

**Zum rotameren Verhalten des Phenyl-  
und Phenyltricarboxylchrom-liganden in 2-substituierten  
1,3-Dioxanen: Ein Vergleich\***

Von

**Hildegard Keller, Christine Krieger, Elisabeth Langer,  
Harald Lehner und Karl Schlögl\*\***

Organisch-Chemisches Institut, Universität Wien, Österreich

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 16. Juli 1976)

*Concerning the Rotameric Behaviour of the Phenyl- and Phenyl-  
tricarboxylchromium-Ligand in 2-Substituted 1,3-Dioxanes:  
A Comparison*

Dipole moment measurements, NMR-spectroscopical methods and dipole-dipole interaction calculations applied to 2-benchro-trenyl-1,3-dioxanes and a comparison with o-substituted 2-phenyl derivatives furnish evidence, that in both cases the rotameric state is mainly determined by the steric demand of the substituent being attached to phenyl: the declination angle ( $\tau$ ) of the  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -group from the bisectonal cisoid relation (with respect to H on C-2) is identical with that for the ortho substituent and amounts to about 60 degs. The influence of the  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -fragment on the conformational behaviour of the benzene moiety in geminal 2,2-disubstituted derivatives is consistent with these results: the assumption of an axial and gonal conformation for the phenyl ring, which had recently been established for 2-alkyl-2-phenyl-1,3-dioxanes, is no longer valid for the 2-alkyl-2-phenyltricarboxylchromium compounds.

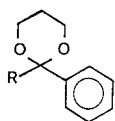
Einleitung

Das Konzept der Additivität freier Konformationsenthalpien von Liganden in ali- und heterocyclischen Ringsystemen hat auf Grund seines Versagens bei geminaler Disubstitution zu einer Reihe interessanter und nützlicher Ergebnisse geführt<sup>2, 3</sup>. Besonders starke Abweichungen wurden vor allem dann beobachtet, wenn an der geminalen Disubstitution zumindest ein Ligand ohne zylindrische, konische oder

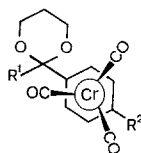
\* 40. Mitt. über Stereochemie von Metallocenen; 39. Mitt. siehe Lit. <sup>1</sup>.

\*\* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny mit besten Wünschen zum Geburtstag gewidmet.

Kugelsymmetrie (bezüglich der Ring—Ligand—C—C-Einfachbindung) beteiligt war. Dafür wurde das Auftreten energetisch unterschiedlicher Rotamerer in äquatorialer bzw. axialer Lage verantwortlich gemacht. Die Konformationsänderungen sollten ursächlich mit den durch einen Zweitsubstituenten induzierten Spannungen verknüpft sein, die sich der — in monosubstituierten Derivaten allein konformationsbestimmenden — Ring—Ligand-Wechselwirkung überlagern. Auf dieser Basis



	R
1	H
2	CH <sub>3</sub>
3	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>



	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
4	H	H
5	CH <sub>3</sub>	H
6	H	CH <sub>3</sub>
7	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H

konnten viele experimentelle Ergebnisse bei phenyl-substituierten Cyclohexanen<sup>3</sup>, 1,3-Dioxanen<sup>4-7</sup>, 1,3-Dithianen<sup>8</sup> und Glutarsäureanhydriden<sup>9</sup> erklärt werden. Kürzlich wurde über das rotamere Verhalten von 2-Phenyl-1,3-dioxan (1) und die bei Variation der Raumerfüllung in der  $\sigma_h$ -Ebene des Benzolringes durch Substitution eintretenden Konformationsänderungen berichtet<sup>10</sup>. Eine Änderung des Raumbedarfs senkrecht zur Hauptebene des Phenylrestes ist offensichtlich durch Komplexierung mit Cr(CO)<sub>6</sub> unter Bildung der entsprechenden „Benchrotrene“ möglich. Auch hierbei bietet sich zur Charakterisierung des jeweiligen rotameren Zustandes das Dipolmoment als experimentell leicht erfaßbare Meßgröße an. Die erhaltenen Ergebnisse sind nicht nur in Hinblick auf einen Vergleich mit den Phenyl-Derivaten interessant, sondern sollen darüber hinaus einen Beitrag zum rotameren Verhalten des diesbezüglich kaum untersuchten Metallocenliganden liefern.

#### Methodik

Die Dipolmomente der Dioxane 4, 6 und 7 wurden nach der Methode von Hedestrand und Guggenheim<sup>11, 12</sup> durch Ermittlung der Konzentrationsabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten (WTW-Gerät DM 01, Zelle DFL 1) und Brechungsindices (Abbé-Präzisionsrefraktometer Zeiss) in getrocknetem (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Säule) Cyclohexan (Uvasol, Merck) bzw. bei 6 in Benzol (Uvasol, Merck) bei 20,000 ± 0,005 °C erhalten. Die Genauigkeit der ermittelten Momente beträgt ± 0,1 D. In den Dioxanen 4, 6 und 7

ändern die beiden Partialmomente  $\mu_1$  und  $\mu_2$  bei Drehung um die C-Aryl—C-2-Bindung (Rotationsachse) ihre relative Lage, die durch den Azimuth ( $\eta$ ) ausgedrückt ist, und geben zu einem konformationsabhängigen Gesamtmoment ( $\mu$ ) Anlaß (siehe Abb. 1). Dieses errechnet sich aus<sup>13</sup>:

$$\mu^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2 \mu_1 \mu_2 (\sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \eta + \cos \theta_1 \cos \theta_2). \quad (1)$$

Das Dioxanmoment ( $\mu_1 = 2,15$  D)<sup>14</sup> steht senkrecht auf die O-1—C-2—O-3-Ebene; es schließt mit der äquatorialen C-Aryl—C-2-

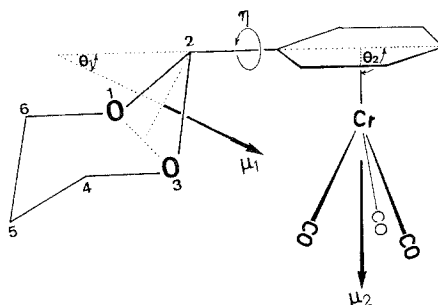


Abb. 1. Darstellung der um die Rotationsachse gegeneinander beweglichen Partialmomente  $\mu_1$  und  $\mu_2$  in 2-Benchrotrenyl-1,3-dioxanen

Achse den Winkel  $\theta_1 = 37^\circ$  ein, für die axiale Achse wurde  $\theta_1'$  mit  $146^\circ$  angenommen. Das Benchrotrenylmoment steht in beiden Fällen senkrecht auf die Rotationsachse ( $\theta_2 = 90^\circ$ ). Somit vereinfacht sich (1) zu:

$$\mu^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2 \mu_1 \mu_2 \sin \theta_1 \cos \eta. \quad (2)$$

Das Dipolmoment substituierter Benchrotrene ist nicht exakt als Vektorsumme von Partialmomenten interpretierbar<sup>15</sup>, da die geänderte Elektronendichte am Aromaten den  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Dipol modifiziert. Größe und Richtung des resultierenden Moments sind deshalb nicht genau festgelegt. Beide Effekte sind jedoch gering, und der sich (bei Verwendung der Vektoradditionsmethode) ergebende Fehler kann mit Hilfe der Ergebnisse an Methyl- und Halogen-substituierten Benchrotrenen<sup>15</sup> abgeschätzt werden: Das Partialmoment von Tricarbornylchrom sollte bei Erhaltung seiner orthogonalen Orientierung bezüglich der Benzolringebene mit einer Unsicherheit von  $\pm 0,2$  D behaftet sein, jedoch ist eine Verringerung des Moments wegen der Elektronenakzeptoreigenschaft der Dioxangruppierung wahrscheinlicher. Durch Messung der Dipolmomente von Benzoltricarbornylchrom und Toluoltricarbornylchrom wurde  $\mu_2$  (für **4** und **7**) zu  $4,59 \pm 0,1$  D (in Cyclohexan) bzw. (für **6**) zu  $5,12 \pm 0,1$  D (in Benzol) ermittelt. Die Torsionswinkel des Dioxanringes  $\varphi_{4,5} = \varphi_{5,6} = 55,0^\circ$  (**6**) bzw.  $54,1^\circ$  (**7**) erhielten wir aus den vicinalen Proton-Spinnkopplungskonstanten (siehe exper. Teil) nach der *R*-Wert-Methode<sup>16, 17</sup>. Die zur Ermittlung der Dipol—Dipol-Wechselwirkungsenergie von **4** notwendigen Parameter wurden<sup>18</sup> und<sup>19</sup> entnommen. Der Beitrag der non-bonded interactions zur Spannungsenergie für **3** wurde aus einer *Hill*-Funktion mit Hilfe des Computerprogramms FRANZ errechnet (vgl. <sup>19</sup>).

## Ergebnisse und Diskussion

## 1. Rotamerer Verhalten des Phenyltricarbonylchrom-liganden in 2-monosubstituierten Derivaten

Die experimentell bestimmten Dipolmomente für die Metallocene **4** bzw. **6** betragen 4,50 bzw. 4,86 D. Abb. 2 zeigt die aus Beziehung (2) folgende Abhängigkeit des Gesamtmoments ( $\mu$ ) vom Azimuth ( $\eta$ ) des äquatorialen Benchrotrenyl-liganden. Die Änderung des Dipolmoments ( $\mu$ )

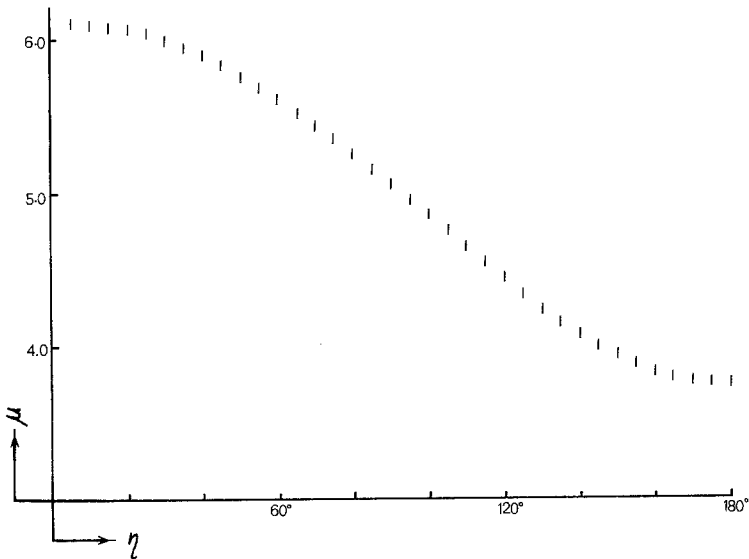


Abb. 2. Abhängigkeit des Gesamtdipolmoments  $\mu$  [D] vom Azimuth  $\eta$  [°] des äquatorialen Benchrotrenylliganden für **4**. Eine analoge Abhängigkeit gilt für **6**

mit dem Grad der Verdrillung ( $\eta$ ) ist im Bereich des für **4** ermittelten Wertes am größten (analoges gilt für **6**); deshalb wird ein Fehler des Dipolmoments<sup>15</sup> nur abgeschwächt auf  $\eta$  übertragen: zwischen  $\mu = 4,2$  und  $5,5$  D entspricht dem angenommenen Fehler von  $\Delta \mu_2 = 0,2$  D nur ein  $\Delta \eta = 10^\circ$ . Somit erhält man aus (2) ein  $\eta$  von  $117 \pm 10^\circ$  für **4** bzw.  $123 \pm 10^\circ$  für **6**. Bezogen auf die *cisoid* (synclinale) Stellung der Chromcarbonylgruppierung relativ zum Wasserstoffatom an C-2 des Dioxan-Teils ( $\eta = 180^\circ$ ,  $\tau = 0^\circ$ ) erhält man für  $\tau$  eine Abweichung von  $\sim 60^\circ$ .

Das bei **6** erhaltene Ergebnis kann als Kontrolle des für **4** ermittelten Betrags von  $\eta$  gewertet werden: für alle p-substituierten Derivate darf eine mit **4** übereinstimmende Konformation des Liganden bezüglich der Rotationsachse als gesichert gelten (vgl. auch <sup>10</sup>); die praktische Übereinstimmung von  $\eta$  (bzw.  $\tau$ ) bei **4** und **6** liefert eine nachträgliche Berechtigung für die zugrunde gelegten Annahmen (siehe Methodik).

Ein Vergleich mit der Konformation o-substituierter 2-Phenyl-1,3-dioxane<sup>10</sup> (s. Abb. 3) zeigt, daß in beiden Fällen der gleiche Torsionswinkel zwischen raumerfüllender Gruppe und Bezugsatom (H an C-2) zu beobachten ist ( $\tau = 60^\circ$ , s. Abb. 3). Der zum Chromcarbonylrest orthogonale Benzolring weicht von der bisectionalen Lage um den Winkel  $\tau = 150^\circ$  ab.

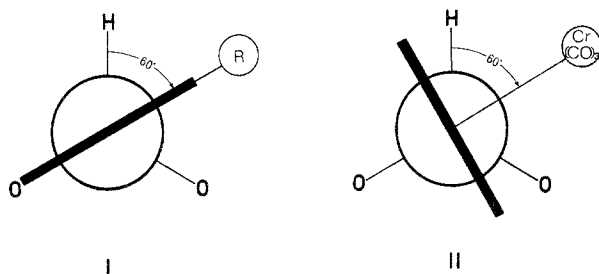


Abb. 3. Konformation o-substituierter 2-Phenyl-1,3-dioxane **I** und 2-Phenyltricarbornylchrom-1,3-dioxane **II**

zu beobachten ist ( $\tau = 60^\circ$ , s. Abb. 3). Der zum Chromcarbonylrest orthogonale Benzolring weicht von der bisectionalen Lage um den Winkel  $\tau = 150^\circ$  ab.

Eine Interpretation der Ergebnisse auf Grund der geänderten sterischen Erfordernisse ist nur dann relevant, wenn zusätzliche konformationsbestimmende Faktoren, wie z. B. Dipol—Dipol-Wechselwirkungen vernachlässigt werden dürfen. Für o-substituierte 2-Phenyl-1,3-dioxane wurde gezeigt, daß dieser Beitrag zum Energieprofil längs der „Rotationskoordinate“ unerheblich ist<sup>10</sup>. Eine äquivalente Aussage für die hier untersuchten Metallocene erhält man [ungeachtet des hohen Betrags des  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Dipols] wegen der großen räumlichen Distanz der beiden Momente aus einer rechnerischen Abschätzung der Dipol—Dipol-Wechselwirkungsenergie.

Eine weitere mögliche Fehlerquelle ist die allfällige Änderung der Geometrie des 1,3-Dioxan-Teils als Folge der durch den Substituenten induzierten Spannung: dies würde nämlich eine geänderte Orientierung des Dioxanmoments bezüglich der Rotationsachse bewirken. Es wurden daher an **6** die Torsionswinkel des C-4—C-5—C-6-Teils mit Hilfe der *R*-Wert-Methode (vgl. <sup>10</sup>, <sup>16</sup>, <sup>17</sup>) bestimmt und eine weitgehende Erhaltung der Geometrie des Dioxanskeletts gefunden (siehe Methodik und exper. Teil).

## 2. Konformation 2,2-geminal disubstituierter Derivate

Der durch die Komplexierung mit Tricarbonylchrom geänderte Raumbedarf des Phenylrestes sollte sich auch im konformativen Verhalten 2,2-geminal disubstituierter Derivate widerspiegeln: dies zeigt ein Vergleich von 2-Methyl-2-phenyl-1,3-dioxan (**2**) und 2,2-Diphenyl-1,3-dioxan (**3**) mit den entsprechenden komplexierten Verbindungen **5** und **7**.

2-Methyl-2-phenyl-1,3-dioxan (**2**) ist konformativ homogen<sup>6</sup>, wobei der Phenylrest die axiale gonale Konformation einnimmt. In **5** wäre bei axialer Orientierung des Bencrotrenylliganden eine vergleichbar günstige Ligand—Ligand-Wechselwirkung nur auf Kosten einer drastischen Erhöhung der Ligand—Ring-Wechselwirkung infolge des Hineinragens des Cr(CO)<sub>3</sub>-Fragments in das Innere des Dioxanringes gewährleistet. Da auch die axiale Methylgruppe energetisch ungünstig ist, überrascht es nicht, daß **5** konformativ inhomogen ist. Axiale und äquatoriale Konformation sind offenbar äquipopuliert, wie aus dem Teilspektrum der Dioxanprotonen (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-Fragment) im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum geschlossen werden kann: Das bei **2** auftretende AA'BB'CD-Spin-System ist im Falle von **5** praktisch zu A<sub>4</sub>B<sub>2</sub> entartet, einem Spektrentyp, der für 2,2-homodisubstituierte<sup>20</sup> 1,3-Dioxane im schnellen Gleichgewicht charakteristisch ist (vgl. auch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **3**).

Wegen der Nichtäquivalenz der beiden Substituenten in Stellung 2 wäre für das Teilspektrum der Dioxanprotonen bei **5** auch im schnellen Gleichgewicht ein AA'BB'CD-System mit geänderten Kopplungskonstanten zu fordern. Das beobachtete Koinzidieren zu einem Pseudo-A<sub>4</sub>B<sub>2</sub>-System ist auf der Basis annähernd gleicher Shift-Beiträge von Methyl- und Phenyltricarbonylchrom zu den Dioxanprotonen interpretierbar.

Eine weitere Möglichkeit, nämlich das Vorliegen von **5** in einer flexiblen Konformation, konnte wegen der Schwerlöslichkeit der Verbindung nicht mit Hilfe der Tieftemperatur-NMR-Methode ausgeschlossen werden, ist jedoch wegen der großen Energiedifferenz Sessel/Twistwanne im 1,3-Dioxansystem ( $\Delta E > 8 \text{ kcal/Mol}^4$ ) unwahrscheinlich.

Reproduzierbare Dipolmomentmessungen an **5** waren wegen der Zersetzlichkeit des Metallocens nicht möglich.

Bei **3** ist die gonale Konformation beider Phenylliganden plausibel. Eine Force-field-Rechnung liefert bei  $\tau = 90^\circ$  für beide Ringe ein Energieminimum (s. Abb. 4). Das durch Komplexierung aus **3** erhaltene **7** ist konformativ homogen und die Geometrie des Dioxanskeletts nach Ausweis der R-Wert Methode<sup>10, 16, 17</sup> praktisch unverändert (s. Methodik und exper. Teil). Der Vergleich mit **5** berechtigt zur Annahme einer axialen Stellung des unkomplexierten Phenylliganden. Das Dipolmoment von **7** beträgt 5,3 D, woraus man für  $\eta = 260^\circ$  (und für  $\tau = 80^\circ$ ) erhält. Dies bedeutet, daß das komplexierte Phenylfragment von **7** nahezu bisectional orientiert ist.

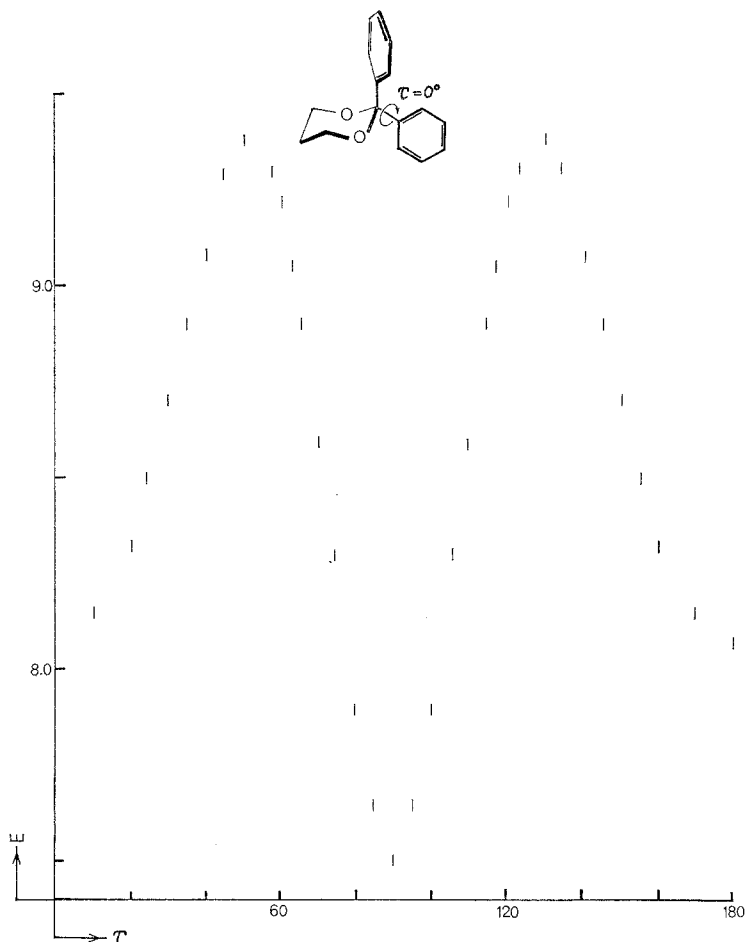


Abb. 4. Non-bonded interactions  $E$  [kcal/Mol] in Abhängigkeit von  $\tau$  [°] des äquatorialen — bei axial gonale festgehaltenem — Phenylliganden in **3**

Die Aufnahme der NMR- bzw. Massenspektren wurde in dankenswerter Weise von Frau *H. Martinek*, Herrn Dr. *W. Silhan* und Herrn *H. Bieler* ausgeführt. Dem „Österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung“ danken wir für die Unterstützung im Rahmen der Projekte 1610 und 1635. Nicht zuletzt sei dem „Interfakultären Rechenzentrum der Universität Wien“ für die Benützungszeit der Rechananlage (CDC Cyber 73) gedankt.

#### Experimenteller Teil

Zur Charakterisierung der Dioxane **3**–**7** verwendeten wir folgende Geräte: *Kofler*-Mikroskopheiztisch (Schmp.), Varian A-60A bzw. XL-100

(NMR), Varian MAT CH 7 (MS). Alle Reaktionen wurden unter Ar ausgeführt. Die Reinheitskontrolle der Metallocene **4**–**7** wurde mittels *LLC* (vgl. <sup>21</sup>) vorgenommen [Bedingungen: 2 m Carbowax 400 auf Corasil (Waters), Eluens: 0,2–0,5 ml/min Isooctan, *t* = 20 °C, Detektor: UV-Monitor (254 nm)]. Die verwendete Petrolätherfraktion (*PÄ*) hatte einen Siedebereich von 40–70 °C.

### 2,2-Diphenyl-1,3-dioxan (**3**)

Die Darstellung aus Benzophenon erfolgte nach der bei <sup>6</sup> bzw. <sup>10</sup> beschriebenen Methode. Aus 1,82 g Benzophenon erhielt man 1,94 g (81% d. Th.) **3**, Schmp. 114 °C (aus *PÄ*/Benzol).

$C_{16}H_{16}O_2$ . Ber. C 79,97, H 6,71. Gef. C 79,81, H 6,75.

NMR (60 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7,30 (m, 10 H, arom. Protonen), 3,90 und 1,70 ( $A_4B_2$ -System,  $J_{AB}$  = 5,0 Hz, 6 H, Protonen an C-4 sowie C-6 bzw. an C-5).

### 2-Benchrotrenyl-1,3-dioxan\* (**4**)

1,0 g (6,1 mMol) **1**<sup>22</sup> löste man in 10 ml Diglyme/Di-n-butyläther = 1/1, setzte 1,54 g (7 mMol)  $Cr(CO)_6$  zu und erhitzte in einem zugeschmolzenen Rohr 3 Stdn. auf 140°. Das Lösungsmittel wurde im Hochvak. abdestilliert, der Rückstand in Benzol aufgenommen und an einer Kieselgel-Säule (2 × 5 cm) chromatographiert. 1,5 g (82% d. Th.) **4**, gelbe Kristalle, Schmp. 106° (aus *PÄ*/Benzol).

$C_{13}H_{12}CrO_5$  (300,22).

MS (*m/e*): 300 (27, Molekülion), 244 (9), 217 (9), 216 (42), 188 (6), 187 (22), 186 (100), 184 (6), 164 (3), 161 (5), 160 (19), 159 (65), 158 (4), 157 (4), 145 (7).

NMR (60 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 5,70–5,00 ( $AA'BB'C$ -System, 5 H, Protonen des Benchrotrenylrestes); 5,21 (s, 1 H, Proton an C-2); 4,20, 3,90, 2,10, 1,39 ( $AA'BB'CD$ -System, 6 H,  $H_e$  an C-4 und C-6,  $H_a$  an C-4 und C-6,  $H_a$  an C-5 und  $H_e$  an C-5).

### 2-Methyl-2-benchrotrenyl-1,3-dioxan (**5**)

Darstellung analog **4**. Aus 1,0 g (5,6 mMol) **2**<sup>6</sup> und 1,54 g (7 mMol)  $Cr(CO)_6$  erhielt man 1,1 g (62% d. Th.) **5**; gelbe Kristalle, Schmp. 89° (aus Hexan).

$C_{14}H_{14}CrO_5$  (314,25).

MS (*m/e*): 314 (23, Molekülion), 258 (11), 244 (4), 243 (19), 231 (9), 230 (38), 215 (5), 214 (4), 202 (5), 201 (8), 200 (35), 193 (4), 188 (3), 186 (6), 176 (11), 175 (22), 174 (100), 173 (6), 172 (7), 163 (5).

NMR (60 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 5,30–4,50 ( $AA'BB'C$ -System, 5 H, Protonen des Benchrotrenylrestes); 3,50 und 1,45 („ $A_4B_2$ “-System, „ $J_{AB}$ “ = 5,5 Hz, 6 H, Protonen an C-4 sowie C-6 bzw. an C-5); 1,46 (s, 3 H, Methylgruppe an C-2).

\* Benchrotrenyl  $\triangleq$  Phenyltricarboxylchrom  $\triangleq$   $C_6H_5-Cr(CO)_3$ .



*2-(p-Methylbenchrotrenyl)-1,3-dioxan (6)*

Darstellung analog **4**. Aus 1,0 g (5,6 mMol) 2-p-Tolyl-1,3-dioxan<sup>10</sup> und 1,54 g (7 mMol) Cr(CO)<sub>6</sub> erhielt man 1,3 g (75% d. Th.) **6**, gelbe Kristalle, Schmp. 113—115° (aus *P*Ä/Benzol).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>CrO<sub>5</sub> (314,25).

MS (*m/e*): 314 (25, Molekülion), 312 (3), 259 (3), 258 (8), 232 (3), 231 (11), 230 (43), 229 (3), 228 (4), 202 (7), 201 (25), 200 (100), 199 (4), 198 (7), 187 (3), 179 (3), 178 (6), 175 (7), 174 (18), 173 (86), 172 (8), 171 (10), 170 (7).

NMR (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 5,38 und 4,39 (*AA'**BB'*-System, 4 H, Protonen des Benchrotrenylrestes), 4,89 (s, 1 H, Proton an C-2); 3,79, 3,35, 1,76 und 0,65 (*AA'**BB'**CD*-System, 6 H, H<sub>e</sub> an C-4 und C-6, H<sub>a</sub> an C-4 und C-6, H<sub>a</sub> an C-5 sowie H<sub>e</sub> an C-5; mit Hilfe des Rechenprogramms LAOCOON III<sup>23</sup> erhaltene Kopplungskonstanten:  $J_{\text{H-4(6)e-H-4(6)a}} = -11,0$  Hz,  $J_{\text{H-5e-H-5a}} = -13,6$  Hz,  $J_{\text{H-4(6)a-H-5a}} = 12,1$  Hz,  $J_{\text{H-4(6)e-H-5e}} = 1,1$  Hz,  $J_{\text{H-4(6)a-H-5e}} = 2,5$  Hz,  $J_{\text{H-4(6)e-H-5a}} = 4,9$  Hz,  $J_{\text{H-4e-H-6e}} = 2,4$  Hz); 1,60 (s, 3 H, Methylgruppe).

*2-Phenyl-2-benchrotrenyl-1,3-dioxan (7)*

Darstellung analog **4**. 1,5 g (6,2 mMol) **3** und 1,7 g (7,7 mMol) Cr(CO)<sub>6</sub> ergaben 1,42 g (61% d. Th.) **7**, Schmp. 160—166° (aus *P*Ä/Benzol).

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>CrO<sub>5</sub> (376,32).

MS (*m/e*): 376 (4, Molekülion), 320 (2), 293 (3), 292 (11), 262 (7), 240 (3), 239 (3), 235 (9), 234 (32), 186 (4), 182 (7), 181 (5), 170 (3), 167 (3), 165 (6), 164 (13), 163 (100).

NMR (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7,70—7,00 (*AA'**BB'**C*-System, 5 H, arom. Protonen); 5,45—5,25 und 4,50—4,30 (*AA'**BB'**C*-System, 5 H, Protonen des Benchrotrenylliganden); 3,65, 3,50, 2,02 und 0,63 (*AA'**BB'**CD*-System, 6 H, H<sub>e</sub> an C-4 und C-6, H<sub>a</sub> an C-4 und C-6, H<sub>a</sub> an C-5 sowie H<sub>e</sub> an C-5; mit Hilfe des Rechenprogramms LAOCOON III<sup>23</sup> erhaltene Kopplungskonstanten:  $J_{\text{H-4(6)e-H-4(6)a}} = -10,8$  Hz,  $J_{\text{H-5e-H-5a}} = -13,0$  Hz,  $J_{\text{H-4(6)a-H-5a}} = 12,2$  Hz,  $J_{\text{H-4(6)e-H-5e}} = 1,2$  Hz,  $J_{\text{H-4(6)a-H-5e}} = 2,9$  Hz,  $J_{\text{H-4(6)e-H-5a}} = 5,1$  Hz,  $J_{\text{H-4e-H-6e}} = 2,0$  Hz).

## Literatur

- <sup>1</sup> A. Meyer, H. Neudeck und K. Schlögl, Chem. Ber., im Druck.
- <sup>2</sup> B. L. Shapiro, M. J. Gattuso, N. F. Hepfinger, R. L. Shone und W. L. White, Tetrahedron Letters **1971**, 219.
- <sup>3</sup> N. L. Allinger und M. T. Tribble, Tetrahedron Letters **1971**, 3259.
- <sup>4</sup> M. J. O. Anteuinis, D. Tavernier und F. Borremans, Heterocycles **4**, 293 (1976).
- <sup>5</sup> E. Bernaert, M. Anteuinis und D. Tavernier, Bull. Soc. Chim. Belg. **83**, 357 (1974).
- <sup>6</sup> E. Langer und H. Lehner, Mh. Chem. **107**, 1 (1976).
- <sup>7</sup> E. N. Klimovickij, L. K. Juldaschewa, A. N. Verestschagin, G. N. Segeeveva und S. A. Debelaja, Izv. Akad. Nauk (SSSR) **1975**, 1070.
- <sup>8</sup> E. Langer und H. Lehner, Mh. Chem. **106**, 175 (1975).
- <sup>9</sup> F. J. Koer und C. Altona, Rec. Trav. Chim. Pays-bas **93**, 147 (1974).
- <sup>10</sup> H. Keller, E. Langer und H. Lehner, Mh. Chem. **107**, 949 (1976).

- <sup>11</sup> *C. P. Smyth*, Dielectric Behaviour and Structure (*L. P. Hammett*, Hrsg.). New York: McGraw-Hill. 1955.
- <sup>12</sup> *J. W. Smith*, Electric Dipole Moments. London: Butterworth. 1955.
- <sup>13</sup> *O. Exner*, Dipole Moments in Organic Chemistry. Stuttgart: G. Thieme. 1975.
- <sup>14</sup> *R. Walker* und *D. W. Davidson*, *Canad. J. Chem.* **37**, 492 (1959).
- <sup>15</sup> *E. W. Randall* und *L. E. Sutton*, *Proc. Roy. Soc.* **1959**, 93.
- <sup>16</sup> *J. B. Lambert*, *Acc. Chem. Res.* **4**, 87 (1971); *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 1836 (1967).
- <sup>17</sup> *H. R. Buys*, *Rec. Trav. Chim. Pays-bas* **88**, 1003 (1969).
- <sup>18</sup> *Ning-Shih Chiu*, *L. Schäfer* und *R. Seip*, *J. Organomet. Chem.* **101**, 331 (1975).
- <sup>19</sup> *B. Rees* und *P. Coppens*, *J. Organomet. Chem.* **42**, C 102 (1972).
- <sup>20</sup> *E. L. Eliel* und *M. C. Knoeber*, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 3444 (1968).
- <sup>21</sup> *R. Eberhardt*, *H. Lehner* und *K. Schlögl*, *Mh. Chem.* **104**, 1409 (1973).
- <sup>22</sup> *H. T. Kalff* und *E. Havinga*, *Rec. Trav. Chim. Pays-bas* **85**, 467 (1966).
- <sup>23</sup> *A. A. Bothner-By* und *S. M. Castellano*, in: Computer Programs for Chemistry (*D. F. Detar*, Hrsg.), Bd. 1. Benjamin. 1968.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Prof. Dr. K. Schlögl*  
*Organisch-Chemisches Institut*  
*Universität Wien*  
*Währinger Straße 38*  
*A-1090 Wien*  
*Österreich*