

Tricarbonylchrom-Komplexe von Aryltrimethylsilanen – Darstellung und Reaktionen¹⁾

Franz Effenberger* und Klaus Schöllkopf²⁾

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart,
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 28. Januar 1985

Tricarbonylchrom(TCC)-Komplexe **3**, **12** trimethylsilylierter Benzole werden aus Aryltrimethylsilanen **2** bzw. Phenylenbis(trimethylsilanen) **11** und Hexacarbonylchrom (**1**) dargestellt. Sie reagieren – bedingt durch die Acceptorwirkung der TCC-Gruppe – basekatalysiert mit Aldehyden und Ketonen unter Carbodesilylierung zu den TCC-Alkyl(trimethylsilyl)ether-Komplexen **4**, **9**, **13**. Durch Hydrolyse der TCC-Komplexe **4**, **13** werden die TCC-Komplexe **5** substituierter Benzylalkohole erhalten. Die oxidative Abspaltung der TCC-Gruppe wird beispielhaft an **4a** mit Iod bzw. Natriumdichromat beschrieben, wobei Benzhydrol (**7**) bzw. Benzophenon (**8f**) entsteht. An die Aromaten der TCC-Komplexe **4**, **9**, **13** können nach bekannten Methoden Nucleophile addiert werden; damit eignen sich die TCC-Komplexe **3**, **12** für die gezielte Synthese mehrfach substituierter Aromaten durch Kombination der elektrophilen Carbodesilylierung und Addition von Nucleophilen.

Tricarbonylchromium Complexes of Aryltrimethylsilanes – Synthesis and Reactions¹⁾

Tricarbonylchromium (TCC) complexes **3**, **12** of aryltrimethylsilanes are synthesized by reaction of aryltrimethylsilanes **2** and phenylenebis(trimethylsilanes) **11**, resp., with hexacarbonylchrom (**1**). Under basic catalysis **3** and **12** react – caused by the acceptor effect of the tricarbonylchromium (TCC) group – with aldehydes and ketones to give the TCC-alkyl (trimethylsilyl) ether complexes **4**, **9**, **13**. Hydrolysis of **4**, **13** accomplish TCC complexes **5** of substituted benzyl alcohols. The oxidative removal of the TCC group with iodine or sodium dichromate was demonstrated with **4a** yielding benzhydrol (**7**) and benzophenone (**8f**), respectively. Nucleophiles can be added to the aromatic ring of **4**, **9**, **13** by known methods; the TCC complexes **3**, **12**, therefore, can be used for the straightforward synthesis of multiply substituted arenes by combination of electrophilic carbodesilylation and nucleophilic addition.

Mit der von uns beschriebenen basekatalysierten Carbodesilylierung von Aryl- und Heteroaryltrimethylsilanen^{1,3)} sind Hydroxyalkylierungen, Acylierungen, Formylierungen und Carboxylierungen möglich, deren präparative Anwendung jedoch auf Aromaten mit Acceptorsubstituenten beschränkt ist – bedingt durch die bessere Stabilisierung der als Zwischenstufen postulierten Aryl-Anionen^{1,3)}.

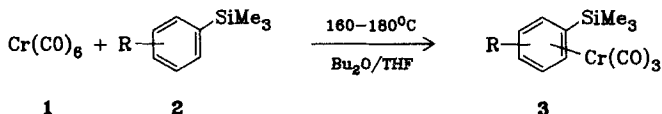
Aus einer Vielzahl von Untersuchungen ist bekannt, daß in Tricarbonylchrom(TCC)-Komplexen von Aromaten die TCC-Gruppe eine starke, mit einer Nitrogruppe durchaus vergleichbare Elektronenacceptorwirkung auf den Aromaten ausübt⁴⁾, wie die pK_s -Werte der entsprechenden Benzoesäuren zeigen⁵⁾. Es sollte deshalb möglich sein, basekatalysierte Carbodesilylierungen an TCC-Komplexen von Aryltrimethylsilanen durchzuführen, die nicht

durch Acceptorsubstituenten aktiviert sind. Diese Methode würde auch die Umsetzung Donor-substituierter Aryltrimethylsilane ermöglichen und wäre durch ihre weitgehende Unabhängigkeit von Art und Stellung der Substituenten in den Ausgangsverbindungen von großem Vorteil bei der Synthese mehrfach substituierter Aromaten.

Nach einer vorläufigen Mitteilung⁶⁾ wird in der vorliegenden Arbeit ausführlich auf die Darstellung von TCC-Komplexen trimethylsilylierter Benzole und ihre basekatalysierten Reaktionen mit Aldehyden und Ketonen eingegangen.

1. Darstellung von Tricarbonylchrom(TCC)-Komplexen 3 Trimethylsilyl-substituierter Aromaten 2

Der TCC-Trimethylphenylsilan-Komplex **3a**⁷⁾ kann in guter Ausbeute (91%) aus Hexacarbonylchrom (**1**) nur mit einem sehr großen Überschuß an Trimethylphenylsilan (**2a**) erhalten werden^{7c)}. Wir versuchten nun, aus äquimolaren Mengen **1** und **2** die TCC-Komplexe **3** zu synthetisieren, da die eingesetzten Verbindungen **2** z. T. nur über mehrstufige Synthesen zugänglich sind⁸⁾. Dies gelang uns einmal in Dimethoxyethan/Dioxan (Ausb. 65% **3a**), zum anderen in dem



Tab. 1. Tricarbonyl[aryltrimethylsilan]chrom-Komplexe **3** aus Hexacarbonylchrom (**1**) und Aryltrimethylsilanen **2** in Dibutylether/THF bei 160–180 °C

Aryltrimethylsilan R	Reakt.-zeit h	Produkt Tricarbonyl[...]chrom	Ausb. % (Lit.)
2a H	96	3a [trimethyl(η^6 -phenyl)silan]	96 (91) ^{7c)}
2b 2-CH ₃	70	3b [trimethyl(η^6 -2-methylphenyl)silan]	76
2c 3-CH ₃	70	3c [trimethyl(η^6 -3-methylphenyl)silan]	70
2d 4-CH ₃	70	3d [trimethyl(η^6 -4-methylphenyl)silan]	85 (64) ²⁶⁾
2e 2-Me ₂ C	70	3e [[η^6 -2-(1,1-dimethyläthyl)-phenyl]trimethylsilan]	61
2f 2,4,6-(CH ₃) ₃	70	3f [trimethyl(η^6 -2,4,6-trimethylphenyl)silan]	77
2g 2-CH ₃ O	70	3g [[η^6 -2-methoxyphenyl]trimethylsilan]	84
2h 3-CH ₃ O	70	3h [[η^6 -3-methoxyphenyl]trimethylsilan]	71
2i 4-CH ₃ O	70	3i [[η^6 -4-methoxyphenyl]trimethylsilan]	79
2k 2-Cl	72	3k [[η^6 -2-chlorphenyl]trimethylsilan]	49
2l 3-Cl	70	3l [[η^6 -3-chlorphenyl]trimethylsilan]	35
2m 4-Cl	70	3m [[η^6 -4-chlorphenyl]trimethylsilan]	75

schon bei anderen Komplexierungen⁹⁾ verwendeten Gemisch Dibutylether/Tetrahydrofuran (Tab. 1).

Von den bekannten TCC-Komplexen **3** waren lediglich für **3a** und **d** Ausbeuten angegeben. Die gelben kristallinen TCC-Komplexe sind stabil, zersetzen sich jedoch in Lösung bei Licht oder an der Luft rasch, ihre IR- und ¹H-NMR-Spektren zeigen die Charakteristika der Tricarbonyl[(η^6 -aryl)trimethylsilan]chrom-Komplexe^{10,11)}.

2. Basekatalysierte Umsetzungen der TCC-Komplexe **3**

Über Reaktionen der TCC-Komplexe von Aromaten sind Übersichtsartikel erschienen¹²⁾. Elektrophile können in diese Komplexe nur in Ausnahmefällen eingeführt werden, da die TCC-Gruppen die Aromaten deaktivieren und das Elektrophil bevorzugt mit dem Chromatom als nucleophilem Zentrum reagiert¹³⁾. Acylierungen gelangen bislang nur mit schlechten Ausbeuten¹⁴⁾, sehr starke Elektrophile, wie z. B. Nitriersäure, führen zu einer Abspaltung der TCC-Gruppe. Umsetzungen mit Elektrophilen werden deshalb meist mit metallierten TCC-Aromaten-Komplexen durchgeführt, wobei die Bildung von Isomergemischen¹⁵⁾ und Metallierungen in Benzylpositionen^{12,16)} von Nachteil sind.

Der TCC-Komplex **3a** zeigt nach 3tägigem Erhitzen mit Benzaldehyd in DMF auf 70°C keinerlei Reaktion, bei höherer Temperatur zersetzt er sich unter Rückbildung von **2a**. In Gegenwart von 20 mol-% Kalium-*tert*-butylat (Me₃COK) erhält man jedoch bereits nach 10 min bei -20°C in DMF einen nahezu vollständigen Umsatz, wie gaschromatographische Untersuchungen zeigten.

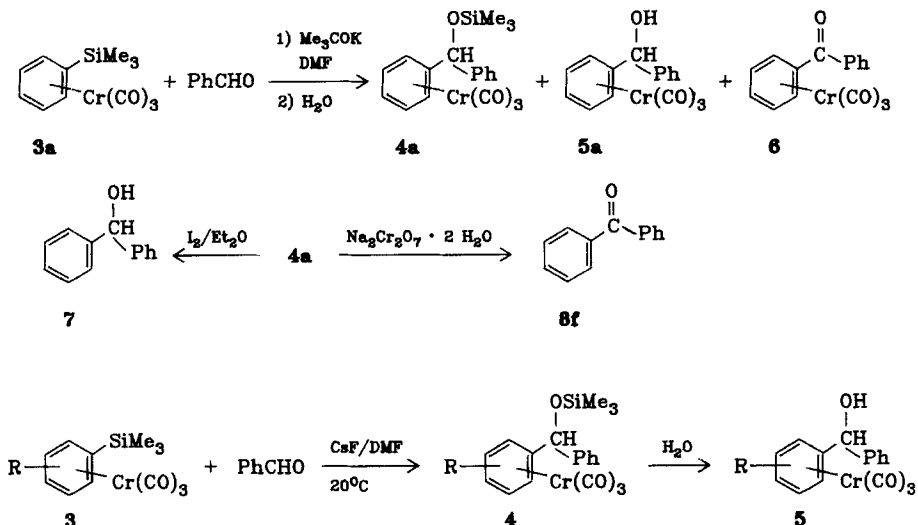
Hierzu wurde aus dem primär entstehenden TCC-Benzhydrol(trimethylsilyl)ether-Komplex **4a** die TCC-Gruppe mit Iod oxidativ abgespalten und das gebildete Benzhydrol (**7**) bestimmt. Genauere Untersuchungen in präparativem Maßstab ergaben jedoch, daß bei der Umsetzung von **3a** mit Me₃COK in DMF bei 0°C nach wäßriger Aufarbeitung ein Produktgemisch aus **4a**, dem TCC-Benzhydrol-Komplex **5a** und dem TCC-Benzophenon-Komplex **6** vorliegt.

Für die Umsetzung der TCC-Komplexe **3** mit Elektrophilen erwies sich Caesiumfluorid als Katalysator am günstigsten; da es sich in DMF nur wenig löst, wurde es stets feinst gemahlen und gut getrocknet – in der Regel in einer Konzentration von 10 mol-% – verwendet. So erhielten wir einen vollständigen Umsatz von **3a** mit Benzaldehyd zu **4a** in Gegenwart von 10 mol-% CsF nach 2 h bei 20°C in DMF, in Gegenwart von nur 1 mol-% CsF betrug die Ausbeute an **4a** nach 16 h bei 20°C 87%.

Unter optimierten Reaktionsbedingungen gelang uns die basekatalysierte Umsetzung der in Tab. 2 aufgeführten TCC-Komplexe **3** zu den Tricarbonyl[[*(*aryl)phenylmethoxy]trimethylsilan]chrom-Komplexen **4**.

Die Rohausbeuten an **4** sind nahezu quantitativ; bei der Reinigung sind jedoch aufgrund der extrem guten Löslichkeit der Verbindungen Ausbeuteverluste unvermeidbar. Wie erwartet, war die Reaktivität der TCC-Komplexe **3** praktisch nicht von der Art und Stellung ihrer Substituenten R abhängig, da die TCC-Gruppe die elektronischen Effekte der Substituenten überspielt. Die *p*-substituierten Verbindungen **3d**, **i**, **m** reagieren vergleichbar schnell wie das unsubstituierte **3a**, eine beschleunigte Reaktion erfolgt bei den *o*-**3b**, **g**, **k** und *m*-substituierten TCC-Komplexen **3c**, **h**, **l** und insbesondere bei dem 2,4,6-Trimethyl-sub-

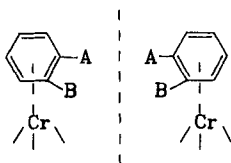
stituierten TCC-Komplex **3f** (s. Tab. 9, exp. Teil). Ähnliche Reaktionsabstufungen wurden von *Eaborn* und Mitarbb.¹⁷⁾ bei der basischen Hydrolyse dieser Verbindungen gefunden.



Tab. 2. Tricarbonyl[[aryl]phenylmethoxy]trimethylsilan]chrom-Komplexe **4** aus den TCC-Komplexen **3** und Benzaldehyd in Gegenwart von CsF in DMF bei 20°C

Edukt	R	Reakt.-zeit h	Produkt Tricarbonyl[...]chrom	Ausb. %
3a	H	5	4a [trimethyl[[η^6 -phenyl]phenylmethoxy]silan]	88
3b	2-CH ₃	1	4b [trimethyl[[η^6 -2-methylphenyl]-phenylmethoxy]silan]	81
3c	3-CH ₃	2	4c [trimethyl[[η^6 -3-methylphenyl]-phenylmethoxy]silan]	84
3d	4-CH ₃	2.25	4d [trimethyl[[η^6 -4-methylphenyl]-phenylmethoxy]silan]	81
3e	2-Me ₃ C	8	4e [[(η^6 -2-(1,1-dimethylethyl)phenyl)phenylmethoxy]trimethylsilan]	89
3f	2,4,6-(CH ₃) ₃	3	4f [trimethyl[[η^6 -2,4,6-trimethylphenyl]-phenylmethoxy]silan]	83
3g	2-CH ₃ O	3.5	4g [[(η^6 -2-methoxyphenyl)phenylmethoxy]-trimethylsilan]	73
3h	3-CH ₃ O	2.5	4h [[(η^6 -3-methoxyphenyl)phenylmethoxy]-trimethylsilan]	67
3i	4-CH ₃ O	2.25	4i [[(η^6 -4-methoxyphenyl)phenylmethoxy]-trimethylsilan]	72
3k	2-Cl	1	4k [[(η^6 -2-chlorphenyl)phenylmethoxy]-trimethylsilan]	80
3l	3-Cl	1	4l [[(η^6 -3-chlorphenyl)phenylmethoxy]-trimethylsilan]	86
3m	4-Cl	2	4m [[(η^6 -4-chlorphenyl)phenylmethoxy]-trimethylsilan]	57

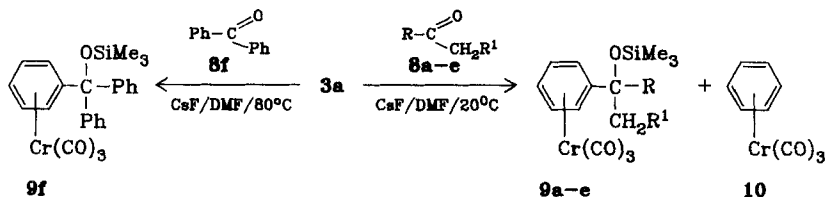
Die TCC-Komplexe **3** mit unterschiedlichen Substituenten A, B sind chiral.



Bei der Umsetzung der 1,2- bzw. 1,3-substituierten TCC-Komplexe **3b, c, e, g, h, k** und **l** mit Benzaldehyd entsteht ein weiteres chirales Zentrum, und man erhält die entsprechenden Diastereomerenpaare **4b, c, e, g, h, k** und **l**, wie ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde. Eine Trennung der Diastereomerenpaare haben wir durch Säulenchromatographie bei den TCC-Komplexen **4b, g** und **k** durchgeführt (s. Tab. 7, 8, exp. Teil).

Basekatalysierte Umsetzung von Tricarbonyl[trimethyl(η⁶-phenyl)silan]chrom (**3a**) mit enolisierbaren Aldehyden und Ketonen

Bei der basekatalysierten Reaktion der TCC-Komplexe **3** mit enolisierbaren Aldehyden oder Ketonen kann eine Konkurrenzreaktion der Enolate mit **3** unter Abspaltung der Trimethylsilyl-Gruppe erfolgen¹⁾, die neben der erwünschten Car-

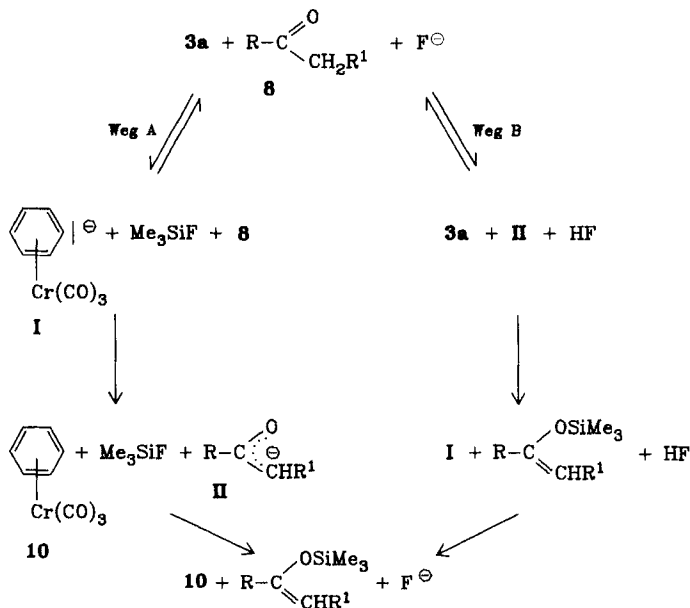


Tab. 3. Tricarbonyl[trimethyl[(η⁶-phenyl)alkoxy]silan]chrom-Komplexe **9** aus Tricarbonyl[trimethyl(η⁶-phenyl)silan]chrom (**3a**) und enolisierbaren Aldehyden **8a, b** bzw. Ketonen **8c–e** sowie Benzophenon (**8f**) in Gegenwart von CsF in DMF bei 20°C

8	R	R ¹	Reakt-zeit h	Produkt Tricarbonyl[...]chrom	Ausb. %	10 Ausb. %
8a	H	H	1	9a [trimethyl[1-(η ⁶ -phenyl)ethoxy]silan]	20	32
8b	H	C ₂ H ₅	6	9b [trimethyl[1-(η ⁶ -phenyl)butoxy]silan]	43	37
8c	CH ₃	H	10	9c [trimethyl[1-methyl-1-(η ⁶ -phenyl)ethoxy]silan]	56	28
8d	–[CH ₂] ₄ –		8	9d [trimethyl[1-(η ⁶ -phenyl)cyclohexyloxy]silan]	54	32
8e	C ₆ H ₅	H	7	9e [trimethyl[1-(η ⁶ -phenyl)(1-phenylethoxy)silan]	29	55
8f	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	40	9f [trimethyl[(η ⁶ -phenyl)diphenylmethoxy]silan]	75	–

bodesilylierung zu einer Protodesilylierung der Verbindungen **3** führt. Demzufolge erhielten wir unter den im vorstehenden Abschnitt aufgeführten Bedingungen aus **3a** und den enolisierbaren Carbonylverbindungen **8a–e** neben den Carbodesilylierungsprodukten **9** in unterschiedlichen Mengen den TCC-Benzol-Komplex **10**, während mit dem nicht enolisierbaren Benzophenon (**8f**) ausschließlich das Carbodesilylierungsprodukt **9f** (Ausb. 75%) entstand (Tab. 3).¹

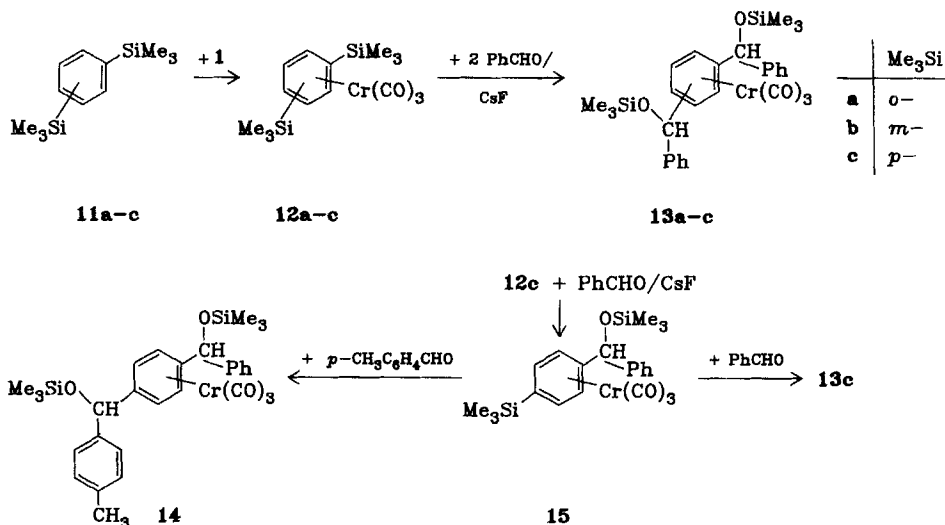
Die Protodesilylierung von **3a** kann einmal über eine primäre Reaktion mit der Base (Fluorid) unter Abspaltung der Trimethylsilyl-Gruppe und Bildung des entsprechenden Aryl-Anions **I** erfolgen, das mit der Carbonylverbindung **8** zum Enolat **II** und Protodesilylierungsprodukt (Benzol)tricarbonylchrom (**10**) weiterreagiert (Weg A)¹⁸⁾ oder aber über eine primäre Reaktion des Fluorids mit der Carbonylverbindung **8** zum Enolat **II**, welches dann aus **3a** die Trimethylsilylgruppe unter Bildung des Aryl-Anions **I** abspaltet (Weg B)¹⁾. Eine Entscheidung für eine der beiden Möglichkeiten können wir aus unseren Untersuchungen nicht treffen. Einen dritten Weg über die primäre F[⊖]-Addition an die Carbonylgruppe mit anschließender Si–C-Bindungsspaltung durch das O-Anion halten wir aufgrund der gefundenen Katalysatorabhängigkeit¹⁾ für wenig wahrscheinlich.



3. Darstellung und Reaktionen der TCC-Komplexe **12** von Phenylenbis(trimethylsilanen) **11**

Die Darstellung von TCC-Komplexen der ohne Schwierigkeiten zugänglichen mehrfach Trimethylsilyl-substituierten Aromaten⁸⁾ sollte nach unseren Erfahrungen unproblematisch sein; ein selektiver elektrophiler Austausch der einzelnen Trimethylsilyl-Gruppen wäre dann von besonderem Interesse für die Anwendung in der Synthese. Wir haben daher die Phenylenbis(trimethylsilane) **11a–c** mit **1** unter den üblichen Bedingungen zu den TCC-Komplexen **12a–c** umgesetzt und

deren CsF-katalysierte Reaktionen mit Benzaldehyd bzw. 4-Methylbenzaldehyd untersucht (Tab. 4). Die zweifach substituierten TCC-Komplexe **12a–c** wurden mit der doppelt molaren Menge Benzaldehyd nach deutlich längeren Reaktionszeiten wie bei den TCC-Komplexen **3** in guten Ausbeuten erhalten, was auf eine langsamere Weiterreaktion eines primären Monodesilylierungsproduktes schließen läßt. Die Möglichkeit eines selektiven elektrophilen Austausches der beiden Trimethylsilyl-Gruppen zeigt die Umsetzung des *p*-substituierten TCC-Komplexes **12c**, der in großer Verdünnung in DMF in Gegenwart von CsF langsam mit einem mol Benzaldehyd versetzt wurde und das Monocarbo-desilylierungsprodukt **15** in 76proz. Ausbeute ergab. Aus **15** erhielten wir mit einem weiteren mol Benzaldehyd den TCC-Komplex **13c** bzw. mit einem mol 4-Methylbenzaldehyd den gemischt carbodesilylierten TCC-Komplex **14**. Die selektive Carbodesilylierung



Tab. 4. Tricarboxyl[$(\eta^6\text{-phenylen})\text{bis}(\text{trimethylsilyl})\text{]chrom-Komplexe } \mathbf{12}$ und deren elektrophile Substitution mit Benzaldehyd bzw. 4-Methylbenzaldehyd zu Tricarboxyl[$(\eta^6\text{-phenylen})\text{bis}(\text{phenylmethylenoxy})\text{bis}(\text{trimethylsilyl})\text{]chrom-Komplexen } \mathbf{13}$

A) **12** aus Hexacarbonylchrom (**1**) und Phenylenbis(trimethylsilylanen) **11** in Dibutylether/THF bei 160–180°C (Reaktionszeit 72 h)

x,y-Phenylenbis-(trimethylsilylan)		Produkt Tricarboxyl[...] chrom	Ausb. % ^{a)} (Lit.)
11a	1,2-	12a [($\eta^6\text{-1,2-phenylen})\text{bis}(\text{trimethylsilyl})\text{]chrom}$]	28
11b	1,3-	12b [($\eta^6\text{-1,3-phenylen})\text{bis}(\text{trimethylsilyl})\text{]chrom}$]	91
11c	1,4-	12c [($\eta^6\text{-1,4-phenylen})\text{bis}(\text{trimethylsilyl})\text{]chrom}$]	49 (70) ³⁰⁾

B) Umsetzung von **12a** – **c** mit Benzaldehyd bzw. 4-Methylbenzaldehyd in Gegenwart von CsF in DMF bei 20°C zu **13**

12	-aldehyd	(mol)	Reakt.-zeit h	Produkt Tricarbonyl[...]chrom	Ausb. %
12a	Benz-	(2)	18	13a [(η^6 -1,2-phenylen)bis(phenylmethylenoxy)bis(trimethylsilan)]	61
12b	Benz-	(2)	18	13b [(η^6 -1,3-phenylen)bis(phenylmethylenoxy)bis(trimethylsilan)]	70
12c	Benz-	(2)	15	13c [(η^6 -1,4-phenylen)bis(phenylmethylenoxy)bis(trimethylsilan)]	80
12c	Benz-	(1)	10	15 {trimethyl[phenyl[η^6 -4-(trimethylsilyl)phenyl]-methoxy]silan}	76
15	Benz-	(1)	10	13c	79
15	4-Methylbenz-	(1)	12	14 {trimethyl[(4-methylphenyl)-[4-[phenyl(trimethylsilyloxy)methyl]- η^6 -phenyl]methoxy]silan}	72
12c^{b)}	Benz- +	(1)	12		48
	4-Methylbenz-	(1)	10	14	

^{a)} Bezogen auf umgesetzte Menge **1**. – ^{b)} „Eintopfverfahren“.

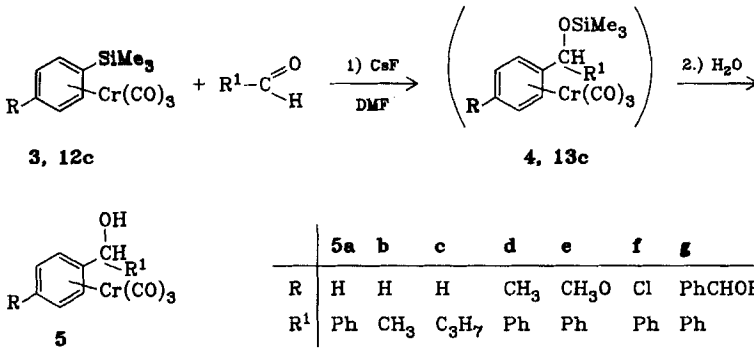
von **12c** gelingt auch in einem „Eintopfverfahren“, indem man zu **12c** und CsF in DMF erst langsam ein mol Benzaldehyd und anschließend ein mol 4-Methylbenzaldehyd gibt.

4. Reaktionen mit den TCC-Komplexen **4** und **13**

Zahlreiche Beispiele zur Spaltung von Trimethylsilylethern belegen die relative Labilität der Silylether-Gruppe gegenüber einem nucleophilen Angriff⁹⁾. Die Silylether-Spaltung der von uns durch CsF-katalysierte Carbodesilylierung dargestellten TCC-Komplexe **4** bzw. **13** erfolgt nun ohne Schwierigkeiten durch Zugabe molarer Mengen Wasser nach beendeter Reaktion, da im Reaktionsgemisch bereits CsF als Nucleophil vorhanden ist. Ausgehend von den Komplexen **3a**, **d**, **i** und **m** bzw. **12c** haben wir auf diese Weise und ohne Isolierung der primär entstehenden Komplexe **4a**, **d**, **i** und **m** bzw. **13c** einige der bislang nur schwer zugänglichen TCC-Komplexe **5** substituierter Benzylalkohole hergestellt (Tab. 5).

Die Möglichkeit der TCC-Gruppenabspaltung aus TCC-Aryl-Komplexen mittels Iod²⁰⁾, Cer(IV)-Salzen²¹⁾ oder durch Bestrahlung²²⁾ ist besonders dann von Bedeutung, wenn die TCC-Gruppe nur zur Aktivierung der Aromaten eingeführt wurde.

Die TCC-Gruppe läßt sich auch aus den TCC-Komplexen **4** leicht oxidativ abspalten, wie die Umsetzung von **4a** mit Iod in Diethylether zu Benzhydrol (**7**) (Ausb. 86%) zeigt; mit Natriumdichromat in verd. Schwefelsäure erhält man über



Tab. 5. α -Substituierte Tricarbonyl(benzolmethanol)chrom-Komplexe **5** durch CsF-katalysierte Umsetzung der TCC-Komplexe **3** mit Aldehyden R^1CHO in DMF und anschließende Hydrolyse mit Wasser

TCC-Komplex 3	R	Aldehyd R^1	Reaktions-		Produkt Tricarbonyl(...)chrom	Ausb. %
			Zeit h	Temp. $^{\circ}\text{C}$		
3a	H	C_6H_5	10 +0.5 ^{a)}	20	5a (α -phenyl- η^6 -benzolmethanol)	84
3a	H	CH_3	10	50	5b (α -methyl- η^6 -benzolmethanol) ^{b)}	33
3a	H	C_3H_7	1 +0.5 ^{a)}	20	5c (α -propyl- η^6 -benzolmethanol) ^{c)}	45
3d	CH_3	C_6H_5	3 +2 ^{a)}	20	5d (4-methyl- α -phenyl- η^6 -benzolmethanol)	81
3i	CH_3O	C_6H_5	3 +2 ^{a)}	20	5e (4-methoxy- α -phenyl- η^6 -benzolmethanol)	75
3m	Cl	C_6H_5	3 +2 ^{a)}	20	5f (4-chlor- α -phenyl- η^6 -benzolmethanol)	79
12c	SiMe_3	C_6H_5	3 +2 ^{a)}	20	5g (α, α' -diphenyl- η^6 -1,4-benzoldimethanol)	34

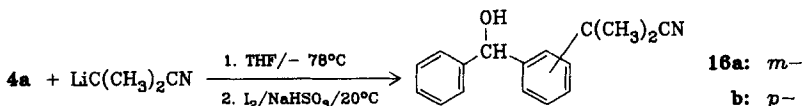
^{a)} Reakt.-Zeit nach Zugabe von Wasser. — ^{b,c)} Außerdem noch 32%^{b)} bzw. 37%^{c)} (Benzol)tricarbonylchrom (**10**).

die Abspaltung der TCC-Gruppe hinaus eine Weiteroxidation zu Benzophenon (**8f**) (Ausb. 68%).

Mit zu den wichtigsten präparativen Anwendungen von TCC-Aromaten-Komplexen gehören die insbesondere von *Semmelhack* und Mitarbb.¹²⁾ untersuchten Additionen von Kohlenstoffnucleophilen. Nach oxidativer Aufarbeitung erhält man substituierte Aromaten, die auf anderem Wege nur schwer zugänglich sind.

Da bei den von uns durchgeführten Carbodesilylierungen der TCC-Aryltrimethylsilan-Komplexe **3** die TCC-Gruppe erhalten bleibt, kann die Aktivierung des Aromaten durch die TCC-Gruppe für andere Reaktionen, wie z. B. der Umsetzung mit Nucleophilen, ausgenutzt werden. Als Beispiel für diese Reaktionsmöglichkeit haben wir den TCC-Benzhydryl(trimethylsilyl)ether-Komplex **4a** mit Lithioiso-

butyronitril in THF bei -78°C umgesetzt und nach oxidativer Aufarbeitung in 43proz. Ausbeute das erwartete substituierte Benzhydrol **16** als *m/p*-Isomere ngemisch im Verhältnis 9:1 erhalten²³.



Diese Arbeit wurde vom *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie einem *NATO research grant* (No. 1602) gefördert. Für engagierte Mitarbeit danken wir den Herren cand. chem. *D. Steegmüller* und *K. van Jan*.

Experimenteller Teil

Gaschromatographie: Gerät 5700 der Fa. Hewlett-Packard mit Flammenionisationsdetektor (FID), Integrator: Spectraphysics Minigrator. 30 ml/min Reinstickstoff, Glaskapillare 1.8 m bzw. 2.30 m \times 2 mm, OV 25/5% und OV 101/5% jeweils auf Gaschrom Q, 100–300 $^{\circ}\text{C}$, 16 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. – Präparative Säulenchromatographie: Glassäulen verschiedener Dimensionen, Kieselgel 60, 0.040–0.063 mm (Merck) oder Kieselgel S, 0.032–0.063 mm (Riedel de Haën). – Präparative Mitteldrucksäulenchromatographie nach Lit.²⁴, Glassäulen Typ B (25 \times 2.4 cm) und Typ C (40 \times 4.0 cm), gefüllt mit Kieselgel Lichroprep (0.015–0.025 mm) der Fa. Merck, Typ B 9400 theoretische Böden, Typ C 7800 theoretische Böden. UV-Detektor: Spektrochrom (Fa. Gilson). – $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Geräte T 60, EM 360 der Fa. Varian sowie WP 80 und HX 90 der Fa. Bruker. – $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: HX 90 (22.63 MHz) der Fa. Bruker. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Registrierphotometer 221 und 700 E. – Massenspektren: Massenspektrometer MAT 711 der Fa. Varian (20 bzw. 70 eV).

Allgemeine Arbeitsweise: Sämtliche Reaktionen zur Darstellung und Umsetzung von TCC-Komplexen wurden unter trockenem Stickstoff durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden gereinigt und wasserfrei eingesetzt. Diethylether und THF wurden von Natriumbenzophenonketyl, Dioxan, Dimethoxyethan und Dibutylether von Lithiumaluminiumhydrid und Dichlormethan von Phosphorpentoxid abdestilliert und jeweils über Molekularsieb 3 bzw. 4 Å aufbewahrt. DMF wurde mit Benzol und Wasser versetzt, das azeotrope Gemisch wurde dann bei Normaldruck abdestilliert und das so vorgereinigte DMF i. Wasserstrahlvak. destilliert. Das Destillat wurde bei 60 $^{\circ}\text{C}$ 12 h mit Calciumhydrid gerührt, i. Vak. abdestilliert und über Molekularsieb 4 Å aufbewahrt.

TCC-Komplexe 3 von substituierten Trimethylphenylsilanen 2: In einem 250-ml-Einhalokolben (mit oben verschließbarem Liebigkühler) werden Hexacarbonylchrom (**1**) (käufliches Ventron, i. Wasserstrahlvak. sublimiert) und **2** mit THF/Dibutylether vermischt. Die Apparatur wird dann insgesamt zehnmal bis zum beginnenden Sieden des Lösungsmittels evakuiert und über einen Dreiwegehahn mit Reinstickstoff belüftet, anschließend an einen mit Stickstoff gespülten Blasenähler angeschlossen und die in Tab. 1 angegebene Zeit auf 160–180 $^{\circ}\text{C}$ erhitzt. Zur Aufarbeitung wird das abgekühlte Reaktionsgemisch filtriert, der Kolben mit Diethylether nachgespült, das Filtrat im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittelgemisch befreit und der Rückstand aus *n*-Hexan umkristallisiert (Tab. 6).

Tricarbonyl[trimethyl(η^6 -phenyl)silan]chrom (3a) aus 1 und 2a in Dimethoxyethan/Dioxan: Wie vorstehend beschrieben erhält man aus 2.0 g (9.0 mmol) **1** und 1.5 g (10 mmol)

Trimethylphenylsilan (**2a**) in 15 ml Dimethoxyethan und 40 ml Dioxan nach 48 h Erhitzen unter Rückfluß und Aufarbeiten 1.7 g (65%) **3a**, Schmp. 72 °C (*n*-Hexan).

Umsetzungen der TCC-Komplexe 3 mit Elektrophilen: Die Reaktionen werden in einem Einhalskolben mit Magnetrührstäbchen bei 20 °C durchgeführt. Zunächst wird der Katalysator eingewogen, dann der Kolben insgesamt dreimal mit fächernder Flamme ausgeheizt und nach dem Abkühlen mit Stickstoff belüftet. Anschließend wird das Substrat zugegeben, erneut dreimal evakuiert und mit Stickstoff belüftet. Unter Inertgas wird das Gasableitungsrohr mit Hahn gegen ein Gummiseptum (rubber septum, Fa. Aldrich) ausgetauscht, das

Tab. 6. Tricarbonyl[aryltrimethylsilan]chrom-Komplexe **3** aus Hexacarbonylchrom (**1**) und Aryltrimethylsilanen **2** (Reakt.-Zeit und -Temp. sowie Ausb. s. Tab. 1)

1 g (mmol)	Trimethyl- (...phenyl)- silan g (mmol)	THF ml	Dibutyl- ether ml	Produkt	Ausb. g	Schmp. (Lit.) °C	Summen- formel (Mol- masse)	Analyse C H	
11.5 (52)	2a ^{8b)} 11.0 (72)	10	120	3a	14.5	72–73 (72– 73) ^{7c)}			
10.0 (45)	2b ^{8b)} -2-methyl- 8.2 (50)	20	140	3b	10.3	107	C ₁₃ H ₁₆ CrO ₃ Si (300.3)	Ber. 51.98 Gef. 51.76	5.36 5.25
10.0	2c ^{8b)} -3-methyl- 8.2	20	140	3c	9.4	62 (64– 64.5) ²⁵⁾			
10.0	2d ^{8b)} -4-methyl- 8.2	20	140	3d	11.5	91 (92– 93) ²⁶⁾			
11.0 (50)	2e ²⁷⁾ -2-tert- butyl- 10.4 (50)	15	100	3e	10.4	105	C ₁₆ H ₂₂ CrO ₃ Si (342.7)	Ber. 56.12 Gef. 56.08	6.47 6.59
10.0	2f ^{8b)} -2,4,6- trimethyl- 9.0 (46)	10	100	3f	11.6	151– 152	C ₁₅ H ₂₀ CrO ₃ Si (328.4)	Ber. 54.86 Gef. 54.89	6.14 6.19
6.6 (30)	2g ^{8b)} -2-methoxy- 6.0 (33)	20	120	3g	8.0	86–87	C ₁₃ H ₁₆ CrO ₄ Si (316.4)	Ber. 49.35 Gef. 49.42	5.11 5.15
5.0 (23)	2h ^{8b)} -3-methoxy- 4.3 (24)	10	100	3h	5.2	58–59 (57– 57.5) ²⁵⁾			
10.0	2i ^{8b)} -4-methoxy- 9.0 (50)	20	140	3i	11.2	95 (93.5– 94.5) ²⁵⁾			
10.0	2k ²⁸⁾ -2-chlor- 9.23 (50)	20	140	3k ^{a)}	7.1	88–89	C ₁₂ H ₁₃ ClCrO ₃ Si (320.8)	Ber. 44.93 Gef. 45.08	4.09 4.19 ^{b)}
8.0 (36)	2l ²⁸⁾ -3-chlor- 6.8 (37)	10	100	3l	4.0	59–60 (57– 58.5) ²⁵⁾			
10.0	2m ^{8b)} -4-chlor- 9.23	20	140	3m	10.85	109		Gef. 45.09	4.39 ^{c)}

Tab. 6 (Fortsetzung). Spektroskopische Daten

	IR (CHCl ₃) ν (cm ⁻¹)		¹ H-NMR (CDCl ₃) δ(ppm)		sonstige
	C≡O	SiCH ₃	aromat. H	Si(CH ₃) ₃ (s, 9H)	
3a	1970 1890		5.0–5.6 (m, 5H)	0.3	
3b	1965 1885	1250 840	4.9–5.8 (m, 4H)	0.4	2.3 (s, 3H, 2-CH ₃)
3c	1970 1890	1255 870 845	5.1–5.4 (m, 4H)	0.3	2.2 (s, 3H, 3-CH ₃)
3d	1965 1890	1250 840	5.1 5.5 (d, d, 4H, AA'BB')	0.3	2.2 (s, 3H, 4-CH ₃)
3e	1960 1885	1255 850	5.1–5.7 (m, 4H)	0.5	1.4 (s, 9H, C(CH ₃) ₃)
3f^{d)}	1960 1880	1250 845	4.9 (s, 2H)	0.5	2.3 (s, 6H, 2,6-CH ₃) 2.2 (s, 3H, 4-CH ₃)
3g	1960 1885	1255 940	4.7–5.9 (m, 4H)	0.4	3.8 (s, 3H, 2-OCH ₃)
3h	1965 1885		4.8–5.6 (m, 4H)	0.3	3.7 (s, 3H, 3-OCH ₃)
3i	1965 1885	1255 845	4.8 5.3 (d, d, 4H, AA'BB')	0.25	3.7 (s, 3H, 4-OCH ₃)
3k	1975 1905	1250 845	4.8–5.8 (m, 4H)	0.4	
3l	1980 1900	1255 800	5.0–5.8 (m, 4H)	0.4	
3m	1980 1910	1255 850	5.3 5.5 (d, d, 4H, AA'BB')	0.3	

^{a)} Zurückgewonnen wurden 2.0 g **1**. — ^{b,c)} Cl: Ber. 11.05 Gef. 11.21^{b)}, 11.06^{c)}. — ^{d)} MS (20 eV): *m/z* = 328 (M⁺, 43%), 244 (M⁺, -3 × CO, 100%).

Lösungsmittel (DMF) und anschließend das Elektrophil jeweils mit einer Spritze unter Rühren zugetropft.

Aufarbeitung A: Bei gaschromatographischen Untersuchungen wird nach erfolgter Umsetzung eine Probe mit einer Spritze entnommen und zu einer gesättigten Iodlösung in Diethylether gegeben. Nach 20 min wird mit wäßriger Natriumhydrogensulfat-Lösung überschüssiges Iod reduziert, die Etherphase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das gebildete Benzhydrol (**7**) gaschromatographisch nachgewiesen.

Aufarbeitung B: Bei präparativen Ansätzen wird das Reaktionsgemisch mit 150 ml Diethylether verdünnt. Nach 30 min wird vom CsF abfiltriert, das Filtrat zweimal mit Wasser gewaschen, über Kaliumsulfat getrocknet, im Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt und der Rückstand aus *n*-Hexan umkristallisiert. Von den hierbei z. T. entstehenden Diastereomergemischen wurden jeweils 0.5 g durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan/Petrolether (40–60°C) (1:5) getrennt (s. Tab. 7).

Tab. 7. Tricarbonyl[[*(aryl)phenylmethoxy*]trimethylsilan]chrom-Komplexe **4** aus den TCC-Komplexen **3** und Benzaldehyd in Gegenwart von 0,34 g (2,0 mmol) CsF in 14 ml DMF (Reakt.-Zeit und -Temp. sowie Ausb. s. Tab. 2)

3	g (mmol)	Benzaldehyd g (mmol)	Produkt 4	Ausb. g	Schmp. °C	Summenformel (Molmasse)	Analyse		
							C	H	Cl
3a	5.73 (20)	2.13 (20)	4a	6.9	90–91	C ₁₉ H ₂₀ CrO ₄ Si (392.5)	Ber. 58.15	5.14	
							Gef. 58.10	5.10	
3b	6.0 (20)	2.2 (21)	4b^{a,b)}	6.6		C ₂₀ H ₂₂ CrO ₄ Si (406.5)	Ber. 59.09	5.45	
							Gef. 59.28	5.15	
3c	6.0	2.2	4c^{a)}	6.8	92–100		Gef. 59.29	5.28	
3d	6.0	2.2	4d	6.6	110		Gef. 58.99	5.32	
3e	6.85 (20)	2.13	4e^{a)}	7.99	111–112 (Zers.)	C ₂₃ H ₂₈ CrO ₄ Si (448.6)	Ber. 61.58	6.29	
							Gef. 61.45	6.22	
3f	6.57 (20)	2.13	4f	7.21	128–129	C ₂₂ H ₂₆ CrO ₄ Si (434.5)	Ber. 60.81	6.03	
							Gef. 61.08	6.14	
3g	6.3 (20)	2.2	4g^{a,c)}	6.2		C ₂₀ H ₂₂ CrO ₅ Si (422.5)	Ber. 56.86	5.24	
							Gef. 56.97	5.55	
3h	6.3	2.2	4h^{a)}	5.70			Gef. 57.04	5.47	
3i	6.3	2.2	4i	6.05	99–101		Gef. 56.89	5.24	
3k	5.0 (16)	1.7 (16)	4k^{a,d)}	5.5		C ₁₉ H ₁₉ ClCrO ₄ Si (426.9)	Ber. 54.45	4.48	8.30
							Gef. 53.72	4.49	8.21
3l	3.0 (9)	1.1 (10)	4l^{o)}	3.32	97–101		Gef. 53.49	4.46	8.46
3m	6.4 (20)	2.2	4m	4.9	96		Gef. 53.32	4.33	8.16

^{a)} Gemisch aus zwei Diastereomeren. — ^{b)} Enantiomere aus 0,5 g Gemisch: 1. Fraktion 0,26 g, Schmp. 124–126°C; 2. Fraktion 0,23 g, Schmp. 102–104°C. — ^{c)} Enantiomere aus 0,5 g Gemisch: 1. Fraktion 0,19 g, Schmp. 154–156°C; 2. Fraktion 0,29 g, Schmp. 126–128°C. — ^{d)} Enantiomere aus 0,5 g Gemisch: 1. Fraktion 0,33 g, Schmp. 127–129°C; 2. Fraktion 0,16 g, Schmp. 110°C.

Umsetzung von **3a** mit Benzaldehyd in Gegenwart von

a) Me₃COK: 1) 0,153 g (0,50 mmol) **3a** und 0,065 g (0,60 mmol) Benzaldehyd werden mit 0,016 g (0,10 mmol) Me₃COK in 3 ml DMF 10 min bei –20°C umgesetzt. Es wird nach A aufgearbeitet. Umsatz >90%.

2) Zu 0,040 g (0,30 mmol) Me₃COK wird bei 0°C die Lösung von 1,43 g (5,0 mmol) **3a** und 0,64 g (6,0 mmol) Benzaldehyd in 13 ml DMF getropft. Das dunkelorange-farbene Gemisch wird nach 15 min in Wasser eingerührt und die Mischung anschließend dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte werden dreimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingedunstet. Der ölige Rückstand wird mit Dichlormethan chromatographiert.

1. Fraktion: 0,50 g (26%) Tricarbonyl[trimethyl[(η^6 -phenyl)phenylmethoxy]silan]chrom (**4a**), Schmp. 89°C.

2. Fraktion: 0,060 g (4%) Tricarbonyl[(η^6 -phenyl)phenylmethanon]chrom (**6**), ¹H-NMR-spektroskopisch identisch mit authentischer Substanz²⁹⁾.

Tab. 8. Spektroskopische Daten der Tricarbonyl[[[ary]phenylmethoxy]trimethylsilyl]chrom-Komplexe 4

	MS (20 eV) m/z M^+	IR (CHCl ₃) ν (cm ⁻¹)		5 arom. H	CH	¹ H-NMR (CDCl ₃) ^{b)} δ (ppm)		Si(CH ₃) ₃ (s, 9H)	sonstige
		C≡O	Si-CH ₃			4 arom. H	H		
4a	392 (29%) 308 (- 3 × CO, 100%)	1970 1890	1250 880	7.27-7.39 (s) 5.72-5.78 (m, 1H)	5.39 (s)	5.12-5.32 (m)	0.07 (s)		
4b	406 (27%) 322 (- 3 × CO, 100%)	1965 1890	1250 880	B: 7.24-7.29 (m) C: 7.24-7.42 (m)	5.33 (s) 5.65 (s)	6.12-6.21 4.94-5.43 (2m) 6.12-6.21 4.94-5.43 (2m)	0.07 (s) 0.07 (s)	2.20 (s, 3H, 2-CH ₃) 2.38 (s, 3H, 2-CH ₃)	
4c	406 (28%) 322 (- 3 × CO, 100%)	1960 1890	1250 880	A: 7.20-7.57 (m)	5.42 (2s)	4.83-5.85 (m)	0.05 bzw. 0.08 (s)	2.07 bzw. 2.22 (s, 3H, 3-CH ₃) 2.11 (s, 3H, 4-CH ₃)	
4d	406 (37%) 322 (- 3 × CO, 100%)	1960 1890	1250 880	7.22-7.32 (m)	5.33 (s)	5.73-5.81 4.94-5.31 (m)	0.07 (s)		
4e^{b)}	448 (19%) 364 (- 3 × CO, 71%)	1960 1890	1250 880	A: 7.29 (s) 7.4 (s)	6.18 bzw. 6.28 (2s) 5.9 (s)	5.18-6.07 (m) 4.7-4.9 (m, 2H)	0.05 bzw. 0.12 (2s) 0.3 (s)	1.25 bzw. 1.61 (2s, 9H, C(CH ₃) ₃) 2.5 (s, 3H, 4-CH ₃) 2.2 (s, 6H, 2,6-CH ₃) 3.69 (s, 3H, 2-OCH ₃)	
4f	434 (29%) 350 (- 3 × CO, 100%)	1960 1880	1250 880	7.4 (s)	5.9 (s)	6.18 bzw. 6.28 (2s)	0.05 bzw. 0.12 (2s)	1.61 (2s, 9H, C(CH ₃) ₃) 2.5 (s, 3H, 4-CH ₃) 2.2 (s, 6H, 2,6-CH ₃) 3.69 (s, 3H, 2-OCH ₃)	
4g	422 (29%) 338 (- 3 × CO, 100%)	1965 1890	1260 880	B: 7.22-7.49 (m)	5.76 (s)	4.58-6.22 (m)	0.09 (s)		
4h^{b)}	422 (14%) 338 (- 3 × CO, 100%)	1960 1880	1250 875	C: 7.22-7.49 (m) A: 7.32 (s)	5.95 5.50 bzw. 5.47 (2s)	4.58-6.22 (m) 4.60-5.71 (m)	0.06 (s) 0.04 bzw. 0.07 (2s)	3.79 (s, 3H, 2-OCH ₃) 3.59 bzw. 3.73 (2s, 3H, 3-OCH ₃) 3.64 (s, 3H, 4-OCH ₃)	
4i	422 (27%) 338 (- 3 × CO, 100%)	1970 1890	1250 880	7.32 (s)	5.25 (s)	4.91-5.87 (m)	0.08 (s)		
4k^{b)}		1975 1910	1250 870	A: 7.23-7.51 (m)	5.91 (s)	4.79-6.16 (m)	0.08 (s)		
4l		1980 1910	1250 870	A: 7.4 (s)	5.5 (s)	4.8-6.0 (m)	0.1 (s)		
4m		1980 1910	1250 880	7.32 (s)	5.19-5.81 (m, 5H, arom. H und CH)		0.06 (s)		

^{a)} A = Diastereorengemisch, B = Enantiomeres der 1. Fraktion, C = Enantiomeres der 2. Fraktion (s. Tab. 7). - ^{b)} MS (70 eV); ¹³C-NMR (CDCl₃) von **4e**: δ = 233.65 bzw. 232.75 (C≡O). - ^{c)} ¹³C-NMR (CDCl₃) von **4k**, Enantiomeres der 1. Fraktion: δ = 231.91 (C≡O) und 0.10 (Si(CH₃)₃); Enantiomeres der 2. Fraktion: δ = 213.17 (C≡O) und 0.35 (Si(CH₃)₃).

3. Fraktion: 0.45 g (28%) *Tricarbonyl*(α -phenyl- η^6 -benzolzomethanol)chrom (**5a**), Schmp. 101–102°C (Lit.²⁹ 99.5–100.5°C).

b) 10 mol-% *Caesiumfluorid*: Wie unter a) beschrieben aus 0.572 g (2.00 mmol) **3a**, 0.220 g (2.00 mmol) Benzaldehyd und 0.034 g (0.20 mmol) CsF in 2 ml DMF bei 20°C; nach 2 h Umsatz >95%.

c) 1 mol-% CsF: Aus 0.060 g (0.40 mmol) CsF, 11.46 g (40 mmol) **3a** und 4.26 g (40 mmol) Benzaldehyd in 30 ml DMF bei 20°C nach 16 h und Aufarbeiten nach B. Ausb. 13.7 g (87%) **4a**, Schmp. 90°C.

Vergleichende Umsetzungen der Tricarbonyl[aryltrimethylsilan]chrom-Komplexe 3 mit Benzaldehyd: Wie vorstehend beschrieben wird der jeweilige Komplex **3** mit Benzaldehyd und CsF in DMF bei 20°C unter Zugabe von Hydrochinon-dimethylether als Standard umgesetzt. Der Reaktionsablauf wird gaschromatographisch verfolgt, wozu innerhalb 2 h mehrere Proben entnommen werden, die oxidativ mit Iod (s. vorstehend nach A) aufgearbeitet werden. Der vollständige Umsatz ist erreicht, wenn kein Edukt mehr nachzuweisen ist und sich das Verhältnis von Produkt zu Standard nicht mehr ändert (Tab. 9).

Tab. 9. Reaktionszeiten für die vollständige Umsetzung von *Tricarbonyl*[aryltrimethylsilan]chrom-Komplexen **3** (2.0 mmol) mit Benzaldehyd (220 mg, 2.1 mmol) und CsF (68 mg, 0.4 mmol) in DMF (2.5 ml) bei 20°C (Hydrochinon-dimethylether als Standard)

3	R	mg	Reakt.- Zeit min	3	R	mg	Reakt.- Zeit min	3	R	mg	Reakt.- Zeit min
3a ^{a)}	H	577	120								
3d	4-CH ₃	600	150	3b	2-CH ₃	600	15	3c	3-CH ₃	600	30
3i ^{b)}	4-CH ₃ O	630	120	3g	2-CH ₃ O	630	30	3h ^{b)}	3-CH ₃ O	630	25
3m	4-Cl	640	120	3k	2-Cl	640	45	3l	3-Cl	640	20
3f ^{c)}	2,4,6- (CH ₃) ₃	660	5								

^{a)} Mit 34 mg (0.20 mmol) CsF. — ^{b)} Mit Diphenylmethan als Standard. — ^{c)} 1.8 mmol **3f** mit 3 ml DMF. Das Reaktionsgemisch wurde zur Aufarbeitung mit Ether verdünnt, abfiltriert, das Filtrat eingedampft und eine Probe ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht.

Umsetzung von 3a mit enolisierbaren Aldehyden und Ketonen: Die Umsetzungen erfolgen wie die von **3a** mit Benzaldehyd, die Aufarbeitung nach B. Als Rohprodukt fallen Gemische aus den TCC-Komplexen **9** und (Benzol)tricarbonylchrom (**10**) an, die durch fraktionierte Kristallisation aus *n*-Hexan getrennt werden (Tab. 10, 11).

TCC-Komplexe 12 von Phenylbis(trimethylsilanen) 11 und deren Umsetzung mit Benzaldehyd bzw. 4-Methylbenzaldehyd zu den TCC-Komplexen 13: Die Darstellung von **12** aus **11** und Hexacarbonylchrom (**1**) sowie die Aufarbeitung der Reaktionsgemische erfolgen wie bei der Darstellung der Komplexe **3** angegeben. Die Umsetzungen von **12** zu den Komplexen **13** erfolgen analog denen der Komplexe **3** mit Benzaldehyd und der Aufarbeitung zu Diastereomeren-Gemischen nach B (Tab. 12, 13).

Tricarbonyl[trimethyl[phenyl][η^6 -4-(trimethylsilyl)phenyl]methoxy/silan]chrom (15) und dessen Umsetzung zu 13c: Man läßt zu 3.59 g (10 mmol) **12c** und 0.15 g (1.0 mmol) CsF in 20 ml DMF innerhalb 2 h bei 20°C 1.06 g (10 mmol) Benzaldehyd tropfen und arbeitet

Tab. 10. Tricarbonyl[trimethyl[(η^6 -phenyl)alkoxy]silan]chrom-Komplexe **9** aus 5.73 g (20 mmol) **3a** und jeweils 20 mmol Aldehyden **8a, b** bzw. Ketonen **8c–f** in Gegenwart von 0.30 g (2.0 mmol) CsF in 10 ml DMF (Reakt.-Zeit und -Temp. sowie Ausb. s. Tab. 3)

Aldehyd bzw. Keton	Rohprodukt (Gemisch aus 9/10)		10^{a)} Ausb. g	9	Ausb. g	Schmp. °C	Summen- formel (Molmasse)	Analyse		
	g	g						C	H	
Acet- aldehyd (8a) ^{d)}	1.0 ^{b)}	5.2	1.36	9a	1.5	zähes gel- bes Öl ^{e)}	C ₁₄ H ₁₈ CrO ₄ Si (330.4)	Ber. Gef.	50.89 51.82	5.49 5.84
Butyr- aldehyd (8b) ^{e)}	1.45	6.1	1.6	9b	3.1	72–73	C ₁₆ H ₂₂ CrO ₄ Si (358.4)	Ber. Gef.	53.61 53.68	6.18 6.21
Aceton (8c)	1.16	nicht bestimmt	1.2	9c	3.85	85–86	C ₁₅ H ₂₀ CrO ₄ Si (344.4)	Ber. Gef.	52.31 52.91	5.85 5.78
Cyclo- hexanon (8d)	1.96	6.8	1.37	9d	4.15	72–73	C ₁₈ H ₂₄ CrO ₄ Si (384.5)	Ber. Gef.	56.23 56.30	6.29 6.11
Aceto- phenon (8e)	2.4	6.85	2.34	9e	2.35	75–76	C ₂₀ H ₂₂ CrO ₄ Si (406.5)	Ber. Gef.	59.09 59.34	5.45 5.55
Benzo- phenon (8f) ^{f)}	3.64	9.24	–	9f	7.0	141–142	C ₂₅ H ₂₄ CrO ₄ Si (468.5)	Ber. Gef.	64.08 64.13	5.16 5.27

^{a)} Jeweils ¹H-NMR-spektroskopisch identifiziert. — ^{b)} 23 mmol. — ^{c)} Nach zweimaliger fraktionierter Umkristallisation und Abfiltrieren von **10** wurde die Mutterlauge eingeeengt und über eine Kugelrohrdestille bei 10⁻³ Torr destilliert. Letzte Reste von **10** wurden durch langsame Temperatursteigerung bis auf 120°C absublimiert, zurück blieb **9a**. — ^{d)} **8a** wurde mit einer gekühlten Spritze zugetroffen, wobei sofort dunkelorange Verfärbung erfolgte. — ^{e)} Beim Zutropfen von **8b** erfolgte Erwärmung des Gemisches. — ^{f)} **3a** und **8f** wurden gemeinsam vorgelegt.

nach 10 h bei 20°C wie vorstehend beschrieben nach B auf, chromatographiert jedoch das Rohprodukt über eine Kieselgelsäule mit Dichlormethan/Petrolether (40–60°C) (1:1). Ausb. 3.51 g (76%) **15**, Schmp. 97–98°C. Spektroskopische Daten s. Tab. 13.

C₂₂H₂₈CrO₄Si₂ (464.6) Ber. C 56.87 H 6.07 Gef. C 56.83 H 5.87

Wie bei der Umsetzung der Komplexe **12** zu den Komplexen **13** beschrieben aus 0.94 g (2.0 mmol) **15**, 0.21 g (2.0 mmol) Benzaldehyd und 0.030 g (0.20 mmol) CsF in 10 ml DMF nach 10 h bei 20°C und Chromatographie des Rohproduktes wie vorstehend Ausb. 0.90 g (79%) **13c**, Schmp. 95–98°C. Spektroskopische Daten s. Tab. 13.

Tricarbonyl[trimethyl[(4-methylphenyl)[4-[phenyl(trimethylsilyloxy)methyl]- η^6 -phenyl]-methoxy]silan]chrom (**14**)

a) Wie bei der Darstellung der Komplexe **13** beschrieben aus 0.94 g (2.0 mmol) **15**, 0.24 g (2.0 mmol) 4-Methylbenzaldehyd und 0.030 g (0.20 mmol) CsF in 10 ml DMF nach 12 h bei 20°C und Chromatographieren des erhaltenen Rohproduktes (1.3 g) wie vorstehend. Ausb. 0.84 g (72%). Spektroskopische Daten s. Tab. 13.

C₃₀H₃₆CrO₅Si₂ (584.8) Ber. C 61.61 H 6.20 Gef. C 61.64 H 6.16

b) „Eintopfverfahren“: Man läßt zu 5.2 g (15 mmol) **12c** und 0.46 g (3.0 mmol) CsF in 30 ml DMF bei 20°C innerhalb 2 h 1.59 g (15 mmol) Benzaldehyd tropfen, rührt 12 h bei

Tab. 11. Spektroskopische Daten der Tricarbonyl[trimethyl[(η^6 -phenyl)alkoxy]silan]chrom-Komplexe **9**

MS (20 eV) m/z M^+	IR (CHCl_3) ν (cm^{-1})		$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)		sonstige
	$\text{C}\equiv\text{O}$	$\text{Si}-\text{CH}_3$	5 arom. H	CH	
9a	1970 1890	1250 840	5.3 (s)	4.6 (qt)	0.2 1.4 (d, 3H, CH_3)
9b	358 (61%) 274 (- 3 \times CO, 100%)	1250 840	5.26-5.66 (m)	4.46 (t)	0.2 (m, 7H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$) 1.53 (s, 6H, CH_3)
9c	344 (63%) 260 (- 3 \times CO, 100%)	1250 840	5.08-5.65 (m)		0.2 1.32-2.03 (m, 10H, - [CH_2] $_5$ -) 1.98 (s, 3H, CH_3)
9d	384 (40%) 300 (- 3 \times CO, 100%)	1250 840	5.09-5.75 (m)		0.03 0.06
9e	406 (29%) 322 (- 3 \times CO, 100%)	1250 860	7.22-7.56 (m) 4.96-5.61 (m)		
9f	468 (19%) 384 (- 3 \times CO, 100%)	1250 1890	7.27-7.42 (m, 10 arom. H) 5.03-5.67 (m, 5H)		-0.1

Tab. 12. Tricarbonyl[(η^6 -phenyl)bis(trimethylsilyl)]chrom-Komplexe **12** aus 10.0 g (45 mmol) Hexacarbonylchrom (**1**) und jeweils 10.0 g (45 mmol) 1,2- (**11a**), 1,3- (**11b**) bzw. 1,4-Phenylenbis(trimethylsilyl) (**11c**) in 10 ml THF und 100 ml Dibutylether (Reakt.-Zeit und -Temp. sowie Ausb. s. Tab. 4A)

Pro- dukt	Ausb. g	Schmp. (Lit.) $^{\circ}\text{C}$	IR (CHCl_3) ν (cm^{-1})		$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm)	
			$\text{C}\equiv\text{O}$	$\text{Si}-\text{CH}_3$	4 arom. H	$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (18H)
11a ^{a)} 12a ^{a)}	3.62	80-82 (82) ²⁷⁾	1960 1880	1250 845	5.4 (s)	0.4 (s)
11b ^{a)} 12b ^{b)}	9.15	106-107 (104.5-106) ²⁷⁾	1970 1900	1250 855	4.9- 5.5 (m)	0.3 (s)
11c ^{a)} 12c ^{c)}	7.1	125.5-126.5 (123-124) ³⁶⁾	1970 1890	1260 850	5.3 (s)	0.4 (s)

^{a,b,c)} Zurückgewonnen wurden ^{a)} 2.0 g **1**, ^{b)} 3.75 g **1**, ^{c)} 1.0 g **1**.

Tab. 13. Tricarbonyl[[η^6 -phenyl]bis(phenylmethylenoxy)bis(trimethylsilyl)]chrom-Komplexe **13** aus den TCC-Komplexen **12** und Benzaldehyd in Gegenwart von CsF in 15 ml DMF (Reakt.-Zeit und -Temp. sowie Ausb. s. Tab. 4B)

12 g (mmol)	Benzaldehyd g (mmol)	CsF g (mmol)	Produkt (Diastereo- meren- Gemische)	Ausb. g	Schmp. °C	Summenformel (Molmasse)	Analyse C H
12a 3.11 (8)	1.91 (18)	0.46 (3)	13a	3.16	18–114	C ₂₉ H ₃₄ CrO ₃ Si ₂ (570.8)	Ber. 61.02 6.00 Gef. 60.89 5.76
12b 5.19 (14)	3.2 (30)	0.46	13b	5.59	109–113	C ₂₉ H ₃₄ CrO ₃ Si ₂	Gef. 61.25 6.01
12c 4.58 (13)	2.9 (27)	0.6 (4)	13c	5.99	97–100	C ₂₉ H ₃₄ CrO ₃ Si ₂	Gef. 60.90 5.79

Spektroskopische Daten der TCC-Komplexe 13 , 14 und 15			
MS (20 eV) m/z M ⁺	IR (CDCl ₃) ν (cm ⁻¹) C≡O Si-CH ₃	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ (ppm)	sonstige
13a 570 (15%) 486 (- 3 × CO, 100%)	1960 1890	-0.13 0.10 0.13 (3 s, 18H)	6.23 (s, 1H, Ph) 5.13–5.90 (m, 3 aromat. H)
13b 570 (24%) 486 (- 3 × CO, 100%)	1960 1890	0.05 bzw. 0.12 (2 s, 18H)	5.63 bzw. 5.77 (2 s, 2H)
13c 570 (14%) 486 (- 3 × CO, 53%)	1960 1890	0.05 bzw. 0.12 (2 s, 18H)	5.38 bzw. 5.47 (2 s, 2H)
15 464 (23%) 380 (- 3 × CO, 100%)	1960 1890	0.05 (s, 18H)	5.4 (s, 2H)
14 584 (3%) 500 (- 3 × CO, 11%) ^{b)}	1960 1890	0.08 (s, 9H) 0.05 (s; 18H)	5.55 (s, 1H) 5.3 (s, 2H)

^{a)} in CHCl₃, — ^{b)} (70 eV).

20°C, gibt auf einmal 1.8 g (15 mmol) 4-Methylbenzaldehyd zu, rührt weitere 10 h bei 20°C und arbeitet wie vorstehend auf, chromatographiert jedoch das Rohprodukt (6.3 g) zweimal mit Dichlormethan über Kieselgel. Ausb. 4.21 g (48%) **14**, zähes gelbes Öl, das noch Spuren an **12c** enthält.

Nucleophil katalysierte Silylether-Spaltung der TCC-Komplexe 4, 13c zu α -substituierten Tricarbonyl(benzolmethanol)chrom-Komplexen 5

Tricarbonyl(α -phenyl- η^6 -benzolmethanol)chrom (5a): 5.73 g (20 mmol) **3a**, 2.13 g (20 mmol) Benzaldehyd und 0.30 g (2.0 mmol) CsF werden in 15 ml DMF wie bei **4a** beschrieben 10 h bei 20°C umgesetzt. Dann wird mit 0.5 ml Wasser versetzt, nach 30 min in 150 ml Diethylether aufgenommen und vom Unlöslichen abfiltriert. Die Etherphase wird zweimal mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und zur Trockne eingengt. Der Rückstand wird aus *n*-Hexan umkristallisiert, Ausb. 5.4 g (84%), Schmp. 101–102°C.

Tricarbonyl(α -methyl- η^6 -benzolmethanol)chrom (5b): Zu 0.30 g (2.0 mmol) CsF wird mit einer Spritze das Gemisch aus 2.86 g (10 mmol) **3a** und 1.0 g (23 mmol) Acetaldehyd in 10 ml DMF gegeben. Nach 10 h Rühren bei 50°C wird das Reaktionsgemisch in Wasser aufgenommen und die Lösung mehrfach mit Diethylether extrahiert (die wäßrige Phase bleibt gelb gefärbt). Die vereinigten Etherextrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet, der Ether wird abdestilliert und das Rohprodukt durch Mitteldrucksäulenchromatographie über Kieselgel mit Dichlormethan gereinigt. Als 1. Fraktion werden 0.66 g (32%) (Benzol)tricarbonylchrom (**10**), Schmp. 164°C (Lit.³¹) 162–163°C erhalten, als 2. Fraktion 0.84 g (33%) **5b** als zähes gelbes Öl. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.1–5.4 (m, 5 arom. H), 4.2–4.6 (m, 1H, CH), 2.0–2.1 (m, 1H, OH), 1.4 (d, *J* = 6 Hz, 3H, CH₃). — IR (CCl₄): 1980, 1910 cm⁻¹ (C \equiv O).

C₁₁H₁₀CrO₄ (258.2) Ber. C 51.17 H 3.90 Gef. C 51.40 H 3.97
(Lit.³²) „Gummi“, Gef. C 51.8 H 4.3

Tricarbonyl(α -propyl- η^6 -benzolmethanol)chrom (5c): 0.30 g (2.0 mmol) CsF werden mit 5.73 g (20 mmol) **3a** und 1.45 g (20 mmol) Butyraldehyd in 10 ml DMF bei 0°C zusammengegeben, wobei nach 5 h keine Reaktion eingetreten war. Beim Erwärmen auf 20°C erfolgt spontane Umsetzung unter Erwärmung. Nach 1 h wird 1 ml Wasser zugegeben und nach 30 min wie bei der Umsetzung von **3a** mit Benzaldehyd aufgearbeitet. Die fraktionierte Kristallisation aus *n*-Hexan ergab 1.6 g (37%) **10**, Schmp. 161°C, und 3.05 g (53%) **5c** als zähes gelbes Öl. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.2–5.5 (m, 5 arom. H), 4.2–4.4 (m, 1H, CH), 2.2 (d, *J* = 4 Hz, 1H, OH), 0.8–1.6 (m, 7H, CH₃CH₂CH₂). — IR (CCl₄): 1970, 1900 cm⁻¹ (C \equiv O).

C₁₃H₁₄CrO₄ (286.2) Ber. C 54.54 H 4.93 Gef. C 54.39 H 5.02

Tricarbonyl(4-methyl- α -phenyl- η^6 -benzolmethanol)chrom (5d): 1.5 g (5.0 mmol) **3d**, 0.58 g (5.5 mmol) Benzaldehyd und 0.080 g (0.50 mmol) CsF werden in 5 ml DMF wie bei **4d** beschrieben 3 h bei 20°C umgesetzt. Das Reaktionsgemisch wird dann mit 0.3 ml Wasser versetzt, nach 2 h Rühren wie bei **5a** aufgearbeitet und das Rohprodukt über Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert. Ausb. 1.35 g (81%) **5d** als zähes gelbes Öl. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.22–7.56 (m, 5 arom. H), 5.03–5.74 (m, 5H, arom. H und CH), 2.54 (s, 1H, OH), 2.13 (s, 3H, CH₃). — IR (CDCl₃): 1960, 1890 cm⁻¹ (C \equiv O). — MS (20 eV): *m/z* = M⁺ 334 (39%), 250 (– 3 \times CO, 100%).

C₁₇H₁₄CrO₄ (334.3) Ber. C 61.08 H 4.22 Gef. C 60.80 H 4.25

Tricarbonyl(4-methoxy- α -phenyl- η^6 -benzolmethanol)chrom (5e): Wie bei **5a** beschrieben aus 1.58 g (5.0 mmol) **3i**, 0.58 g (5.5 mmol) Benzaldehyd und 0.08 g (0.50 mmol) CsF in 5 ml DMF sowie 0.3 ml Wasser. Ausb. 1.32 g (75%) zähes gelbes Öl. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ =

7.19–7.37 (m, 5 arom. H), 5.08–5.82 (m, 5H, arom. H und CH), 3.67 (s, 3H, OCH₃), 2.35 (s, 1H, OH). – IR (CDCl₃): 1970, 1890 cm⁻¹ (C≡O). – MS (20 eV): *m/z* = M⁺ 350 (39%), 266 (– 3 × CO, 100%).

C₁₇H₁₄CrO₅ (350.3) Ber. C 58.29 H 4.02 Gef. C 58.38 H 3.91

Tricarbonyl(4-chlor- α -phenyl- η^6 -benzolmethanol)chrom (5f): Wie bei **5a** beschrieben aus 1.6 g (5.0 mmol) **3m**, 0.58 g (5.5 mmol) Benzaldehyd und 0.080 g (0.50 mmol) CsF in 5 ml DMF sowie 0.3 ml Wasser. Ausb. 1.4 g (79%), Schmp. 91–92°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.4 (s, 5 arom. H), 5.4–5.8 (m, 5H, arom. H und CH), 2.4 (s, 1H, OH). – IR (CDCl₃): 1980, 1860 cm⁻¹ (C≡O).

C₁₆H₁₁ClCrO₄ (354.7) Ber. C 54.17 H 3.12 Cl 9.99 Gef. C 54.09 H 3.07 Cl 9.96

Tricarbonyl(α,α' -diphenyl- η^6 -1,4-benzoldimethanol)chrom (5g): Wie bei **5a** beschrieben aus 3.1 g (9.0 mmol) **12c**, 2.0 g (18.85 mmol) Benzaldehyd und 0.46 g (3.0 mmol) CsF in 15 ml DMF nach 3 h bei 20°C, anschließendem Zugeben von 0.5 ml Wasser, 2 h Nachrühren bei 20°C und Aufarbeiten wie bei **5a**. Der erhaltene Rückstand wird zweimal über Kieselgel mit Dichlormethan unter Lichtausschluß chromatographiert. Ausb. 1.3 g (34%), Zersetzung ab 60°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.6 (s, 10 arom. H), 5.45–6.0 (m, 6H, arom. H und CH), 2.5 (s, 2H, OH).

C₂₃H₁₈CrO₅ (426.4) Ber. C 64.79 H 4.26 Gef. C 64.96 H 4.52

Oxidative Abspaltung der TCC-Gruppe aus 4a: Jeweils 5.73 g (20 mmol) **3a**, 2.13 g (20 mmol) Benzaldehyd und 0.30 g (2.0 mmol) CsF werden in 15 ml DMF wie bei **4a** beschrieben 14 h bei 20°C umgesetzt und nach B aufgearbeitet.

a) Bei der weiteren Umsetzung mit Iod wird die Etherphase portionsweise mit 30.0 g (0.12 mmol) Iod versetzt, nach 4 h Rühren mit wäbr. Natriumhydrogensulfid-Lösung ausgeschüttelt, mit Natriumchloridlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Ether wird abdestilliert und der Rückstand aus Petroether umkristallisiert. Ausb. 3.17 g (86%) Benzhydrol (**7**), Schmp. 67–68°C (Lit.³³ 69°C).

b) Bei der weiteren Umsetzung mit Natriumdichromat wird nach Abfiltrieren von CsF zu dem etherischen Filtrat innerhalb 4 h eine Mischung aus 5.96 g (20 mmol) Natriumdichromat (Na₂Cr₂O₇ · 2 H₂O), 5 ml konz. Schwefelsäure und 50 ml Wasser getropft. Nach 8 h Rühren wird die Etherphase zweimal mit wäbr. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Ether wird abdestilliert und der Rückstand über eine Kieselgelsäule mit Dichlormethan chromatographiert. Ausb. 2.48 g (68%) Benzophenon (**8f**), Schmp. 46°C (Lit.³⁴ 48°C).

¹⁾ 29. Mitteil. zur elektrophilen Aromatensubstitution; 28. Mitteil.: F. Effenberger und W. Spiegler, Chem. Ber. **118**, 3900 (1985).

²⁾ K. Schöllkopf, Teil der Dissertation, Univ. Stuttgart 1982.

³⁾ F. Effenberger und W. Spiegler, 27. Mitteil. zur elektrophilen Aromatensubstitution, Chem. Ber. **118**, 3872 (1985).

^{4a)} E. O. Fischer und S. Schreiner, Chem. Ber. **92**, 938 (1959). – ^{4b)} V. N. Satkina und D. N. Kursanov, Russ. Chem. Reviews **1968**, 737. – ^{4c)} A. N. Nesmeyanov, N. E. Kolobova, K. N. Anisimov und Yu. V. Makarov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **1968**, 2665 [Chem. Abstr. **70**, 57976x (1969)]. – ^{4d)} R. J. Card und W. S. Trahanovsky, J. Org. Chem. **45**, 2555 (1980).

⁵⁾ ^{5a)} B. Nicholls und M. C. Whiting, J. Chem. Soc. **1959**, 551. – ^{5b)} F. van Meurs, A. J. Hoefnagel, B. M. Wepster und H. van Bekkum, J. Organomet. Chem. **142**, 299 (1977).

⁶⁾ F. Effenberger und K. Schöllkopf, Angew. Chem. **93**, 288 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 266 (1981).

- ⁷¹ ^{7a)} R. D. Fischer, *Chem. Ber.* **93**, 165 (1960). — ^{7b)} D. Seyferth und D. L. Alleston, *Inorg. Chem.* **2**, 417 (1963). — ^{7c)} A. P. Hagen und H. W. Beck, *Inorg. Chem.* **15**, 1512 (1976).
- ⁸¹ ^{8a)} P. Bourgeois, R. Calas, E. Jousseau und J. Gerval, *J. Organomet. Chem.* **84**, 165 (1975). — ^{8b)} F. Effenberger und D. Häbich, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 842. — ^{8c)} D. Häbich und F. Effenberger, *Synthesis* **1979**, 841 (Zusammenfassung, dort weitere Literaturangaben).
- ⁹⁾ C. A. L. Mahaffy und P. L. Pauson, *Inorg. Synth.* **19**, 154 (1979).
- ¹⁰⁾ Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Bd. 3, S. 170–258, Verlag Chemie, Weinheim 1971.
- ¹¹⁾ R. V. Emanuel und E. W. Randall, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 3002 (dort weitere Literaturangaben).
- ¹²⁾ ^{12a)} M. F. Semmelhack und F. Martin, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **295**, 36 (1977) [*Chem. Abstr.* **88**, 89732c (1977)]. — ^{12b)} G. Jaouen, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **295**, 59 (1977) [*Chem. Abstr.* **88**, 62440u (1977)]. — ^{12c)} M. F. Semmelhack, *Pure Appl. Chem.* **53**, 2379 (1981). — ^{12d)} M. F. Semmelhack, G. R. Clark, J. L. Garcia, J. J. Harrison, Y. Thebtaranonth, W. Wulff und A. Yamashita, *Tetrahedron* **37**, 3957 (1981).
- ¹³⁾ ^{13a)} A. Davison, W. McFarlane, L. Pratt und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1962**, 3653. — ^{13b)} D. A. Brown und F. J. Hughes, *Inorg. Chim. Acta* **1**, 448 (1967).
- ¹⁴⁾ ^{14a)} R. Riemschneider, O. Becker und K. Franz, *Monatsh. Chem.* **90**, 571 (1959). — ^{14b)} G. E. Herberich und E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **95**, 2803 (1962). — ^{14c)} W. R. Jackson und W. B. Jennings, *J. Chem. Soc. B* **1969**, 1221. — ^{14d)} R. Dabard und G. Jaouen, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, 1639.
- ¹⁵⁾ ^{15a)} M. F. Semmelhack, J. Bisaha und M. Czarny, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 768 (1979). — ^{15b)} R. J. Card und W. S. Trahanovsky, *J. Org. Chem.* **45**, 2560 (1980). — ^{15c)} M. Fukui, T. Ikeda und T. Oishi, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 1605. — ^{15d)} N. F. Masters und D. A. Widdowson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 955.
- ¹⁶⁾ ^{16a)} G. Simmoneaux und G. Jaouen, *Tetrahedron* **1979**, 2249. — ^{16b)} G. Jaouen, S. Top. A. Laconi, D. Couturier und J. Brocard, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 2207 (1984).
- ¹⁷⁾ P. J. Dossor, C. Eaborn und D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.* **71**, 207 (1974).
- ¹⁸⁾ B. A. Gostevskii, O. A. Kruglaya, A. I. Albanov und N. S. Vyazankin, *J. Organomet. Chem.* **187**, 157 (1980).
- ¹⁹⁾ ^{19a)} E. J. Corey und A. Venkateswariu, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6190 (1972). — ^{19b)} T. W. Greene, *Protective Groups in Organic Synthesis*, J. Wiley, New York 1981.
- ²⁰⁾ M. F. Semmelhack, H. T. Hall, M. Yoshifuji und G. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1247 (1975).
- ²¹⁾ W. S. Trahanovsky und R. J. Card, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2897 (1972).
- ²²⁾ G. Jaouen und R. Dabard, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1015; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 813.
- ²³⁾ K. Schöllkopf, J. J. Stezowski und F. Effenberger, *Organometallics*, im Druck.
- ²⁴⁾ B. Glatz, Dissertation, Univ. Stuttgart 1976.
- ²⁵⁾ D. Seyferth und D. L. Alleston, *Inorg. Chem.* **2**, 417 (1963).
- ²⁶⁾ H. P. Fritz und C. G. Kreiter, *J. Organomet. Chem.* **7**, 427 (1967).
- ²⁷⁾ F. van Meurs, J. M. v. d. Toorn und H. v. Bekkum, *J. Organomet. Chem.* **113**, 341 (1976).
- ²⁸⁾ H. A. Clark, A. F. Gordon, C. W. Young und M. J. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 3798 (1951).
- ²⁹⁾ J. D. Holmes, D. A. K. Jones und R. Pettit, *J. Organomet. Chem.* **4**, 324 (1965).
- ³⁰⁾ T. F. Julia und D. Seyferth, *Inorg. Chem.* **7**, 1245 (1968).
- ³¹⁾ F. O. Fischer und K. Öfele, *Chem. Ber.* **90**, 2532 (1957).
- ³²⁾ M. R. Jackson und C. H. McMullen, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1170.
- ³³⁾ R. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 63. Ed., C-147, The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio 1982–1983.
- ³⁴⁾ Lit.³³⁾, C-160.

[12/85]