

Acylderivate cyclischer Verbindungen, 6. Mitt.:¹

Acetylierung des Benzol-chrom-tricarbonyls und homologer Verbindungen

Von

R. Riemschneider, O. Becker und K. Franz

Aus der Freien Universität Berlin-Dahlem²

(Eingegangen am 4. Juni 1959)

Benzol-, Toluol- und Äthylbenzol-chrom-tricarbonyl, hergestellt aus $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und den entsprechenden Aromaten³, lassen sich durch Einwirkung von Acylchloriden in Gegenwart von AlCl_3 in Monoacylderivate überführen, wenn unter weitgehendem Ausschluß von Sauerstoff gearbeitet wird. Das aus Benzol-chrom-tricarbonyl vom Schmp. 162° und Acetylchlorid in Schwefelkohlenstoff unter den für Methylcyclopentadienylmangan-tricarbonyl beschriebenen⁴ Bedingungen synthetisierte orangefarbene Acetophenon-chrom-tricarbonyl (I) schmilzt bei 92° ⁵. Für die eingetretene Acetylierung sprechen außer der Elementaranalyse folgende Tatsachen: Aus I konnte beim Erhitzen mit oxydierenden Säuren Acetophenon abgespalten und als solches identifiziert werden. I reagiert mit Grignardverbindungen zu Carbinolen, mit Arylhydrazinen zu Hydrazonen. — I läßt sich durch nochmalige Acetylierung nicht ins Diacetylderivat verwandeln.

Das hier beschriebene Verhalten von Benzol-chrom-tricarbonyl und Homologen ist insofern bemerkenswert, als bisher⁶ alle Versuche, Sub-

¹ 5. Mitt., Chem. Ber. **92**, 1705 (1959).

² Anschrift für den Schriftverkehr: Prof. Dr. R. Riemschneider, Berlin-Charlottenburg 9, Bolivarallee 8.

³ G. Natta, R. Ercoli und F. Calderazzo, Chim. e Ind. [Milano] **40**, 287 (1958).

⁴ R. Riemschneider und H. G. Kassahn, Z. Naturforsch. **14b**, 348 (1959).

⁵ Vgl. auch unsere Dtsch. Bundes-Pat. Anm. R 23 693 IV b/120 vom 15. 7. 1958.

⁶ Bis Juli 1958.

stitutionsreaktionen bei Aromatenkomplexen von Metallen zu erreichen, negativ verlaufen sind⁷.

*Acetophenon-chrom-tricarbonyl*⁵ (I): Zu 10 g (0,075 Mol) AlCl_3 und 30 ccm CS_2 werden im Stickstoffstrom bei -5° unter Rühren im Verlauf von 90 Min. 12,8 g (0,06 Mol) Benzol-chrom-tricarbonyl und eine Lösung von 5,9 g (0,075 Mol) Acetylchlorid in 30 ccm CS_2 gegeben. Anschließend wird noch 40 Min. bei 10° gerührt und zur Vervollständigung der Umsetzung 20 Min. zum Sieden erhitzt. Zum stark abgekühlten Reaktionsprodukt werden unter Rühren in N_2 -Atmosphäre 100 g Eis und 15 ccm konz. Salzsäure gegeben und dann mehrfach mit Äther extrahiert. Nach Waschen, Trocknen und Absaugen des Äthers hinterbleibt ein Rückstand (11 g), aus dem durch Vakuumsublimation und Kristallisation aus Hexan I vom Schmp. 92° abgetrennt werden konnte.

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{CrO}_4$ (256,2). Ber. C 51,52, H 3,12, Cr 20,3.
Gef. C 51,58, H 3,22, Cr 20,2.

Methyl-acetophenon-chrom-tricarbonyl (aus Toluol-chrom-tricarbonyl und Acetylchlorid):

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{CrO}_4$ (270,2). Ber. C 53,10, H 3,71. Gef. C 53,20, H 3,88.

Äthyl-acetophenon-chrom-tricarbonyl:

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{CrO}_4$ (284,2). Ber. C 54,90, H 4,22. Gef. C 55,01, H 4,34.

⁷ Zum Beispiel: *H. P. Fritz* und *E. O. Fischer*, *Z. Naturforsch.* **12b**, 67 (1957).