1–4** in Ethanol. Hier und bei den anderen CD-Spektren (vgl. Abb. 4–6) wurden wegen der z. T. unsicheren Konzentrationsbestimmung keine absoluten, sondern nur relative $\Delta\epsilon$ -Werte angegeben, wobei die intensivste Bande jeweils 100% gesetzt wurde

Als Bezugssubstanz für die überbrückten Biphenylkomplexe **15–17** mit weitgehend *planaren* Liganden diene Tricarbonylchrom-fluorenon **18**, für das auf Grund kinetischer Racematspaltungen die Chiralität (+)–(S)_m ermittelt worden war^{6a}. (+)-**18** lieferte bei der Reduktion mit $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ den Kohlenwasserstoff (+)-**15**, der damit gleichfalls (S)_m-konfiguriert ist. Bei der chromatographischen Enantiomerentrennung wird demnach (–)–(R)_m-**15** zuerst eluiert (Tab. 1). Für **16** und **17** folgen aus dem Vergleich der CD-Spektren mit jenem von (–)–(R)–**15** für die rascher wandernden Enantiomeren (+)-**16** und (–)-**17** (Tab. 1; Abb. 4) die (Metallo)chiralitäten (+)–(S)_m-**16** und (–)–(R)_m-**17**.

Die konfigurative Zuordnung für das linksdrehende Imid **20** (1. Fraktion; Tab. 1) erfolgte durch CD-Vergleich (siehe Abb. 5) mit N-Alkyl-Derivaten von **20** bekannter Chiralität^{6d}. Es liegt hier die *endo*-Konfiguration (vgl. Lit.^{1a,6d,e} für überbrückte Biphenyle) mit der Chiralität (–)–(R)_a–(R)_m vor.

Gleichfalls durch CD-Vergleich läßt sich für das rechtsdrehende Anhydrid (+)-**19** (1. Fraktion, Tab. 1) die Metallo)chiralität (R)_m ableiten – nicht aber die Axialchiralität.

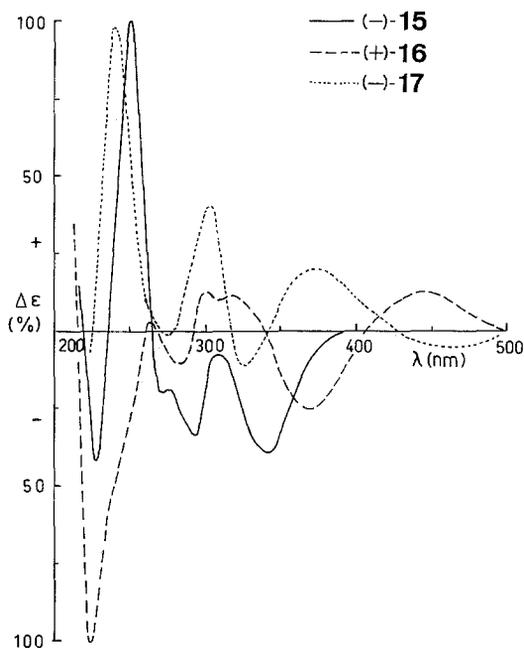


Abb. 4. CD-Spektren der überbrückten Mono(tricarbylchrom)-biphenyl-Komplexe **15**–**17** in Ethanol

Versuche einer chemischen Korrelation durch Umsetzung des optisch aktiven Anhydrids **19** mit NH_3 zum Imid **20** (vgl. dazu analoge Umsetzungen mit Aminen^{6d}) scheiterten wegen der langsamen und uneinheitlichen Reaktion. So wurden u. a. durch Massenspektroskopie Dimerisationsprodukte nachgewiesen.

2. Bis(tricarbylchrom)komplexe

Für diese Verbindungen diente das Lacton **14** als Bezugssubstanz, dessen Axialchiralität (nach Dekomplexierung aus dem CD des Liganden mit Hilfe der Exciton-Theorie) als $(-)-(R)_a$ bestimmt worden war^{6d}. Wie erwähnt, siehe S. 1434, liegen **6** und **13** laut Röntgenstrukturanalyse⁹ in der sterisch günstigen „all-*exo*“-Konfiguration vor. Für diese Komplexe hat man also nur mit den enantiomeren Konfigurationen $(S)_m-(R)_a$ – $(S)_m$ und $(R)_m-(S)_a-(R)_m$ zu rechnen (vgl. z. B. Lit.^{6c}). Nach Modellbetrachtungen sollte auch für **14** die *exo*-Form mit *trans*ständigen $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen energetisch begünstigt sein, wofür auch die große Ähnlichkeit der CD-Spektren von **6** (Abb. 6) und **14** (siehe Lit.^{6c}) spricht.

Damit können beiden linksdrehenden Komplexen $(-)-\mathbf{6}$ und $(-)-\mathbf{14}$ (mit einigem Vorbehalt) die Chiralitäten $(S)_m-(R)_a-(S)_m$ zugeordnet werden.

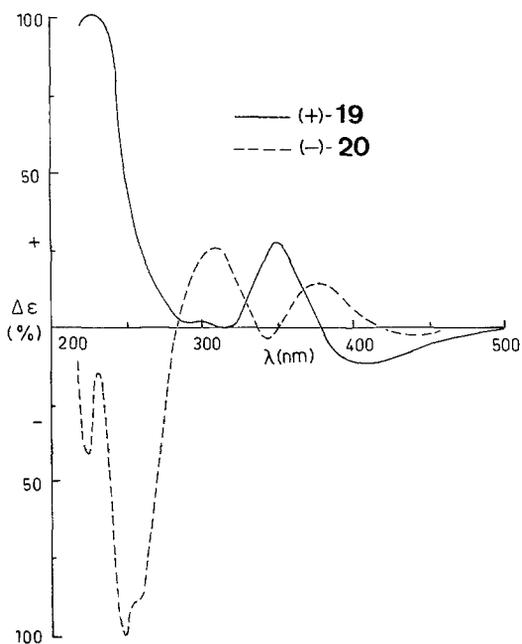


Abb. 5. CD-Spektren der cyclischen Diphenylsäure-Komplexe **19** und **20** in Ethanol

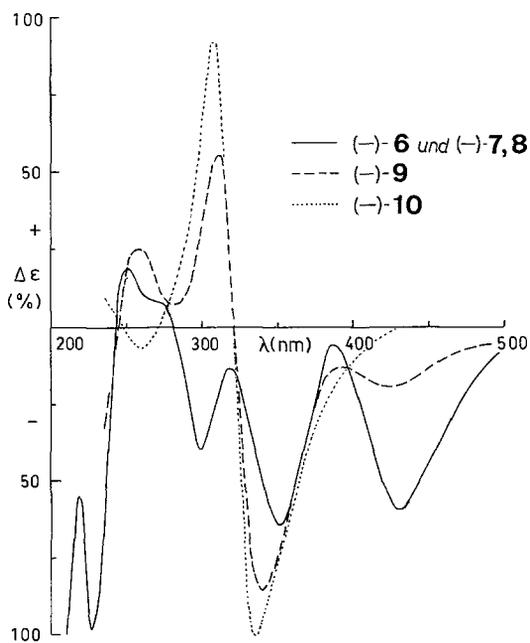


Abb. 6. CD-Spektren der Bis(tricarbonylchrom)-biphenyl-Komplexe **6**, **7**, **8**, **9** und **10** in Ethanol

Chemische Korrelationen waren durch Hydrolyse von (–)-**6** zu (–)-**7** und (–)-**8** sowie durch Diboran-Reduktion zu (–)-**10** [mit (–)-**9** als Nebenprodukt] möglich. Alle erwähnten linksdrehenden Bis(tricarbonylchrom)-komplexe besitzen somit die Chiralität (S)_m. Auf Grund der sehr ähnlichen CD-Kurven (s. Abb. 6) kann für (–)-**6**, (–)-**7** und (–)-**8** auf die gleiche Axialchiralität, nämlich (R)_a – nicht aber bei den Alkoholen (–)-**9** und (–)-**10** – geschlossen werden.

Dank

Wir danken der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien sowie dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (im Rahmen der Projekte 4009 und P 5137) herzlich für großzügige Förderung. Den Herren Dr. *W. Silhan* und *H. Bieler* danken wir bestens für die Aufnahme der NMR- und Massen-Spektren.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte wurden auf einem *Kofler*-Heiztischmikroskop mit Thermometerablesung bestimmt und sind unkorrigiert. Alle Operationen mit Cr(CO)₆ und den Komplexen wurden unter Argon und unter Lichtausschluß ausgeführt. Chromatographie: DC-Karten 60 F-254 (Merck); Mitteldruck-LC, Glassäule 3,8 × 42 cm Aufgabekonus, gepackt mit Kieselgel Si-60 (0,04 – 0,063 mm, Merck), windgesichtet. Für Chromatographie an Triacetylcellulose siehe Tab. 1. Geräte: ¹H-NMR, Varian EM-360 (60 MHz) und Bruker WP-250 (250 MHz). MS, Varian MAT-CH 7. Polarimeter Perkin-Elmer 241 (1 dm-Küvette, thermostatiert auf 20 ± 0,1 °C). CD, Dichrograph Mark III (Jobin-Yvon).

Mono(tricarbonylchrom)-6,6'-dimethyl-diphenylsäure-dimethylester (4)

500 mg (1,68 mmol) von **5** und 1,0 g (4,2 mmol) Cr(CO)₆ wurden in einer Mischung aus 80 ml Di-*n*-butylether und 40 ml *n*-Heptan 48 h unter Rückfluß erhitzt. Die heiße Lösung wurde filtriert und das Filtrat im Vak. eingedampft. Die Reinigung des Rückstandes erfolgte durch Chromatographie in Essigester (*EE*)/Petrolether (*PE*), 1 : 10. Dabei erhielt man 100 mg (13% d. Th.) an **4** als gelbes Pulver. Schmp. 180 – 185 °C (Zers.). ¹H-NMR (CDCl₃; δ): 1,83 (s, 3 H), 2,67 (s, 3 H), 3,51 (s, 3 H), 3,53 (s, 3 H), 5,13 (d, 1 H), 5,57 (d, 1 H), 5,72 (t, 1 H), 7,25 (t, 1 H), 7,40 (d, 1 H), 7,53 ppm (s, 1 H). C₂₁H₁₈CrO₇ (434,2). MS (*m/e*): 434.

Bis(tricarbonylchrom)-2,2'-bis(hydroxymethyl)biphenyl (10)

1,0 g (4,7 mmol) 2,2'-bis(hydroxymethyl)-biphenyl und 2,9 g (13,2 mmol) Cr(CO)₆ wurden in einer Mischung aus 80 ml Di-*n*-butylether und 40 ml *n*-Heptan 42 h unter Rückfluß erhitzt. Die Mischung wurde heiß filtriert, das Lösungsmittelgemisch im Vak. abgedampft, der Rückstand mit 20 ml Ether 1 h bei Raumtemp. gerührt, vom abgeschiedenen Niederschlag abgesaugt und nach dem Waschen mit 5 ml Ether gut im Vak. getrocknet. Aus dem Filtrat konnte durch Chromatographie (Toluol/Ethanol, 100 : 1) weiteres **10** gewonnen werden. Gesamtausb.: 2,04 g (90% d. Th.) gelbes Pulver, das mit dem in Lit.^{6b} beschriebenen Produkt in jeder Hinsicht (DC, ¹H-NMR, MS) identisch war. C₂₀H₁₄Cr₂O₈ (486,3).

Mono(tricarbonylchrom)-fluoren (15)

5,0 g (30 mmol) Fluoren und 16,5 g (75 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ wurden wie bei **4** beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet. Nach chromatographischer Reinigung (*EE/PE*, 1 : 4) verblieben 1,65 g (19% d. Th.) gelbes Pulver, das in jeder Hinsicht mit dem früher beschriebenen **15**^{6a} identisch war. $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{CrO}_3$ (302,2).

Mono(tricarbonylchrom)-diphenylenoxid (16)

5,0 g (30 mmol) Diphenylenoxid und 16,5 g (75 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ wurden in der bei **4** beschriebenen Weise umgesetzt und aufgearbeitet. Chromatographische Reinigung (*EE/PE*, 1 : 5) lieferte 3,4 g (38% d. Th.) **16** als gelbe Kristalle. Schmp. 126 – 130 °C (Zers.). ¹H-NMR (Aceton-*d*₆, δ): 5,2 – 6,0 (m, 4H), 6,7 – 8,0 ppm (m, 4H). $\text{C}_{15}\text{H}_8\text{CrO}_4$ (304,2). MS (*m/e*): 304.

Mono(tricarbonylchrom)-carbazol (17)

Aus 5,0 g (30 mmol) Carbazol und 16,5 g (75 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ erhielt man in der oben beschriebenen Weise 2,4 g (27% d. Th.) **17** als gelbe Kristalle. Schmp. 120 – 135 °C (Zers.). ¹H-NMR (Aceton-*d*₆, δ): 5,3 – 6,5 (m, 4H), 6,9 – 8,3 ppm (m, 4H). $\text{C}_{15}\text{H}_9\text{CrNO}_3$ (303,2). MS (*m/e*): 303.

Mono(tricarbonylchrom)-diphensäureimid (20)

Eine Mischung von 1,0 g (4,4 mmol) Diphensäureimid und 2,5 g (11,2 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ wurde in 120 ml Dioxan 14 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtrieren der heißen Lösung wurde im Vak. eingedampft und der Rückstand durch Chromatographie (*EE/PE*, 5 : 2) gereinigt. Ausb. 160 mg (10% d. Th.) orange Kristalle. Schmp. 185 – 190 °C (Zers.). ¹H-NMR (CDCl_3 , δ): 5,38 (t), 5,59 (d), 5,78 (t), 6,25 (d), 7,58 (t), 7,67 (t), 7,77 (d), 8,12 ppm (d) – jeweils 1 H. $\text{C}_{17}\text{H}_9\text{CrNO}_5$ (359,2). MS (*m/e*): 359.

Literatur

- ¹ a) 8. Mitt.: *Schlögl K., Werner A., Widhalm M.*, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I **1983**, 1731. b) Zugleich 53. Mitt. über Stereochemie von Metallocenen; 52. Mitt.: *Paulus H., Schlögl K., Weissensteiner W.*, Monatsh. Chem. **114**, 799 (1983).
- ² a) *Falk H., Schlögl K.*, Tetrahedron **22**, 3047 (1966). b) *Falk H., Schlögl K., Steyrer W.*, Monatsh. Chem. **97**, 1029 (1966). c) *Mechtler H., Schlögl K.*, Angew. Chem. **78**, 606 (1966); Intern. Ed. **5**, 596 (1966).
- ³ a) *Schlögl K., Widhalm M.*, Monatsh. Chem. **112**, 91 (1981). b) *Schlögl K., Widhalm M.*, Chem. Ber. **115**, 3042 (1982); und darin zitierte Arbeiten, vor allem von *Hesse G.* und *Hagel R.* c) *Schlögl K., Weissensteiner W., Widhalm M.*, J. Org. Chem. **47**, 5025 (1982). d) *Schlögl K., Widhalm M., Vogel E., Schwamborn M.*, Monatsh. Chem. **114**, 605 (1983). e) Inzwischen konnten auch *o*- und *m*-disubstituierte Benzol- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe, für die wir Herrn Prof. Dr. *S. Toma* (Bratislava) bestens danken, quantitativ in die Enantiomeren getrennt werden.
- ⁴ *Schlögl K., Widhalm M.*, Monatsh. Chem. **115**, 1113 (1984).
- ⁵ *Meyer A., Neudeck H., Schlögl K.*, Chem. Ber. **110**, 1403 (1977).

- ⁶ a) *Schlögl K., Schölm R.*, *Monatsh. Chem.* **109**, 1227 (1978). b) *Schlögl K., Schölm R.*, *Monatsh. Chem.* **111**, 259 (1980). c) *Schlögl K., Schölm R.*, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1877. d) *Eyer M., Schlögl K., Schölm R.*, *Tetrahedron* **37**, 4239 (1981). e) *Kalchhauser H., Schlögl K., Weissensteiner W., Werner A.*, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1983**, 1723. f) *Weissensteiner W., Werner A.*, *Monatsh. Chem.* **115**, 223 (1984).
- ⁷ *Mislow K., Glass M. A. W., O'Brien R. E., Rutkin P., Sternberg D. H., Weiss J., Djerassi C.*, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 1455 (1962).
- ⁸ *Schlögl K.*, in: *Topics in Stereochem. (Allinger N. L., Eliel E. L., eds.)*, Vol. 2, S. 39. New York: Interscience. 1967.
- ⁹ *Halwax G. E., Völlenkle H.*, *Monatsh. Chem.* **114**, 687 (1983).