

GERHARD EDWIN HERBERICH und ERNST OTTO FISCHER

Über Aromatenkomplexe von Metallen, LXV¹⁾**Die Isomerenverteilung bei der Friedel-Crafts-Acetylierung des π -Toluol-chrom-tricarbonyls und des freien Toluols**

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 1. Juni 1962)

Für die Acetylierung des Toluol-chrom-tricarbonyls wurde bei 25° als Isomerenverteilung $o:m:p = 39:15:46$ gefunden. Eine Deutung — insbesondere des hohen *ortho*-Anteils — wird auf der Grundlage der Bindungstheorie versucht. *o*- und *p*-Methyl-acetophenon-chrom-tricarbonyl werden beschrieben. — Zum Vergleich wurde auch Toluol untersucht und entgegen der allgemeinen Auffassung neben *p*-Methyl-acetophenon $\sim 8\%$ *o*-Methyl-acetophenon nachgewiesen.

Die Acetylierung des Benzol-chrom-tricarbonyls²⁾ wurde gleichzeitig und unabhängig von R. RIEMSCHEIDER und Mitarbb.³⁾ sowie von R. ERCOLI, F. CALDERAZZO und E. MANTICA⁴⁾ aufgefunden. Toluol^{3,4)} und Äthylbenzol-chrom-tricarbonyl³⁾ sind ebenfalls nach FRIEDEL-CRAFTS substituierbar, doch liegen hier über die Produkte außer einer C,H-Analyse³⁾ keine Angaben vor. Wir haben nun die Isomerenverteilung bei der Acetylierung des Toluol-chrom-tricarbonyls und zum Vergleich auch des freien Toluols untersucht, um erstmals Aussagen über Orientierungseffekte bei elektrophilen Substitutionen an π -gebundenen Benzolderivaten zu gewinnen. Relative Reaktivitäten verschiedener Ringpositionen wurden im Gebiet der Aromaten-Metall- π -Komplexe bis jetzt nur an π -Cyclopentadienyl-Verbindungen — nämlich für die Acetylierung an einigen wenigen Ferrocenderivaten^{5,6)} und am Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl⁷⁾ — bestimmt. Beim Toluol-chrom-tricarbonyl ergeben sich wegen der viel größeren Empfindlichkeit zwar zusätzliche Schwierigkeiten und Fehlerquellen, doch bietet sich in der Benzol-chrom-tricarbonyl-Reihe der Vorteil eines direkten Vergleichs mit dem freien Aromaten, so daß die Wirkung des Chrom-tricarbonyl-Bausteins auf das aromatische System unmittelbar aus der veränderten Isomerenverteilung abgelesen werden kann. Um einen unverfälschten Vergleich zu ermöglichen, wurden sämtliche Ansätze unter standardisierten Bedingungen unter N₂ durchgeführt: Zunächst wurden nach der Perrier-Variante⁸⁾ der Friedel-Crafts-Ketonsynthese bei tiefer

1) LXIV. Mittel.: E. O. FISCHER und F. RÖHRSCHEID, Z. Naturforsch., im Erscheinen.

2) Übersicht über Benzol- π -Komplexe: E. O. FISCHER und H. P. FRITZ, Angew. Chem. 73, 353 [1961]; über Substitutionen an Aromaten-Metall- π -Komplexen: K. PLESSKE, Angew. Chem. 74, 301, 347 [1962].

3) R. RIEMSCHEIDER, O. BECKER und K. FRANZ, Mh. Chem. 90, 571 [1959].

4) Chim. e Ind. [Milano] 41, 404 [1959].

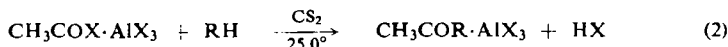
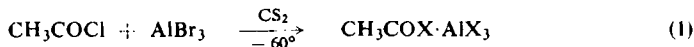
5) M. ROSENBLUM und R. B. WOODWARD, J. Amer. chem. Soc. 80, 5443 [1958]; M. ROSENBLUM, ebenda 81, 4530 [1959].

6) K. L. RINEHART, K. L. MOTZ und S. MOON, J. Amer. chem. Soc. 79, 2749 [1957].

7) R. RIEMSCHEIDER, K. PETZOLD und W. HERRMANN, Z. Naturforsch. 16b, 279 [1961].

8) G. PERRIER, Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 815 [1900].

Temperatur Acetylchlorid und Aluminiumbromid in Schwefelkohlenstoff vereinigt, dann auf 25.0° temperiert und das Toluol-chrom-tricarbonyl bzw. das Toluol in CS₂-Lösung in 30 Min. zugetropft und weitere 60 Min. gerührt. Danach wurde die Reaktion durch Hydrolyse abgebrochen.



mit X = Cl, Br und RH = CH₃C₆H₅Cr(CO)₃ und CH₃C₆H₅

Die Mengen betragen jeweils:

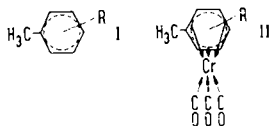
RH: CH₃COCl: AlBr₃ = 5 mMol in 10 ccm CS₂: 10 mMol: 15 mMol in 5 ccm CS₂.

Dadurch konnten auch die Umsätze in einfacher Weise verglichen und als Maß für die Reaktivität genommen werden.

DIE ACETYLIERUNG DES TOLUOL-CHROM-TRICARBONYLS

Bei der Acetylierung des Toluol-chrom-tricarbonyls erhält man eine tiefviolette Reaktionslösung. Nach der Hydrolyse sind in der organischen Phase (CH₂Cl₂ mit etwas CS₂) hauptsächlich Toluol, die drei isomeren „Acetyl-toluole“ (= Methyl-acetophenone), und die entsprechenden vier Chrom-tricarbonyl-Derivate enthalten, die durch Chromatographie an Aluminiumoxid mit n-Hexan getrennt und durch wachsende Benzolzusätze in 70 bis 90 Stdn. eluiert wurden.

Die Substanzen seien wie folgt bezeichnet:



I. Aromaten:

I-H: R = H; Toluol;

I-*o,m,p*: R = *o,m,p*-CH₃CO-; *o,m,p*-Methyl-acetophenon

II. Aromaten-chrom-tricarbonyle:

II-H: Toluol-chrom-tricarbonyl;

II-*o,m,p*: *o,m,p*-Methyl-acetophenon-chrom-tricarbonyl

Bei der Eluierung wurden vier Zonen „Z1–4“ aufgefangen:

Z1 mit unumgesetztem Toluol-chrom-tricarbonyl (II-H);

Z2 mit I-*o*, I-*m*, I-*p* Z3 mit II-*o* Z4 mit II-*m* + II-*p*.

Bei sorgsamem Arbeiten läßt sich Z3 sauber von Z4 abtrennen; es wird zuerst eluiert. Dies entspricht der Erfahrung in der Ferrocen-Reihe: Stets wandert auch dort das 1.2-Isomere, in dem sich Alkyl- und Acetylgruppe sterisch behindern, schneller^{5,6}.

In einem Ansatz A wurden die einzelnen Produkte isoliert und durch Kombination von Gaschromatographie und IR-Spektroskopie identifiziert. Das komplexe Material der Zonen Z3 und Z4 wurde gewogen. Z3 enthielt das *o*-Methyl-acetophenon-chrom-tricarbonyl (II-*o*); Z4 enthielt ein Gemisch von II-*m* und II-*p*, aus dem durch zweimalige Kristallisation fast reines *p*-Methyl-acetophenon-chrom-tricarbonyl (II-*p*)

erhalten wurde. Dessen Eigenschaften waren von einer authentischen Probe aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und I-*p* bekannt. Die Mutterlaugen der beiden Kristallisationen wurden durch Photooxydation zersetzt und das Mengenverhältnis der Ketone darin, I-*m*:I-*p*, gaschromatographisch bestimmt. Insgesamt ergab sich für die Isomerenverteilung aus Ansatz A in %:

$$o:m:p = 38.6:14.8:46.6$$

Wegen der hohen Empfindlichkeit der Substanzen gegen Licht und Oxydation sind bei dieser Methode A auch *nach* der Trennung von Z3 und Z4 kleine Verluste unvermeidlich, welche zu einer Verzerrung der Mengenverhältnisse führen können. Deshalb wurden in einem Ansatz B die Fraktionen Z3 und Z4 jeweils durch Photooxydation zersetzt und das erhaltene Chrom(III)-oxid-hydrat durch Verglühen als Cr_2O_3 quantitativ bestimmt. Diese genauere Methode B ergab in guter Übereinstimmung mit Ansatz A:

$$o:(m+p) = 39.0:61.0$$

Mit dem weniger genauen *m:p*-Verhältnis von Ansatz A erhält man schließlich für die Isomerenverteilung:

$$o:m:p = 39:15:46$$

Durch Abwägen des zurückgewonnenen, unumgesetzten Toluol-chrom-tricarbonyls (II-H), wurde der Umsatz zu 32% und, bezogen auf diesen, die Ausbeute an Methylacetophenon-chrom-tricarbonylen zu 58% bestimmt. Der Rest wird größtenteils während der Acetylierung zersetzt.

DIE ACETYLIERUNG DES TOLUOLS

Zum Vergleich wurde das freie Toluol ebenfalls untersucht. Im allgemeinen wird angenommen, daß bei der Acetylierung des Toluols praktisch ausschließlich *para*-Substitution eintritt⁹⁾. Wir fanden dagegen unter wechselnden Bedingungen beträchtliche Mengen *ortho*-Isomeres. Der Standardansatz lieferte nach der gaschromatographischen Abschätzung ~8% *o*-Methylacetophenon, bezogen auf 100% Methylacetophenon-Gemisch. Die *ortho*-Fraktion wurde an KBr adsorbiert¹⁰⁾ und durch ihr IR-Spektrum mit einer authentischen Probe identifiziert. Das *meta*-Isomere kann, wie ein Test zeigte, neben einer großen Menge *para*-Keton mit der uns zur Verfügung stehenden Säule nicht gefunden werden.

Unser Schätzwert liegt in der gleichen Größenordnung wie der von H. C. BROWN und F. R. JENSEN¹¹⁾ bei der Benzoylierung des Toluols bestimmte *ortho*-Anteil. Sie erhielten in Benzoylchlorid als Lösungsmittel bei 25.0° die folgenden Prozentsätze der drei isomeren Methylbenzophenone:

$$o:m:p = 9.3:1.45:89.3$$

⁹⁾ H. C. BROWN und K. LE ROI NELSON, J. Amer. chem. Soc. **75**, 6292 [1953]; R. ADAMS und C. R. NOLLER, Org. Syntheses, Coll. Vol. *I*, 109; E. KOIKE und M. OKAWA, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. **75**, 83 [1954], ref. C. A. **49**, 12391c [1955].

¹⁰⁾ G. KARAGOUNIS und O. PETER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **61**, 827, 1094 [1957]; **63**, 1120 [1959].

¹¹⁾ J. Amer. chem. Soc. **80**, 2296 [1958].

VERGLEICH DER ACETYLIERUNG DES TOLUOLS UND SEINES CHROM-TRICARBONYL-DERIVATES

Toluol-chrom-tricarbonyl reagiert viel langsamer als Toluol, wie die Umsätze von 32% bzw. $\sim 100\%$ ($> 93\%$) lehren. Die Isomerenverteilung für die Acetylierung des am Metall π -gebundenen Toluols zeigt im Vergleich zum freien Toluol zwei wesentliche Unterschiede: a) der *ortho*-Anteil ist mit 39% stark erhöht. b) der Prozentsatz der *meta*-Substitution ist mit 15% ein Vielfaches des in der aromatischen Reihe meist bei 0–4% liegenden Wertes¹²⁾; jedoch ist der *ortho-para*-dirigierende Effekt der Methylgruppe noch deutlich ausgeprägt.

Der induktive Effekt der Methylgruppe breitet sich im Toluol – nach C. K. INGOLD – entsprechend der verschiedenen Polarisierbarkeit der σ - und π -Elektronen nach $o > p \gg m$ über die Ringpositionen aus¹²⁾. In analoger Weise pflanzt er sich im Toluol-chrom-tricarbonyl hauptsächlich durch π - und d-Elektronen durch das ganze Molekül fort, wie aus den Dipolmomenten¹³⁾ und den ν_{CO} -Frequenzen¹⁴⁾ der Benzol-chrom-tricarbonyl-Derivate folgt. Nach der Analyse des IR-Spektrums des Benzol-chrom-tricarbonyls¹⁵⁾ ist das Prinzip der lokalen Symmetrie¹⁶⁾ auf den Benzolteil des Moleküls nicht anwendbar; es folgt vielmehr C_{3v} -Symmetrie auch für den C_6H_6 -Baustein. Nehmen wir nun an, daß mit der Verzerrung des Benzols in Richtung des „Cyclohexatriens“ eine teilweise Aufhebung der Delokalisierung der π -Elektronen verbunden ist. Dann wird der induktive Methylgruppeneffekt schlechter über den Ring verteilt werden, das heißt gegenüber dem Toluol wird neben einer gewissen Nivellierung der Unterschiede die *ortho*-Position viel ausgeprägter begünstigt. Das ist genau der Experimentalbefund. Die dreizählige Verzerrung, wie sie für das Dibenzol-chrom auch durch eine Röntgenstrukturanalyse mit C–C-Abständen von abwechselnd 1.36 und 1.45 Å¹⁷⁾ nachgewiesen wurde, konnte aber in der zweidimensionalen Fourier-Analyse beim Benzol-chrom-tricarbonyl bisher nicht gefunden werden: Die Autoren gaben innerhalb der Fehlergrenzen gleiche C–C-Abstände von 1.40 ± 0.04 Å an¹⁸⁾. Damit ist die Fehlergrenze etwa so groß wie die Unterschiede im Di-benzol-chrom(0) und erlaubt unseres Erachtens keine Gegenaussage gegen den infrarotspektroskopischen Befund einer C_{3v} -Symmetrie des C_6H_6 -Liganden.

Doch wirken auch die sterischen Effekte in ähnlicher Richtung wie der induktive Methylgruppeneffekt: Die Methylgruppe übt wie im freien Toluol einen starken und direkten, sterischen Effekt auf die *ortho*-Position aus, der wegen der wahrscheinlich leicht vergrößerten¹⁸⁾ und alternierenden C–C-Abstände^{15,17)} etwas vermindert sein sollte. Ein indirekter sterischer Effekt durch eine Wechselwirkung zwischen der Methylgruppe und der Chrom-tricarbonyl-Gruppe kann vernachlässigt werden, da

¹²⁾ C. K. INGOLD, in „Chemistry of Carbon Compounds“ IIIA, 20–47; Elsevier Publishing Company, London 1954; Herausgeber: E. H. RODD.

¹³⁾ E. W. RANDALL und L. E. SUTTON, Proc. chem. Soc. [London] 1959, 93; E. O. FISCHER und S. SCHREINER, Chem. Ber. 92, 938 [1959].

¹⁴⁾ R. D. FISCHER, Chem. Ber. 93, 165 [1960].

¹⁵⁾ H. P. FRITZ und J. MANCHOT, Spectrochim. Acta [London] 18, 171 [1962].

¹⁶⁾ F. A. COTTON, A. D. LIEHR und G. WILKINSON, J. inorg. nuclear Chem. 1, 155 [1955].

¹⁷⁾ F. JELLINEK, Nature [London] 187, 871 [1960].

¹⁸⁾ P. CORRADINI und G. ALLEGRA, J. Amer. chem. Soc. 81, 2271 [1959]; P. CORRADINI, G. ALLEGRA und G. NATTA, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. Ser. [8], 26, 511 [1959]; G. ALLEGRA, ebenda, Ser. [8], 31, 241 [1961].

die Abstände des Methyl-Kohlenstoffatoms zur nächsten Carbonylgruppe zu $\overline{CC} = 3.4 \text{ \AA}$ und $\overline{CO} = 3.9 \text{ \AA}$ abgeschätzt werden können.

Da also auch die Änderung des sterischen Effektes durch die π -Komplex-Bildung für die veränderte Isomerenverteilung bedeutsam ist, läßt sich an Hand des Experimentalbefundes keine endgültige Entscheidung zugunsten unserer Annahme einer teilweisen Lokalisierung des π -Elektronensextetts treffen. Der Versuch, die experimentelle Basis zu erweitern und die Untersuchung auf Derivate mit ErstsUBstituenten starken mesomeren Effekts wie F- oder CH_3O - auszudehnen, scheiterte bislang. Bei Anisol-chrom-tricarbonyl ist die Ätherspaltung rascher als die Acetylierung, und das freigesetzte Methylhalogenid scheint zu methylieren. Fluorbenzol-chrom-tricarbonyl zersetzt sich unter den Bedingungen der Acetylierung unter Kohlenoxid-Entwicklung, obwohl es von AlBr_3 allein in Schwefelkohlenstoff mit etwas Benzol kaum angegriffen wird.

Wir danken Herrn G. BINSCH, der uns freundlicherweise einen Teil der organischen Testsubstanzen besorgte. Unsere Untersuchungen wurden durch die DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sowie aus dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE gefördert.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Vorbemerkung: Sämtliche Arbeiten mit Lösungen von Benzol-chrom-tricarbonyl-Derivaten müssen unter sorgfältigem Stickstoffschutz ausgeführt werden, auch wenn das im folgenden nicht ausdrücklich erwähnt ist. Solche Lösungen sind besonders unter sauren Bedingungen oder am Licht sehr empfindlich. Die kristallisierten Substanzen (und in einigen Fällen Lösungen des Toluol-chrom-tricarbonyls) können dagegen an Luft gehandhabt werden.

1. *Organische Testsubstanzen:* *o*- und *m*-Methyl-acetophenon standen als Laboratoriumspräparate mit Reinheiten von etwa 90–95% bzw. 98% zur Verfügung. *p*-Methyl-acetophenon wurde durch Acetylierung von Toluol *p. a.* dargestellt und über das Semicarbazon gereinigt. Dabei wurde mit *n*-Pentan aufgearbeitet, so daß das Produkt schließlich 98-proz. war und außer ~0.1% *o*-Isomerem und 1–2% einer höher siedenden Substanz, wohl



keine Verunreinigungen mehr enthält. Diese Reinheit war für die folgende Synthese ausreichend.

2. *p*-Methyl-acetophenon-chrom-tricarbonyl wurde nach WHITINGS Rückflußmethode, entsprechend den Angaben für Acetophenon-chrom-tricarbonyl¹⁹⁾, aus $\text{Cr}(\text{CO})_6/p$ -Methyl-acetophenon in etwa 10-proz. Ausbeute dargestellt.



Die hellroten Kristalle schmolzen scharf bei 107°. Lösungen sind licht- und luftempfindlich. An Al_2O_3 *) der Aktivitätsstufe I bildet sich ein rotes, benzollösliches Produkt, welches nicht sublimierbar ist und vermutlich durch Kondensation an der Acetylgruppe entsteht.

3. Toluol-chrom-tricarbonyl wurde nach WHITING dargestellt und in einem 50-mMol-Ansatz in 87-proz. Ausbeute (Lit.¹⁹⁾: 80%) mit einem Schmp. von 80–81° (Lit.²⁰⁾: 80–81° erhalten.



*) Fa. WOELM, Eschwege.

¹⁹⁾ B. NICHOLLS und M. C. WHITING, J. chem. Soc. [London] 1959, 551.

²⁰⁾ W. R. JACKSON, B. NICHOLLS und M. C. WHITING, J. chem. Soc. [London] 1960, 469.

4. *Acetylierung des Toluol-chrom-tricarbonyls nach der Perrier-Variante*: In einem 25-ccm-Kölbchen mit seitlichem N₂-Hahn wurden 4.0 g (15 mMol) AlBr₃ in 5 ccm CS₂ gelöst, bei -60° (CHCl₃-Bad, Schmp. -65°) unter Rühren (Magnetrührer) mit 0.71 ccm (10 mMol) *Acetylchlorid* p. a. versetzt und in einem Thermostaten mit einer Badtemperatur von 25.00 ± 0.03° temperiert. Dann wurden 1.14 g (5 mMol) *Toluol-chrom-tricarbonyl* in 10 ccm CS₂ gelöst und in 30 Min. zugetropft; die Reaktionslösung wurde anschließend noch 60 Min. gerührt. Während der Umsetzung war das Kölbchen gegen Licht geschützt und der Zwischenraum zwischen Hals und Eintropfrohr mit Watte lose verschlossen, so daß ein schwacher N₂-Strom durchstreichen konnte. Das Reaktionsgemisch wurde violett, Halogenwasserstoff-Entwicklung war kaum feststellbar; wahrscheinlich wurde ein Teil der Chrom-tricarbonyl-Verbindungen in dieser Phase durch HX/AlX₃ (X = Cl, Br) zerstört. Zur Hydrolyse wurde ein Tropftrichter, der unten mit einem Schlenk-Rohr verbunden war, mit 100 ccm luftfreiem absol. CH₂Cl₂ gefüllt und im N₂-Gegenstrom über ein Kniestück mit dem Reaktionsgefäß verbunden. Durch mehrfaches Umschwenken wurde das Acetylierungsgemisch vom CH₂Cl₂ gelöst, völlig in den Tropftrichter übergeführt und mit 20 g Eis und 2 ccm konz. Salzsäure schonend hydrolysiert. Dabei schlug die Farbe von Violett nach Orange gelb um, während die Wasserschicht vom Cr³⁺ grün wurde. Das CH₂Cl₂ wurde nach unten in das Schlenk-Rohr abgelassen und die wäbr. Phase zweimal mit CH₂Cl₂ ausgeschüttelt. Danach wurde einmal mit Wasser gewaschen, mit CaCl₂ getrocknet und dann die Lösung i. Vak. abgedampft. Der rote, teilweise kristalline Rückstand wurde, wie folgt, chromatographisch aufgetrennt.

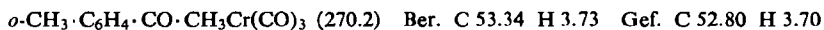
5. *Die chromatographische Trennung*: 180 g Aluminiumoxid „Woelm“ wurden i. Hochvak. etwa 2 Stdn. bei 200° ausgeheizt, dann unter N₂ gesetzt und mit 7.9 ccm luftfreiem Wasser entsprechend einer Aktivität von 2.5 desaktiviert. Die Säule (Ø 20 mm, Länge 600 mm) wurde mit n-Hexan gefüllt und durch Einsedimentieren des Al₂O₃ gepackt. Das Rohmaterial von 4. wurde mit wenig Benzol und Hexan auf die Säule aufgegeben. Die folgenden Zeiten stammen von Ansatz B.

- 0 Stdn. Aufgeben des Rohmaterials; Eluierung mit n-Hexan;
- 2 Stdn. Z1 von Z3 + Z4 völlig getrennt;
- 26 Stdn. Eluierung mit Benzol/Hexan 1:8;
- 28—41 Stdn. Z1, gelbes Eluat;
- 41 Stdn. Eluierung mit Benzol/Hexan 1:5;
- 51 Stdn. Eluierung mit Benzol/Hexan 1:2;
- 66—70 Stdn. Z2, nach dem Geruch zuerst *i-o* und zu Ende *i-p*;
- 71—78 Stdn. Z3; Eluierung mit reinem Benzol; oranges Eluat;
- 78—88 Stdn. Z4 folgt mit 2 cm Abstand auf Z3; oranges Eluat.

Es befanden sich zuletzt nur noch Spuren langsam wandernder, orangeroter Substanzen auf der Säule. Der Gesamtverbrauch an Lösungsmitteln betrug 2 l Hexan und 1 l Benzol.

6. *Daten von Ansatz A und Identifizierung der Substanzen*. Z1 ergab gelbe Kristalle, die nach ihrem Schmp. (79.5—80°) und ihrem IR-Spektrum mit dem Ausgangsmaterial identisch waren (s. Absatz 3). Die freien Methylacetophenone von Z2 wurden am Geruch erkannt und nicht näher charakterisiert.

Z3 wurde eingeeengt und der Rückstand i. Hochvak. bei 95° sublimiert. Es wurden 86 mg hellrote Kristalle erhalten, die durch Lösen in wenig Benzol, Fällen mit Pentan, und Ausfrieren bei -50° und anschließende Resublimation gereinigt wurden. Es blieben noch 84 mg vom Schmp. 65—66°.



Die Mutterlauge mit 2 mg Komplex wurde durch Licht und Luft zersetzt und enthielt dann nach dem Fraktogramm nur *o*-CH₃·C₆H₄·CO·CH₃. Zur Identifizierung wurde bei Ansatz B

das durch die Photooxydation (siehe Absatz 7) freigesetzte Keton gaschromatographisch vom Pentan getrennt, an KBr adsorbiert und durch sein IR-Spektrum und seine Retentionszeit mit authent. $o\text{-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ identifiziert.

Ganz analog ergab Z4 nach dem Einengen und der Sublimation 137 mg einer halbfesten Masse, aus der nach zweimaliger Kristallisation 97 mg $p\text{-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ vom Schmp. $105.5\text{--}107^\circ$ erhalten wurden. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem Produkt der direkten Synthese von Absatz 2. betrug $106\text{--}107^\circ$, und die IR-Spektren waren identisch. Die vereinigten Mutterlaugen mit 40 mg Komplex wurden wieder durch Photooxydation zersetzt und nach gaschromatographischer Trennung das freie $m\text{-CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ an KBr adsorbiert und durch Retentionszeit und IR-Spektrum identifiziert. Das *meta/para*-Verhältnis in der Mutterlauge wurde durch Vergleich mit den Fraktogrammen zweier Testmischungen ähnlicher Zusammensetzung zu $m:p = 82.6:17.4 \cong 33$ mg II-*m* und 7 mg II-*p* bestimmt. Insgesamt ergaben sich folgende Mengen: II-*o* = 86 mg, II-*m* = 33 mg, II-*p* = $97 + 7 = 104$ mg und damit die Isomerenverteilung $o:m:p = 38.6:14.8:46.6$ in %.

7. *Daten von Ansatz B*: Die eingesetzte Menge an II-H betrug 1.158 g; wiedergewonnen wurden 788 mg in Z1. Das entspricht einem Umsatz von 370 mg $\cong 32\%$. Die Fraktionen Z3 und Z4 wurden jeweils mit Pentan in ein Becherglas übergeführt. Dann wurde mit einer groben Kapillare ein Strom gefilterter Luft durchgeleitet, währenddessen etwa $1/2$ Stde. mit einer Quecksilberdampfampe bestrahlt wurde. Grüne Flocken schieden sich ab und die Lösung wurde farblos. Das $\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$ wurde mit Pentan auf ein Schwarzbandfilter übergeführt und 40 Min. bei 850° geglüht. Die Auswaagen von 27.6 und 43.7 mg Cr_2O_3 entsprechen $o:(m+p) = 39.0:61.0$ und 58% Ausbeute an Acetylierungsprodukt, bezogen auf 370 mg Umsatz.

8. *Acetylierung des Toluols, Vergleichsansatz*: Gearbeitet wurde, genau wie unter Absatz 4. beschrieben; 0.53 ccm (5 mMol) *Toluol* p. a. wurden acetyliert. Nach der hydrolyt. Aufarbeitung wurde die CH_2Cl_2 -Lösung der Ketone eingeengt, die Produkte wurden im Vakuum in einer Mikrodestillationsapparatur übergetrieben. Die Ausbeute betrug 623 mg (93%). Die gaschromatographische Prüfung ergab ein Gemisch von I-*p* und I-*o* mit einem *ortho*-Anteil von etwa 8%. Die Abschätzung wurde nach folgender Näherung durchgeführt: Mit Helium als Trägergas sollten die „Peak“-flächen von Isomeren bei kleinen Konzentrationen (hier maximal 3% des Meßbereiches) gut mengenlinear sein. Die Flächen wurden durch das Produkt von Höhe und Halbwertsbreite festgelegt. Die Streuung betrug $\pm 0.5\%$. Das *meta*-Isomere, I-*m*, kann mit der verwendeten Säule nicht neben einer großen Menge I-*p* gefunden werden. Dies zeigten Testgemische mit einigen Prozenten I-*m*.