

ERNST OTTO FISCHER und HENRI BRUNNER

Substitutionsreaktionen an Di-benzol-chrom und verwandten Verbindungen, III^{1,2)}

Neue Di-benzol-chrom-Derivate

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 18. Juli 1964)

Die Metallierung des Di-benzol-chroms(0) mit Amylnatrium konnte zu einer präparativen Methode für die Darstellung substituierter Di-benzol-chrom-Verbindungen ausgebaut werden. Es wurden die Abfangreaktionen mit CO_2 , CH_2O , CH_3CHO , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}$ untersucht. Aus dem Gemisch der verschiedenen Substitutionsprodukte konnten jeweils die Monosubstitutionsprodukte isoliert werden. Die Konstitutionen der Verbindungen wurden durch gaschromatographische Untersuchung der abgespaltenen Aromaten ermittelt. Die Carboxylatgruppen konnten mit Dimethylsulfat verestert, die primären und sekundären Alkohole dehydriert werden. Mit den Carbonyl-Verbindungen wurden LiAlH_4 -Reduktionen und Grignard-Additionen durchgeführt. Sowohl der Effekt des Di-benzol-chrom-Restes auf die Reaktionen der organischen Seitenkette als auch der Einfluß der Substituenten auf den komplexen Molekülteil werden diskutiert. Im Falle der Carbonsäureester wurden auch die Di-, Tri- und Tetrasubstitutionsprodukte gefaßt und strukturell gesichert.

Die von uns aufgefundenene Metallierung mit Amylnatrium¹⁾ ist nach unseren Erfahrungen die bisher einzige gesicherte Substitutionsreaktion³⁾, die das Di-benzol-chrom(0) eingeht. Wir versuchen seit einiger Zeit, diese Reaktion für die präparative Darstellung von substituierten Di-benzol-chrom-Verbindungen auszubauen, für deren Gewinnung es noch keine allgemein anwendbaren Syntheseverfahren gibt.

ZUR METALLIERUNG

Zur Untersuchung der Frage, ob bei der Umsetzung mit Amylnatrium das Di-benzol-chrom(0) einfach oder mehrfach metalliert wird, hatten wir die methylierten Komplexe zersetzt und die dabei freiwerdenden Aromaten gaschromatographisch aufgetrennt²⁾. Neben Benzol waren hauptsächlich Toluol, *m*- und *p*-Xylol aufgetreten, in kleinerer Menge auch *o*-Xylol und verschiedene Trimethylbenzole.

¹⁾ I. Mitteil.: E. O. FISCHER und H. BRUNNER, Z. Naturforsch. 16b, 406 [1961].

²⁾ II. Mitteil.: E. O. FISCHER und H. BRUNNER, Chem. Ber. 95, 1999 [1962].

³⁾ Die von G. A. RAZUVAEV und G. A. DOMRACHEV, Tetrahedron [London] 19, 341 [1963], formulierte teilweise Alkylierung bei der Umsetzung mit Alkylhalogeniden konnten wir nicht bestätigen. Nach der Reaktion von Di-benzol-chrom(0) mit Äthyljodid unter den angegebenen Bedingungen ließ sich in den abgespaltenen Aromaten gaschromatographisch kein Äthylbenzol auffinden. Eine evtl. Äthylsubstitution müßte also noch unter der gaschromatographischen Nachweisgrenze gelegen haben.

Wenn man sich vorstellt, daß die bei der Gaschromatographie gefundenen Aromaten in allen möglichen Kombinationen gepaart in den Komplexen vorliegen, so muß man bei der präparativen Anwendung der Metallierungsreaktion mit einer Vielzahl von Produkten rechnen, die alle mit relativ kleinen Ausbeuten entstehen. In den Formeln ist neben dem ersten Substituenten ein zweiter „gestrichelt“ mit beiden Kernen in Beziehung gebracht, womit diese kompliziert zusammengesetzten Gemische von mono- und in verschiedenen Positionen des Moleküls mehrfach substituierten Verbindungen beschrieben werden sollen.

Von den verschiedenen homologen und isomeren Verbindungen, die sich nur durch die Zahl und die Stellung der Substituenten unterscheiden, sind die Monosubstitutionsprodukte von besonderer Bedeutung. Sie bilden eine den Aromaten-chrom-tricarbonylen entsprechende Reihe von Aromaten-benzol-chrom-Verbindungen. Die einzigen bisher bekannten Vertreter dieser Verbindungsklasse mit Heteroatome enthaltenden funktionellen Gruppen, Benzophenon-benzol-chrom(0) und Benzoesäure-methylester-benzol-chrom(0), waren von uns schon vor einiger Zeit durch Umsetzung des metallierten Di-benzol-chroms mit Benzaldehyd bzw. CO_2 und nachfolgender Veresterung dargestellt worden²⁾.

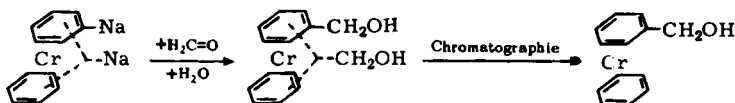
AUFARBEITUNGSMETHODIK

Zur Gewinnung reiner Verbindungen aus den anfallenden Substanzgemischen müssen zwei Verfahren kombiniert werden. Zunächst ist eine Reinigung durch Oxydation und Reduktion notwendig, um die bei der Metallierung entstehenden organischen Verbindungen von den für die Abfangreaktion eingeführten abzutrennen. Man unterschichtet die Benzolphase, in der die Komplexe und die organischen Verunreinigungen gelöst sind, mit Wasser. Durch Einleiten von Luft oxydiert man zu den komplexen Kationen, die sich im Wasser lösen, trennt das Benzol ab, wäscht aus und reduziert nach Übersichten mit frischem Benzol zurück zu den Chrom(0)-Verbindungen, die wieder in die organische Phase gehen. Nach dem Einengen schließt sich eine präparative Säulenchromatographie an luftfreiem Al_2O_3 an, bei der die Monosubstitutionsprodukte den höher substituierten Verbindungen voranlaufen.

PRÄPARATIVE ERGEBNISSE

Wir haben die Abfangreaktionen mit Carbonyl-Verbindungen über die schon beschriebenen Umsetzungen mit Benzaldehyd und CO_2 ²⁾ hinaus nun auf Formaldehyd, Acetaldehyd und Benzophenon ausgedehnt und Folgereaktionen mit den so gewonnenen Produkten durchgeführt.

Läßt man Formaldehyd (in Form von Paraformaldehyd) auf das metallierte Di-benzol-chrom einwirken, so erhält man nach der Hydrolyse das zugehörige Gemisch der primären Alkohole.

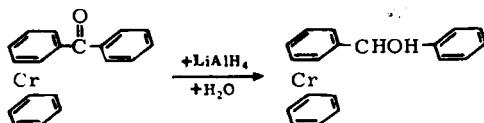


Bei der Chromatographie enthält die 1. Zone nach dem unumgesetzten Di-benzol-chrom(0) das Benzylalkohol-benzol-chrom(0).

Bei der thermischen Zersetzung der Verbindung läßt sich Benzylalkohol nachweisen. In Verbindung mit der Totalanalyse ist damit die Struktur des Benzylalkohol-benzol-chroms(0) sichergestellt. Die Verbindung läßt sich auch durch Reduktion von Benzoesäure-methylester-benzol-chrom(0) mit LiAlH_4 in Äther in schneller, glatter Reaktion darstellen. Die Identität beider Präparate folgt aus der Gleichheit der IR-Spektren.

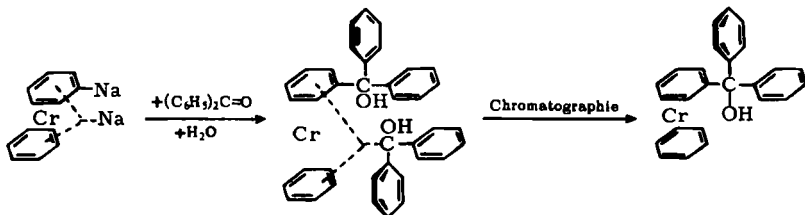
Bei der Umsetzung des metallierten Di-benzol-chroms mit Benzaldehyd war nicht das Gemisch der zugehörigen sekundären Alkohole entstanden, sondern das der entsprechenden Ketone²⁾.

Das Monosubstitutionsprodukt Benzophenon-benzol-chrom(0) ließ sich nun mit LiAlH_4 zu der bei der Reaktion zwischen dem metallierten Di-benzol-chrom und Benzaldehyd übersprungenen Stufe des Benzhydrol-benzol-chroms(0) reduzieren.



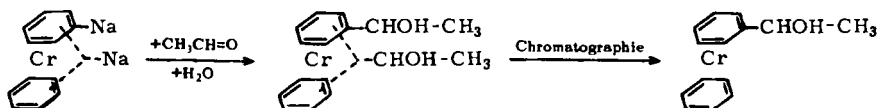
Der komplexe Alkohol erwies sich als eine recht instabile Substanz, die sich vor allem im unreinen Zustand leicht in das Ausgangsketon zurückverwandelt.

Benzophenon als Abfangagens für das metallierte Di-benzol-chrom führte in guter Ausbeute zu Triphenylcarbinol-benzol-chrom(0) als Monosubstitutionsprodukt.



Bei der Zersetzung des Komplexes mit konz. Salzsäure konnten Triphenylcarbinol und Benzol in etwa gleichen Mengen nachgewiesen werden. Zum gleichen Komplex kommt man auch durch Grignard-Addition von Phenylmagnesiumbromid an Benzophenon-benzol-chrom(0) (Vergleich der IR-Spektren).

Bei allen bisherigen Versuchen wurde mit einem empirischen Verhältnis Di-benzol-chrom : Amylnatrium (Di-benzol-chrom : n-Amylchlorid : Na = 1:5:13.5) gearbeitet, das die besten Ausbeuten an den gewünschten Monosubstitutionsprodukten lieferte. Bei kleinerer Amylnatrium-Menge bleibt der Hauptteil des Di-benzol-chroms(0) unumgesetzt, bei größerer nimmt die Menge der höheren Substitutionsprodukte auf Kosten der monosubstituierten Verbindungen zu. Mit obigem, für Monosubstitutionsprodukte optimalem Verhältnis erhält man jedoch bei der Umsetzung des Metallierungsgemischs mit Acetaldehyd (in Form von Paraldehyd) nur sehr wenig α -Phenyl-äthanol-benzol-chrom(0) neben viel Di-benzol-chrom(0), weil die Na-organischen Verbindungen auch mit dem aciden Enolwasserstoff des Acetaldehyds unter Spaltung der C-Na-Bindungen reagieren können. Deshalb muß mehr Amylnatrium eingesetzt werden. Dann erhält man bis zu 16% Ausbeute, weil die Umsetzung kaum von Nebenreaktionen begleitet ist.



Bei der thermischen Zersetzung der Verbindung lassen sich gaschromatographisch Benzol, α -Phenyl-äthanol und das aus ihm unter diesen Bedingungen entstehende Styrol nachweisen. α -Phenyl-äthanol-benzol-chrom(0) wird nicht so leicht dehydriert wie Benzhydrol-benzol-chrom(0). Zum Abzug des Wasserstoffs muß jedoch eine schonende Methode gewählt werden, weil der komplexe Rest äußerst oxydations-empfindlich ist. Mit der Oppenauer-Reaktion gelingt es, den Alkohol unzersetzt in das Acetophenon-benzol-chrom(0) zu überführen, das bei der thermischen Spaltung Benzol und Acetophenon liefert. Ebenso, wenn auch mit erheblich schlechterer Ausbeute, läßt sich Benzylalkohol-benzol-chrom(0) zu Benzaldehyd-benzol-chrom(0) dehydrieren. Bei der Reinigung durch Reduktion und Oxydation darf hier ebensowenig wie beim Acetophenon-benzol-chrom $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ als Reduktionsmittel benützt werden, da es mit den reaktionsfähigen Carbonylgruppen reagieren würde. FeSO_4 in alkalischem Medium erwies sich als gut geeignet.

REAKTIVITÄTSBETRACHTUNGEN

a) Substituenteneffekt des Di-benzol-chrom-Restes

Beim Studium der Folgereaktionen zeigte es sich, daß der Di-benzol-chrom-Rest auf die Reaktivität der organischen Seitenketten einen oft bemerkenswerten Effekt ausübt. Die leichte Dehydrierung des Benzhydrol-benzol-chroms(0) wurde schon erwähnt²⁾. Die Esterfunktionen der Chrom(I)-Komplexe sind mit verd. Natronlauge augenblicklich zu verseifen; umgekehrt ist eine Veresterung der kationischen Säuren im sauren Medium nicht möglich. Das ist im wesentlichen wohl darauf zurückzuführen, daß bei der Verseifung das positive Komplex-Ion von dem negativen OH-Ion leicht angegriffen wird, während bei der sauren Veresterung sich das Proton nur erschwert an das positive Säure-Kation anlagern dürfte.

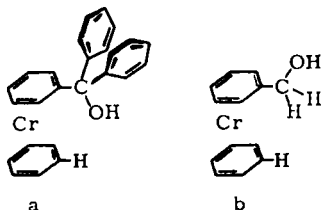
Neben elektronischen Effekten und Ladungsphänomenen spielt aber auch der sterische Effekt des großen Di-benzol-chrom-Restes bei den Reaktionen an der Seitenkette eine Rolle, was sich vor allem im Assoziationsverhalten der komplexen Alkohole und in ihrer Wanderungsgeschwindigkeit bei der Chromatographie an Al_2O_3 äußert. Wie die Tab. zeigt, ist die OH-Bande im IR-Spektrum des komplex gebundenen

OH-Banden komplex gebundener und freier Hydroxyverbindungen in cm^{-1}

	komplex	frei
Benzylalkohol	3205	3311
Benzhydrol	3425	3356
Triphenylcarbinol	3521	3460

Triphenylcarbinols gegenüber der des freien nach höheren Wellenzahlen verschoben. Dies deutet auf eine geringere OH-Assoziation hin. Durch die sterische Hinderung

mit dem H-Atom des Gegenrings wird sich das tetraedrische Zentrum so einstellen, daß die kleinste Gruppe, hier die OH-Gruppe, nach innen zeigt (a). Dadurch rückt sie noch weiter ins Innere des Moleküls als im freien Triphenylcarbinol, so daß die OH-Assoziation geringer wird.



Im komplex gebundenen Benzylalkohol sind die kleinsten Gruppen die H-Atome. Die Vorzugslage des Moleküls wird also die sein, in der die OH-Gruppe nach außen steht und zur Assoziation bereit ist (b). Ebenso abgestuft sind die Wanderungsgeschwindigkeiten der komplexen Alkohole an Al_2O_3 , die hauptsächlich von der Wechselwirkung zwischen der OH-Gruppe und dem Al_2O_3 abhängen. Während Triphenylcarbinol-benzol-chrom(0) kaum festgehalten wird, wandert das Benzylalkohol-benzol-chrom(0) nur sehr langsam.

b) Rückwirkung der Substituenten auf den Di-benzol-chrom-Rest

Die Substituenten beeinflussen aber auch umgekehrt den komplexen Molekülteil. Die bis jetzt von uns in den Di-benzol-chrom-Rest eingeführten Substituenten kann man in 2 große Gruppen einteilen.

Die Verbindungen der Gruppe A mit OH-haltigen Resten ähneln dem Di-benzol-chrom, weil der induktive Effekt der gesättigten Substituenten nicht sehr verschieden ist von dem des Wasserstoffs, den sie ersetzen. Ihre Farbe ist, vor allem in Lösung, kaum zu unterscheiden von der der braunen Di-benzol-chrom(0)-Lösungen. Sie sind gelöst ebenso oxydationsempfindlich wie das Di-benzol-chrom(0), im festen Zustand sogar noch weitaus stärker. Benzylalkohol-benzol-chrom(0) entzündet sich z. B. an der Luft sofort. Die Kationen-Lösungen der Verbindungen sind wie die des Di-benzol-chrom-Kations gelb gefärbt und sehr empfindlich gegen Licht-, Luft- und Säureeinwirkung.

Die Verbindungen der Gruppe B, deren Substituenten eine $\text{C}=\text{O}$ -Doppelbindung in Konjugation zum komplexen Rest besitzen, weichen in ihren Eigenschaften deutlich davon ab. Sie sind im Chrom(0)-Zustand etwas oxydationsbeständiger. Die kationischen Verbindungen sind stabiler gegen Luft und Säuren. Am deutlichsten unterscheiden sie sich in Form der Chrom(0)-Verbindungen von den grünbraunen Substanzen der Gruppe A durch ihre rote Farbe, die auf eine im sichtbaren Bereich liegende starke Absorptionsbande zurückzuführen ist. Die Farbunterschiede zwischen den Verbindungen der Gruppen A und B sind auch im Kation-Zustand vorhanden. Gruppe B gibt orangerote Kationen-Lösungen.

Für die Aufnahme der NMR-Spektren, die noch eingehender untersucht werden, eignen sich besonders Lösungen der Chrom(0)-Komplexe in Hexadeuterobenzol.

Den Protonensorten im Triphenylcarbinol-benzol-chrom(0) kommen z. B. folgende τ -Werte zu: $\tau = 2.61$ und 2.94 für die Wasserstoffatome der freien Phenylgruppen; $\tau = 5.64$ und 5.84 für den komplex gebundenen Phenylrest; $\tau = 5.84$ für den unsubstituierten Gegenring und $\tau = 6.58$ für den OH-Wasserstoff.

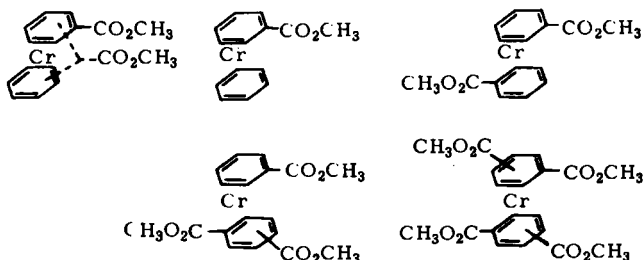
HÖHERE SUBSTITUTIONSPRODUKTE

Neben den Monosubstitutionsprodukten sind im Metallierungsgemisch auch noch höhere Substitutionsprodukte vorhanden. Diese wurden im Fall der Carbonsäuremethylester näher untersucht. Zu deren Gewinnung wurde ein gegenüber l. c.²⁾ besseres Reinigungsverfahren entwickelt, das höhere Ausbeuten liefert. Dazu werden nach der Carboxylierung und Veresterung mit Dimethylsulfat die Komplexe durch Jod oxydiert und durch Waschen mit Benzol von allen organischen Verunreinigungen befreit. Die Polyjodide werden in Methanol/Benzol gelöst. Um Hydrolyse der kationischen Ester zu vermeiden, wird diese Lösung mit gerade so viel Wasser versetzt, daß die Reduktion, kenntlich an der Farbvertiefung, einsetzt. Erst nach erfolgter Reduktion wird durch Auffüllen mit Wasser ein Zweiphasensystem geschaffen und die Benzolschicht für die Chromatographie vorbereitet.

Die Zone der Disubstitutionsprodukte bei der Chromatographie ist scharf begrenzt. Sie enthält ein Gemisch von viel Bis-[benzoesäure-methylester]-chrom(0) und wenig homoannular disubstituiertem Produkt, wie sich aus dem Verhältnis der abgespaltenen Aromaten ergab. Die homoannular disubstituierten Verbindungen finden sich angereichert im Bandenkopf, so daß aus der 2. Hälfte der Zone praktisch reines Bis-[benzoesäure-methylester]-chrom(0) isoliert werden kann. Die Verbindung ist rot und relativ luftstabil. Sie gleicht im übrigen im IR-Spektrum und in der leichten Verseifbarkeit ihres Kations weitgehend der monosubstituierten Verbindung.

Aus den restlichen Zonen lassen sich noch ein halbfestes Trisubstitutionsprodukt und ein festes Tetrasubstitutionsprodukt isolieren. Die 3 bzw. 4 im Molekül vorhandenen Estergruppen vermindern die Oxydationsempfindlichkeit so stark, daß diese Substanzen fast völlig luftstabil sind. Gaschromatographisch konnte gezeigt werden, daß in der Tri-methoxycarbonyl-Verbindung ein einfach substituierter und ein *m*- bzw. *p*-disubstituierter Aromat enthalten sind. Im Tetrasubstitutionsprodukt sind zwei *m*- bzw. *p*-disubstituierte Aromaten vorhanden.

Über die Metallierungsreaktion lassen sich damit insgesamt folgende Produkte in höheren Ausbeuten gewinnen:



Nur die homoannular disubstituierten Verbindungen entstehen in relativ kleiner Menge. Die Darstellung von Komplexen mit *o*-disubstituierten Aromaten dagegen

dürfte mit der Metallierungsreaktion genau so wenig lohnend sein wie die von penta-substituierten Di-benzol-chrom-Verbindungen.

Wir danken der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sowie der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG, Ludwigshafen für wertvolle Unterstützung unserer Untersuchungen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle verwendeten Lösungsmittel müssen sorgfältig mit N_2 gesättigt sein. Nur bei wenigen ausdrücklich bezeichneten Operationen kann man die luftgesättigten Lösungsmittel benutzen. Das Al_2O_3 für die Chromatographie wurde durch 2stdg. Erhitzen i. Hochvak. auf 150° von der adsorbierten Luft befreit. Durch den in Klammern beigefügten Prozentsatz an N_2 -gesätt. H_2O wurde es auf die gewünschte Stufe deaktiviert.

1. *Benzylalkohol-benzol-chrom(0)*: 2.5 g (12 mMol) *Di-benzol-chrom(0)* werden, wie früher beschrieben²⁾, mit 7.45 ccm (6.4 g; 60 mMol) *n*-Amylchlorid und 3.73 g (162 g-Atom) feinverteiltem Na metalliert. Nach Abkühlen auf 0° werden die metallorganischen Verbindungen durch Zugabe von 7.3 g (≈ 244 mMol HCHO) *Paraformaldehyd* abgefangen. Dabei tritt leichte Erwärmung ein. In einem Eisbad wird noch $\frac{1}{2}$ Stde. gerührt und anschließend überschüss. Na unter Kühlung mit 50 ccm CH_3OH zerstört. Nach Versetzen mit 100 ccm Benzol und 500 ccm Wasser wird wenige Min. Luft eingeleitet, bis die organische Phase entfärbt ist. Man saugt sofort durch ein mit Glaswolle bedecktes Filter und trennt die organische Schicht ab. Die Wasserphase wird 3 mal mit je 100 ccm Benzol gewaschen, dann in einem 1-/Dreihalskolben mit 300 ccm Benzol überschichtet und mit 20 g $Na_2S_2O_4$ reduziert. Die Operationen an der Luft müssen sehr rasch ausgeführt werden, da die komplexen Kationen leicht zersetzlich sind. Nach 4stdg. Rühren ist die organische Schicht schwarzbraun gefärbt. Sie wird unter peinlichstem Luftausschluß abgetrennt. Die Wasserphase wird nochmals mit 200 ccm Benzol überschichtet und mehrere Std. nachreduziert. Die vereinigten Benzollösungen werden bis auf wenige ccm eingeeengt, die an einer etwa 80-cm-Säule mit Al_2O_3 (14% H_2O) unter N_2 chromatographiert werden (Elutionsmittel Benzol). Nach einer 1. Zone, die unumgesetztes *Di-benzol-chrom(0)* enthält (525 mg; 21%), folgen eine schwache rotviolette und eine dünne rotbraune Zone. Die sich anschließende braune Zone überlappt mit der intensiven grünen Zone des *Benzylalkohol-benzol-chroms(0)*. Durch eine 2. Chromatographie an Al_2O_3 (4% H_2O) mit Äther kann diese braune Zone vom *Benzylalkohol-benzol-chrom(0)* abgetrennt werden. Allerdings sind die Komplexe in Äther schlechter löslich als in Benzol. Nach Abziehen des Lösungsmittels, zuletzt i. Hochvak., hinterbleiben 290 mg schön kristallisierendes *Benzylalkohol-benzol-chrom(0)*, Ausb. 10%, bez. auf eingesetztes bzw. 12.5%, bez. auf umgesetztes *Di-benzol-chrom(0)*. *Benzylalkohol-benzol-chrom(0)* kann bei $100-110^\circ$ i. Hochvak. sublimiert werden. Die grünen bis braunen Kristalle sind so oxydationsempfindlich, daß sie sich an der Luft sofort entzünden. Zersetzt man eine konzentrierte Benzollösung von *Benzylalkohol-benzol-chrom(0)* im 400° heißen Einspritzblock eines Gaschromatographen, so läßt sich als Spaltprodukt *Benzylalkohol* an seinem R_F -Wert nachweisen.

$CrC_{13}H_{14}O$ (238.3) Ber. C 65.53 H 5.92 O 6.72 Cr 21.83

Gef. C 65.19 H 5.91 O 7.10 Cr 21.80

2. *Benzylalkohol-benzol-chrom(0)* durch $LiAlH_4$ -Reduktion von *Benzoessäure-methylester-benzol-chrom(0)*: Eine Lösung von 150 mg (0.56 mMol) *Benzoessäure-methylester-benzol-chrom(0)*²⁾ in 30 ccm Äther wird unter Luftausschluß bei 0° in die filtrierte Lösung von 130 mg (3.4 mMol) $LiAlH_4$ in 30 ccm Äther getropft. Die Reduktion vollzieht sich, an dem Farbumschlag von Rot nach Grün zu erkennen, innerhalb weniger Sek. Überschüss. $LiAlH_4$ wird nach einer Min. durch Zutropfen von 10 ccm Wasser zersetzt, die Ätherschicht unter Luft-

ausschluß abgetrennt und das Wasser nochmals ausgeäthert. Die vereinigten Ätherlösungen werden, zuletzt i. Hochvak., eingedampft. Ausb. ~100 mg *Benzylalkohol-benzol-chrom(0)* (75%, bez. auf Benzoesäure-methylester-benzol-chrom(0)). Zur Entfernung geringer Mengen von Verunreinigungen kann es unter N_2 in Äther an Al_2O_3 (4% H_2O) chromatographiert werden. Das IR-Spektrum stimmt mit dem der unter 1. isolierten Verbindung überein.

3. *Benzhydrol-benzol-chrom(0)* durch Reduktion von *Benzophenon-benzol-chrom(0)*: Mit der unter 2. beschriebenen Methode läßt sich auch *Benzophenon-benzol-chrom(0)*²⁾ mit $LiAlH_4$ reduzieren. 140 mg (0.45 mMol) *Benzophenon-benzol-chrom(0)* liefern nach Abziehen des Äthers 125 mg *Benzhydrol-benzol-chrom(0)* (90%). Die Entfernung des Äthers muß bei Raumtemperatur oder darunter vorgenommen werden, um eine Rückverwandlung des sek. Alkohols in das Ausgangsketon zu verhindern. In dieser Form ist *Benzhydrol-benzol-chrom(0)* bei Raumtemperatur nicht lange haltbar. Oft verfärbt es sich schon innerhalb weniger Stdn. unter Wasserstoffabgabe wieder rot. Erst nach chromatographischer Reinigung ist es längere Zeit beständig. Chromatographiert wird unter Luftausschluß an Al_2O_3 (10% H_2O) mit Benzol. Einer wenig intensiven gelben Bande folgt, gut abgetrennt, die grüne des *Benzhydrol-benzol-chroms(0)*. Dazwischen liegt, je nachdem, wie weit die Dehydrierung bereits fortgeschritten ist, eine mehr oder weniger intensive rote Bande von *Benzophenon-benzol-chrom(0)*.

Die grünen bis braunen Kristalle von *Benzhydrol-benzol-chrom(0)* färben sich auch bei der Bestimmung des Schmelzpunkts rot. Bei raschem Erhitzen Schmp. 130–131°. Die extrem luftempfindliche Verbindung ist löslich in organischen Solventien, dagegen unlöslich in Wasser.

$CrC_{19}H_{18}O$ (314.4) Ber. C 72.60 H 5.77 O 5.09 Cr 16.54
Gef. C 72.70 H 5.90 O 5.10 Cr 16.60

4. *Triphenylcarbinol-benzol-chrom(0)*: Das aus 1.55 g (7.5 mMol) *Di-benzol-chrom(0)*, 4.61 ccm (3.97 g; 37.3 mMol) *n*-Amylchlorid und 2.31 g (101 g-Atom) Na dargestellte metallisierte *Di-benzol-chrom* wird nach Abkühlen auf 0° mit 19.1 g (111 mMol) *Benzophenon* versetzt. Der sich sofort blau färbende Reaktionsansatz wird zur Vervollständigung der Reaktion 1 Stde. bei 0° gerührt. Wie unter 1. beschrieben, wird überschüss. Na zersetzt, mit Luft oxydiert und reduziert. Die weitgehend eingedampfte Lösung wird an einer Al_2O_3 -Säule (2.2% H_2O) unter strengem Luftausschluß chromatographiert. Nach der Bande des unumgesetzten *Di-benzol-chroms(0)* (570 mg; 37%) und einem braunen Ring erscheint die grüne Hauptzone. Beim Eindampfen kristallisiert aus der braunen Lösung *Triphenylcarbinol-benzol-chrom(0)* aus. Schmp. 157.5°, Ausb. 470 mg (16%, bez. auf eingesetztes bzw. 25.5%, bez. auf umgesetztes *Di-benzol-chrom*). Die grünen bis braunen Kristalle sind i. Hochvak. nicht sublimierbar. Sie fallen bei der Chromatographie rein an. Im Lösungs- und Oxydationsverhalten schließt sich *Triphenylcarbinol-benzol-chrom(0)* eng dem *Benzylalkohol-benzol-chrom(0)* an. Löst man etwa 30 mg *Triphenylcarbinol-benzol-chrom(0)* in 1/2 ccm Cyclohexanol und gibt zur Zersetzung des Komplexes einige Tropfen konz. Salzsäure zu, so kann man in der Cyclohexanolösung gaschromatographisch Benzol und *Triphenylcarbinol* in gleichen Mengen nachweisen.

$CrC_{25}H_{22}O$ (390.5) Ber. C 76.90 H 5.68 O 4.10 Cr 13.32
Gef. C 77.05 H 5.74 O 4.10 Cr 13.20

5. *Triphenylcarbinol-benzol-chrom(0)* durch Grignard-Reaktion aus *Benzophenon-benzol-chrom(0)*: In einem 100-ccm-Kolben mit Magnetrührer, Rückflußkühler, Tropftrichter und N_2 -Ansatz wird aus 340 mg (14 mg-Atom) Mg-Spänen in Äther durch langsames Zutropfen von 1.05 ccm (1.57 g; 10 mMol) Brombenzol, gelöst in Äther, *Phenylmagnesiumbromid* dargestellt. Die Grignard-Lösung wird unter N_2 durch einen Glaswollepfropfen in einen 100-ccm-Kolben gegeben. Dazu läßt man eine äther. Lösung von 160 mg (0.51 mMol) *Benzophenon-benzol-chrom(0)* fließen. Die Reaktionsmischung färbt sich sofort tief violett.

Es wird $3/4$ Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei die Farbe schwach braun wird. Nach dem Abkühlen zersetzt man bei 0° mit Wasser und trennt die Ätherschicht ab. Die Wasserphase wird nochmals ausgeäthert, dann dampft man die vereinigten Ätherextrakte unter N_2 ein. Man erhält etwa 200 mg eines auch mit organischen Verbindungen stark verunreinigten Rohprodukts. Nach Auflösen in Benzol wird durch Chromatographie an Al_2O_3 (3% H_2O) gereinigt. Zwischen einem gelben Vorlauf und der roten Zone, die wahrscheinlich noch etwas Ausgangsmaterial enthält, wird die grüne Hauptzone eluiert. Man erhält beim Eindampfen 70 mg *Triphenylcarbinol-benzol-chrom(0)* (35%, bez. auf Benzophenon-benzol-chrom(0)). Das IR-Spektrum stimmt völlig überein mit dem des nach 4. gewonnenen Produktes.

6. *α -Phenyl-äthanol-benzol-chrom(0)*: In das aus 2.4 g (11.5 mMol) *Di-benzol-chrom(0)*, 11.4 ccm (9.84 g; 92.4 mMol) *n*-Amylchlorid und 5.74 g (250 mg-Atom) Na erhaltene Metallierungsgemisch werden nach Abkühlen auf 0° 16.5 ccm (375 mMol) dest. *Paraldehyd* getropft. In einem Eisbad wird noch $1/2$ Sde. gerührt. Wie unter 1. und 4. beschrieben, wird dann noch vorhandenes Na zerstört und das Gemisch gereinigt, wobei wiederum schnell gearbeitet werden muß. Nach der Reduktion werden die vereinigten Benzolphasen eingengt und in Benzol unter strengem Luftausschluß an einer Al_2O_3 -Säule (7.5% H_2O) aufgetrennt. Auf die grüne Bande des zurückgewinnbaren Di-benzol-chroms(0) (1.44 g; 60%) und eine wenig intensive braune Bande folgt die grüne Hauptzone des *α -Phenyl-äthanol-benzol-chroms(0)*. Schmp. 80° , Ausb. 450 mg (16%, bez. auf eingesetztes bzw. 40%, bez. auf umgesetztes Di-benzol-chrom(0)). Die Verbindung ist sehr luftempfindlich. Sie schließt sich in ihren Eigenschaften eng an die anderen komplexen Alkohole an. Bei der thermischen Zersetzung einer konzentrierten Lösung von *α -Phenyl-äthanol-benzol-chrom(0)* in 1-Methyl-naphthalin im 400° heißen Einspritzblock eines Gaschromatographen treten im Fraktogramm Benzol, *α -Phenyl-äthanol* und das unter diesen Bedingungen aus ihm entstehende Styrol neben einer weiteren Bande mit etwas größerer Retentionszeit auf. Die grünen bis braunen Kristalle des *α -Phenyl-äthanol-benzol-chroms(0)* wandeln sich bei Raumtemperatur langsam in blaßgrüne Nadeln um.

$CrC_{14}H_{16}O$ (243.0) Ber. C 66.65 H 6.39 Cr 20.62 Gef. C 66.22 H 6.24 Cr 20.57

7. *Acetophenon-benzol-chrom(0)*: 350 mg (1.44 mMol) *α -Phenyl-äthanol-benzol-chrom(0)* werden in 100 ccm Benzol/Aceton (1:1) gelöst. Beide Lösungsmittel müssen luftfrei und trocken sein. Man gibt 300 mg (1.4 mMol) *Al-Isopropylat* zu und kocht 6 Stdn. unter Rückfluß. Nach der Hydrolyse mit 10 ccm Wasser werden Aceton und Benzol weitgehend abgezogen. Nach Zugabe von je 100 ccm Benzol und Wasser werden durch Einleiten von Luft die Komplexe zu den Kationen oxydiert. Nach gründlichem Auswaschen der Wasserphase und Überschichten mit 200 ccm Benzol wird reduziert, indem man mit 1 g KOH und 5 g $FeSO_4$ versetzt und mehrere Stdn. rührt. Die rote Benzolschicht wird eingengt und an Al_2O_3 (10% H_2O) mit Benzol unter Luftausschluß chromatographiert. Auf die gelbe Vorzone folgt die rotbraune Hauptzone mit *Acetophenon-benzol-chrom(0)*. Schmp. $111-112.5^\circ$, Ausb. 190 mg (55%). Die roten Kristalle sind sehr luftempfindlich, lösen sich gut in organischen Lösungsmitteln und sind in Wasser unlöslich. Die Verbindung kann i. Hochvak. bei $80-90^\circ$ sublimiert werden. Nach thermischer Zersetzung in 1-Methyl-naphthalin konnten Benzol und Acetophenon als Spaltstücke gaschromatographisch nachgewiesen werden.

$CrC_{14}H_{14}O$ (240.3) Ber. C 67.19 H 5.64 O 6.39 Cr 20.78

Gef. C 67.63 H 6.02 O 5.70 Cr 20.87

8. *Benzaldehyd-benzol-chrom(0)*: 300 mg (1.3 mMol) *Benzylalkohol-benzol-chrom(0)* in 100 ccm Aceton/Benzol (1:1) werden mit 300 mg (1.4 mMol) *Al-Isopropylat* 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Anschließend wird wie unter 7. hydrolysiert, eingengt, gereinigt und chromatographiert. Nach einer gelblichen Zone wird die rotbraune Zone des *Benzaldehyd-*

benzol-chroms(0) eluiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man 30 mg rote Kristalle (10%), Schmp. 100–101°. Benzaldehyd-benzol-chrom(0) läßt sich i. Hochvak. bei 70° sublimieren. Die stark luftempfindlichen Kristalle sind löslich in organischen Lösungsmitteln, dagegen unlöslich in Wasser.

$\text{CrC}_{13}\text{H}_{12}\text{O}$ (236.3) Ber. C 66.09 H 5.12 O 6.77 Cr 22.02
Gef. C 66.22 H 5.08 O 6.50 Cr 20.86

9. *Bis-[benzoesäure-methylester]-chrom(0)*, *Tri- und Tetra-methoxycarbonyl-di-benzol-chrom(0)*: Zur Vermeidung der Verluste bei der Reinigung des Estergemischs nach 1. c.²⁾ wurde eine neue Reinigungsmethode entwickelt. Die höheren Substitutionsprodukte werden so in größerer, das am stärksten oxydationsempfindliche Monosubstitutionsprodukt in geringerer Ausbeute gewonnen.

2.42 g (11.6 mMol) $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ werden mit 7.2 ccm (6.2 g; 58 mMol) *n*-Amylchlorid und 3.62 g (157 mg-Atom) Na nach 1. c.²⁾ metalliert. Durch Einwerfen von *Trockeneis* wird carboxyliert. Nach dem Auftauen werden in das Reaktionsgemisch 28.6 ccm (37.8 g; 300 mMol) $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ gelöst in 30 ccm Benzol, getropft. Anschließend wird $\frac{3}{4}$ Stdn. unter Rückfluß gekocht, dann mit 4 ccm CH_3OH das überschüss. Na zerstört und noch $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht. Nach dem Abkühlen gibt man 6.4 g (50 mMol) Jod zu, filtriert nach einigen Stdn. die komplexen Polyjodide an der Luft ab und wäscht sie 3mal mit Hexan und 2mal mit Benzol. Deren Lösung in 150 ccm CH_3OH wird in einem 1-l-Dreihalskolben unter Rühren und N_2 mit 200 ccm Benzol und 17 g (100 mMol) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ versetzt. Man spritzt wenige ccm Wasser hinzu, bis die Reaktion, kenntlich an der Farbvertiefung, beginnt. Nach $\frac{1}{4}$ Stde. gießt man $\frac{1}{2}$ l Wasser nach und rührt noch $\frac{1}{2}$ Stde. Dann wird die rote Benzolphase unter N_2 abgetrennt und eingedampft. Der Rückstand wird in wenigen ccm Benzol/Hexan (1:1) auf einer 1-m-Säule mit Al_2O_3 (11% H_2O) chromatographiert.

Nach dem rotbraunen Vorlauf des *Benzoesäure-methylester-benzol-chroms(0)*²⁾ kann man die Zone der Disubstitutionsprodukte eluieren. Nach Entfernung des Lösungsmittels hinterbleiben 190 mg der rotbraunen Kristalle (5%). Schmp. 106–108°. Sie sind relativ wenig luftempfindlich und in allen organischen Solventien recht gut löslich. Das Dipolmoment beträgt in Cyclohexan 2.63 ± 0.05 D (ohne Berücksichtigung der Atompolarisation). Bei der Strukturbestimmung durch gaschromatographische Analyse der thermisch aus dem Komplex abgespaltenen Aromaten wurde fast reiner Benzoesäure-methylester gefunden. Geringe Mengen von wenig Phthal-, etwas Iso- und Terephthalsäure-dimethylester (in der Größenordnung einiger Prozent) zeigten, daß neben dem heteroannular disubstituierten auch etwas homoannular disubstituiertes Produkt vorlag. Wie gaschromatographisch gezeigt werden konnte, finden sich die homoannular disubstituierten Verbindungen bei der Chromatographie im Kopf der Bande angereichert. Verwendet man daher die 2. Hälfte der Zone und sublimiert das Produkt mehrfach, so erhält man reines *Bis-[benzoesäure-methylester]-chrom(0)*.

$\text{CrC}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$ (324.3) Ber. C 59.26 H 4.97 O 19.73 Cr 16.04
Gef. C 59.37 H 5.04 O 19.70 Cr 15.94
Mol.-Gew. 349 (osmometr. in Benzol)

Nach Austritt der Zone der Disubstitutionsprodukte haben sich die Zonen 3 und 4 vom Anfang der Säule bis zur Mitte ausgedehnt. Zur weiteren Elution verwendet man jetzt ein Lösungsmittelgemisch, das immer benzolreicher wird (wenn der Kopf der Bande 3 das untere Ende der Säule erreicht hat, reines Benzol). Die Zonen haben sich dabei über die ganze Säule verbreitert und sind kaum mehr unterteilt. Man schneidet 4 Fraktionen von je etwa 100 ccm. Nach dem Eindampfen der Fraktionen 1 und 3 bleiben zähe, rote Öle, die sich bei 120° i. Hochvak. destillieren ließen, aber nicht zur Kristallisation zu bringen waren. Sie dürften aus einem Gemisch verschiedener Substanzen, vor allem isomerer Verbindungen, bestehen.

Beim Eindampfen der 2. Fraktion hinterbleibt ein rotes Öl, das nach der Destillation i. Hochvak. bei 120° zu einer halbfesten Masse erstarrt. Analytisch erweist es sich als *Tri-methoxycarbonyl-di-benzol-chrom(0)*.

$\text{CrC}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6$ (382.4) Ber. C 56.55 H 4.75 Gef. C 56.78 H 5.07

Bei der gaschromatographischen Untersuchung nach Zersetzung wurden Benzoesäure-methylester, Iso- und Terephthalsäure-dimethylester gefunden. Phthalsäure-dimethylester trat nicht auf. Die Molmenge des Benzoesäure-methylesters entsprach der Summe der Molzahlen von Iso- und Terephthalsäure-dimethylester. Das Produkt stellt also ein Gemisch von [*Iso-phthalsäure-dimethylester*]- bzw. [*Terephthalsäure-dimethylester*]-[*benzoesäure-methylester*]-*chrom(0)* dar.

Beim Einengen der 4. Fraktion kristallisiert *Tetra-methoxycarbonyl-di-benzol-chrom(0)* in rotbraunen Kristallen aus, die bei tiefer Temperatur mit wenig Hexan gewaschen werden. Es läßt sich i. Hochvak. bei 120–130° sublimieren. Wie das Tri-methoxycarbonyl-di-benzol-chrom(0) ist es ziemlich luftbeständig. Es zersetzt sich zwischen 130 und 140°.

$\text{CrC}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_8$ (440.5) Ber. C 54.55 H 4.58 Gef. C 54.35 H 4.22

Tetra-methoxycarbonyl-di-benzol-chrom(0) lieferte bei der thermischen Zersetzung neben wenigen % Benzoesäure-methylester nur Iso- und Terephthalsäure-dimethylester. Der Benzoesäure-methylester dürfte aus dem Trisubstitutionsprodukt stammen, dessen Zonenende mit der Bande des Tetrasubstitutionsprodukts überlappt. Dem Tetra-methoxycarbonyl-di-benzol-chrom(0) kommt also die Struktur eines in beiden Ringen *m*- bzw. *p*-disubstituierten Di-benzol-chroms zu.
