

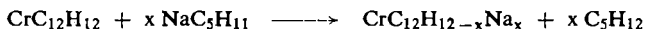
## ERNST OTTO FISCHER und HENRI BRUNNER

Substitutionsreaktionen an Di-benzol-chrom und verwandten Verbindungen, II<sup>1)</sup>**Metallierung von Di-benzol-chrom(0)**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 17. Februar 1962)

Di-benzol-chrom(0) läßt sich in siedendem Hexan mit Amylnatrium im Sinne von



umsetzen. Neben einer Monometallierung treten dabei gleichzeitig Mehrfachmetallierungen an verschiedenen Positionen des Moleküls ein. Die durch anschließende Methylierung mit  $\text{CH}_3\text{J}$  erhaltenen Derivate des Di-benzol-chroms wurden oxydativ zersetzt und die abgespaltenen Aromaten gaschromatographisch untersucht. Das komplex gebundene Benzol gleicht danach in der Metallierungsreaktion dem freien Benzol. Die Reaktion eignet sich für die Darstellung monosubstituierter Di-benzol-chrom-Verbindungen. So führte die Carboxylierung und Veresterung mit  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  zu rotem Benzoesäuremethylesterbenzol-chrom(0); bei der Umsetzung des metallierten  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  mit Benzaldehyd entstand rotes Benzophenon-benzol-chrom(0).

Mit den bisher entwickelten Synthesen für Di-aromaten-chrom-Komplexe sind substituierte Derivate von  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  nur in beschränktem Umfang zugänglich. Die reduzierende Friedel-Crafts-Methode lieferte mit alkylierten und arylierten Aromaten gute Ergebnisse<sup>2)</sup>. Auch auf *p*-Chlor-biphenyl konnte die Synthese ausgedehnt werden<sup>3)</sup>, wobei jedoch ausschließlich die chlorfreien Ringe komplex an das Chrom angelagert wurden. Auf Aromaten mit funktionellen Gruppen am komplex zu bindenden Ring ließ sie sich hingegen nicht anwenden. Alkylierte und arylierte Derivate von  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  konnten auch durch Cyclisierung substituierter Acetylene mit  $\sigma$ -gebundenen chromorganischen Verbindungen<sup>4)</sup> bzw. mit Triäthylaluminium und Chromylchlorid<sup>5)</sup> erhalten werden. Mit der Grignard-Methode wurden halogenhaltige Komplexe gewonnen, bei denen es sich wahrscheinlich ebenfalls um im freien Ring substituierte Bis-biphenyl-chrom-Verbindungen handeln dürfte<sup>6)</sup>. Durch Carboxylierung der Intermediärprodukte der Grignard-Reaktion gelang es, die Carboxylgruppe in den  $\pi$ -gebundenen Ring einzuführen<sup>7)</sup>. Es konnte Biphenyl-benzoesäure-chrom-tetraphenylborat isoliert werden<sup>8)</sup>.

Da allgemein anwendbare Syntheseprinzipien fehlten, kam den Substitutionsversuchen am  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  erhöhte Bedeutung zu. Gleichzeitig versprach ihr Studium wert-

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

<sup>2)</sup> D. SEUS, Dissertat. Techn. Hochschule München 1956; W. ZAPF, Dissertat. Techn. Hochschule München 1958; H. G. ESSLER, Dissertat. Techn. Hochschule München 1960; E. O. FISCHER und J. SEEHOLZER, Z. anorg. allg. Chem. **312**, 244 [1961].

<sup>3)</sup> R. W. BUSH und H. R. SNYDER, J. org. Chemistry **25**, 1241 [1960].

<sup>4)</sup> W. HERWIG, W. METYSICS und H. ZEISS, J. Amer. chem. Soc. **81**, 6203 [1959].

<sup>5)</sup> G. WILKE und M. KRÖNER, Angew. Chem. **71**, 574 [1959].

<sup>6)</sup> F. HEIN und W. KLEINWÄCHTER, Monatsber. dtsh. Akad. Wiss. Berlin **2**, 610 [1960].

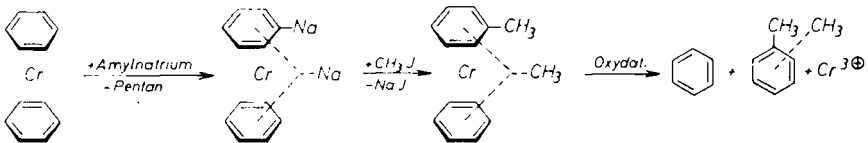
<sup>7)</sup> H. H. ZEISS und W. HERWIG, J. Amer. chem. Soc. **78**, 5959 [1956].

<sup>8)</sup> T. F. BURGER und H. H. ZEISS, Chem. and Ind. **1962**, 183.

volle Aufschlüsse über die Reaktivität der komplex gebundenen Benzolkerne. Es zeigte sich jedoch bald, daß die Fülle der aromatischen Substitutionsreaktionen nicht auf das  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  zu übertragen war<sup>9)</sup>. Elektrophile und radikalische Substitutionsversuche führten zur Oxydation zum Kation bzw. zur oxydativen Zersetzung. Nur bei nucleophilen Umsetzungsversuchen blieb das  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  unangegriffen zurück. Auf Grund der beobachteten Stabilität von  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  gegen nucleophile Agentien erschien es uns möglich, die Reaktionsbedingungen zu verschärfen und zu noch stärker nucleophilen Verbindungen überzugehen, ohne daß eine Zerstörung der  $\pi$ -Komplex-Struktur zu befürchten war.

Wir befaßten uns in diesem Zusammenhang seit einiger Zeit eingehender mit der Metallierungsreaktion. Da  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  mit Butyllithium auch im Einschlußrohr bei erhöhter Temperatur nicht metalliert werden konnte<sup>9)</sup>, untersuchten wir die Einwirkung des Amylnatriums, das ja im Gegensatz zum Butyllithium das freie Benzol zu metallieren vermag. Die natriumorganische Verbindung, aus n-Amylchlorid und feinverteiltem Na dargestellt<sup>10)</sup>, überträgt in siedendem n-Hexan sein Metall auf das zugesetzte  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ . Die Resistenz von  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  gegen Amylnatrium bei tieferen Temperaturen erlaubt ein bequemes „Eintopf“-Verfahren. Ohne daß eine auch nur teilweise Amylierung des Komplexes nach WURTZ erfolgt, kann bei Gegenwart von  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  das Amylnatrium bei 0° gewonnen werden, das dann beim Kochen unter Rückfluß das  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  metalliert. Die Ummetallierung wurde durch Hydrolyse mit  $\text{D}_2\text{O}$  nachgewiesen<sup>1, 11)</sup>.

Um über die Zahl der eingetretenen Metallatome und, falls mehrere vorhanden sind, über ihre Stellung zueinander Aussagen zu ermöglichen, wurde das Metalliegemisch zunächst mit Methyljodid versetzt:



Die gestrichelte Linie, mit der im Schema der zweite Substituent zu beiden Kernen in Beziehung gebracht wird, soll andeuten, daß neben der Monosubstitution auch Mehrfachsubstitutionen in verschiedenen Positionen möglich sind. Die methylierten Chrom(0)-Komplexe wurden in ihre Kationen übergeführt und diese nach Reinigung oxydativ mit wäßriger Dichromatlösung zersetzt. Die erhaltenen Aromatengemische wurden gaschromatographisch untersucht.

Wie die Abbild. zeigt, gelang die Zuordnung der Banden mit Ausnahme der ersten aus der Gruppe der Trisubstitutionsprodukte. Die vor dem *m,p*-Xylol-peak angedeutete Schulter ist dem Äthylbenzol zuzuschreiben, gebildet durch Seitenkettenmetallierung eines Toluolkomplexes während der Methylierung. Entsprechend könnte es sich bei der fraglichen Bande um ein Methyl-äthyl-benzol handeln, das durch Ummetallierung eines Xylolkomplexes in Form seines Chromkomplexes entsteht.

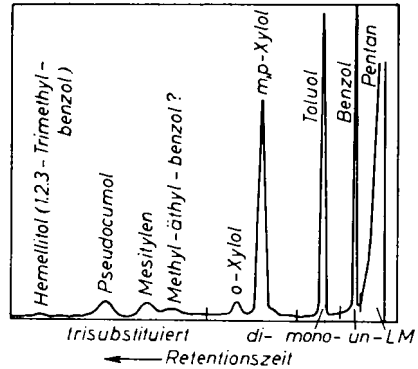
<sup>9)</sup> H. P. FRITZ und E. O. FISCHER, Z. Naturforsch. **12b**, 67 [1957].

<sup>10)</sup> A. A. MORTON und J. HECKENBLEIKNER, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1697 [1936].

<sup>11)</sup> Entsprechende Versuche gelangen E. PRIEBE auch bereits mit  $\text{V}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ,  $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  und  $\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ .

Bei Variation des Molverhältnisses  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2/\text{Amylchlorid}$  (und damit auch  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2/\text{Amylnatrium}$ ) verschieben sich die Anteile der einzelnen Aromaten in charakteristischer Weise. Bei Molverhältnissen von etwa 1 : 1 liegt sehr viel Benzol

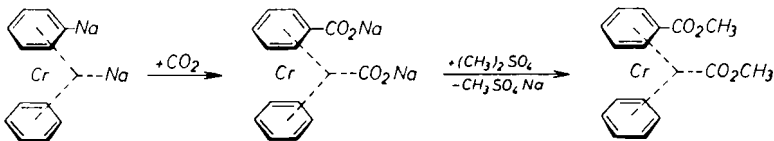
Fraktogramm der abgespaltenen Aromaten eines im Molverhältnis  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2/\text{Amylchlorid} = 1 : 5$  durchgeführten Versuchs



neben etwas Toluol und *m,p*-Xylol vor. Die übrigen Aromaten sind kaum nachweisbar. Der größte Teil des eingesetzten Komplexes muß demnach noch unsubstituiert sein. Läßt man steigende Mengen Amylnatrium auf  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  einwirken, so treten Fraktogramme, wie z. B. in der Abbild., auf, in denen sich vor allem die Toluol- und *m,p*-Xylol-peaks auf Kosten der Benzolbande mehr und mehr vergrößern. *m*- und *p*-Xylol waren mit der verwendeten Säule nicht voneinander zu trennen. In mehreren Versuchen wurde ihr Anteil an der gesamten Disubstitution zu 93% bestimmt, während der der *o*-Disubstitution 7% betrug.

Die Metallierung des freien Benzols verläuft ganz entsprechend. Die Monosubstitution ist auch hier stets von einer Disubstitution begleitet<sup>12)</sup>. Bei der Analyse der Disubstitutionsprodukte wurden ebenfalls hauptsächlich die *m*- und *p*-Isomeren gefunden<sup>13)</sup>. Es ergibt sich aus diesen Befunden, daß das Verhalten des komplex gebundenen Sechsrings in der Metallierungsreaktion dem des freien Benzols sehr ähnlich ist.

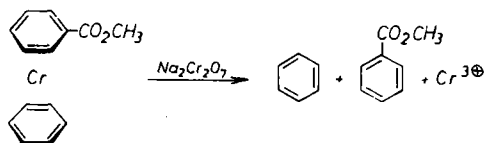
Für die präparative Anwendung der Metallierungsreaktion wurden zunächst die einfachsten Reaktionen metallorganischer Verbindungen, die Umsetzungen mit  $\text{CO}_2$  und mit Carbonylverbindungen, herangezogen. Durch Carboxylierung von metalliertem  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  erhielten wir ein wie bei der Methylierung (vgl. Abbild.) recht komplex zusammengesetztes Gemisch von Na-Salzen der betreffenden Carbonsäuren. Mit Dimethylsulfat wurden die Methylester dargestellt<sup>1)</sup> und an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  säulenchromatographisch aufgetrennt.



<sup>12)</sup> A. A. MORTON und F. FALLWELL JR., J. Amer. chem. Soc. **60**, 1924 [1938].

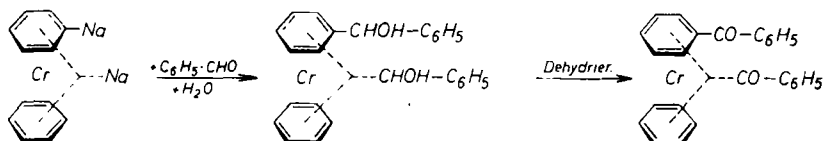
<sup>13)</sup> A. A. MORTON und C. E. CLAFF JR., J. Amer. chem. Soc. **76**, 4935 [1954].

Isoliert wurden Benzoessäuremethylester-benzol-chrom(0) und ein Isomerengemisch der verschiedenen  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ -dicarbonsäure-dimethylester<sup>1)</sup>. Der Strukturbeweis für die Verbindungen wurde durch gaschromatographische Bestimmung der Spaltprodukte erbracht. Benzoessäuremethylester-benzol-chrom(0) wurde mit  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  oxidiert.



Die Auswertung des Fraktogramms ergab gleiche Mengen an Benzol und Benzoessäure-methylester. Der  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ -dicarbonsäure-dimethylester zersetzte sich beim mehrtägigen Stehenlassen am Licht. Die gaschromatographische Untersuchung lieferte neben Benzol viel Isophthalsäure-, etwas Terephthalsäure- und wenig Phthalsäure-dimethylester.

Bei der Reaktion von Benzaldehyd mit dem Metallierungsgemisch waren Benzhydrol-benzol-chrom(0) ( $\alpha$ -Hydroxybenzyl- $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ) und Poly- $[\alpha$ -hydroxybenzyl]-Verbindungen des  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  zu erwarten. Bei der Reaktion trat jedoch überraschend eine Dehydrierung ein. Bei der Säulenchromatographie wurde Benzophenon-benzol-chrom(0) (Benzoyl- $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ ) isoliert neben einigen strukturell noch nicht gesicherten Poly-benzoyl-Verbindungen des Dibenzolchroms.



Die Monosubstitutionsprodukte Benzoessäuremethylester-benzol-chrom(0) und Benzophenon-benzol-chrom(0) bilden rote, sublimierbare Kristalle, die in Wasser unlöslich, in allen organischen Lösungsmitteln, vor allem in Benzol, gut löslich sind. Beide erwiesen sich als diamagnetisch.

Im IR-Spektrum des Benzoessäuremethylester-benzol-chrom(0) zeigen die  $\pi$ -gebundenen Ringe Absorptionen bei 3142, 1405, 996, 989, 972, 794, 482 und 446/cm. Die Ester-Carbonylbande tritt bei 1689/cm auf. Die C—O—R-Frequenz fällt mit 1266 und 1297/cm in den von anderen Estern bekannten Bereich. Die Methylgruppe wird durch Banden bei 2998, 2954, 1445 und 1431/cm ausgewiesen. Im Benzophenon-benzol-chrom(0) absorbiert der  $\pi$ -gebundene Sechsring bei 3030, 1410, 991, 985, 972 und 787/cm. Die Keto-Carbonylbande liegt bei 1610/cm. Die Banden bei 1462, 1435, 736 und 716/cm sind dem freien Benzolkern zuzuschreiben.

Die funktionellen Gruppen in den neuen Verbindungen zeigen völlig unerwartete Reaktionen. So wird die sekundäre, alkoholische Gruppe des komplex gebundenen Benzhydrols ungemein leicht zur Ketofunktion dehydriert. Die Estergruppe am Dibenzol-chrom-Gerüst läßt sich im  $\text{Cr}^{+1}$ -Zustand sowohl im Benzoessäuremethylester-benzol-chrom als auch im Di-benzol-chrom-dicarbonsäure-dimethylester<sup>1)</sup> außeror-

dentlich leicht verseifen. Die Substituenten verändern aber auch die Eigenschaften des komplexen Molekülteils. Die Benzoyl- und Ester-Derivate sind gegen Oxydationsmittel wesentlich stabiler als  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ , aber empfindlicher gegen Licht und höhere Temperaturen. Diese Eigenschaften dürften auf die elektronenanziehende Wirkung der Substituenten zurückzuführen sein<sup>1)</sup>.

Bei der Oxydation einer mit Wasser unterschichteten benzolischen Lösung von Benzophenon-benzol-chrom(0) entstehen rote, wäßrige Lösungen, die das Benzophenon-benzol-chrom(I)-Kation enthalten. Mit den üblichen  $\text{Cr}^{+1}$ -Fällungsmitteln Tetraphenylborat, Reineckeat, Hexafluorophosphat usw. fallen schwerlösliche Niederschläge aus. Auffällig ist die bemerkenswerte Haltbarkeit dieser wäßrigen Kationen-Lösungen an der Luft im Gegensatz zu den Lösungen von  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2^{\oplus}$ -Salzen. Die Eigenschaften der wäßrigen Lösungen der Di-benzol-chromcarbonsäureester-Kationen wurden wegen deren leichter Hydrolyse vorerst noch nicht untersucht.

Unsere Arbeiten über Substitutionsreaktionen werden fortgesetzt.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Ausgangsmaterialien:*  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  wurde nach der reduzierenden Friedel-Crafts-Synthese<sup>2)</sup> gewonnen.

Das käufliche *n*-Amylchlorid<sup>14)</sup> mit einem Siedintervall von 97–110° mußte rektifiziert werden. Für die Metallierungen wurde die Fraktion 105–109°, mit  $\text{CaCl}_2$  getrocknet, verwendet.

Größere Vorräte an feinverteiltem *Na* wurden durch Zerstäuben<sup>15)</sup> von etwa 30 g geschmolzenem *Na* in Xylol mit einem Ultra-Turrax-Rührer<sup>16)</sup> hergestellt. Das suspendierte *Na* wurde unter  $\text{N}_2$  abgesaugt und mit Pentan vom Xylol befreit. Nach Entfernung des Pentans blieb das *Na* in Form eines weißen Mehls zurück.

2. *Metallierung von  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  mit Amylnatrium:* In einem 250-ccm-Dreihalskolben, versehen mit Tropftrichter, KPG-Rührer und Rückflußkühler mit Hg-Überdruckventil, werden unter  $\text{N}_2$  2 g (9.6 mMol) pulverisiertes  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  und 2.4 g (104 mMol) feinstverteiltes *Na* eingewogen und etwa 150 ccm *n*-Hexan zugegeben. Dann läßt man bei 0° unter Rühren eine Lösung von 4.7 ccm (38.4 mMol) *n*-Amylchlorid in 20 ccm *n*-Hexan zutropfen. Das Fortschreiten der Reaktion kann an der Verfärbung nach Schwarz verfolgt werden. Anschließend wird 1 Stde. bei 70° unter Rückfluß gekocht. Dabei tritt Farbumschlag nach Braun auf.

3. *Herstellung und Zersetzung der Methyl-derivate des metallierten  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ :* Der abgekühlten Hexanlösung, die das aus 1 g (4.8 mMol)  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ , 1.5 g (65 mMol) *Na* und 3 ccm (24 mMol) Amylchlorid gewonnene, metallierte  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  enthält, wurden 4 ccm (65 mMol)  $\text{CH}_3\text{J}$  in etwa 10 Min. unter Rühren zugesetzt. Die Hexanlösung färbte sich dabei tief rot. Anschließend wurde das überschüss. *Na* mit 100 ccm Wasser hydrolysiert und zur Oxydation der Komplexe ein Luftstrom eingeleitet. Nach der Entfärbung der organischen Phase wurde diese abgetrennt und die Wasserphase zur Entfernung aller freien Aromaten noch mehrmals mit Pentan gewaschen. Die wäßr. Lösung wurde mit wenig Pentan überschichtet und mit  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung oxydiert. Nachdem die abgespaltenen Aromaten in das Pentan geschüttelt worden waren, wurde das Gemisch gaschromatographisch<sup>17)</sup> untersucht.

<sup>14)</sup> Produkt der Fa. Th. Schuchardt, München.

<sup>15)</sup> Inorg. Syntheses V, 6, McGraw Hill, New York 1957.

<sup>16)</sup> Fa. Janke & Kunkel, Staufen (Breisgau).

<sup>17)</sup> Gaschromatograph 116E, Fa. Perkin-Elmer, Überlingen (Bodensee).

4. *Benzoessäuremethylester-benzol-chrom(0)*: Das nach 2. erhaltene Metallierungsgemisch wird nach dem Abkühlen durch Einleiten von trockenem  $\text{CO}_2$  carboxyliert. Mit 6 ccm (150 mMol)  $\text{CH}_3\text{OH}$  wird zunächst das noch vorhandene Na zerstört. Dann läßt man in etwa 10 Min. 19 ccm (200 mMol) *Dimethylsulfat*, gelöst in 50 ccm Benzol, eintropfen. Das sich erwärmende Reaktionsgemisch wird noch etwa 20 Min. unter Rückfluß gekocht. Sodann wird filtriert und der Rückstand mehrmals, zuerst mit je 30 ccm Benzol, dann mit je 30 ccm Methanol, ausgewaschen. Durch die vereinigten Filtrate wird  $\sim 10$  Stdn. ein schwacher Luftstrom geleitet. Anschließend wird soviel Wasser zugegeben, daß gerade Phasentrennung erfolgt. Die rote untere Schicht wird abgetrennt, mehrmals mit Benzol gewaschen und nach Übersichten mit  $\sim 100$  ccm Benzol unter  $\text{N}_2$  mit 17.5 g (100 mMol) techn.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  versetzt. Wenn die Reduktion erfolgt ist, kenntlich an der Farbvertiefung, wird KOH bis zur schwach alkalischen Reaktion und die der verwendeten Menge  $\text{CH}_3\text{OH}$  entsprechende Menge Wasser hinzugefügt. Man rührt noch etwa 10 Min., trennt dann die rote, obere Phase, die die komplexen Ester enthält, ab und engt auf wenige ccm ein. Diese Lösung wird auf eine Säule mit neutralem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>18)</sup>, das zuvor bei  $150^\circ$  1 Stde. i. Hochvak. ausgeheizt, dann mit  $\text{N}_2$  gesättigt und mit 10% seiner Gewichtsmenge  $\text{N}_2$ -gesättigten Wassers desaktiviert worden ist, aufgetragen. Das Chromatogramm wird mit Benzol entwickelt. Auf die grüne Zone von noch vorhandenem  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  folgt die rotbraune Zone des *Benzoessäuremethylester-benzol-chroms(0)*. Wenn der Monoester ausgetreten ist, kann man mit Äther ein Isomeren-gemisch der verschiedenen *Cr(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>-dicarbonsäure-dimethylester*<sup>1)</sup> eluieren.

Das Benzoessäuremethylester-benzol-chrom(0) kristallisiert beim Abziehen des Lösungsmittels. Die luftempfindlichen, rotbraunen Nadeln können durch Umkristallisieren aus Hexan oder durch Sublimation i. Hochvak. bei  $75-80^\circ$  gereinigt werden. Schmp.  $82-83^\circ$ . Ausb.  $\sim 100$  mg ( $\sim 4\%$  d. Th.).

$\text{CrC}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (266.3) Ber. Cr 19.53 C 63.15 H 5.30 O 12.02  
Gef. Cr 19.50 C 63.03 H 5.37 O 12.30

5. *Benzophenon-benzol-chrom*: 2.08 g (10 mMol) *Cr(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>* werden mit 2.48 g (108 mMol) Na und 4.9 ccm (40 mMol) *Amylchlorid* nach 2. metalliert. Nach dem Abkühlen werden in 5–10 Min. 8.5 ccm (80 mMol) *Benzaldehyd* zugegeben. Nach  $\frac{1}{2}$  stdg. Rühren wird mit 10 ccm Wasser hydrolysiert und der Kolbeninhalt in  $\sim 200$  ccm Methanol gelöst. Die tiefrote Lösung wird in  $\sim 400$  ccm eines 1:1-Gemisches von Benzol und Wasser gegossen und zur Oxydation ein Luftstrom eingeleitet. Nach  $\sim 10$  Stdn. wird filtriert und die rote Wasserphase abgetrennt. Nach gründlichem Auswaschen mit Benzol wird sie mit  $\sim 100$  ccm Benzol übersichtet und unter  $\text{N}_2$  mit 17.5 g (100 mMol) techn.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  reduziert. Die tiefrote organische Schicht wird eingengt und an  $\text{N}_2$ -gesättigtem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , das mit 5% Wasser desaktiviert wurde, mit Benzol aufgetrennt. Nach dem  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$  und einigen Zonen geringer Intensität wird das tiefrote *Benzophenon-benzol-chrom* eluiert, das nach dem Abziehen des Lösungsmittels als schlecht kristallisierendes Öl anfällt. Das Produkt kann am besten durch Zusatz eines Impfkristalls fest erhalten werden. Es läßt sich zur weiteren Reinigung bei  $110-120^\circ$  i. Hochvak. sublimieren. Schmp.  $96.5-98^\circ$ . Ausb.  $\sim 300$  mg ( $\sim 8\%$  d. Th.).

$\text{CrC}_{19}\text{H}_{16}\text{O}$  (312.3) Ber. Cr 16.65 C 73.06 H 5.08 O 5.12  
Gef. Cr 17.20 C 72.93 H 5.16 O 4.50

<sup>18)</sup> Produkt der Fa. Woelm, Eschwege.