

Reaktionen von Komplexliganden, IV¹⁾

Stereoselektive Synthese substituierter Naphthaline: Darstellung und Struktur eines Tricarbonyl(naphthalin)chrom(0)- Komplexes

Karl Heinz Dötz*, Robert Dietz, Alexander von Imhof,
Hans Lorenz und Gottfried Huttner

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Arcisstr. 21, D-8000 München 2

Eingegangen am 14. Oktober 1975

Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) (**1**) reagiert mit 2-Pentin zu Tricarbonyl[1–4:9-10- η -(2-äthyl-4-methoxy-3-methyl-1-naphthol)]chrom(0) (**3**). Der neue Komplex wurde durch die üblichen spektroskopischen Methoden charakterisiert. Durch eine Röntgenstrukturanalyse wurde der stereoselektive Einbau des Alkins in die 2,3-Stellung des Naphthalinrings bewiesen.

Reactions of Complex Ligands, IV¹⁾

Stereoselective Synthesis of Substituted Naphthalenes:

Preparation and Structure of a Tricarbonyl(naphthalene)chromium(0) Complex

Pentacarbonyl(methoxyphenylcarbene)chromium(0) (**1**) reacts with 2-pentyne to give tricarbonyl-[1–4:9-10- η -(2-ethyl-4-methoxy-3-methyl-1-naphthol)]chromium(0) (**3**). The new complex was characterized by usual spectroscopic methods. An X-ray structure analysis established the stereoselective incorporation of the alkyne in the 2,3-positions of the naphthalene ring.

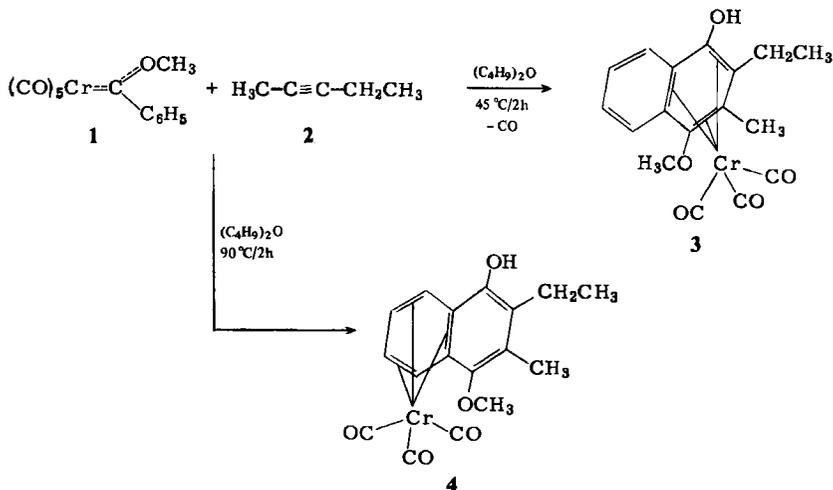
Die Umsetzung von Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) (**1**) mit Tolan führte unter Cyclisierung von Alkin sowie Carben- und Carbonylligand zu Tricarbonyl-(4-methoxy-2,3-diphenyl-1-naphthol)chrom(0)²⁾. Wir untersuchten den Einbau der Alkin-komponente in das Naphtholgerüst und berichten hier über die Umsetzung des Carbenkomplexes mit einem unsymmetrisch substituierten Dialkylacetylen.

Präparative Ergebnisse und spektroskopische Untersuchungen

1 reagiert mit 2-Pentin (**2**) in Di-n-butyläther unter milden Bedingungen zu Tricarbonyl-[1–4:9-10- η -(2-äthyl-4-methoxy-3-methyl-1-naphthol)]chrom(0) (**3**). Das Reaktionsprodukt erwies sich nach säulenchromatographischer Reinigung als ¹H-NMR-spektroskopisch rein. Insbesondere konnte damit kein zu **3** isomeres Tricarbonyl[1–4:9-10- η -(3-äthyl-4-methoxy-2-methyl-1-naphthol)]chrom(0) nachgewiesen werden.

¹⁾ III. Mittell.: K. H. Dötz und C. G. Kreiter, Chem. Ber. 109, 2026 (1976), vorstehend.

²⁾ K. H. Dötz, Angew. Chem. 87, 672 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 14, 644 (1975).



¹H-NMR-Spektren

Der Ort der Koordination des neu aufgebauten Naphtholliganden an die Cr(CO)₃-Einheit in 3 läßt sich aus den ¹H-NMR-Daten (Tab. 1) ableiten. Die Protonen 5–8 zeigen das für den unsubstituierten Naphthalinring erwartete ABCD-System. Da ihre Resonanzen nicht wie bei Wasserstoffatomen eines an ein Tricarbonylchromfragment gebundenen Benzolkerns nach höherem Feld verschoben sind, ist eine Koordination der Cr(CO)₃-Einheit ausschließlich an den substituierten Naphthalinring zu folgern. Dies wird weiterhin dadurch bewiesen, daß bei dem zu 3 isomeren 4, das aus 1 und 2 bei höheren Reaktionstemperaturen entsteht, die Signale der aromatischen Protonen in für π-Aromaten-Komplexe charakteristischer Weise nach höherem Feld verschoben sind (Tab. 1).

Die genaue Zuordnung der funktionellen Gruppen in den Positionen 1–4 des Naphthalinrings konnte nicht allein aufgrund der ¹H-NMR-Daten, sondern erst in Verbindung mit der Röntgenstrukturanalyse erfolgen (s. unten).

Tab. 1. ¹H-chemische Verschiebungen von 3 und 4, δ-Werte in ppm
(int. TMS, [D₆]Aceton, –30 °C)

	3	4		3	4
OH	8.99 (s, br)	8.99 (s, br)	ArCH ₂	2.8 (q, br)	2.8 (q, br)
5-, 8-H	8.15 (m)	6.63 (m)	ArCH ₃	2.5 (s)	2.48 (s)
6-, 7-H	7.67 (m)	5.85 (m)	CH ₂ CH ₃	1.11 (t)	1.11 (t)
OCH ₃	3.98 (s)	3.93 (s)			

IR-Spektren

Komplexverbindungen des Typs Tricarbonyl-Aromat-Metall zeigen in der Regel zwei IR-aktive Banden, die Schwingungen der Rasse A₁ bzw. E zuzuordnen sind. Während jedoch bei Komplexen mit Liganden niederer Symmetrie wie beispielsweise kondensierten Aromaten oder Heterocyclen die Entartung der zur längerwelligen Absorption führenden

E-Schwingung aufgehoben ist, beobachtet man für die kürzerwellige A_1 -Schwingung stets eine scharfe Bande³⁾. Überraschenderweise findet man nun für den Komplex **3** im kürzerwelligen Bereich bei Raumtemperatur eindeutig *zwei* um 4 cm^{-1} getrennte Absorptionen. Eine Verunreinigung durch eine zweite Substanz kann ebenso wie eine teilweise Isomerisierung zu **4** aufgrund analytischer sowie ^1H -NMR- und IR-spektroskopischer Befunde ausgeschlossen werden.

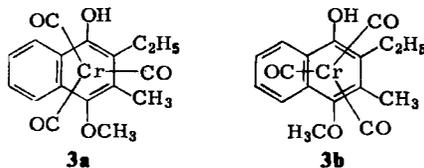
Im Vergleich zu **3** sind beim Isomeren **4** entsprechend einem vermindertem Donor-Akzeptor-Verhältnis des Naphtholliganden bei Koordination des unsubstituierten Ringes die $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen deutlich kurzwellig verschoben (Tab. 2).

Tab. 2. $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen [cm^{-1}] von **3** und **4** (in CS_2)

3	1951 vs 1955 vs	1877 vs (br), 1870 vs (sh) (br)
4	1961 vs	1890 vs (sh) (br), 1881 vs (br)

vs = sehr stark, sh = Schulter.

Schon früher wurde bei Derivaten des Tricarbonyl(benzol)chroms(0) eine Rotation des Aromaten um die Ring-Metall-Bindung NMR-spektroskopisch nachgewiesen⁴⁻⁶⁾. Wir haben nun auch IR-spektroskopische Hinweise für diese Molekülbewegung gefunden. Aus dem Auftreten zweier kurzweiliger $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen folgern wir, daß **3** in Lösung bevorzugt in Form zweier Rotamerer auftritt. Dabei sollten die beiden gestaffelten Konformationen **a** und **b** aus sterischen Gründen begünstigt sein.



Röntgenstrukturanalyse

Um die für die Orientierung des Alkyls beim Einbau in den Naphthalinring aufschlußreiche Frage nach der Stellung der Substituenten am Aromatengerüst – insbesondere der Methyl- und Äthylgruppe – zu beantworten, wurde der Molekülbau von **3** röntgenographisch bestimmt.

Kristalldaten: $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{CrO}_5$ (**3**), orthorhombisch, Raumgruppe $Pbca$, $a = 1408(1)$, $b = 1622(1)$, $c = 1387(1)\text{ pm}$, $V = 3166(4) \cdot 10^6\text{ pm}^3$, $Z = 8$.

³⁾ R. D. Fischer, Chem. Ber. **93**, 165 (1960).

⁴⁾ D. E. F. Gracey, W. R. Jackson, W. B. Jennings, S. C. Rennison und R. Spratt, J. Chem. Soc. **B** **1969**, 1210.

⁵⁾ W. R. Jackson, W. B. Jennings, S. C. Rennison und R. Spratt, J. Chem. Soc. **B** **1969**, 1214.

⁶⁾ G. Barbieri und F. Taddei, Chem. Commun. **1970**, 312.

⁷⁾ W. R. Jackson, W. B. Jennings und R. Spratt, Chem. Commun. **1970**, 593.

⁸⁾ B. P. Roques, C. Segard, S. Combrisson und F. Wehrli, J. Organomet. Chem. **73**, 327 (1974).

Von einem unter Stickstoff in eine Glaskapillare eingeschmolzenen Einkristall der Verbindung 3 wurden auf einem SYNTAX P 21-Diffraktometer insgesamt 1338 unabhängige signifikante Reflexe gemessen. Die Struktur wurde nach der Schweratom-Methode gelöst und anisotrop bis zu einem Übereinstimmungsfaktor $R_1 = 0.055$ verfeinert.

Die Rechnungen wurden mit dem Strukturlösungssystem SYNTAX-XTL durchgeführt; die Zeichnungen wurden mit dem Programm TUMGR an einem Telefunken-Rechner TR 440 erstellt.

Strukturbeschreibung

Tab. 3 enthält die Strukturparameter, die Abb. zeigt eine Ansicht des Moleküls und enthält zugleich die wichtigsten Atomabstände.

Tab. 3. Strukturparameter von 3⁹⁾

Atom	\bar{x}/a	\bar{y}/b	\bar{z}/c	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Cr	0,59656(8)	0,07451(7)	0,28936(8)	2,83(5)	2,76(5)	1,98(5)	-0,25(6)	-0,06(6)	0,28(5)
O(1)	0,6793(5)	0,1195(5)	0,1645(5)	2,1(4)	3,5(4)	2,6(4)	0,3(3)	-0,3(3)	0,8(3)
O(2)	0,6255(5)	0,1849(4)	0,1974(5)	3,2(4)	2,5(4)	2,1(4)	-0,5(3)	0,2(3)	0,2(3)
O(3)	0,5245(5)	0,1753(4)	0,2055(5)	3,0(4)	2,2(4)	2,6(3)	0,0(3)	0,0(4)	0,7(3)
O(4)	0,4853(5)	0,0999(4)	0,1804(4)	2,1(4)	2,6(5)	1,8(4)	-0,4(3)	-0,1(3)	0,4(3)
O(5)	0,5379(5)	0,0328(4)	0,1424(5)	2,3(4)	1,7(4)	2,0(4)	-0,2(3)	-0,2(3)	0,3(3)
O(6)	0,6383(6)	0,0428(5)	0,1338(5)	3,4(4)	2,8(4)	1,3(3)	0,4(3)	0,0(3)	0,2(3)
O(7)	0,4951(6)	-0,0420(5)	0,1133(5)	4,0(5)	3,0(4)	2,4(4)	-0,8(4)	-0,8(4)	0,3(3)
O(8)	0,5503(7)	-0,1026(5)	0,0737(6)	5,6(6)	2,6(5)	3,0(5)	-1,1(4)	-0,6(4)	-0,4(3)
O(9)	0,6491(7)	-0,0947(5)	0,0660(6)	4,6(6)	2,4(5)	3,7(4)	0,0(4)	0,2(4)	0,2(4)
O(10)	0,6921(6)	-0,0245(6)	0,0962(6)	3,2(4)	3,4(4)	3,5(4)	0,2(4)	0,0(4)	0,6(4)
O(11)	0,8109(14)	0,1534(13)	0,0626(11)	7,2(11)	5,9(8)	3,5(7)	-2,2(8)	0,7(6)	0,0(5)
O(12)	0,6716(6)	0,2655(5)	0,2213(7)	4,7(5)	2,6(4)	4,2(6)	-0,3(4)	-0,4(5)	-0,5(3)
O(13)	0,4622(6)	0,2467(6)	0,2347(6)	4,1(5)	3,3(4)	4,0(5)	0,1(4)	0,0(4)	-0,5(4)
O(14)	0,4320(9)	0,2908(8)	0,1485(9)	7,4(9)	5,4(7)	6,5(8)	2,9(6)	1,0(6)	1,2(6)
O(1)	0,7774(3)	0,1267(3)	0,1565(3)	2,6(3)	4,7(3)	2,2(2)	-0,3(2)	0,2(2)	0,6(2)
O(2)	0,3884(6)	0,0888(5)	0,1827(7)	2,9(4)	4,5(5)	4,5(3)	-0,7(3)	0,0(2)	-0,7(3)
O(21)	0,6882(6)	0,0032(5)	0,3329(5)	3,6(5)	3,7(5)	2,7(4)	-0,8(4)	-0,2(3)	0,9(3)
O(21)	0,7440(4)	-0,0439(3)	0,3586(5)	3,8(3)	5,2(4)	7,3(4)	-0,1(3)	-0,9(3)	2,7(3)
O(22)	0,5065(6)	0,0155(6)	0,3570(6)	3,5(5)	4,3(5)	3,3(4)	-0,1(4)	-0,6(4)	0,6(4)
O(22)	0,4496(4)	-0,0214(4)	0,3965(5)	4,6(3)	6,5(4)	6,3(4)	-1,1(3)	1,1(3)	2,9(3)
O(23)	0,6149(6)	0,1389(5)	0,3942(6)	5,5(6)	4,4(5)	3,4(5)	-1,3(4)	-0,3(4)	0,1(4)
O(23)	0,6259(5)	0,1828(4)	0,4594(5)	10,6(5)	6,3(4)	4,0(3)	-1,4(4)	-0,7(4)	-1,6(3)

CC6795, tab. 3

⁹⁾ Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Dezimalstelle in Klammern. Der Temperaturfaktor ist gegeben durch: $T = \exp[-\frac{1}{2}(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)]$; B_{ij} in 10^4 pm^2 .

Die Strukturanalyse bestätigt die aus den spektroskopischen Untersuchungen gezogenen Folgerungen. Die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppierung ist an den persubstituierten Ring gebunden. Die Bindung erfolgt wie in anderen Tricarbonyl-Metall-Verbindungen anellierter Benzol-Derivate unsymmetrisch⁹⁻¹⁴⁾: Die Abstände des Chroms von den zentralen Kohlenstoffatomen C(5) und C(6) sind deutlich größer als die restlichen Metall-Ringkohlenstoff-Abstände. Im Naphthalin-System beobachtet man eine Alternanz der Bindungslängen (Abb.) sowie eine leichte Wellung: Während die sechs „mittleren“ Kohlenstoffatome des

⁹⁾ V. Kunz und W. Nowacki, *Helv. Chim. Acta* **50**, 1052 (1967).

¹⁰⁾ O. L. Carter, A. T. McPhail und G. A. Sim, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1866.

¹¹⁾ F. Hanič und O. S. Mills, *J. Organomet. Chem.* **11**, 151 (1968).

¹²⁾ H. Deuschl und W. Hoppe, *Acta Crystallogr.* **17**, 800 (1964).

¹³⁾ K. W. Muir, G. Ferguson und G. A. Sim, *J. Chem. Soc. B* **1968**, 467.

¹⁴⁾ K. W. Muir und G. Ferguson, *J. Chem. Soc. B* **1968**, 476.

Naphthalin-Systems streng in einer Ebene liegen, weichen die „äußeren“ Kohlenstoffatome C(2), C(3) und C(8), C(9) nach der dem Chrom abgewandten Seite von dieser Ebene ab; die Abwinkelung an den Achsen C(1)–C(4) und C(7)–C(10) beträgt jeweils 3° . Im übrigen entsprechen Bindungsabstände und -winkel den erwarteten Werten.

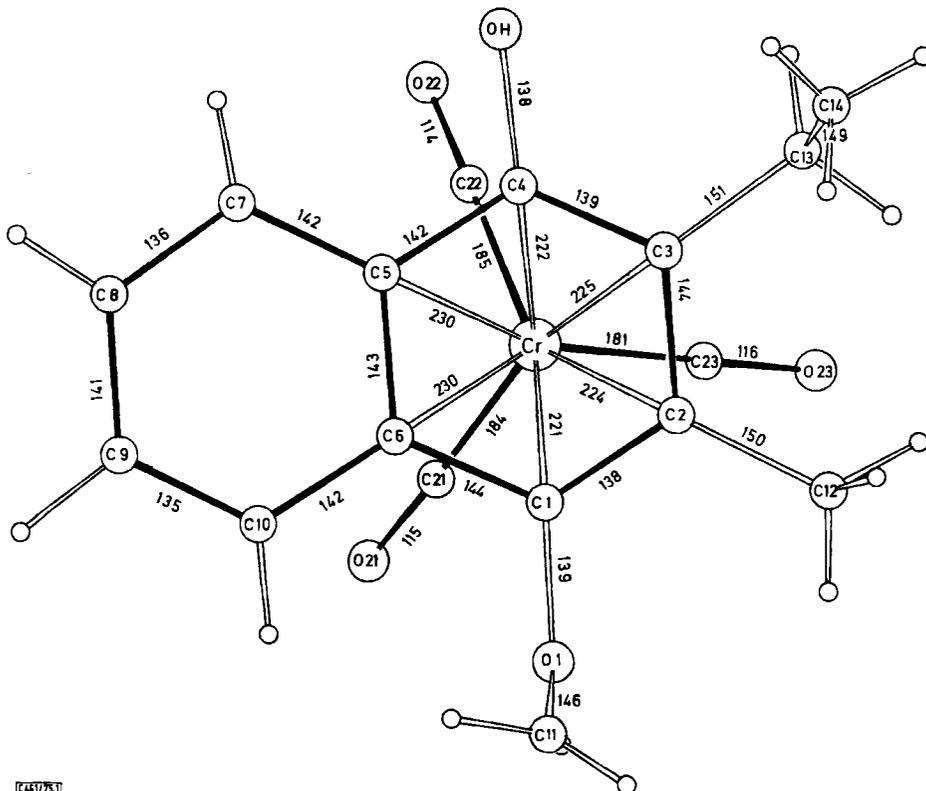


Abb.: Geometrie von **3**. Bindungslängen in pm, Standardabweichungen 1 pm

Der stereospezifische Aufbau des Naphthalingerüsts aus Carben-, Carbonyl- und Alkin Komponente ist am besten mit der Annahme zu erklären, daß die Cyclisierung – wie bei der Reaktion des Carbenkomplexes **1** mit Tolan²⁾ – in der Koordinationssphäre des Metalls erfolgt. Dafür spricht auch der Befund, daß unter kinetischer Kontrolle der Komplex **3** anstelle des thermodynamisch stabileren **4** entsteht.

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer für die Unterstützung dieser Arbeit mit Institutsmitteln. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften sind wir für die Förderung dieser Untersuchungen sehr verbunden.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N₂-Schutz durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und mit N₂ gesättigt.

Tricarbonyl[1-4:9-10-η-(2-äthyl-4-methoxy-3-methyl-1-naphthol)]chrom(0) (3): Eine Lösung von 1.25 g (4 mmol) Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0)¹⁵⁾ (1) in 12 ml Di-n-butyläther und 0.6 ml (6 mmol) 2-Pentin werden 2 h unter Rühren auf 45°C erwärmt. Das Lösungsmittel wird i. Hochvak. abgezogen, der Rückstand in ca. 5 ml Methylenchlorid gelöst und über eine mit Kieselgel (Merck, Akt. 2–3) gefüllte Säule bei –20°C chromatographiert. Mit Methylenchlorid/Pentan (2:1) wird eine orangerote Zone eluiert, aus der man nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Methylenchlorid/Pentan (1:6) ziegelrote Kristalle erhält. Ausb. 0.80 g (60%, bezogen auf 1).

C₁₇H₁₆CrO₅ (352.3) Ber. C 57.96 H 4.58 Cr 14.76

Gef. C 58.21 H 4.63 Cr 14.72 Mol.-Masse 352 (MS)

¹⁵⁾ E. O. Fischer, B. Heckl, K. H. Dötz, J. Müller und H. Werner, J. Organomet. Chem. **16**, P29 (1969).