

ÜBER DARSTELLUNG UND STRUKTUR VON 1,3,5-TRIPHENYLBENZOL- CHROMTRICARBONYLEN

J. DEBERITZ und H. NÖTH

Institut für Anorganische Chemie der Universität München (Deutschland)

(Eingegangen den 13. Oktober 1972)

SUMMARY

The reaction of 1,3,5-triphenylbenzene (TPB) with chromium hexacarbonyl in boiling dibutyl ether leads to the following compounds: $\text{TPB} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3$, $\text{TPB} \cdot 2\text{Cr}(\text{CO})_3$ and $\text{TPB} \cdot 3\text{Cr}(\text{CO})_3$. The proton resonance spectra prove the bonding of the $\text{Cr}(\text{CO})_3$ group to the central benzene ring in $\text{TPB} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3$, contrary to the other two compounds whose $\text{Cr}(\text{CO})_3$ groups are π -bonded to the phenyl rings.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Umsetzung von 1,3,5-Triphenylbenzol (TPB) mit Chromhexacarbonyl in siedendem Dibutyläther führt zu folgenden Verbindungen: $\text{TPB} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3$, $\text{TPB} \cdot 2\text{Cr}(\text{CO})_3$ und $\text{TPB} \cdot 3\text{Cr}(\text{CO})_3$. Die Protonenresonanzspektren belegen die Bindung der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe an den zentralen Benzolring in $\text{TPB} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3$, im Gegensatz zu den beiden anderen Verbindungen, in denen $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen an die Phenylringe π -gebunden sind.

EINLEITUNG

Die Umsetzung von 2,4,6-Triphenylphosphorin mit Chromhexacarbonyl in siedendem Dibutyläther liefert 2,4,6-Triphenylphosphorin-chromtricarbonyl¹. In dieser Verbindung ist die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe gemäss Röntgenstrukturanalyse² π -komplex an den Heteroaromaten gebunden. Im Gegensatz dazu reagiert $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit Phenylpyridin³ unter ausschliesslicher Fixierung der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe an die Phenylringe. Aus diesem Ergebnis folgt für die π -Basizität gegenüber dem Akzeptor $\text{Cr}(\text{CO})_3$ die Basizitätsskala Phosphorin > Phenyl \gg Pyridin.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen zur π -Basizität sechsgliedriger Heteroaromaten und Aromaten interessierte uns 1,3,5-Triphenylbenzol (TPB) als π -Ligand, da auch hier die Frage auftritt, welcher der beiden Ringtypen — bevorzugt oder ausschliesslich — als 6π -Elektronendonator, etwa gegenüber der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe, wirken wird.

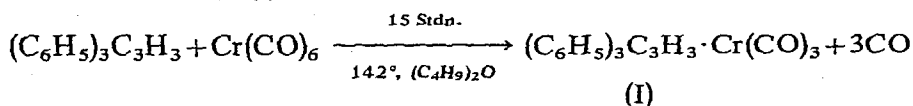
In der Literatur beschrieben sind zahlreiche Aromatenkomplexe des $\text{Cr}(\text{CO})_3$, so von Paracyclophanen⁴, kondensierten Aromaten⁵, von Terphenylen⁶ und von Heteroaromaten⁷. Bei letzteren, etwa dem Carbazol, reagiert der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Rest nie

mit dem Heteroaromaten, sondern stets mit den kondensierten Benzolringen. Nach den vorliegenden Untersuchungen wird bevorzugt nur eine $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe je Molekül des Aromaten gebunden. Jedoch vermögen 1,4-Diphenylbenzol⁸ ebenso wie Diphenyl⁹ zwei $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Reste zu binden.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Darstellung der 1,3,5-Triphenylbenzol-chromtricarbone

Aromaten-chromtricarbone entstehen bekanntlich bei der thermischen Umsetzung des aromatischen Liganden mit Chromhexacarbonyl. Diese Methode wendeten wir auch bei der Darstellung der 1,3,5-Triphenylbenzol-chromtricarbone an. Dazu setzten wir $\text{Cr}(\text{CO})_6$ mit dem Liganden in siedendem Dibutyläther um. Liegt der Ligand im geringen Überschuss vor, dann lässt sich 1,3,5-Triphenylbenzol-chromtricarbonyl (I) isolieren.



Erhitzt man TPB mit einem $\text{Cr}(\text{CO})_6$ -Überschuss 80 Std. in Dibutyläther, dann entstehen die Verbindungen 1,3,5-Triphenylbenzol-bis(chromtricarbonyl), (II), und 1,3,5-Triphenylbenzol-tris(chromtricarbonyl), (III), nebeneinander. Sie konnten in vergleichbaren Ausbeuten isoliert werden. Die Schwerlöslichkeit von (III) in heissem Dibutyläther erlaubt eine einfache und rasche Abtrennung vom wesentlich besser löslichen (II).

TABELLE 1

PHYSIKALISCHE UND SPEKTROSKOPISCHE DATEN DER VERBINDUNGEN $\text{C}_{24}\text{H}_{18} \cdot n\text{Cr}(\text{CO})_3$ ($n=0, 1, 2, 3$)

Verbindung	Fp. (°C)	$\nu(\text{CO})(\text{cm}^{-1})$		$\delta(^1\text{H})^a$ (τ)	UV ^b	
					$\nu(\text{cm}^{-1})$	ϵ
$\text{C}_{24}\text{H}_{18}$				2.20 S	32 600	650
				2.30 M	34 650	3 100
				2.62 M		
$\text{C}_{24}\text{H}_{18} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3$	195	1963 ^a	1977 ^c	2.20 M	28 000	4 800
		Z.	1892	1914	2.56 M	35 250
				3.64 S		
				2.19 M	24 500	3 000
$\text{C}_{24}\text{H}_{18} \cdot 2\text{Cr}(\text{CO})_3$	140	1977 ^a	1966 ^d	2.32 M	30 300	14 300
		Z.	1902	1883	2.60 M	35 200
				3.97 M		
				4.39 M		
				2.20 S	24 600	6 400
$\text{C}_{24}\text{H}_{18} \cdot 3\text{Cr}(\text{CO})_3$	250	1972 ^a	1962 ^d	4.00 M	30 200	28 100
		Z.	1893	1886	4.32 M	35 200

^a Lösung in THF. S, Singulett; M, Multiplett. ^b Lösung in Benzol. ^c Lösung in Cyclohexan. ^d KBr-Pressling.

Einige physikalische Eigenschaften der Verbindungen (I)–(III), des Liganden TPB sowie IR- und UV-spektroskopische Daten finden sich in Tabelle 1.

Zur Struktur der Verbindungen

Auf Grund der analytischen Zusammensetzung der Verbindungen (I)–(III) liegen $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen in den Verbindungen vor. Für jede Verbindung sind je zwei Strukturisomere denkbar. Es kann die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe in (I) sowohl am zentralen Benzolring des TPB-Systems als auch an einer seiner Phenylgruppen gebunden sein. Für (II) und (III) kommt die Bindung der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen an den Zentralring und die Phenylgruppen oder nur an letztere in Betracht. Zur Klärung der Strukturfragen zogen wir IR- und ^1H -KMR-Untersuchungen heran; insbesondere die Protonenresonanzspektroskopie sollte eine eindeutige Entscheidung erlauben.

In den IR-Spektren von (I)–(III) beobachteten wir sowohl in Tetrahydrofuranlösung als auch im KBr-Pressling jeweils zwei relativ scharfe Banden im Bereich der CO-Valenzschwingungen. Bei Aromaten-metalltricarbylen, wie $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3$ oder Mesitylenchromtricarbyl, denen C_{3v} -Symmetrie zukommt, fand man in Übereinstimmung mit der Erwartung 2 IR-aktive CO-Valenzschwingungen¹⁰. Ist die Symmetrie erniedrigt, wie etwa im Naphthalin-chromtricarbyl¹⁰, dann spaltet die Schwingung der Rasse E in zwei Schwingungen der Rasse A' und A'' auf; dementsprechend sind 3 CO-Valenzschwingungen IR-aktiv. Allerdings kommt es häufig vor, dass die Symmetrie von Komplexen des Chromtricarbyls geringer als C_{3v} ist und dennoch in den IR-Spektren nur zwei statt der erwarteten drei CO-Banden beobachtet werden. Als Beispiel sei Diphenyl-chromtricarbyl genannt¹⁰.

Die Lage der CO-Banden in (I)–(III) entspricht etwa dem Mesitylenchromtricarbyl¹⁰. Da kein augenfälliger Gang in der Lage der CO-Banden zu erkennen ist, geben die IR-Spektren keinen Hinweis auf die Stellung der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen. Wohl aber lässt sich aus dem Auftreten von jeweils nur 2 CO-Banden auf eine relativ symmetrische Umgebung der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen schliessen. Für (I) sehen wir daher eine Bindung von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ an das zentrale Ringsystem für wahrscheinlicher an als die Bindung an einen Phenylring, während für (II) und (III) die π -komplexe Bindung der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen an die Phenylgruppen des TPB wegen der Äquivalenz des Metalltricarbylrestes an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Eine eindeutige Festlegung der Stellung der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen am Liganden TPB erlaubten die ^1H -Kernresonanzspektren. Diese sind in der Fig. 1 wiedergegeben.

Auf Grund der beobachteten Intensitäten der Signalgruppen kommt das scharfe Singulett des freien Liganden bei τ 2.20 den Protonen des zentralen Rings zu. Die Signalgruppe um τ 2.30 rührt von den *o*-H-Atomen der Phenylringe, jene um τ 2.62 von den *m*- und *p*-ständigen H-Atomen her.

Das ^1H -KMR-Spektrum von (I) unterscheidet sich von dem des Liganden TPB durch eine beträchtliche Hochfeldverschiebung der drei Protonen des zentralen Ringes. Die Bindung der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe an diesem Ring ist damit eindeutig belegt (vgl. den in der Tabelle aufgeführten Strukturvorschlag). Die Signale der *o*- bzw. *m*- und *p*-H-Atome der Phenylreste bleiben weiterhin getrennt; verglichen mit den Signalen im freien Liganden erfahren sie eine geringe Tieffeldverschiebung, von der die *o*-Protonen stärker als die *m*- und *p*-H-Atome beeinflusst werden.

Aus dem Flächenverhältnis (8/10) der Protonenresonanzsignale folgt für Verbindung (II) unmittelbar, dass beide $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen an Phenylgruppen

(Fortsetzung s.S. 158)

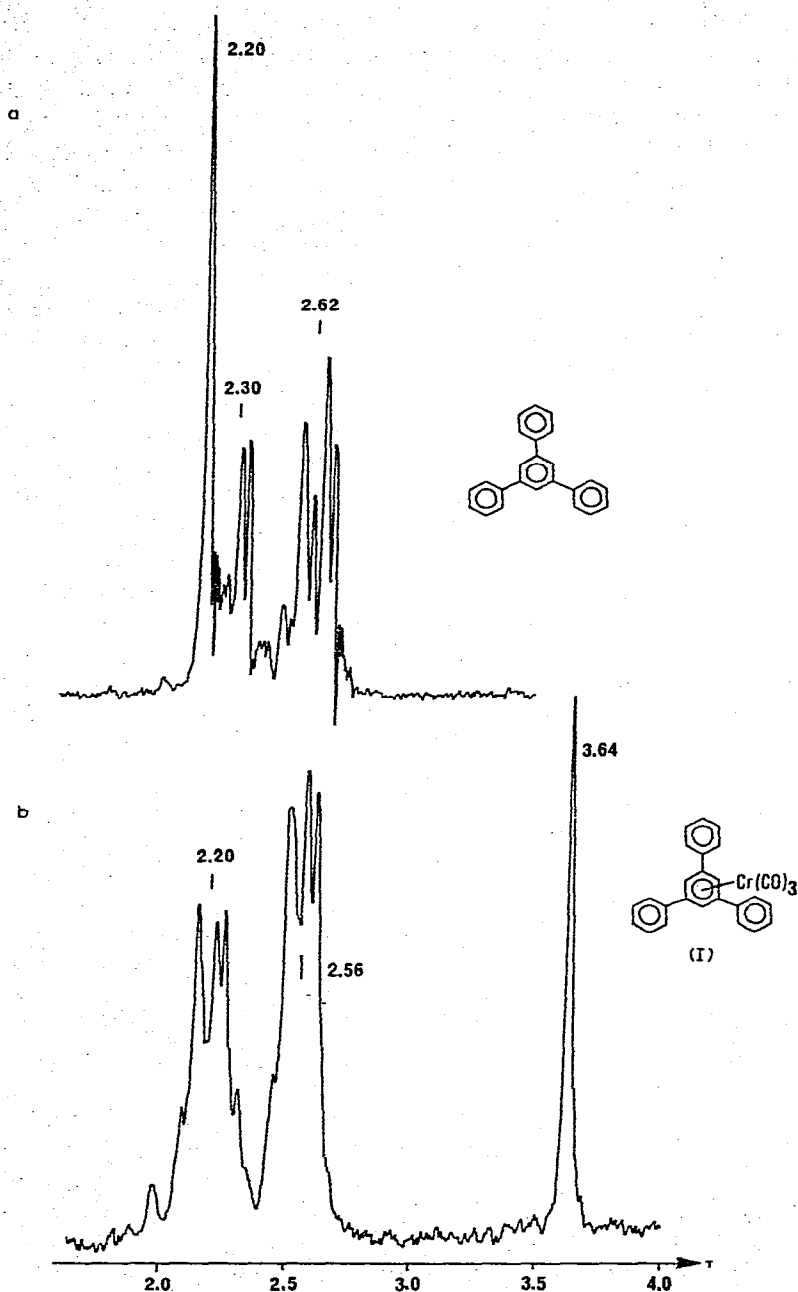
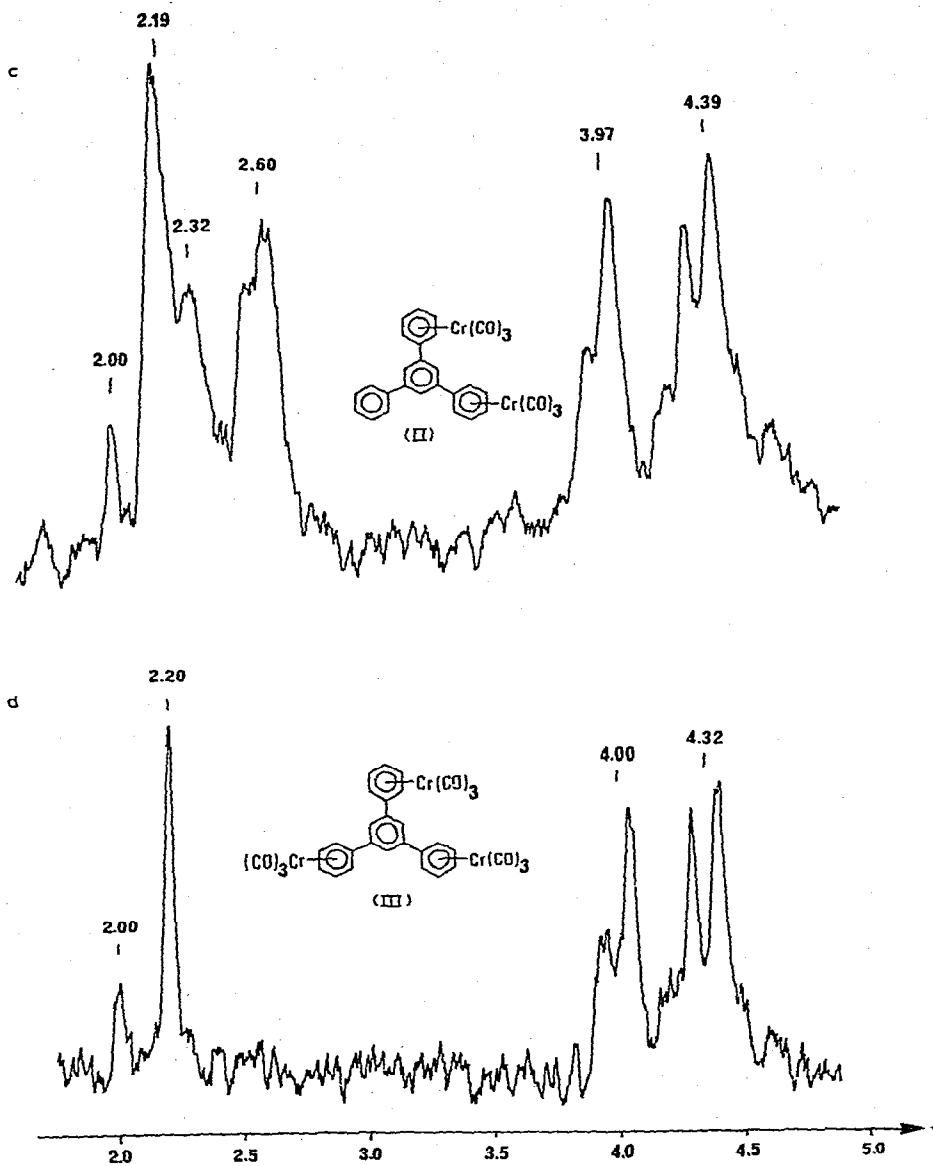


Fig. 1. (a) ^1H -Kernresonanzspektrum von 1,3,5-Triphenylbenzol, TPB; (b) von 1,3,5-Triphenylbenzol-chromtricarbonyl (I); (c) von 1,3,5-Triphenylbenzol-bis(chromtricarbonyl) und (d) von 1,3,5-Triphenylbenzol-tris(chromtricarbonyl), aufgenommen in Tetrahydrofuran (i.TMS).



gebunden sein müssen. Eine weitere Stütze für diese Annahme ist im Verlust der Äquivalenz der drei Protonen des Zentralringes zu sehen. Die Signalgruppen um τ 2.19 und τ 2.00 ordnen wir diesen H-Atomen zu. Der nicht durch Komplexbindung beanspruchte Phenylring gibt sich durch zwei Multipletts im Flächenverhältnis 2/3 zu erkennen; ihre Maxima liegen nahezu an den Stellen, an denen sich die Schwerpunkte der Protonensignale der Phenylgruppen des freien Liganden finden. Auch die zu höherer Feldstärke verschobenen Protonensignale der π -komplex gebundenen Phenylringe zeigen die Aufspaltung in Multipletts der *o*- bzw. *m*- und *p*-Protonen. Ihre Koordinationsverschiebung ist insgesamt grösser als die für (I) beobachtete. Die beträchtliche Breite der Protonenresonanzsignale hängt sicher damit zusammen, dass nahezu sämtliche Protonen von (II) nicht mehr magnetisch äquivalent sind, zumal die Phenylringe nicht in der Ebene des zentralen Benzolringes stehen, sondern verdreht sein werden. Allerdings könnte die Belastung der Phenylringe mit $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen wegen sterischer Wechselwirkungen eine Einebnung des Moleküls begünstigen.

Schliesslich zeigt das ^1H -KMR-Spektrum von (III), dass alle drei Phenylringe des TPB als π -Donatoren wirken. Das Flächenverhältnis von 3/15 ist hierfür ebenso Beleg wie das einzige, scharfe Signal der Zentralringprotonen. Wahrscheinlich liegen in (III) gleichsinnig gegen den Zentralring verdrehte $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen vor. Damit kann aber das Vorliegen anderer Konformerer nicht zwingend ausgeschlossen werden.

^1H -kernresonanzspektroskopisch liess sich das zu (I) isomere phenylgebundene $\text{C}_{24}\text{H}_{18} \cdot \text{Cr}(\text{CO})_3$ desgleichen das zu (II) isomere π -Benzol- π -phenyl-1,3,5-triphenylbenzol-bis(chromtricarboxyl) nicht nachweisen. Wir schliessen daraus auf Instabilität dieser Verbindungen verglichen mit (I) bzw. (II) und auf eine Wanderung der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen von (I) während der Reaktion zu (II) vom zentralen Benzolring an eine Phenylgruppe. Diese erfolgt offenbar sehr rasch, sobald eine $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe einen Phenylring bindungsmässig beansprucht.

Bei sukzessiver Belastung des 1,3,5-Triphenylbenzols durch $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen werden somit die Phenylgruppen als π -Donatoren begünstigt. Dieses Verhalten deckt sich mit dem des 1,4-Diphenylbenzols⁸. In 1,4-Diphenylbenzol-bis(chromtricarboxyl) liegen ebenfalls π -phenylgebundene $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen vor; ein π -Benzol- π -phenyl-komplex entzog sich der Beobachtung. Eine "Kumulierung" von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ an benachbarten 6π -Elektronensystemen, wie sie etwa im Diphenyl-bis(chromtricarboxyl) vorliegt⁹, wird im dem von uns untersuchten System augenscheinlich vermieden.

Die Elektronenspektren von TPB sowie von (I)–(III), die in Fig. 2 wiedergegeben sind, können zur Unterscheidung von phenyl- bzw. benzolgebundenem $\text{Cr}(\text{CO})_3$ herangezogen werden.

Das Elektronenspektrum des 1,3,5-Triphenylbenzols gleicht weitgehend dem des 2,4,6-Triphenylphosphorins¹¹, die molaren Extinktionskoeffizienten liegen allerdings bei kleineren Werten. Die stärkste bathochrome Verschiebung bei der Komplexbildung findet man für (I). Einer Schulter bei 23500 cm^{-1} folgt ein gut ausgeprägtes Maximum bei 28000 cm^{-1} . Die bei (I) beobachtbare Schulter findet sich bei (II) und (III) um 1000 cm^{-1} kurzweilig verschoben und besser ausgeprägt, da das zweite Maximum im Gegensatz zu (I) bei 30300 cm^{-1} liegt, und daher eine bessere Separation der beiden Banden gegeben ist.

Die molare Extinktion der langwelligsten Banden verdoppelt sich mit der

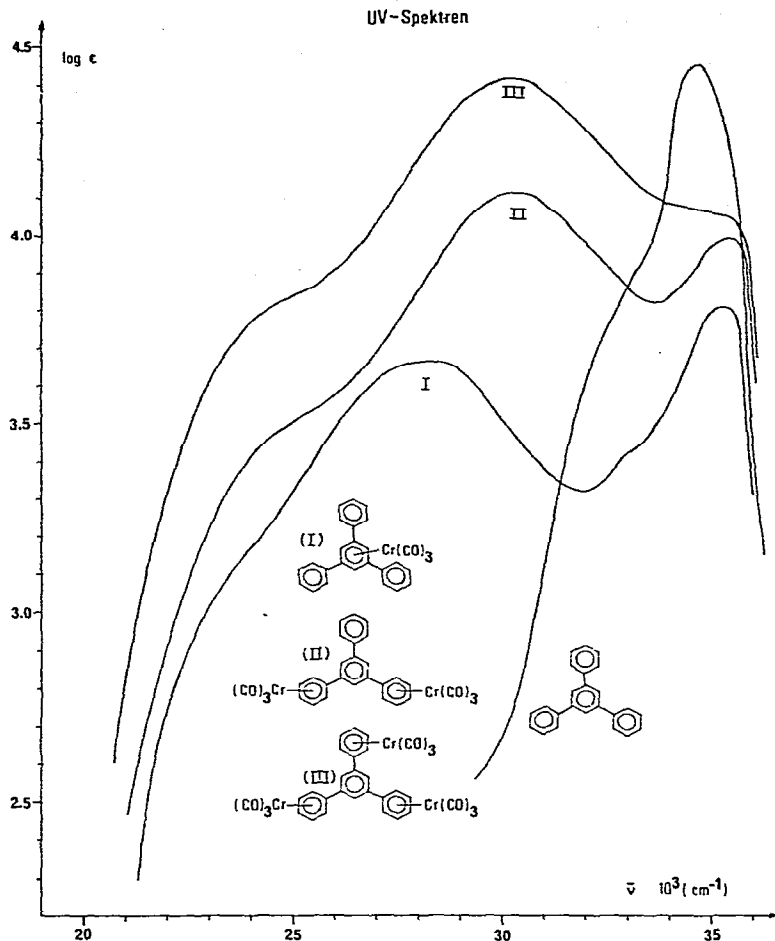


Fig. 2. Elektronenspektren von 1,3,5-Triphenylbenzol, 1,3,5-Triphenylbenzol-chromtricarbonyl, 1,3,5-Triphenylbenzol-bis(chromtricarbonyl) sowie von 1,3,5-Triphenylbenzol-tris(chromtricarbonyl).

Zahl der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen. Hieraus folgt, dass diese Bande ebenso wie jene um 30000 cm^{-1} mit einer Beteiligung der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe an der Energieabsorption verbunden ist. Beide Banden sind damit CT-Übergängen zuzuordnen. Gleiches gilt auch für die kürzestwellige Absorption. Weiters erkennt man aus Fig. 2, dass nur im Elektronenspektrum von (I) eine Bande geringerer Intensität (bei 28000 cm^{-1}) noch deutlich zu erkennen ist, die auch im freien Liganden vorliegt, nicht aber bei (II) und (III). Diese Bande dürfte die Gegenwart der freien Phenylgruppen anzeigen. Obschon auch in (II) noch eine freie Phenylgruppe vorhanden ist, wird diese Bande offenbar verdeckt. Die Bande bei 35000 cm^{-1} ordnet man nach Untersuchungen von Cais und Lindquist einem CT-Übergang vom Metall zu den CO-Liganden zu¹². Für diese nicht ganz unumstrittene Zuordnung^{13,14} spricht, dass ϵ_{mol} mit steigender Zahl von $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen etwa um gleiche Beträge zunimmt. Andererseits liegt beim freien Liganden an dieser Stelle eine Bande relativ grosser Extinktion. Diese Bande wird in (I)–(III) offenbar von einer CT-Bande überlagert. Diese qualitativen Be-

trachtungen bedürfen einer Untermauerung etwa durch MO-Berechnungen.

Die massenspektrometrische Untersuchung der Verbindungen (I)–(III) (vgl. Fig. 3a–c) bestätigt, dass es sich bei den Komplexen um Molekülverbindungen der erwarteten Molekülgrösse handelt.

(I) verliert, wie für Aromaten–chromtricarbone charakteristisch, leicht 2 CO-Gruppen¹⁵. Mit grösster Häufigkeit tritt ein Ion der Masse 309, das Ion des 1,3,5-Triphenylbenzol–chroms auf; nur weniger stark ist das Signal des freien TPB-Ions. Die Fragmentierung entspricht wahrscheinlich weitgehend dem des Benzolchromtricarbons, d.h. erst nach Abspaltung der CO-Gruppen wird das Metall vom Aromaten gelöst, danach erfolgt die Fragmentierung des Liganden¹⁶.

Im Massenspektrum von (II) fanden wir das Molekül-Ion als Signal sehr geringer Intensität. Ein um 2 oder 4 CO-Gruppen ärmeres Fragment beobachteten wir bei der Bruchstückbildung nicht. Im Hinblick auf die Instabilität von Bruchstücken $L \cdot Cr(CO)_2$ interpretieren wir das Ion der Masse 494, $C_{24}H_{18}Cr_2(CO)_3$ als $C_{24}H_{18} \cdot Cr \cdot Cr(CO)_3$. Dies scheint uns umso mehr gerechtfertigt als auch ein $C_{24}H_{18}Cr_2(CO)$ nicht auftritt, wohl aber $C_{24}H_{18}Cr_2$, d.h. bei der Fragmentierung von (II) werden bei Bruchstücken, die zwei Cr-Atome enthalten, durch den Elektronenstoss jeweils 3 CO-Gruppen vom Metall abgelöst. Neben diesem Ablösen von CO-Gruppen aus (II), verliert das Molekül bevorzugt eine ganze $Cr(CO)_3$ -Gruppe. Dadurch resultiert das Ion von (I), das den beobachteten Intensitäten nach, wie dieses weiter fragmentiert.

Das Massenspektrum von (III) ist gekennzeichnet durch drei Bruchstücktypen, nämlich 1, 2 oder 3 Cr-Atome enthaltende. Erkennbar sind jeweils Ionen, die der Molmasse von (III), (II) und (I) entsprechen, d.h. (III) verliert ebenso wie (II) leicht $Cr(CO)_3$ -Gruppen. Unter Berücksichtigung des oben bereits genannten Befundes, dass π -komplex gebundenes $Cr(CO)_3$ bevorzugt 2 CO-Gruppen abspaltet, nehmen wir an, dass $C_{24}H_{18}Cr_3(CO)_6$ als $C_{24}H_{18} \cdot (Cr(CO)_3)_2 \cdot Cr$, $C_{24}H_{18}Cr_3(CO)_5$ als $C_{24}H_{18} \cdot (Cr(CO))_2 \cdot Cr(CO)_3$ und $C_{24}H_{18}Cr_3(CO)_2$ als $C_{24}H_{18} \cdot (Cr(CO))_2 \cdot Cr$ zu formulieren sind.

Das zwei Cr-Atome enthaltende Fragment $C_{24}H_{18}Cr_2(CO)$ dürfte ausgehend

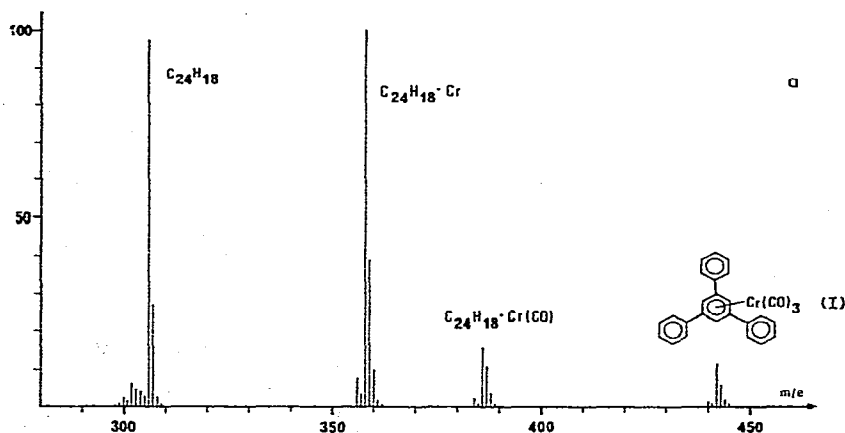
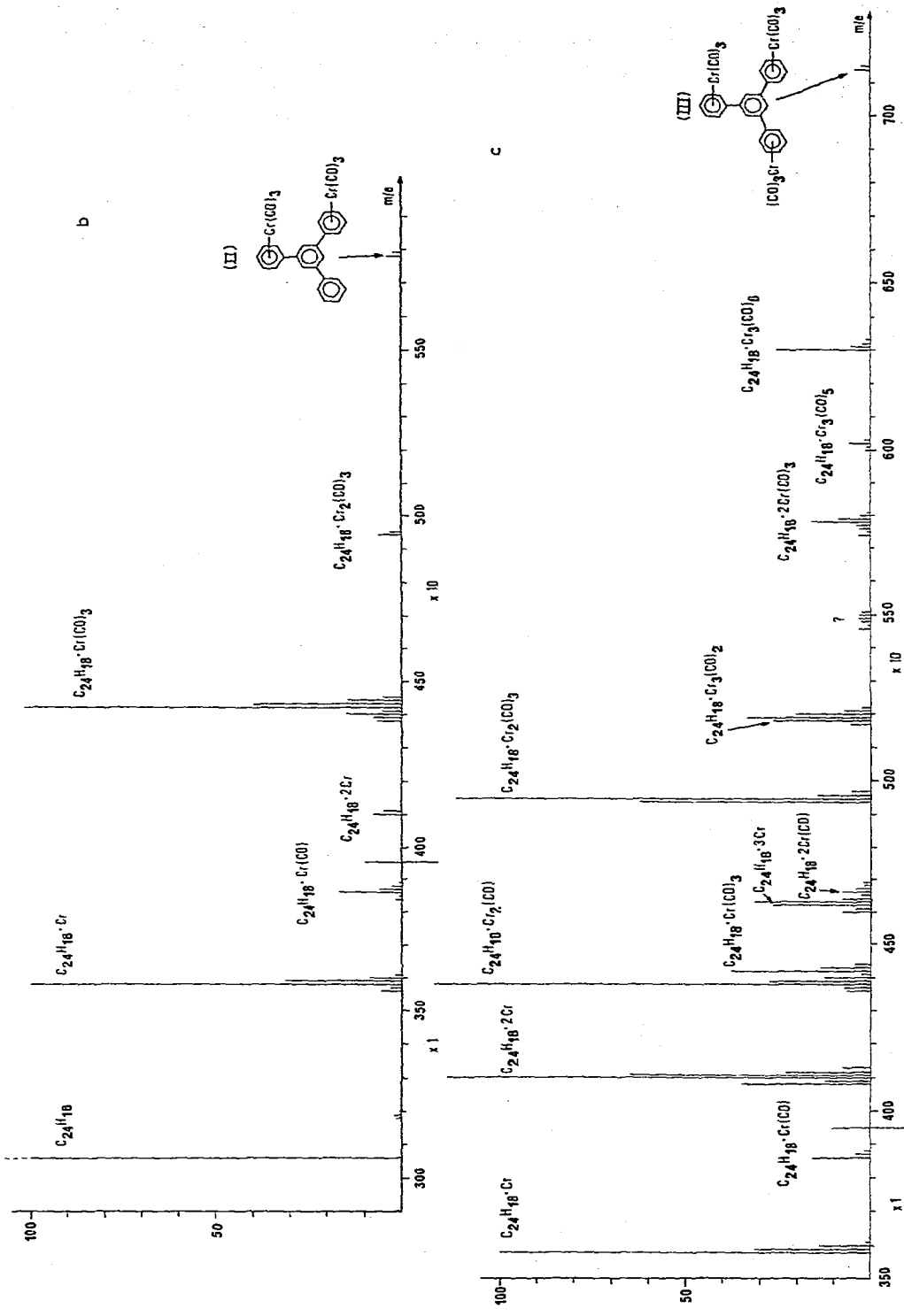


Fig. 3. Massenspektren. (a) von 1,3,5-Triphenylbenzol–chromtricarbonsyl (I); (b) von 1,3,5-Triphenylbenzol–bis(chromtricarbonsyl) (II); (c) von 1,3,5-Triphenylbenzol–tris(chromtricarbonsyl) (III). Aufgeführt sind nur Bruchstücke bis zur Masse des TPB (Für Fig. 3b und 3c siehe S. 161).



von einem drei Cr-Atome enthaltenden Bruchstück entstanden sein, denn es tritt bei der Bruchstückbildung von (II) nicht auf. Auch der Befund, dass $C_{24}H_{18}Cr_2(CO)_3$ mit ungleich grösserer Intensität im Massenspektrum von (III), verglichen mit (II), beobachtet wird, legt nahe, dass es noch auf einem anderen Zerfallsweg entsteht. Metastabile Peaks entzogen sich der Beobachtung; daher war eine Absicherung der Zerfallswege nicht möglich.

Wir schliessen aus dem Ergebnis unserer Untersuchung, dass der Unterschied in der π -Basizität des zentralen Benzolringes und der Phenylgruppen von TPB erwartungsgemäss nicht sonderlich gross ist. Jedoch kommt dem Benzolring eine etwas grössere, symmetriebedingte π -Basizität zu.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1,3,5-Triphenylbenzol-tricarbonylchrom(O)

2 g 1,3,5-Triphenylbenzol (6.5 mMol) erhitzte man mit 880 mg $Cr(CO)_6$ (4 mMol) in 50 ml Dibutyläther unter Stickstoff 15 Stdn. unter Rückfluss. Freigesetztes CO entwich über ein Sperrventil. Nach dem Erkalten klärte man die gelbe Lösung durch Filtration (G. 3). Nach Verjagen des Äthers bei 1 mm Hg wurde der Rückstand in der gerade ausreichenden Menge von Tetrahydrofuran gelöst, bis zur schwachen Trübung mit n-Pentan versetzt und die Lösung erneut durch Filtration geklärt. Zur Kristallisation belies man die Lösung zwei Tage im Kühlschrank. Dabei bildete sich ein gelber, pulvriger Niederschlag, der mit schönen, orangen, prismatischen Kristallen durchsetzt war. Diese wurden unter dem Mikroskop abgetrennt, mit Pentan und wenig Tetrahydrofuran gewaschen (eventuell umkristallisiert) und bei 10^{-1} mm Hg getrocknet. Ausbeute: 80 mg (I) (4.5%), Schmp. 190° (Zers.). (Gef.: C, 73.68; H, 4.57; Cr, 12.0. $C_{27}H_{18}CrO_3$ (442.4) ber.: C, 73.30; H, 4.10; Cr, 11.75%. Mol.-Gew.: 442 (massenspektrometrisch).

1,3,5-Triphenylbenzol-bis(tricarbonylchrom(O)) (II) und 1,3,5-Triphenylbenzol-tris(tricarbonylchrom(O)) (III)

In 50 ml Dibutyläther wurden 700 mg 1,3,5-Triphenylbenzol (2.3 mMol) und 3.0 g $Cr(CO)_6$ (13.6 mMol) 80 Stdn. zum Rückfluss erhitzt. Danach filtrierte man die heisse Lösung von einem gelben Niederschlag A ab. Aus dem Filtrat schied sich beim zweitägigem Stehen im Kühlschrank ein gelbes Pulver B ab, das aus Dibutyläther umkristallisiert und nach Waschen mit Pentan bei 10^{-1} mm Hg getrocknet wurde und sich als (II) erwies. Ausb. 180 mg (II) (13.6%), Schmp. 140° (Zers.).

Produkt A wurde zweimal aus CH_2Cl_2 -n-Pentan umkristallisiert. Erhalten wurden gelbe Kristalle von (III), Schmp. 250° (Zers.). Ausb. 230 mg (III) (14%). Gef.: C, 62.47; H, 3.44; Cr, 17.54. $C_{30}H_{18}Cr_2O_6$ (578.5) ber.: C, 62.29; H, 3.14; Cr, 17.98%. Mol.-Gew. 578 (massenspektrometrisch). Gef.: C, 55.46; H, 2.69; Cr, 21.76; $C_{33}H_{18}Cr_3O_9$ (714.4) ber. C, 55.47; H, 2.54; Cr, 21.84%. Mol.-Gew. 714 (massenspektrometrisch).

Zur Aufnahme der IR-Spektren stand ein IR-Spektrometer 217 der Fa. Perkin-Elmer, zur Registrierung der UV-Spektren ein Leitz-Unicam-Gerät SP 800 sowie für die 1H -KMR-Spektren ein Varian A60-Kernresonanzspektrometer zur Verfügung. Zur Aufnahme der Massenspektren diente ein Atlas-Varian CH-7-Gerät.

Die Elementaranalysen wurden teils vom mikroanalytischen Labor des Instituts, teils von der Fa. Pascher, Bonn, ausgeführt.

DANK

Für die Förderung der vorliegenden Arbeit danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG. Weiterhin richten wir unseren Dank an Herrn Dr. H. Bachhuber, Herrn K. Schönauer, Frau G. Hanatschek und Frl. G. Bienlein für analytische und spektroskopische Untersuchungen.

LITERATUR

- 1 J. Deberitz und H. Nöth, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 2541.
- 2 H. Vahrenkamp und H. Nöth, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1148.
- 3 J. Deberitz und H. Nöth, unveröffentlichte Versuche.
- 4 D. J. Cram und D. J. Wilkinson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 5721.
- 5 B. Deubzer, E. O. Fischer, H. P. Fritz, C. G. Kreiter, N. Kriebitzsch, H. D. Simmons jr. und R. B. Willeford, Jr., *Chem. Ber.*, 100 (1967) 3084.
- 6 S. Pignataro und F. P. Lossing, *J. Organometal. Chem.*, 10 (1967) 531.
- 7 E. O. Fischer, H. A. Goodwin, C. G. Kreiter, H. D. Simmons, Jr., K. Sonogashira und S. B. Wild, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 359.
- 8 N. Maoz, A. Mandelbaum und M. Cais, *Tetrahedron Lett.*, (1965) 2087.
- 9 R. Ercoli, F. Calderazzo, A. Alberola, *La Chimia e l'Industria*, 41 (1959) 975.
P. Corradini, G. Allegra, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 2075.
- 10 R. D. Fischer, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 165.
- 11 J. Deberitz und H. Nöth, *J. Organometal. Chem.*, im Druck.
- 12 M. Cais und R. T. Lindquist, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84 (1962) 1167.
- 13 N. A. Beach und H. B. Gray, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90 (1968) 5713.
- 14 S. Yamada, H. Nakamura und R. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 30 (1957) 647; 33 (1960) 481.
- 15 J. Müller und P. Göser, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3314.
- 16 J. Müller und P. Göser, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 163.