

Tricarbonylchrom-Komplexe aromatischer Aldehyde und Ketone¹⁾

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 **2**, **3** aromatischer Aldehyde und Ketone werden einmal durch basekatalysierte Carbodesilylierung von TCC-Aryltrimethylsilan-Komplexen **1** mit Dimethylformamid bzw. Benzoylfluorid, zum anderen durch selektive Oxidation von TCC-Phenylmethanol-Komplexen **5** mit speziell präpariertem Mangandioxid in Ether dargestellt.

Arene Tricarbonylchromium Complexes of Aromatic Aldehydes and Ketones¹⁾

Arene tricarbonylchromium (TCC) complexes **2**, **3** of aromatic aldehydes and ketones are prepared by carbodesilylation of TCC aryltrimethylsilane complexes **1** with dimethylformamide and benzoyl fluoride, resp., or by selective oxidation of the corresponding benzyl alcohol TCC complexes **5** with especially prepared manganese dioxide in ether.

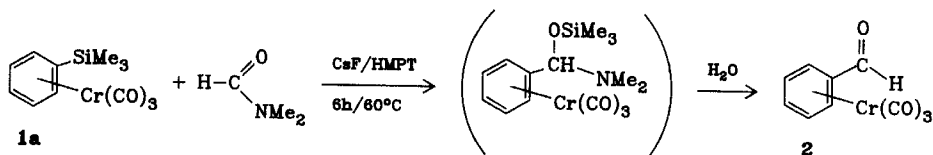
Die bislang beschriebenen Darstellungsmöglichkeiten von Tricarbonylchrom(TCC)-Komplexen aromatischer Aldehyde und Ketone sind unbefriedigend. Ihre direkte Synthese aus entsprechenden Carbonylverbindungen mit Hexacarbonylchrom ist mit Aldehyden nicht³⁾ und mit Ketonen nur in schlechten Ausbeuten möglich⁴⁾. Die TCC-Komplexe aromatischer Aldehyde werden deshalb in der Regel über die Komplexierung der entsprechenden Acetale und anschließende Hydrolyse^{3,5)} oder durch Reduktion der entsprechenden TCC-Benzoesäure-Komplexe mit komplexen Hydriden hergestellt⁶⁾. Bei der direkten Komplexierung von Benzophenonen, die in den beiden Ringen unterschiedlich substituiert sind, ist neben den geringen Ausbeuten die Bildung schlecht trennbarer Produktgemische von Nachteil⁷⁾. Da die direkte Acylierung der TCC-Aromaten-Komplexe in mäßigen Ausbeuten verläuft⁴⁾, werden die TCC-Komplexe von Benzophenonen mit Grignardverbindungen^{8a)} oder Lithiumarylen^{8b)} hergestellt.

Aufgrund der in der vorstehenden Arbeit¹⁾ beschriebenen basekatalysierten Carbodesilylierung von TCC-Aryltrimethylsilan-Komplexen mit Aldehyden und Ketonen schienen uns zwei Wege zur Synthese von TCC-Komplexen aromatischer Aldehyde und Ketone möglich: einmal die direkte elektrophile Einführung einer Formyl- oder Acylgruppe durch basekatalysierte Carbodesilylierung von TCC-Aryltrimethylsilan-Komplexen und zum zweiten die selektive Oxidation der TCC-komplexierten Benzylalkohole bzw. Benzhydrole zu den entsprechenden Carbonylverbindungen unter Erhaltung des TCC-Liganden. Während der Durchführung unserer Arbeiten erschien eine Publikation⁹⁾ über die selektive Oxidation TCC-komplexierter Benzylalkohole mit Dimethylsulfid/Acetanhydrid als Oxidationsmittel.

1. Formylierung und Acylierung von TCC-Aryltrimethylsilan-Komplexen

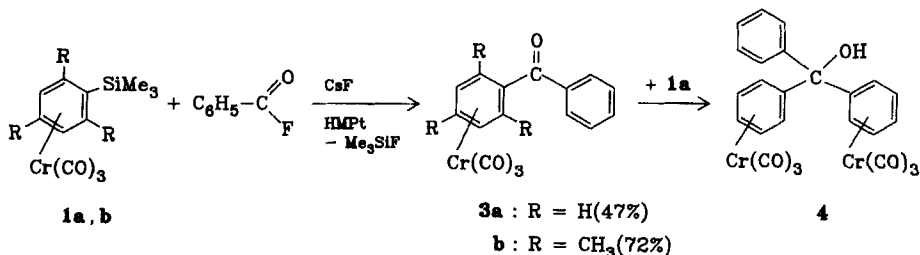
Die allgemein übliche elektrophile Einführung der Formylgruppe in Aromaten mit Ameisensäure-Derivaten¹⁰⁾ ist bei den deaktivierten TCC-Aromaten-Komplexen erschwert. Wir haben daher die basekatalysierte Carbodesilylierung der TCC-Phenyltri-

methylsilan-Komplexe **1** in Gegenwart von Formylierungs- und Acylierungsagentien untersucht. Eine Formylierung des TCC-Phenyltrimethylsilan-Komplexes **1a** gelang nicht mit Orthoameisensäure-triethylester oder Formylacetat, jedoch mit Dimethylformamid (DMF) unter Zugabe von Caesiumfluorid bei 60 °C, wobei DMF zugleich als Lösungsmittel diente; nach 6 h Reaktionszeit und wäßriger Aufarbeitung wurde der TCC-Benzaldehyd-Komplex **2** in 40proz. Ausbeute isoliert.



Längere Reaktionszeiten führten zu weitgehender Zersetzung, ein Folgeprodukt von **2** mit dem Substrat **1a** wurde nicht beobachtet.

Eine Benzoylierung der TCC-Komplexe **1a, b** gelang uns mit Benzoylfluorid als dem gegenüber Phenylmagnesiumbromid reaktivsten Benzoylhalogenid¹¹⁾: In Gegenwart von CsF als Katalysator erhielten wir nach mehrstündigem Erwärmen in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) die TCC-Benzophenon-Komplexe **3** in befriedigenden Ausbeuten.



Die bei der Acylierung metallorganischer Verbindungen nicht zu vermeidende Weiterreaktion der entstehenden Keton zu tertiären Alkoholen kann auch bei der Reaktion von **1a** mit Benzoylfluorid nicht vollständig unterdrückt werden, so daß – je nach Reaktionsbedingungen – neben **3a** auch der TCC-Triphenylmethanol-Komplex **4** entsteht; bei dem sterisch gehinderten TCC-2,4,6-Trimethylbenzophenon-Komplex **3b** erfolgt diese Weiterreaktion erwartungsgemäß nicht.

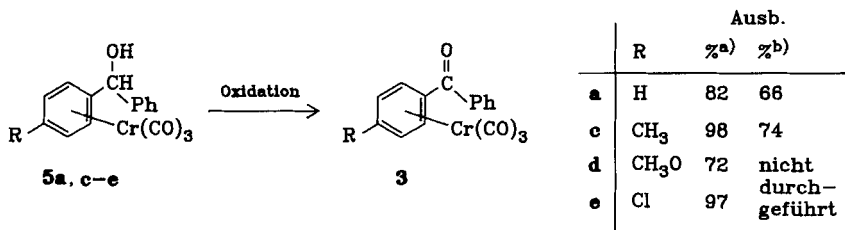
Acylierungsversuche mit Benzoylchlorid anstelle von Benzoylfluorid gelangen nicht, auch nicht mit der doppelt molaren Menge CsF, die evtl. zu einem Halogenidaustausch hätte führen können. Größere CsF-Mengen beschleunigen die Zersetzung des Substrats.

2. TCC-Komplexe aromatischer Ketone durch selektive Oxidation von TCC-komplexierten Benzhydrolen und Benzylalkoholen

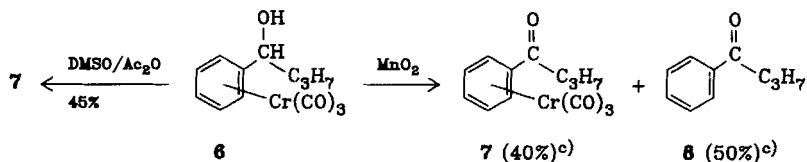
Die Oxidation von TCC-komplexierten primären oder sekundären Alkoholen zu TCC-Keton-Komplexen scheidet mit üblichen Oxidationsmitteln im allgemeinen an der Empfindlichkeit der TCC-Gruppe gegenüber dem Oxidationsmittel. So wird z. B. der TCC-Benzylalkohol-Komplex mit Mangandioxid ausschließlich zu Benzaldehyd oxidiert^{4a)}, dagegen gelingt die selektive Oxida-

tion von TCC-Indanol- und TCC-Tetralol-Komplexen mit Mangandioxid zu den TCC-Keton-Komplexen¹²); in beiden Fällen findet man jedoch keine Angaben über die Darstellung des verwendeten Mangandioxids.

Die je nach Herstellung unterschiedliche Aktivität von Mangandioxid ist bekannt¹³. Wir haben nun versucht, ein Mangandioxid zu erhalten, mit dem die vorstehend beschriebenen TCC-Benzhydrid-Komplexe **5**¹⁾ selektiv unter Erhaltung der TCC-Gruppe oxidiert werden können. Während mit käuflichem Mangandioxid keine Reaktion erfolgte, erhielten wir mit einem frisch gefällten aktivierten Produkt unter sofort einsetzender Gasentwicklung eine vollständige Oxidation des Tricarbonyl(α -phenyl- η^6 -benzolmethanol)chroms (**5a**) zu Benzophenon. Dieses frisch gefällte aktivierte Mangandioxid „altert“ im Laufe von 4 Wochen, verliert an Aktivität und führt dann zu einer Oxidation von **5a** zu einem Gemisch aus Benzophenon und dem erwünschten TCC-Benzophenon-Komplex **3a**. Nach noch längerem Lagern wird dieses Mangandioxid gegenüber **5a** völlig inaktiv, läßt sich jedoch durch Erwärmen i. Vak. so reaktivieren, daß es die TCC-Komplexe **5** selektiv und unter Erhaltung der TCC-Gruppe in guten Ausbeuten zu den TCC-Keton-Komplexen **3** oxidiert.



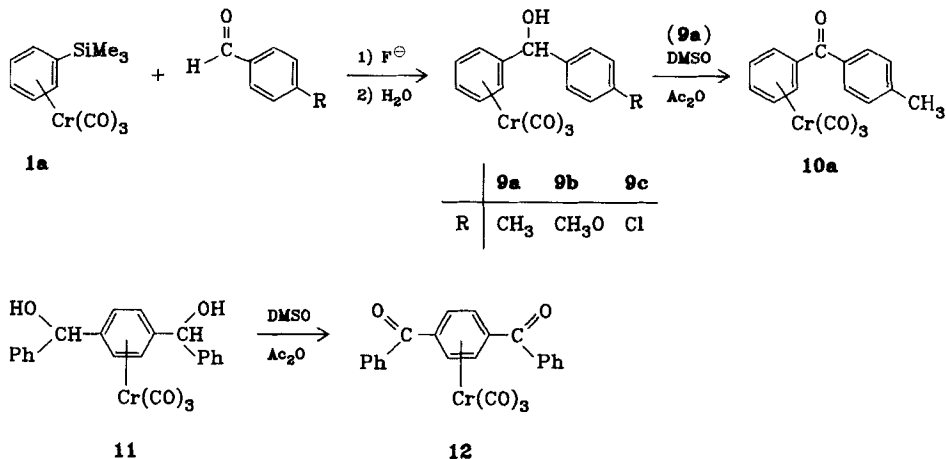
Oxidation mit ^{a)}MnO₂, mit ^{b)}DMSO/Ac₂O.



c) ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt.

Bei der Oxidation des TCC-1-Phenylbutanol-Komplexes **6** mit demselben reaktivierten Mangandioxid erfolgte eine teilweise Dekomplexierung, das erhaltene Gemisch aus dem TCC-1-Phenylbutanon-Komplex **7** und 1-Phenylbutanon (**8**) konnte chromatographisch nicht getrennt werden. Dagegen gelang die selektive Oxidation von **6** mit Dimethylsulfoxid/Acetanhydrid⁹ zu dem reinen TCC-1-Phenylbutanon-Komplex **7** in 45% Ausbeute. Daß sich auch die im nicht komplexierten Phenylrest substituierten TCC-Benzhydrid-Komplexe **9** – deren Darstellung analog Lit.¹⁾ aus **1a** und 4-substituierten Benzaldehyden erfolgt – zu den entsprechenden TCC-Keton-Komplexen oxidieren lassen, zeigt das Beispiel der Umsetzung von **9a** mit Dimethylsulfoxid/Acetanhydrid zum

TCC-Keton-Komplex **10a**. Analog gelang die Oxidation des TCC-1,4-Phenylbis(phenylmethanol)-Komplexes **11** zum TCC-Keton-Komplex **12**.



Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung der Arbeit. Für präparative Mitarbeit im Rahmen des Forschungspraktikums danken wir Frau cand. chem. S. *Bihr* und Herrn cand. chem. K. *van Jan*.

Experimenteller Teil

Gaschromatographie: Gerät 5700 der Fa. Packard mit Flammenionisationsdetektor (FID), Integrator: Spectraphysics Minigrator. 30 ml/min Reinstickstoff, Glaskapillare 1.8 bzw. 2.30 m × 2 mm, OV 25/5% und OV 101/5% jeweils auf Gaschrom Q, 100–300 °C, 16°/min. – Präparative Gaschromatographie: Glassäulen verschiedener Dimensionen, Kieselgel 60, Korngröße 0.40–0.063 mm (Merck) oder Kieselgel S, 0.032–0.063 mm (Riedel-de Haën). Analytische Dünnschichtchromatographie: Polygram Sil G/UV Fertigfolien (Macherey & Nagel). – ¹H-NMR-Spektren: Geräte T 60, EM 360 der Fa. Varian sowie WP 80 und HX 90 der Fa. Bruker. – ¹³C-NMR-Spektren: HX 90 (22.63 MHz) der Fa. Bruker. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Registrierphotometer 221 und 700 E.

Allgemeines: Sämtliche Reaktionen wurden unter trockenem Stickstoff durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden gereinigt und wasserfrei eingesetzt. Diethylether wurde von Natriumbenzophenonketyl abdestilliert und über Molekularsieb 4 Å aufbewahrt. DMF wurde mit Benzol und Wasser versetzt, dann wurde bei Normaldruck das azeotrope Gemisch abdestilliert und das so vorgereinigte DMF i. Wasserstrahlvak. destilliert. Das Destillat wurde bei 60 °C 12 h mit Calciumhydrid gerührt, i. Vak. abdestilliert und über Molekularsieb 3 Å aufbewahrt. Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) wurde bei 80 °C 36 h mit Calciumhydrid gerührt, i. Vak. abdestilliert und über Molekularsieb 4 Å aufbewahrt.

Die Umsetzungen werden in einem Einhalskolben mit Magnetrührstäbchen durchgeführt. Zunächst wird CsF eingewogen, dann der Kolben insgesamt dreimal mit fächelnder 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 Lösungsmittel

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

(Benzaldehyd)tricarbonylchrom (**2**): Wie vorstehend beschrieben, werden 1.43 g (5.0 mmol) Tricarbonyl[trimethyl(η^6 -phenyl)silan]chrom (**1a**)¹⁾ und 0.080 g (0.50 mmol) CsF in 10 ml (130 mmol) DMF 6 h bei 60 °C umgesetzt, anschließend wird in Wasser aufgenommen, mit 1 ml Essigsäure versetzt, mit Diethylether extrahiert, der Etherextract mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Das nach Abdestillieren des Ethers zurückbleibende tiefrote Öl wird über Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert. Ausb. 0.48 g (40%), tiefrotes Öl (Lit. ^{4b)} Schmp. 78.5–79.5 °C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 9.5 (s, 1 H, CHO) [Lit. ¹⁴⁾ τ = 5.25], 5.2–5.6 (m, 5H, Ph) [Lit. ¹⁴⁾ τ = 7.17]. – IR (CDCl₃): 1990, 1870 (C≡O) [Lit. ^{4b)} 1985, 1910], 1690 cm⁻¹ (CHO) [Lit. ^{4b)} 1700, 2720, 2857]. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 229.89 (C≡O), 187.67 (CHO). – ¹H-NMR- und IR-Spektren stimmen überein mit denen authentischer Substanz^{4b)}.

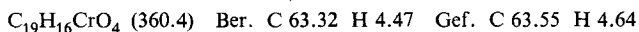
Umsetzungen von **1a** bzw. Tricarbonyl[trimethyl(η^6 -2,4,6-trimethylphenyl)silan]chrom (**1b**) mit Benzoylfluorid

a) Von **1a**: 1) 2.86 g (10 mmol) **1a**, 0.15 g (1.0 mmol) CsF und 1.24 g (10 mmol) Benzoylfluorid werden in 10 ml HMPT wie oben beschrieben 5 h bei 80 °C umgesetzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch mit Diethylether über Kieselgel filtriert, die Etherlösung zweimal mit Wasser gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und der nach Abdestillieren des Ethers verbleibende Rückstand über Kieselgel mit Dichlormethan chromatographiert. Ausb. 1.5 g (47%) Tricarbonyl[η^6 -phenyl]phenylmethanon]chrom (**3a**) als zähes dunkelrotes Öl.

2) Wie unter a) werden jeweils 0.86 g (3.0 mmol) **1a** mit 0.090 g (0.60 mmol) CsF und 0.74 g (6.0 mmol) Benzoylfluorid unter Variation der Bedingungen umgesetzt und oxidativ aufgearbeitet. Hierzu wird nach beendeter Reaktion mittels einer Spritze eine Probe entnommen und zu einer gesättigten Iodlösung in Diethylether gegeben. Nach 20 min wird überschüssiges Iod mit wäßriger Natriumhydrogensulfid-Lösung reduziert, die Etherphase abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Verhältnis Benzophenon/Triphenylmethanol gaschromatographisch bestimmt.

Nr.	Lösungsmittel (ml)	Reaktions-Zeit h	Temp. °C	Verhältnis (FID-%) Benzophenon/Triphenylmethanol
1	HMPT (1)	0.1	100	2.5
2	HMPT (5)	20	20	3.4
3	DMF (3)	17	40	1.6
4	HMPT (5)	1	80	4.8

b) Von **1b**: Wie unter a, 1) beschrieben, werden 0.38 g (1.2 mmol) **1b**, 0.030 g (0.20 mmol) CsF und 0.25 g (2.0 mmol) Benzoylfluorid in 5 ml DMF 4 h auf 50 °C erwärmt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf verd. Kalilauge gegossen, intensiv verrührt und zweimal ausgeethert. Die wäßrige Phase wird mit Eisessig neutralisiert und nochmals ausgeethert, die vereinigten Etherextrakte werden mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Nach Abdestillieren des Ethers wird der feste Rückstand aus *n*-Hexan/Diethylether (2:1) umkristallisiert. Ausb. 0.30 g (72%) Tricarbonyl[phenyl(η^6 -2,4,6-trimethylphenyl)methanon]chrom (**3b**), Schmp. ab 140 °C (Zers.). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.5–8.0 (m, 5H, Ph), 4.9 (s, 2H, Ph), 2.3 (s, 3H, 4-CH₃), 2.1 (s, 6H, 2,6-CH₃). – IR (CDCl₃): 1970, 1890 (C≡O), 1670 cm⁻¹ (C=O).



TCC-komplexierte Alkohole **9a–c** nach Lit. ¹⁾: Der Komplex **1a**¹⁾ wird mit den zweimal destillierten Aldehyden wie unter Lit. ¹⁾ beschrieben 3–4 h bei 20 °C gerührt. Anschließend wird mit

Wasser versetzt und weitere 2 h bei 20 °C gerührt. Nach Stehenlassen über Nacht werden 150 ml Ether zugegeben, die Lösung wird dann vom Unlöslichen abfiltriert, zweimal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird das Rohprodukt an der Ölpumpe getrocknet und über eine Kieselgelsäule mit Dichlormethan chromatographiert oder aus Hexan/Toluol (4:1) umkristallisiert.

Tricarbonyl[4-methyl- α -(η^6 -phenyl)benzolzomethanol]chrom (9a): Aus 2.86 g (10 mmol) **1a**, 1.3 g (10.8 mmol) 4-Methylbenzaldehyd und 0.15 g (1.0 mmol) CsF in 7.5 ml DMF und 0.25 ml Wasser. Ausb. nach Chromatographie 1.7 g (50%) gelbes Produkt, Schmp. 88–89 °C.

$C_{17}H_{14}CrO_4$ (334.3) Ber. C 61.08 H 4.22 Gef. C 61.19 H 4.16

Tricarbonyl[4-methoxy- α -(η^6 -phenyl)benzolzomethanol]chrom (9b): Aus 2.86 g (10 mmol) **1a**, 1.47 g (10.8 mmol) 4-Methoxybenzaldehyd und 0.15 g (1.0 mmol) CsF in 7.5 ml DMF und 0.25 ml Wasser. Ausb. nach zweimaliger Chromatographie und anschließendem Umkristallisieren 1.5 g (43%) gelbes Produkt, Schmp. 86 °C.

$C_{17}H_{14}CrO_5$ (350.3) Ber. C 58.29 H 4.02 Gef. C 58.13 H 4.01

Tricarbonyl[4-chlor- α -(η^6 -phenyl)benzolzomethanol]chrom (9c): Aus 2.86 g (10 mmol) **1a**, 1.42 g (10 mmol) 4-Chlorbenzaldehyd und 0.15 g (1.0 mmol) CsF in 7.5 ml DMF und 0.25 ml Wasser. Ausb. nach Chromatographie und anschließendem Umkristallisieren 2.6 g (73%) gelbes Produkt, Schmp. 102 °C.

$C_{16}H_{11}ClCrO_4$ (354.7) Ber. C 54.17 H 3.12 Cl 9.99 Gef. C 54.27 H 3.07 Cl 10.01

Selektive Oxidation der TCC-komplexierten Alkohole 5, 9a und 11 mit Mangandioxid bzw. mit Dimethylsulfoxid/Acetanhydrid

a) *Mangandioxid nach Lit.¹⁵⁾:* Zur Lösung von 17.4 g (0.11 mol) Kaliumpermanganat in 75 ml Wasser gibt man zunächst portionsweise 50 ml Ethanol, wobei starke Erwärmung erfolgt. Nach 1 h werden 200 ml kaltes Wasser zugegeben, dann wird das Gemisch kräftig aufgeschlämmt, das ausgefallene Mangandioxid abfiltriert, der Filterkuchen mehrmals mit Wasser gewaschen und bei 80 °C getrocknet. Nach 6–8wöchigem Stehenlassen wird das Mangandioxid 2–3 h bei ca. 10^{-2} Torr auf 80 °C erwärmt. Die Aktivität des jeweils eingesetzten Mangandioxids wird vor jeder Umsetzung bestimmt, wozu zu der Lösung von 0.010 g **3a** in 2 ml Diethylether portionsweise Mangandioxid gegeben wird und die Reaktion mittels Dünnschichtchromatographie mit Dichlormethan als Laufmittel verfolgt wird.

b) *Oxidation der Alkohole mit Mangandioxid:* Die Komplexe **5** werden mit dem vorstehend beschriebenen Mangandioxid in Diethylether unter Stickstoff bei 20 °C gerührt, anschließend wird vom Unlöslichen abfiltriert und der Ether abdestilliert.

c) *Oxidation der Alkohole mit Dimethylsulfoxid (DMSO)/Acetanhydrid nach Lit.⁹⁾:* Die TCC-Alkohol-Komplexe läßt man mit DMSO und Acetanhydrid in einem 50-ml-Kolben die angegebene Zeit bei Raumtemp. im Dunkeln stehen, wobei sich die Reaktionsgemische rot färben. Nach Zugeben von 60 ml Toluol wird mit 20proz. Natronlauge neutralisiert, fünfmal mit Wasser gewaschen, das Toluol im Rotationsverdampfer entfernt, das rote Rohprodukt an der Ölpumpe getrocknet und anschließend über eine Kieselgelsäule mit Dichlormethan chromatographiert. Die reinen Substanzen (rote Feststoffe oder Öle, die allmählich fest werden) werden an der Ölpumpe getrocknet.

Tricarbonyl[(η^6 -phenyl)phenylmethanon]chrom (3a)

Nach b): Aus 0.50 g (1.0 mmol) Tricarbonyl(α -phenyl- η^6 -benzolzomethanol)chrom (**5a**)¹⁾ und 0.64 g Mangandioxid in 30 ml Diethylether nach 20 h Ausb. 0.42 g (82%) **3a** als zähes dunkelrotes Öl (Lit.^{6b)} orangefarbene Nadeln, Schmp. 88–89 °C (Petrolether/Benzol). ¹H-NMR- und IR-spektroskopisch identisch mit authentischer Substanz^{6b)}.

Nach c): Aus 0.31 g (1.0 mmol) **5a**, 15 ml DMSO und 10 ml Ac₂O nach 90 min Reaktionszeit und Aufarbeiten Ausb. 0.20 g (66%) rotes Festprodukt, Schmp. 86 °C.

Tricarbonyl[(η⁶-4-methylphenyl)phenylmethanon]chrom (**3c**): Nach b) aus 0.50 g (1.5 mmol) Tricarbonyl(4-methyl-α-phenyl-η⁶-benzolmethanol)chrom (**5c**)¹⁾ und 1.0 g Mangandioxid in 30 ml Diethylether nach 12 h Ausb. 0.49 g (98%) rotes Festprodukt, Schmp. 118–120 °C (Lit.¹⁶⁾ 122–123 °C).

Nach c) aus 0.39 g (1.16 mmol) **5c**, 17.5 ml DMSO und 11.6 ml Ac₂O nach 1.75 h Reaktionszeit und Aufarbeiten Ausb. 0.30 g (74%) rotes Öl.

Tricarbonyl[(η⁶-4-methoxyphenyl)phenylmethanon]chrom (**3d**): Nach b) aus 0.50 g (1.4 mmol) Tricarbonyl(4-methoxy-α-phenyl-η⁶-benzolmethanol)chrom (**5d**)¹⁾ und 1.0 g Mangandioxid in 30 ml Diethylether wird das nach 12 h Reaktionszeit und nach Aufarbeiten erhaltene Produkt über Kiesegel mit Dichlormethan chromatographiert. Ausb. 0.35 g (72%) rotes Festprodukt, Schmp. 136–138 °C (Lit.^{8c)} 140 °C).

Tricarbonyl[(η⁶-4-chlorphenyl)phenylmethanon]chrom (**3e**): Nach b) aus 0.50 g (1.4 mmol) Tricarbonyl(4-chlor-α-phenyl-η⁶-benzolmethanol)chrom (**5e**)¹⁾ und 1.0 g Mangandioxid in 30 ml Diethylether wie bei **3c** beschrieben. Ausb. 0.48 g (97%) rotes Festprodukt, Schmp. 79–81 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.4–7.9 (m, 5H, Ph), 5.6 bzw. 6.2 (2d, 4H, AA'BB'-System, Ph). – IR (CDCl₃): 1990, 1930 (C≡O), 1650 cm⁻¹ (C=O).

C₁₆H₁₉ClCrO₄ (352.7) Ber. C 55.47 H 2.57 Cl 10.04 Gef. C 54.49 H 2.55 Cl 10.29

Tricarbonyl[1-(η⁶-phenyl)butanon]chrom (**7**)

Nach b): Zu der Lösung von 0.50 g (1.7 mmol) Tricarbonyl(α-propyl-η⁶-benzolmethanol)chrom (**6**)¹⁾ in 40 ml Diethylether wird portionsweise MnO₂ gegeben, wobei der Reaktionsablauf dünn-schichtchromatographisch verfolgt wurde. Nach 30 min war vollständige Reaktion eingetreten (nach Zugabe von 5.0 g MnO₂). Ausb. nach Abziehen des Ethers über eine G3-Fritte 0.47 g (Rohprodukt), das nach gaschromatographischer Untersuchung aus 40% **7** und 50% Propylphenylketon (**8**) bestand.

Nach c): Aus 0.29 g (1.0 mmol) **6**, 15 ml DMSO und 10 ml Ac₂O nach 1.75 h Reaktionsdauer und Aufarbeiten Ausb. 0.13 g (45%) rotes Öl.

C₁₃H₁₂CrO₄ (284.2) Ber. C 54.94 H 4.26 Gef. C 55.25 H 4.81

Tricarbonyl[(4-methylphenyl)-η⁶-phenylmethanon]chrom (**10a**): Nach c) aus 0.33 g (1.0 mmol) **9a**, 15 ml DMSO und 10 ml Ac₂O nach 3.5 h Reaktionsdauer und Aufarbeiten; Ausb. 0.28 g (85%) rotes Öl.

C₁₇H₁₂CrO₄ (332.3) Ber. C 61.43 H 3.64 Gef. C 61.35 H 4.40

Tricarbonyl[1,4-dibenzoyl-η⁶-benzol]chrom (**12**): Nach c) aus 0.42 g (1.0 mmol) Tricarbonyl(α,α'-diphenyl-η⁶-1,4-benzoldimethanol)chrom¹⁾, 30 ml DMSO und 20 ml Ac₂O nach 3 h Reaktionsdauer und Aufarbeiten; Ausb. 0.35 g (83%) rotes Öl.

C₂₃H₁₄CrO₅ (422.3) Ber. C 65.40 H 3.34 Gef. C 65.30 H 4.15

¹⁾ 30. Mitteil. zur elektrophilen Aromatensubstitution; 29. Mitteil.: F. Effenberger und K. Schöllkopf, Chem. Ber. **118**, 4356 (1985), vorstehend.

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

³⁾ R. Dabard, P. Fournari und J. Besancon, C. R. Acad. Sci. **260**, 2833 (1965).

⁴⁾ ^{4a)} E. Mostardini, F. Calderazzo und R. Ercoli, Chim. Ind. (Milano) **42**, 1231 (1960). –

^{4b)} G. Drefahl, H.-H. Hörhold und K. Kühne, Chem. Ber. **98**, 1826 (1965). – ^{4c)} A. Solladie-Cavallo, G. Solladie und E. Tsamo, J. Org. Chem. **44**, 4189 (1979).

- 5) R. Dabard und G. Jaouen, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 3391.
- 6) ^{6a)} B. Nicholls und M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1959**, 551. – ^{6b)} J. D. Holmes, D. A. K. Jones und R. Pettit, *J. Organomet. Chem.* **4**, 324 (1965).
- 7) ^{7a)} S. Top und G. Jaouen, *J. Organomet. Chem.* **182**, 381 (1979). – ^{7b)} N. J. Gogan, I. L. Dickinson und J. R. Patterson, *J. Organomet. Chem.* **214**, 65 (1981).
- 8) ^{8a)} J. Besancon, J. Tirouflet, A. Card und Y. Dusausoy, *J. Organomet. Chem.* **59**, 267 (1973). – ^{8b)} A. Meyer, *Ann. Chim. Ser. 14*, **8**, 315 (1973).
- 9) S. G. Levine und B. Gopalakrishnan, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 1239.
- 10) G. Simchen in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. E 3, S. 16 ff., Georg Thieme Verlag Stuttgart – New York 1983.
- 11) C. E. Entenmann und J. R. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **55**, 2900 (1933).
- 12) G. Jaouen und A. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4667 (1975).
- 13) A. J. Fatiadi, *Synthesis* **1976**, 65.
- 14) M. D. Rausch, G. A. Moser, E. J. Zaiko und A. L. Lipman, *J. Organomet. Chem.* **23**, 185 (1970).
- 15) J. J. Eisch und R. B. King, *Organometallic Syntheses*, Vol. 1, S. 96, Academic Press, New York 1965.
- 16) N. J. Gogan, I. L. Dickinson und J. R. Patterson, *J. Organomet. Chem.* **214**, 65 (1981).

[13/85]