

Stereochemie von Metallocenen, 44. Mitt.¹:

Darstellung und Konfiguration von Tricarbonylchrom-Komplexen der Diphenensäure und ihrer Derivate^a

3. Mitt. über Biphenyl-tricarbonylchrom-Komplexe²

Karl Schlögl* und Richard Schölm

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

(Eingegangen 23. Oktober 1979. Angenommen 30. Oktober 1979)

Stereochemistry of Metallocenes, 44. Syntheses and Configurations of Tricarbonylchromium Complexes of Diphenic Acid and Its Derivatives (Biphenyl Tricarbonylchromium Complexes, 3)

Mono and bis tricarbonylchromium complexes of diphenic acid and its monomethylester (**3**, **4**, **15**, **16**) were prepared by treating the corresponding methyl and trimethylsilylestere (e.g. **12**) with $\text{Cr}(\text{CO})_6$ and subsequent hydrolysis of the complexes **1**, **2**, **13**, and **14**. Diborane reduction of the carboxylic acids gave hydroxymethyl derivatives, amongst which the diol **8a** is a key substance for configurational analyses by ^1H -nmr and ir spectroscopy. In this context monosubstituted biphenyl complexes (**9–11**) were prepared as reference substances. Complexation of the lactone **23** of 2'-hydroxymethyl biphenyl-2-carboxylic acid afforded (besides two isomeric monocomplexes) mainly the *trans*-biscomplex **26b**, a key intermediate for ring opening and cyclization reactions.

The stereochemical possibilities of the biscomplexes are discussed. The "racemate" configuration is preliminarily assigned to diphenic acid bis-tricarbonylchromium and its derivatives.

(Keywords: Benchrotrenes; Hydrogen bridges, intramolecular; Lactone of 2'-hydroxymethyl-biphenyl-2-carboxylic acid, mono and bis tricarbonylchromium)

Einleitung

Tricarbonylchrom ist als leicht einzuführende und wieder abspaltbare „stereoselektive“ Schutzgruppe zur schonenden Darstellung stereoisomerer, vor allem aber chiraler Benzolderivate sehr gut geeignet³.

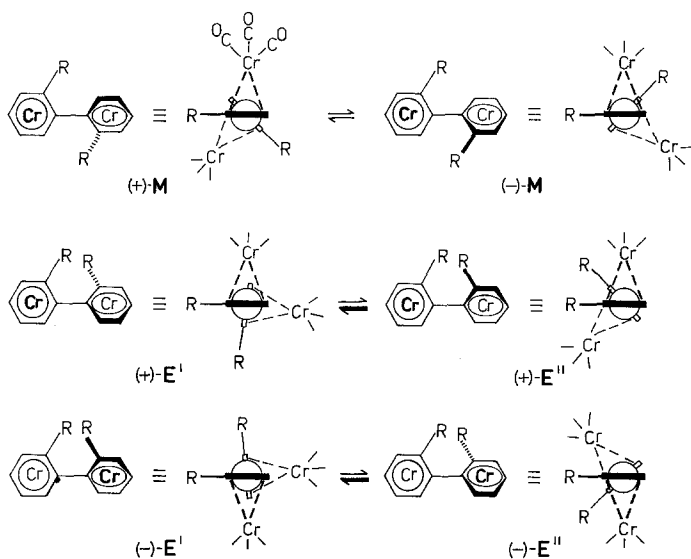
^a Auszugsweise vorgetragen bei der IX. Internationalen Konferenz über Organometallchemie in Dijon (3. bis 7. September 1979): Abstracts, D-22.

Dieses Syntheseprinzip sollte auch den Zugang zu sonst nicht oder nur schwer zugänglichen torsionsisomeren Biphenylderivaten ermöglichen. Erste Untersuchungen in diese Richtung betrafen die Darstellung, Konformationsanalyse und Kinetik der Interkonversion von 3-Amino-2-(*o*-tolyl)-benzoesäuremethylester-monotricarbonylchrom¹.

In dieser und in folgenden Mitteilungen soll über stereochemische Untersuchungen an Mono- und Bis-tricarbonylchrom-Komplexen der Diphensäure und ihrer Derivate berichtet werden.

Die prinzipiellen sterischen Möglichkeiten von Bis-tricarbonylchrom-Komplexen *o,o'*-disubstituierter Biphenyle sind im Schema 1 zusammengefaßt.

Schema 1



Dabei wurde für die beiden (raumerfüllenden) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen jeweils nur die energetisch sicher weit günstigere *trans*- (oder *anti*-) Anordnung angenommen, wie sie bei einer — wenn auch offensichtlich sehr energiereichen — intermediären Konformation mit koplanaren Benzolringen deutlich sichtbar wird.

Es ergeben sich zwei Diastereomere: Nämlich ein „Racemat“ und eines, das bei *homodisubstituierten* Biphenylen (mit identischen Resten R) eine „Mesoform“ (M) darstellt — wie erneut bei der Betrachtung einer intermediären, koplanaren Konformation (der Punktgruppe S_2) besonders deutlich wird.

Die beiden Torsionsisomeren von **M** sind Enantiomere [(+)-**M** und (—)-**M**]* und somit energetisch äquivalent, während von den beiden Enantiomeren des Racemates [(+)-**E** und (—)-**E**]* jeweils *ein* Konformer, nämlich (+)-**E'** bzw. (—)-**E'**, energetisch begünstigt und damit stark vorherrschend sein wird.

Diese Überlegungen gelten aber nicht für überbrückte Bistricarbonylchrom-Komplexe (wie etwa **26**), bei denen durch die Brücke zwischen den *o*-Positionen eine der Struktur **E'** entsprechende Konformation vorliegen muß (siehe auch Abb. 1).

Für die im Schema 1 gezeigten Komplexe wird auf Grund früherer Ergebnisse¹ angenommen, daß die Rotationsbarriere zwischen den Torsionsisomeren hoch genug ist, um eine Trennung bzw. Isolierung zu erlauben. Demnach sollte auch die „Mesoform“ in die Enantiomeren (+)- bzw. (—)-**M** trennbar sein.

Ein Vergleich der Projektionsformeln (Schema 1) bzw. der Molekülmodelle von (+)- oder (—)-**M** mit jenen von **E'** zeigt, daß bei **E'** alle vier Reste [zwei *R* sowie zwei Cr(CO)₃] in je einem „Quadranten“ liegen und somit die energetisch bevorzugte Lage einnehmen können; damit sollte die „Racem-“ gegenüber der „Meso-form“ begünstigt sein, da bei letzterer (**M**) jeweils *ein R* und *ein* Cr(CO)₃ in einer etwa synperiplanaren Konformation in sterische Wechselwirkung treten.

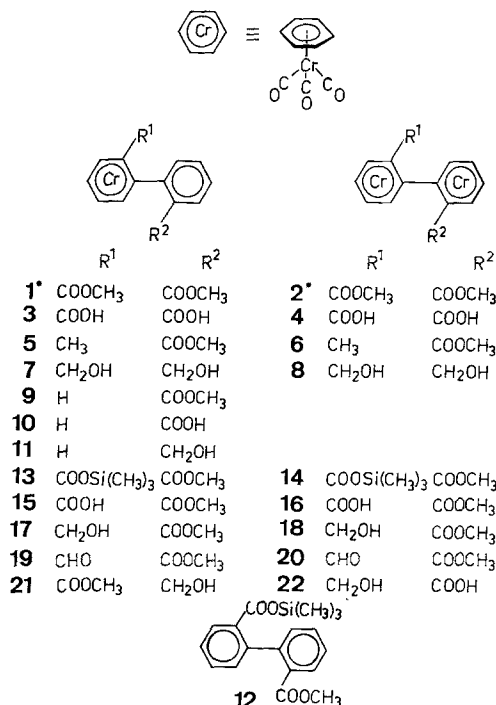
Synthesen

Bei der Umsetzung von Diphensäuredimethylester mit Cr(CO)₆ in Di-*n*-butylether/Heptan entstehen je nach Reaktionsbedingungen wechselnde Mengen der auf Grund ihrer Löslichkeiten gut trennbaren Mono- und Bis-Komplexe **1** bzw. **2**; ihre Verseifung zu den Dicarbonsäuren **3** bzw. **4** verlief glatt.

Die entsprechenden Tricarbonylchrom-Komplexe **5** und **6** des 2'-Methyl-biphenyl-2-carbonsäuremethylesters wurden als Modellsubstanzen für Konformationsanalysen von **1** und **2** mit Hilfe der LIS-Methode (lanthanid-induzierte Verschiebung) benötigt. Die Komplexierung erfolgt dabei primär am methylsubstituierten Benzolring; als einziger Mono-Komplex entsteht **5**, dessen Konstitution durch ¹H-NMR-Spektroskopie gesichert wurde (siehe S. 264).

Das Diol **8** war für die Konfigurationsermittlung der Bis-Komplexe wesentlich, da auf Grund intramolekularer H-Brücken die IR- und ¹H-NMR-Spektren der Alkohole besonders aufschlußreich sind (vgl. S. 265 und Abb. 1).

* Die Vorzeichen (+) und (—) sollen nur die Enantiomerenbeziehung symbolisieren; sie sind selbstverständlich nicht als Zuordnung einer absoluten Konfiguration gedacht.



* Ohne Berücksichtigung von Konfigurationen und Konformationen.

Bei der LiAlH_4 -Reduktion von Benchrotrencarbonsäureestern müssen recht energische Bedingungen angewendet werden, unter denen offensichtlich auch Entkomplexierung und/oder Transfer von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen erfolgt.

Bei 6stdg. Kochen von **2** mit einem Überschuß von LiAlH_4 in *THF* betrug die Ausbeute an **8** nur $\sim 7\%$. Überdies entstand dabei ein Isomerengemisch (**8a**:**8b** $\sim 4:3$), das durch Chromatographie gut trennbar ist, wobei **8b** rascher wandert als **8a**. Die wesentlich mildere Reduktion der Dicarbonsäure **4** mit Diboran (12 h bei 20° in *THF*) lieferte mit 80% Ausbeute ein einheitliches Diol, nämlich **8a**. Reduktion von **1** mit LiAlH_4 oder von **3** mit Diboran führte jeweils zu einem einheitlichen Produkt, nämlich **7**.

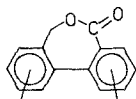
Für die spektroskopischen Vergleiche bzw. Zuordnungen der Konstitutionen wurde **11** aus **9** über die Carbonsäure **10** durch Reduktion mit Diboran dargestellt. **9** ist aus Biphenyl-2-carbonsäuremethylester mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit 89% Ausbeute zugänglich.

Vorversuche hatten gezeigt, daß die Racematspaltung der Dicarbonsäuren **3** bzw. **4** — wahrscheinlich wegen der Bildung von Mono- und Bis-Salzen — nur unbefriedigend verläuft.

Es wurden daher für die Enantiomerentrennungen die Monocarbonsäuren **15** und **16** über Trimethylsilylester wie folgt dargestellt: Der Halbester der Diphensäure⁴ wurde mit Trimethylchlorsilan zu **12** umgesetzt, das bei Reaktion mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ein durch Kristallisation trennbares Gemisch der Mono- und Bis-Komplexe **13** und **14** lieferte, aus denen durch milde Hydrolyse die Carbonsäuren **15** bzw. **16** glatt zugänglich waren. Bei ihrer Reduktion mit Diboran entstanden neben den erwarteten Alkoholen **17** bzw. **18** auch in geringen Mengen (7 bzw. 0,5%) die Aldehyde **19** bzw. **20**.

Bei der Komplexierung von **12** entsteht neben dem Mono-Komplex **13** auch die entsprechende isomere Verbindung, die nicht abtrennbar ist. Die Reduktion des entsprechenden Carbonsäuregemisches (**15** und die isomere Carbonsäure) mit Diboran lieferte demnach neben **17** auch den isomeren Alkohol **21**, der von **17** durch Chromatographie getrennt werden konnte.

Verseifung von **18** ergab die Carbonsäure **22**, die im Hinblick auf die Laktonisierung (zu **26**) von Interesse war.



23	—	—
24*	$\text{Cr}(\text{CO})_3$	—
25	—	$\text{Cr}(\text{CO})_3$
26	$\text{Cr}(\text{CO})_3$	$\text{Cr}(\text{CO})_3$

* Ohne Berücksichtigung von Konfigurationen und Konformationen.

In diesem Lakton (**26**) sind durch den Ringschluß zwischen den beiden Resten R^1 und R^2 die beiden Benchrotreneinheiten von **26** in einer weitgehend starren Konformation fixiert, die bei einer *trans*-Anordnung der beiden $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen weitgehend jener der im Schema 1 gezeigten Struktur **E'** entspricht — wobei die beiden Reste R die CH_2 - bzw. CO -Gruppe des ϵ -Laktonringes repräsentieren.

Bei der Komplexierung des Laktons **23** (dessen Synthese⁵ stark verbessert werden konnte, vgl. exper. Teil) mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ entsteht neben den Mono-Komplexen **24** und **25** (5 bzw. 2% d. Th.) überwiegend der *trans*-Bis-Komplex **26 b** (51%), während das *cis*-Isomere **26 a** nur in Spuren ($\sim 1\%$) gebildet wird.

Die Ringöffnung des Laktons **26 b** mit KOH verläuft glatt; aus der dabei gebildeten Carbonsäure **22** erhält man mit CH_2N_2 wieder den Hydroxy-ester **18**.

Laktonisierung des Mono-Komplexes **17** lieferte mit fast quantitativer Ausbeute den Mono-Komplex **24** des Laktons **23**, wahrscheinlich weil hier ja ein in seiner Rotation eher wenig gehinderter, unkomplexierter Benzolring vorliegt, und weil dabei vor allem der im Vergleich zu **25** stabilere Komplex [mit $\text{Cr}(\text{CO})_3$ am elektronenreicheren Ring] entstehen kann; dieses Ergebnis ist somit eine weitere Stütze für die Konstitution des Komplexes **17** (und damit von **21**).

Laktonisierungsversuche von **21** und vor allem des Bis-Komplexes **22** lieferten hingegen nur sehr geringe Mengen bzw. Spuren der erwarteten Laktone **25** bzw. **26**.

Beim Bis-Komplex (**22**) wäre dies ein starker Hinweis auf die „Meso“-Konfiguration (Schema 1), da ja hier beim Ringschluß die beiden $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen in die ungünstige *cis*-Anordnung gezwungen würden, während beim „Racemat“ aus der *E*“-Konformation ein Ringschluß zum Laktone (**26b**) glatt verlaufen sollte.

Im Gegensatz dazu sprechen die spektroskopischen Befunde (vgl. S. 265) für die „Racem“-Konfiguration von **8a** und damit von **22**, das über **16** und die daraus erhaltene Dicarbonsäure **4** mit **8a** konfigurativer verknüpft ist.

¹H-NMR- und IR-Spektren

Wie schon erwähnt, waren die Spektren vor allem für die Konfigurations- bzw. Konformations-Analyse der Diole **7** und besonders **8** (**a** und **b**) von Bedeutung. Daneben waren die NMR-Spektren auch für die Konstitutionsermittlung von stellungsisomeren Mono-tricarbonylchrom-Komplexen (**5** oder **13**) wesentlich.

Konstitution isomerer Mono-tricarbonylchrom-Komplexe

Bei der Monokomplexierung von *hetero-o,o'*-disubstituierten Biphenylen können Isomere entstehen, wobei allerdings ein bevorzugter Eintritt von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ am elektronenreicheren Benzolring zu erwarten ist (wie etwa **5** oder **9**). Die Konstitutionsermittlung der Verbindungen **5**, **9**, **15**, **17** und **21** gelang durch ¹H-NMR-Spektroskopie.

Das Methylderivat **5** ist hierfür besonders gut geeignet: Die Benzotrenprotonen bilden im Bereich von 5,1—5,5 ppm ein ABCD-System, während man die Signale des Benzolteils als ABCM-System interpretieren kann. Dabei ist ein Proton gegenüber den restlichen um 0,4 ppm deutlich nach tieferem Feld ($\delta = 8,0$ ppm) verschoben, wofür zweifellos die benachbarte Methoxycarbonylgruppe verantwortlich ist.

Schwieriger ist die Konstitutionsermittlung für **15** (und die entsprechende isomere Carbonsäure), die aus dem Gemisch der entsprechenden Trimethylsilylester (**13** und die nicht rein erhaltene isomere Verbindung) bei Hydrolyse entstehen: Hier liegen bei beiden

Isomeren sowohl für die Benchrotren- als auch die Benzol-protonen ABCM-Systeme vor, womit eine Unterscheidung nicht möglich ist. Die chemische Verschiebung der Estermethyl-protonen ist zwar unterschiedlich (und zwar absorbiert die CH_3 -Gruppe von **15** gegenüber dem Isomeren bei tieferem Feld), eine Konstitutionszuordnung auf Grund dieser Signale ist aber sehr problematisch. Eine eindeutige Entscheidung ergab sich erst aus den Spektren der entsprechenden Reduktionsprodukte, der Alkohole **17** und **21**: Ersterer läßt sich durch das ABCD-System (5,3—6,7 ppm) sowie ein ABCM-System (6,9—7,8 ppm) und ein Dublett bei 7,95 ppm eindeutig identifizieren. Erwartungsgemäß findet man für die Benchrotrenprotonen von **21** ein ABCM-System (5,6—6,2 ppm) und für die Benzolprotonen ein geschlossenes Multiplett (ABCD-System von 7,2—7,8 ppm).

Konfiguration der Bis-tricarbonylchrom-Komplexe

Aus den NMR-Spektren von **7** sowie jenen der Isomeren **8a** und **8b** (in Aceton- d_6) lassen sich erste Befunde zur Konfiguration der Verbindungen **2**, **4**, **8a** und **8b** ableiten. Die CH_2 -Protonen von **7** (4 H) absorbieren von 4,2—4,6 ppm, wobei man sowohl ein AB-System als auch ein Singulett (je 2 H) beobachtet. Diese Aufspaltung ließe sich durch die Diastereotopie der Methylenprotonen (der an den Benchrotrenring gebundenen CH_2 -Gruppen) erklären, wenn auch auf Grund der freien Drehbarkeit von $-\text{CH}_2$ eher eine geringe Verschiebungsdifferenz zu erwarten ist. Nach Zugabe von wenig CD_3OD erscheinen jedoch beide CH_2 -Gruppen als ein scharfes Singulett — ein Hinweis auf die in Aceton vorliegenden H-Brücken, welche die Rotation der CH_2 -Gruppen um die *Ar*-C-Bindung verhindern. Diese Assoziate werden dann durch den Zusatz des polaren Lösungsmittels CD_3OD aufgebrochen.

Das IR-Spektrum (in CCl_4) stützt diese Annahme: Eine breite Bande (3 530—3 100 cm^{-1}) in verdünnter Lösung ($c \sim 0,6 \text{ mg/ml}$) deutet auf das Vorliegen intramolekularer H-Brücken hin. Derartige Wechselwirkungen zwischen $-\text{OH}$ und $\text{Cr}-\text{CO}$ wurden bereits früher beobachtet⁶.

Aus Molekülmodellen geht hervor, daß bei **7**, **8a** und **8b** eine intramolekulare Assoziation gut möglich ist. Abb. 1 zeigt die beiden möglichen Isomeren von **8**, wie sie in unpolaren Lösungsmitteln vorliegen.

Tatsächlich findet man in den *FT*-Spektren (in Aceton- d_6) der durch LiAlH_4 aus **2** gewonnenen Diole **8a** und **8b** die erwarteten Linienmuster der Methylenprotonen: In der Verbindung mit kleinerem R_F -Wert (**8a**) ein AB-System für 4 Protonen bei 4,18—4,5 ppm mit dem für geminale

Kopplung charakteristischen Wert von 14 Hz. **8b** (mit höherem R_f -Wert) zeigt bei 4,18–4,5 ppm ein AB-System sowie ein Singulett (mit je 2 H). Wie bei **7** bewirkt Zugabe von CD_3OD in beiden Fällen eine Aufhebung der Aufspaltungen und das Auftreten eines scharfen Singulett. In Benzol- d_6 hingegen erscheinen nur breite, nicht aufgelöste Signale — wahrscheinlich wegen der bei dieser Konzentration auftretenden *intermolekularen* Assoziation. In verdünnter Benzol-Lösung

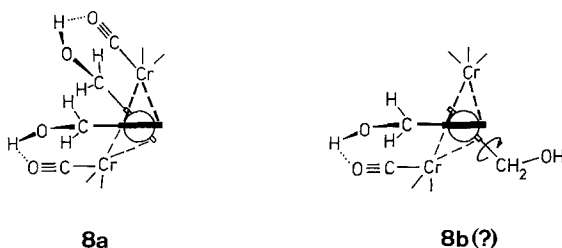


Abb. 1. Intramolekulare H-Brücken bei den isomeren Diolen **8a** und **8b** (vgl. hiezu auch Schema 1)

($c \sim 5 \text{ mg/ml}$) lassen sich nur *intramolekulare* H-Brücken mit einer breiten IR-Bande von $3600\text{—}3100 \text{ cm}^{-1}$ nachweisen. Auch in sehr verdünnten Lösungen von **8a** und **8b** in Aceton — wie sie zur Messung von *FT*-NMR-Spektren verwendet wurden — läßt sich das Vorliegen *intermolekularer* H-Brücken ausschließen (vor allem weil ja Aceton polarer als Benzol ist). Die Spektren können hier nur in der angegebenen Weise interpretiert werden.

Zur Klärung der Assoziationsverhältnisse (also *inter-* oder *intra-*molekulare H-Brücken zwischen zwei OH-Gruppen oder OH und Cr—CO) wurde die Modellverbindung **11** herangezogen. Hier können ja *intramolekular* nur $\text{OH} \cdots \text{OC—Cr}$ -Brücken auftreten; überdies sind die Methylenprotonen nicht diastereotop, womit eine Linienaufspaltung im NMR-Spektrum nur durch behinderte Rotation um Ar—CH_2 infolge H-Brücken verursacht werden kann.

Die eindeutigsten Befunde ergab das NMR-Spektrum in Benzol- d_6 : Ein Dublett bei 4,15 ppm läßt sich mit Sicherheit den CH_2 -Protonen zuordnen, womit ein Befund für die behinderte Rotation gegeben ist. Zugabe von etwa 10% CD_3OD lieferte wieder ein scharfes Singulett bei 4,15 ppm.

Die IR-Spektren in Benzol bei verschiedenen Konzentrationen zeigten folgende Ergebnisse: Bei höherer Konzentration ($c \sim 2,5 \text{ mg/ml}$) lassen sich sowohl *inter-* als auch *intra-*molekulare H-Brücken nachweisen — mit einer ziemlich scharfen Bande bei

3 560 cm^{-1} für dimeres OH oder $\text{OH}\cdots\text{OC}$, die bei Verdünnung verschwindet. Unterhalb von $c \sim 0,6 \text{ mg/ml}$ findet man nur mehr die für intramolekulare Wechselwirkung charakteristische OH-Bande (breit, von 3 530—3 100 cm^{-1}). Die Banden der symmetrischen und unsymmetrischen $\text{Cr}-\text{C}\equiv\text{O}$ -Schwingungen liegen bei 1 955 und 1 880 cm^{-1} , also um etwa 40 cm^{-1} tiefer als üblich; dies ist ein Hinweis auf die Beteiligung der CO-Gruppen an den H-Brücken.

Aus der Kenntnis der Konfiguration der Diole **8** („Meso“ mit Vorbehalt für **8b** und „Racem“ für **8a**; vgl. Schema 1 und Abb. 1) folgt auch die Konfiguration des Bis-esters **2**, aus dem ja über **4** durch milde Diboran-Reduktion die „Racem“-form **8a** entsteht, während LiAlH_4 Reduktion von **2** zum Isomerengemisch **8a** + **8b** führt. Auch der Trimethylsilylester **14** ergibt nach Verseifung zur Dicarbonsäure **4** (über die Monocarbonsäure **16**) durch Reduktion das Diol **8a**, so daß auch **14** und seinen Folgeprodukten **16**, **18** und **20** (ebenso wie **2** und **4**) die „Racem“-Konfiguration (vgl. **8a**) zuzuordnen ist.

Offensichtlich führt also Bis-Komplexierung von *o,o'*-disubstituierten Biphenylen mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ zu den energetisch günstigeren (vgl. S. 261 und Schema 1) Diastereomeren der „Racem“-Konfiguration.

Die Konfiguration der überbrückten Biphenyl-Komplexe — wie vor allem jene des Laktons **26b** — folgen aus der Annahme einer überwiegenden *trans*-Komplexierung von **23** (vgl. S. 263).

Aus Laktonisierungsversuchen erhielt man jedoch Hinweise auf die „Meso“-Konfiguration der Hydroxy-carbonsäure **22** (die über **16** und **4** mit dem Diol **8a** konfiguratativ verknüpft ist).

Endgültige Beweise für die Konfigurationen der beschriebenen Biscarbonylchrom-Komplexe von Diphensäurederivaten sind von Konformationsanalysen, den Untersuchungen chiroptischer Eigenschaften entsprechender optisch aktiver Verbindungen und vor allem natürlich von Ergebnissen der Röntgenstrukturanalysen* zu erwarten.

Die Konformationen werden mit Hilfe der LIS-Methode (lanthanid induzierte Verschiebung) untersucht. Über die Ergebnisse soll demnächst berichtet werden.

Dank

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftl. Forschung (Projekt 3574) und dem Jubiläumsfonds der Oesterr. Nationalbank (Projekt 969) haben wir für die Unterstützung dieser Arbeit bestens zu danken. Unser Dank gilt ferner den Herren Dr. E. Haslinger bzw. Dr. A. Nikiforov und H. Bieler für die Aufnahme von NMR- bzw. Massen-spektren.

* In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. A. Preisinger, Technische Universität Wien.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (unkorr.): *Kofler*-Heiztischmikroskop mit Thermometerablesung. IR: Perkin-Elmer 237. ^1H -NMR: Varian EM-360 und Varian XL-100-15. MS: Varian-Mat CH-7. DC: Karten 60F-254 (Merck). Präparative Schichtchromatographie: Kieselgel HF_{254} (Merck); 0,75 mm. Alle Umsetzungen mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ oder B_2H_6 —*THF* wurden unter Ar ausgeführt. Die Reinigung durch präparative Schicht- oder Mitteldruck-Säulen-chromatographie erfolgte durchwegs an Kieselgel unter Lichtausschluß.

*Diphensäuredimethylester-mono- und bis-tricarbonylchrom (1 und 2)**

6,75 g (25 mmol) Diphensäuredimethylester⁷ wurden mit 12,1 g (55 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in einer Mischung aus 100 ml Di-*n*-butylether (*BE*) und 50 ml *n*-Heptan 48 h unter Rückfluß gekocht. Nach Entfernung der Lösungsmittel im Vak. wurde der Rückstand mit 300 ml Ether 30 min gerührt, anschließend filtriert, 1mal mit 50 ml Ether gewaschen und im Vak. getrocknet.

1: 3,2 g (32% d. Th.) gelbes Pulver, Schmp. 160—161°.

NMR (CDCl_3): δ = 3,6 (s, 3 H), 3,72 (s, 3 H), 5,45 (m, 3 H), 5,95 (d, 1 H), 7,6 (m, 3 H), 8,0 ppm (d, 1 H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{CrO}_7$ (406,3). MS (*m/e*): 406.

Aus dem Filtrat kristallisierte **2** nach Versetzen mit 50 ml Petrolether beim langsamen Einengen bei Raumtemp. im Verlauf von 3 Tagen. 5,4 g (40% d. Th.) orangefarbene Kristalle, Schmp. 144—145°.

NMR (CDCl_3): δ = 3,75 (s, 6 H), 5,6 (m) und 6 ppm (m, zusammen 8 H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{Cr}_2\text{O}_{10}$ (542,3). MS (*m/e*): 542.

Erhöhung der Menge von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und längere Reaktionszeit erhöhte hier und in anderen Fällen die Ausbeute an Bis-Komplex.

Diphensäure-mono-tricarbonylchrom (3)

Eine Lösung von 1,6 g (4 mmol) **1** in einer Mischung aus 100 ml CH_2Cl_2 und 200 ml Methanol wurde mit einer Lösung von 2,0 g (36 mmol) KOH in 20 ml H_2O versetzt und die Mischung 20 h bei Raumtemp. im Dunkeln aufbewahrt. Die Mischung wurde im Vak. bis auf 15 ml eingengt, mit 20 ml H_2O verdünnt und mit 2*N*-HCl angesäuert. Die ausfallende Säure wurde abgesaugt, mit wenig CH_2Cl_2 gewaschen und im Vak. getrocknet. Ausb. 1,3 g (85% d. Th.) orange Pulver. Schmp. $\sim 235^\circ$ (Zers.).

NMR (Aceton- d_6): δ = 5,5—6,3 (m, 4 H), 7,0—8,0 ppm (m, 6 H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{CrO}_7$ (378,3). Ber. Äqu.-Gew. 189. Gef. 185 (Tit.).

Diphensäure-bis-tricarbonylchrom (4)

Eine Lösung von 5,4 g (10 mmol) **2** in 150 ml Methanol wurde mit 4,0 g (100 mmol) KOH in 30 ml H_2O versetzt. Nach 24 h bei Raumtemp. wurde, wie bei **3** beschrieben, aufgearbeitet. Ausb. 4,8 g (95% d. Th.) rotes Pulver.

NMR (Aceton- d_6): δ = 5,85 (m, 6 H) und 6,15 ppm (m, 2 H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{10}$ (514,3). Ber. Äqu.-Gew. 257. Gef. 250 (Tit.).

* Vorversuche bei **1**—**4** sowie **9** und **10** wurden von Herrn Dr. A. Meyer (Universität Rennes, Frankreich) an unserem Institut ausgeführt.

2'-Methyl-1,1'-biphenyl-2-carbonsäuremethylester-mono- und bis-tricarbonylchrom (5 und 6)

0,5 g (2 mmol) 2'-Methyl-biphenyl-2-carbonsäuremethylester⁸ wurden mit 880 mg (4 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in 40 ml *BE* und 20 ml *n*-Heptan 20 h unter Rückfluß gekocht. Die heiße Lösung wurde filtriert, die Lösungsmittel im Vak. abgedampft und der Rückstand durch Säulenchromatographie mit Ether-Petrol-ether (1:1) aufgetrennt.

5: 520 mg gelbe Kristalle (70% d. Th.); $R_f = 0,39$. Schmp. 122–114°.

NMR (CDCl_3): $\delta = 1,95$ (s, 3 H), 3,8 (s, 3 H), 5,1 (m, 2 H), 5,5 (m, 2 H), 7,6 (m, 3 H) und 8,0 ppm (dubl. d, 1 H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{CrO}_5$ (362,3). MS (m/e): 362.

6: 50 mg rote Kristalle (5% d. Th.); $R_f = 0,23$. Schmp. 187–189°.

NMR (CDCl_3): $\delta = 1,95$ (s, 3 H), 3,7 (s, 3 H), 5,1 (t), 5,5 (m) und 6,8 ppm (t) (zusammen 8 H).

$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{Cr}_2\text{O}_8$ (498,3).

2,2'-Bis(hydroxymethyl)-1,1'-biphenyl-tricarbonylchrom (7)

Eine Lösung von 1,0 g (2,6 mmol) **3** in 20 ml trock. *THF* wurde mit 3 ml einer Diboran-*THF*-Lösung (7,5 mmol) über Nacht bei 20° gerührt. Nach Hydrolyse mit H_2O unter Eiskühlung wurde *THF* im Vak. abgedampft und der Rückstand 2mal mit je 100 ml Ether gerührt. Nach Filtration wurde die ether. Lösung 1mal mit 20 ml 10proz. wäßr. Na_2CO_3 -Lösung und 2mal mit je 20 ml H_2O gewaschen, getrocknet (Na_2SO_4) und im Vak. eingedampft. Dabei erhielt man 0,40 g (38% d. Th.) gelbe Kristalle; Schmp. 123–125°.

NMR (Aceton- d_6): $\delta = 2,9$ (s, OH), 4,2–4,45 (AB-System + s, 4 H), 4,6 (d, OH), 5,2–6,1 (m, 4 H), 7,0–7,7 ppm (m, 4 H).

NMR (Aceton- d_6 + 10% CD_3OD): $\delta = 4,1$ (s, 2 H), 4,3 (s, 2 H), 5,2–6,1 (m, 4 H) und 7,0–7,7 ppm (m, 4 H).

IR (Benzol): 3590 (w), 3540–3120 (w), 3050 (m), 1980 (s) und 1890 cm^{-1} (s).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{CrO}_5$ (350,3).

Isomere 2,2'-Bis(hydroxymethyl)-1,1'-biphenyl-bis-tricarbonylchrom (8a und 8b)

Eine Lösung von 0,5 g (0,7 mmol) **2** in 20 ml trock. *THF* wurde mit 60 mg (1,5 mmol) LiAlH_4 6 h unter Rückfluß gekocht. Nach Hydrolyse mit 0,5 ml H_2O und 0,5 ml NaOH (10%) wurde zentrifugiert, das Lösungsmittel im Vak. abgedampft, der Rückstand in Ether aufgenommen, die Lösung getrocknet und erneut abgedampft, wobei man 140 mg Rückstand erhielt. Diese Mischung trennte man durch präparative Schichtchrom. in Benzol-Ethanol (9:1) auf; dabei erhielt man folgende Produkte:

7: 50 mg (20% d. Th.) gelbe Kristalle; $R_f = 0,50$.

8b: 11 mg (3% d. Th.) gelbe Kristalle; $R_f = 0,34$.

NMR (Aceton- d_6): $\delta = 4,5$, 4,37, 4,32, 4,18 (ein AB-System und 1 s, je 2 H) und 5,36–5,92 ppm (m, 8 H).

IR (CCl_4): 3610 (m), 3650–3250 (w, breit), 3060 (m), 3020 (m), 2980 (m), 2870 (m), 2816 (w), 1970 (s) und 1900 cm^{-1} (s).

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{CrO}_8$ (486,3). MS (m/e): 486.

8a: 15 mg (4% d. Th.) gelbe Kristalle; $R_f = 0,27$; Schmp. > 300° (Zers.).

NMR (Aceton- d_6): $\delta = 4,18$ –4,5 ppm (ein AB-System für 4 H), sonst wie bei **8b**.

IR (CCl_4): wie bei **8b**.

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{CrO}_8$ (486). MS (m/e): 486 (M , 0,6), 468 ($M-\text{H}_2\text{O}$, 13,2), 384 (-3CO , 7,5), 300 (-3CO , 63,2), 248 ($-\text{Cr}$, 67,5), 196 ($-\text{Cr}$, 6,5), 52 (Cr , 100).

Reduktion der Dicarbonsäure **4** mit Diboran: **8a**

Eine Lösung von 1,28 g (2 mmol) **4** in 50 ml trock. *THF* wurde mit 8 mmol einer Diboran-Lösung in *THF* 12 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Hydrolyse mit H_2O (unter Eiskühlung) haben wir das Lösungsmittel im Vak. abgedampft, von Ungelöstem filtriert, die Etherlösung über Na_2SO_4 getrocknet, abgedampft und den Rückstand durch Säulenchromatographie (500 $\times$ 1,5 cm) in Benzol-Ethanol (9:1) bei $p = 200$ kPa gereinigt. Dabei erhielt man 0,80 g (80% d. Th.) eines Diols, das in jeder Hinsicht (R_f , NMR und MS) mit dem oben beschriebenen **8a** identisch war.

1,1'-Biphenyl-2-carbonsäuremethylester-tricarbonylchrom (**9**)*, **

Eine Mischung von 10,6 g (50 mmol) Biphenyl-2-carbonsäuremethylester⁹ und 6,6 g (30 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ wurde in 80 ml *BE* und 40 ml Heptan 48 h unter Rückfluß gekocht. Es wurde heiß filtriert und das Filtrat über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Die dabei gebildeten orange Kristalle wurden abgesaugt, mit 50 ml Petrolether gewaschen, im Vak. getrocknet und durch Säulenchromatographie (100 $\times$ 2,5 cm; Ether-PE, 2:1; $p = 400$ kPa) gereinigt. Ausb. 9,25 g (89% d. Th.) orange Pulver; Schmp. 134–135°.

NMR (CDCl_3): $\delta = 3,8$ (s, 3 H), 5,2–5,8 (m, 5 H), 7,3–7,75 (m, 3 H) und 7,95 ppm (d, 1 H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{CrO}_5$ (348,3). MS (m/e): 348.

1,1'-Biphenyl-2-carbonsäure-tricarbonylchrom (**10**)*, **

Eine Lösung von 3,44 g (9,9 mmol) **9** in 200 ml Methanol wurde mit 3,0 g KOH in 20 ml H_2O versetzt und 2 h bei 60° gerührt. Nach Stehen über Nacht bei Raumtemp. wurde wie üblich aufgearbeitet (vgl. **3**). Ausb. 3,0 g (91% d. Th.) orange Pulver; Schmp. $\sim 157^\circ$ (Zers.).

NMR (CDCl_3): $\delta = 5,25$ –5,8 (m, 5 H), 7,4–7,7 (m, 3 H) und 8,0 ppm (d, 1 H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{CrO}_5$ (334,2). Ber. Äqu.-Gew. 334. Gef. 328 (Tit.).

2-Hydroxymethyl-1,1'-biphenyl-tricarbonylchrom (**11**)**

Die Reduktion mit Diboran erfolgte wie bei **7** angegeben. Dabei erhielt man aus 1,0 g (3 mmol) **10** 930 mg Rohprodukt, das durch Säulenchromatographie (400 $\times$ 1,5 cm; Ether-Petrolether, 1:1; 300 kPa) gereinigt wurde. Ausb. 600 mg (63% d. Th.) gelbes Pulver; Schmp. 134–136°.

NMR (Aceton- d_6): $\delta = 4,4$ (breites s, 1 H), 4,65 (breites s, 2 H), 5,5–6,05 (m, 5 H) und 7,2–7,6 ppm (m, 4 H). In Aceton- d_6 + 10% CD_3OD : Das Signal bei 4,4 ppm (OH) verschwindet, scharfes s bei 4,65 ppm.

NMR (Benzol- d_6): $\delta = 4,15$ (AB-System, 2 H), 4,5 (m, 3 H), 5,05 (2 d, 2 H) und 7,0–7,7 ppm (m, 4 H). In Benzol- d_6 + 10% CD_3OD : scharfes s bei 4,15 ppm.

IR (Benzol, $c = 10$ mg/ml): 3 560 cm^{-1} (s), 3 530–3 100 cm^{-1} (sehr breit), 1 955 (s) und 1 880 cm^{-1} (s).

* Siehe Fußnote S. 268.

** Oder: 2-Methoxycarbonylphenyl- bzw. 2-Carboxyphenyl- bzw. 2-Hydroxymethylphenyl-benchotropen (**9** bzw. **10** bzw. **11**).

Diphensäure-methyl-trimethylsilyl-ester (12)

20,0 g (78 mmol) Diphensäure-monomethylester⁴ wurden in 200 ml trock. THF 30 min mit 8,1 g (80 mmol) Triethylamin gerührt. Anschließend tropfte man unter Rühren eine Lösung von 8,7 g (80 mmol) Trimethylchlorsilan in 20 ml trock. THF langsam zu. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. wurde filtriert, THF im Vak. abgedampft und der Rückstand im Kugelrohr bei 130–135° Luftbadtemp. und 13 Pa destilliert, Ausb. 24,0 g (94% d. Th.) farbloses Öl.

NMR (CDCl₃): δ = ~ 0 (s, 9 H), 3,5 (s, 3 H), 7,0–7,6 (m, 6 H) und 8 ppm (m, 2 H).

C₁₇H₂₀O₄Si (316,4).

Diphensäure-methyl-trimethylsilyl-ester-mono- und bis-tricarbonylchrom (13 und 14)

3,3 g (10 mmol) **12** wurden mit 4,4 g (20 mmol) Cr(CO)₆ in 80 ml BE und 40 ml Heptan 30 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abdampfen der Lösungsmittel im Vak. wurde im Rohprodukt das Mengenverhältnis von **13**:**14** als 75%:10% durch NMR-Spektroskopie bestimmt. Eine Auftrennung durch Chromatographie oder Kristallisation gelang nicht.

Wurden 6,6 g (20 mmol) **12** in analoger Weise mit 10 g (45 mmol) Cr(CO)₆ 56 h gekocht, wobei sublimiertes Cr(CO)₆ in regelmäßigen Intervallen in den Reaktionskolben rückgeführt wurde, dann kristallisierte aus der heiß filtrierten Lösung im Kühlschrank der Bis-Komplex **14** in Form roter Nadeln, die abgesaugt, mit wenig Petrolether gewaschen und im Vak. getrocknet wurden. Ausb. 4,0 g (34% d. Th.); Schmp. 165–167°.

NMR (CDCl₃): δ = 0,2 (s, 9 H), 3,7 (s, 3 H), 5,6 (m, 6 H) und 6,0 ppm (m, 2 H).

C₂₃H₂₀O₁₀Si (588,5). MS (*m/e*): 588.

2'-Methoxycarbonyl-1,1'-biphenyl-2-carbonsäure-mono- und bis-tricarbonylchrom (15 und 16)

5,0 g eines Gemisches aus **13** und **14** (75:10, siehe oben) wurden in 50 ml Aceton gelöst und mit 5 ml H₂O 5 min gerührt. Nach Einengen im Vak. löste man den Rückstand in 10proz. Sodalösung, filtrierte und brachte das Filtrat unter Rühren durch Zugabe von 2N-HCl auf pH = 4,15, wobei bei einem pH von 4,9 **15** selektiv auszufallen begann. Die Säure wurde abgesaugt, mit wenig H₂O gewaschen und getrocknet.

15: 3,3 g (70% d. Th., bezogen auf eingesetztes **12**) orange Pulver; Schmp. > 330° (Zers.). *pK_s* ~ 4,1.

NMR (Aceton-*d*₆): δ = 3,65 (s, 3 H), 5,5–6,3 (m, 4 H), 7,3–7,7 (m, 3 H) und 7,95 ppm (dubl. d, 1 H).

C₁₈H₁₂CrO₇ (392,3). Ber. Äqu.-Gew. 392. Gef. 385 (Tit.).

Die Mutterlauge zeigte nach der Filtration ein pH von 5,7; sie wurde noch weiter bis pH = 0,5 angesäuert, wobei ab pH 2,2 ein feiner Niederschlag ausfiel (1,5 g), der mit CH₂Cl₂ extrahiert wurde. Er enthielt neben **12** noch geringe Mengen an **16** sowie einen weiteren Mono-tricarbonylchromkomplex des Diphensäure-monoethylester (isomer mit **15**). Das Gemisch ließ sich jedoch nicht auftrennen.

Die Hydrolyse von 4,0 g (6,8 mmol) **14** mit 5 ml H₂O in 50 ml Aceton, Abdampfen des Lösungsmittels im Vak., Aufnehmen des Rückstandes in

10proz. Sodalösung und Ausfällen der Säure bei $pH = 3,5$ lieferte 2,4 g (91% d. Th.) **16** als orange Pulver; Zers. $> 330^\circ$. $pK_s \sim 2,6$.

NMR (Aceton- d_6): $\delta = 3,7$ (s, 1 H), 5,9 (m, 6 H), 6,2 (m, 2 H) und 7,5 ppm (breites s, 1 H).

$C_{21}H_{12}Cr_2O_{10}$ (528,3). Ber. Äqu.-Gew. 528. Gef. 530 (Titrl.).

Isomere 2'-Hydroxymethyl-1,1'-biphenyl-2-carbonsäuremethylester-monotricarbonylchrom-komplexe (17 und 21)

1,0 g (2,5 mmol) **15** in 10 ml trock. *THF* wurde unter Rühren bei 0° langsam mit 1,0 ml (2,7 mmol) einer Diboran-Lösung in *THF* versetzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei **7** angegeben. Das Rohprodukt wurde an einer Säule ($700 \times 2,5$ cm) mit Benzol-Ethanol (5:1) bei 500 kPa aufgetrennt; dabei erhielt man den Alkohol **17** sowie den entsprechenden Aldehyd **19**.

17: 380 mg (40% d. Th.) orange Kristalle; $R_f = 0,59$; Schmp. $80-85^\circ$.

NMR (Aceton- d_6): $\delta = 3,7$ (s, 3 H), 4,15 (s) und 4,4 (breites s, zusammen 3 H), 5,3—6,7 (m, 4 H), 6,9—7,8 (m, 3 H) und 7,8—8,1 ppm (d, 1 H).

$C_{18}H_{14}CrO_6$ (378,3).

19: 66 mg (7% d. Th.); halbfest; $R_f = 0,86$.

NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3,75$ (s, 3 H), 5,2—6,0 (m, 4 H), 7,2—7,85 (m, 3 H), 7,9—8,2 (m, 1 H) und 9,45 ppm (s, 1 H).

$C_{18}H_{12}CrO_6$ (376,3).

Analoge Reduktion des aus **13** erhaltenen Säuregemisches (vgl. S. 271) lieferte aus 1,5 g 1,1 g Rohprodukt, das an einer Säule ($100 \times 2,5$ cm) in Ether-Petrolether (2:1) bei 200 kPa aufgetrennt wurde. Dabei erhielt man neben 20 mg **17** ($R_f = 0,59$) 70 mg des isomeren Alkohols **21**.

21: 70 mg halbfeste, orange Substanz; $R_f = 0,17$.

NMR (Aceton- d_6): $\delta = 3,5$ (s, 3 H), 4,2 (breites s, 1 H), 4,45 (breites s, 2 H), 5,6—6,2 (m, 4 H) und 7,2—7,8 ppm (m, 4 H).

$C_{18}H_{14}CrO_6$ (378,3).

2'-Hydroxymethyl- und 2'-Formyl-1,1'-biphenyl-2-carbonsäuremethylester-bis-tricarbonylchrom (18 und 20)

Reduktion von 1,0 g (1,9 mmol) **16** mit Diboran in *THF* lieferte nach der bei **7** beschriebenen Aufarbeitung und nach Säulenchromatographie ($100 \times 1,5$ cm; Ether-Petrolether, 3:1; $p = 500$ kPa) den Alkohol **18** und den Aldehyd **20**.

18: 300 mg (32% d. Th.) orange Nadeln; $R_f = 0,27$; Schmp. $123-125^\circ$.

NMR (Aceton- d_6): $\delta = 3,65$ (s, 3 H), 4,2 (s, 2 H) und 5,3—6,3 ppm (m, 8 H). $C_{21}H_{14}Cr_2O_9$ (514,3). MS (m/e): 514.

20: 5 mg (0,5% d. Th.) rote Kristalle; $R_f = 0,6$; Schmp. $> 300^\circ$ (Zers.).

NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3,72$ (s, 3 H), 5,4—3,85 (m, 6 H), 5,9—6,1 (m, 2 H) und 9,5 ppm (s, 1 H).

$C_{21}H_{12}Cr_2O_9$ (512,3).

2'-Hydroxymethyl-1,1'-biphenyl-2-carbonsäure-bis-tricarbonylchrom (22)

Übliche Verseifung von **18** (300 mg, 0,6 mmol) in Methanol mit KOH (vgl. **10**) ergab 270 mg (90% d. Th.) orange Pulver. Schmp. $> 330^\circ$ (Zers.).

NMR (Aceton- d_6): $\delta = 4,2$ (s, 2 H) und 5,3—6,3 ppm (m, 9 H).

$C_{20}H_{12}Cr_2O_9$ (500,3). Ber. Äqu.-Gew. 500. Gef. 508 (Titrl.).

ε-Lakton der 2'-Hydroxymethyl-1,1'-biphenyl-2-carbonsäure (23)

Eine Lösung von 4,76 g (18,6 mmol) Diphensäure-monomethylester in 50 ml trock. *THF* wurde unter Rühren bei 0° mit 11,5 ml (30 mmol) Diboran in *THF* versetzt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wurde mit 1 ml H₂O unter Kühlung hydrolysiert, *THF* im Vak. abgedampft, der Rückstand mit 200 ml Ether gerührt und von der ausgefallenen Borsäure abgesaugt. Trocknen und Abdampfen des Ethers im Vak. ergab 4,0 g (89% d. Th.) 2'-Hydroxymethyl-1,1'-biphenyl-carbonsäuremethylester als farbloses Öl⁵.

NMR (CDCl₃): δ = 2,95 (breites s, 1 H), 3,55 (s, 3 H), 4,3 (breites s, 2 H), 6,9—7,6 (m, 7 H) und 7,9 ppm (m, 1 H).

Zweimalige langsame Destillation im Kugelrohr bei 13 Pa und etwa 150° Luftbadtemp. führte zur fast quantitativen Laktonisierung. Dabei erhielt man 3,4 g (86% d. Th.) **23** als farblose Kristalle vom Schmp. 131—132°. Lit.⁵: Schmp. 132°.

NMR (CDCl₃): δ = 5,0 (s, 2 H), 7,3—7,75 (m, 7 H) und 7,95 ppm (dubl. d, 1 H).

2'-Hydroxymethyl-1,1'-biphenyl-2-carbonsäure-ε-lakton-mono- und bis-tricarbonylchrom (24, 25, 26 a und b)

Die Komplexierung von 1,0 g (4,6 mmol) **23** mit 2,3 g (10 mmol) Cr(CO)₆ wurde in der öfter beschriebenen Weise ausgeführt (40 ml *BE* und 20 ml Heptan, 18 h Kochen). Die heiß filtrierte Lösung wurde eingedampft und der Rückstand in 20 ml Aceton auf eine mit 200 g Kieselgel beschickte Säule aufgebracht. Eluieren mit Ether-Petrolether (3:1) ergab Fraktion 1, die mit 150 ml Ether 30 min gerührt und vom unlöslichen Produkt abgesaugt wurde, das mit wenig Ether gewaschen wurde.

26 b (*trans*-Komplex): 1,1 g (50% d. Th.) orange Kristalle; Schmp. 211—212° (Zers.).

NMR (Aceton-*d*₆): δ = 4,95, 5,15, 5,35, 5,55 (AB-System, J = 12 Hz, ν_A = 5,05, ν_B = 5,45 ppm, 2 H) und 5,65—6,5 ppm (m, 8 H).

C₂₀H₁₀Cr₂O₈ (482,3). MS (*m/e*): 482.

Durch Eluieren der Säule mit Aceton erhielt man Fraktion 2 (als dunkelbraune Lösung), die nach Entfernen des Lösungsmittels ebenfalls mit 150 ml Ether gerührt wurde. Die vereinigten Etherextrakte aus Fraktion 1 und 2 wurden an einer Säule (100 × 1,5 cm) mit Ether-Petrolether (3:1) bei *p* = 200 kPa aufgetrennt:

26 b (*trans*-Komplex): 30 mg (1,3% d. Th.); *R_f* = 0,45.

24: 80 mg (5% d. Th.); *R_f* = 0,38; gelb, Schmp. 135—140°.

NMR (Aceton-*d*₆): δ = 4,9 (d, 2 H), 5,4—6,2 (m, 4 H) und 7,4—8,1 ppm (m, 4 H).

C₁₇H₁₀CrO₅ (346,3). MS (*m/e*): 346.

25: 30 mg (1,9% d. Th.); *R_f* = 0,29; gelbe Kristalle vom Schmp. 152—153° (Zers.).

NMR (CDCl₃): δ = 5,0—5,85 (m, 5 H), 6,15 (d, 1 H) und 7,4—7,9 ppm (m, 4 H).

C₁₇H₁₀CrO₅. (346,3).

26 a (*cis*-Komplex): 20 mg (0,9% d. Th.); *R_f* = 0,07; orangerote Kristalle vom Schmp. 184—185° (Zers.).

NMR (Aceton-*d*₆): δ = 5,35 (breites s, 2 H) und 5,6—6,4 ppm (m, 8 H).

C₂₀H₁₀Cr₂O₈ (482,3). MS (*m/e*): 482.

Laktonisierung von 17, 21 und 22: 24 und 25

Wurden 100 mg (0,26 mmol) **17** in 5 ml Aceton mit einigen mg *p*-Toluolsulfonsäure 2 h bei Raumtemp. gerührt, so erhielt man aus dem Abdampfrückstand (Vak.) durch präparative Schichtchrom. 83 mg (92% d. Th.) **24**, das mit dem oben beschriebenen Produkt identisch war (DC, NMR, MS).

21 lieferte bei analoger Behandlung auch nach mehreren Stunden nur ein Gemisch aus **21** und **25**.

Beim Kochen von 200 mg **22** in 5 ml CH_2Cl_2 unter Zusatz von katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäure konnten nach 3 h nur Spuren von **26** (neben **23** und **25**) nachgewiesen werden.

Ringöffnung von 26 b: 18

Beim Versetzen einer Lösung von **26 b** in Aceton mit der dreifachen molaren Menge von KOH (30%) änderte sich die Farbe rasch von orange nach gelb. Nach 5 min wurde im Vak. eingedampft, in H_2O aufgenommen, mit 2*N*-HCl angesäuert und die ausfallende Säure **22** in Ether mit CH_2N_2 verestert. Dabei erhielt man 88% d. Th. **18**, das mit dem oben beschriebenen Produkt identisch war (Schmp., NMR).

Literatur

- ¹ 43. Mitt.: O. Hofer, K. Schlögl und R. Schölm, Mh. Chem. **110**, 437 (1979).
- ² 2. Mitt.¹; 1. Mitt.: K. Schlögl und R. Schölm, Mh. Chem. **109**, 1227 (1978).
- ³ Vgl. ¹ und als jüngstes Beispiel: S. Top, A. Meyer und G. Jaouen, Tetrahedron Letters **1979**, 3537.
- ⁴ R. E. Dean, E. N. White und D. McNeil, J. Appl. Chem. **3**, 469 (1953). C.A. **49**, 4604e (1955).
- ⁵ M. G. Sturrock, E. L. Cline und K. R. Robinson, J. Org. Chem. **28**, 2340 (1963).
- ⁶ W. R. Jackson und C. H. McMullen, J. Chem. Soc. (London) **1965**, 1170.
- ⁷ R. P. Linstead und W. E. Doering, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 1991 (1942).
- ⁸ D. I. Davies und C. Waring, J. Chem. Soc. (London) **1967 C**, 1639.
- ⁹ D. H. Hey und E. W. Walker, J. Chem. Soc. (London) **1948**, 2213; die Darstellung erfolgte jedoch in Analogie zum 4,4'-Dibromderivat: Ch. K. Bradsher, L. E. Beavers und N. Tokura, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 3196 (1956).