

Reaktionen von Komplexliganden, VI¹⁾

Templat-Reaktionen an Chrom(0): Stereoselektive Synthese komplexgebundener substituierter Naphthaline

Karl Heinz Dötz* und Robert Dietz

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

Eingegangen am 21. Juli 1976

Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) (1) und Pentacarbonyl(diphenylcarben)chrom(0) (17) reagieren mit verschiedenen Alkinen (2–7, 18–21) streng stereoselektiv zu substituierten Tricarbonyl(1-naphthol)chrom(0)-Komplexen (8–16, 22–30). Die neuen Verbindungen werden durch die üblichen spektroskopischen Methoden, sowie durch oxidativen Abbau zu 1,4-Naphthochinonen charakterisiert. Es wird gezeigt, daß der Aufbau des Naphtholgerüsts in der Koordinationssphäre des Metalls erfolgt.

Reactions of Complex Ligands, VI¹⁾

Template Reactions on Chromium(0): Stereoselective Synthesis of Coordinated Substituted Naphthalenes

Pentacarbonyl(methoxyphenylcarbene)chromium(0) (1) and pentacarbonyl(diphenylcarbene)chromium(0) (17) react in a strongly stereoselective way with various alkynes (2–7, 18–21) to form substituted tricarbonyl(1-naphthol)chromium(0) complexes (8–16, 22–30). The new compounds are characterized by the usual spectroscopic methods and by oxidative degradation to 1,4-naphthoquinones. It is shown that the naphthol skeleton is synthesized in the coordination sphere of the metal.

Die Umsetzungen von Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) (1) mit Tolan und 2-Pentin hatten überraschenderweise einen neuen Weg zu Tricarbonyl(2-R-3-R'-4-R''-1-naphthol)chrom(0)-Komplexen eröffnet^{2,3)}. Wir untersuchten inzwischen eingehender den Anwendungsbereich und die Stereoselektivität dieser Reaktion. Dazu bezogen wir auch Acetylen und eine Reihe von Alkyl- und Arylalkinen sowie das thermolabile Pentacarbonyl(diphenylcarben)chrom(0) (17)⁴⁾ in unsere Arbeiten ein.

Präparative Ergebnisse

Eine Lösung des Carbenkomplexes 1 in Di-n-butylether reagiert unter gelindem Erwärmen mit den Alkinen 2–7 zu den Tricarbonyl[1–4:9–10-η-(2-R-3-R'-4-methoxy-1-naphthol)]chrom(0)-Komplexen 8–13. Bei höheren Temperaturen erhält man, bei-

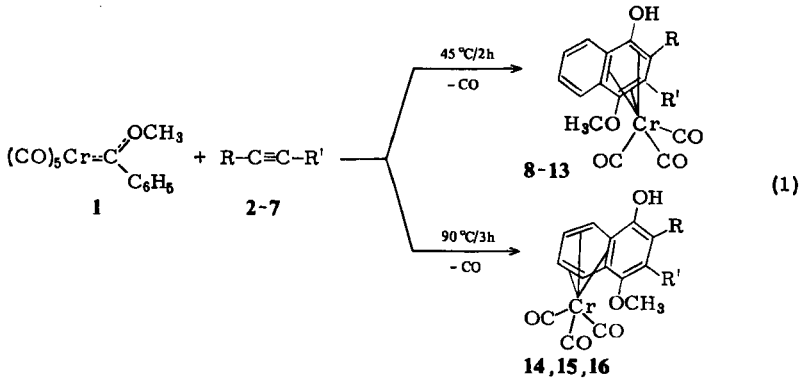
¹⁾ V. Mitteil.: K. H. Dötz, Chem. Ber. 110, 78 (1977).

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

³⁾ K. H. Dötz, R. Dietz, A. von Imhof, H. Lorenz und G. Huttner, Chem. Ber. 109, 2033 (1976).

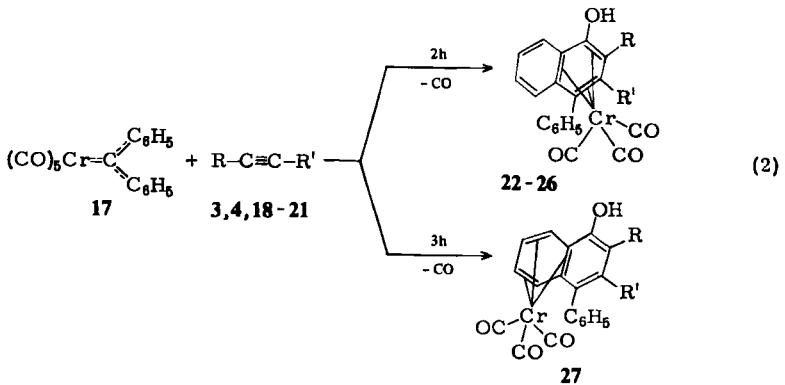
⁴⁾ E. O. Fischer, W. Held, F. R. Kreißl, A. Frank und G. Huttner, Chem. Ber. 110, 656 (1977).

spielsweise ausgehend von 1 und 3, 4 bzw. 5 die isomeren Tricarbonyl[5-10-η-(2-R-3-R'-4-methoxy-1-naphthol)]chrom(0)-Verbindungen 14, 15 bzw. 16 [Gll. (1)].



	2,8	3,9,14	4,10,15	5,11,16	6,12	7,13
R	C ₂ H ₅	CH ₃	n-C ₃ H ₇	n-C ₄ H ₉	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅
R'	H	CH ₃	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅

Der Komplex 17, dessen Carbenkohlenstoff nicht mehr durch ein α -ständiges Heteroatom, sondern nur durch die Wechselwirkung mit aromatischen π -Systemen stabilisiert ist, reagiert in entsprechender Weise bereits bei Raumtemperatur. Mit ihm lassen sich in etherischer Lösung auch der Grundkörper Acetylen (21) sowie akzeptorsubstituierte Alkine wie etwa Phenylpropionsäure-ethylester (20) zur Umsetzung bringen [Gll. (2)].

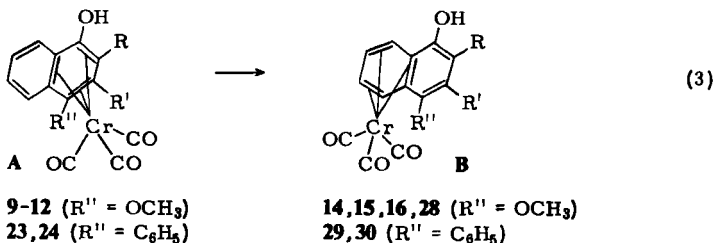


	3, 22	4, 23	18, 24	19, 25	20, 26*)	21, 27
R	CH ₃	n-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H
R'	CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	H

*) Stellung der Substituenten nicht eindeutig zuzuordnen.

An den Verbindungen 9-12, 23 und 24 wurde gezeigt, daß der Komplextyp A durch Erwärmen in Di-n-butylether oder durch mehrtägiges Stehenlassen einer Lösung in

Aceton bei Raumtemperatur teilweise in die thermodynamisch stabileren Bindungs-isomeren des Typs **B** umgelagert werden kann, in denen der unsubstituierte Naphthalinring an das Metall koordiniert ist [Gl. (3)].



	9, 14	10, 15	11, 16	12, 28	23, 29	24, 30
R	CH_3	$n\text{-C}_9\text{H}_7$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$n\text{-C}_9\text{H}_7$	$n\text{-C}_9\text{H}_7$	C_6H_5
R'	CH_3	H	H	CH_3	H	H

Der oxidative Abbau der Naphthol-Komplexe mit Salpetersäure in Eisessig, an **9** und **13** durchgeführt, ergab die entsprechenden 2,3-Dialkyl-1,4-naphthochinone, welche anhand ihrer Schmelzpunkte und IR-Spektren identifiziert wurden. Dies kann als Beweis für die 1,4-Stellung von Hydroxy- und Methoxygruppe gewertet werden⁵⁾.

Außer durch Oxidation gelingt die Spaltung der Metall-Ring-Bindung auch durch Ligandensubstitution. So ließen sich beispielsweise **9**, **24** und **25** in etherischer Lösung unter CO-Druck nahezu quantitativ in Hexacarbonylchrom und die entsprechenden Naphtholderivate überführen. Dabei erwies sich der aus **25** erhaltene Ligand als identisch mit dem in der Literatur beschriebenen 2,3,4-Triphenyl-1-naphthol⁶⁾. Das nach der selben Methode aus Diphenylketen und Phenylacetylen dargestellte 3,4-Diphenyl-1-naphthol⁷⁾ stimmte dagegen nicht mit dem aus **24** zugänglichen Produkt überein. Ein Vergleich der ¹H-NMR-Spektren unterstreicht, daß hierfür die Konstitution eines 2,4-Diphenyl-1-naphthols anzunehmen ist. So erscheint das aromatische Proton des substituierten Naphthalinrings, überlagert von anderen Signalen, im Bereich von $\delta = 7.4 - 8.0$ ppm, während es für 3,4-Diphenyl-1-naphthol eindeutig einem Singulett bei $\delta = 7.17$ ppm (jeweils in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$) zugeordnet werden kann.

Bei der Darstellung der Komplexe **15** und **16** konnte der aromatische Ligand bereits direkt in geringer Menge isoliert und spektroskopisch identifiziert werden.

Spektroskopische Untersuchungen

IR-Spektren

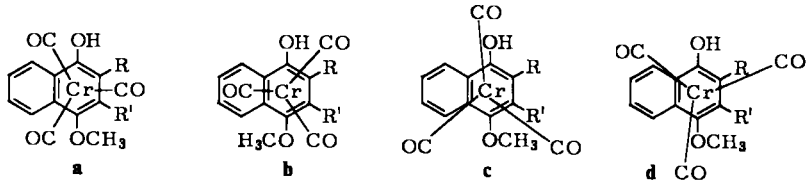
Im $\nu(\text{CO})$ -Bereich findet man bei den untersuchten Metallkomplexen für das Tricarbonylmetall-Gerüst entsprechend der niederen Molekülsymmetrie meist drei Banden. Nur bei den Verbindungen **26** und **27** treten zwei Absorptionen auf, denen Schwingungen

⁵⁾ Vgl. W. E. Bondinell, S. J. Dimari, B. Frydman, K. Matsumoto und H. Rapoport, J. Org. Chem. **33**, 4351 (1968).

⁶⁾ L. I. Smith und H. H. Hoehn, J. Am. Chem. Soc. **63**, 1180 (1941).

⁷⁾ L. I. Smith und H. H. Hoehn, J. Am. Chem. Soc. **61**, 2619 (1939).

der Rasse A₁ bzw. E zuzuordnen sind. Davon abweichend zeigen die 3-Methylnaphthol-Komplexe **9** und **12** jeweils zwei A-Banden, wie wir es auch schon bei Tricarbonyl-[1-4:9-10-η-(2-ethyl-4-methoxy-3-methyl-1-naphthol)]chrom(0)³⁾ beobachtet haben. Dies läßt sich mit dem Auftreten zweier Rotamerer^{b)} erklären. Dabei sollten die beiden gestaffelten Konformationen **a** und **b**, von denen **a** röntgenographisch für Tricarbonyl-[1-4:9-10-η-(2-ethyl-4-methoxy-3-methyl-1-naphthol)]chrom(0) ermittelt wurde³⁾, aus sterischen und elektronischen Gründen bevorzugt sein. Überraschend findet man für **9** noch eine weitere Absorption bei 1845 cm⁻¹, die möglicherweise durch zusätzliche ekliptische Konformationen wie **c** oder **d** verursacht wird.



Die Carbonylbanden der zu **10** und **11** bindungsisomeren Komplexe **15** und **16** sind nach kürzeren Wellen verschoben, so daß den Naphtholliganden bei Koordination über den unsubstituierten Ring ein kleineres Donor-Akzeptor-Verhältnis zuzuschreiben ist.

Die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen sind zusammen mit den O-H-Valenzschwingungsfrequenzen in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1. IR-Absorptionsfrequenzen im $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{OH})$ -Bereich von **8**–**13**, **15**, **16** und **22**–**27**

	8	9	10	11	12	13	15
$\nu(\text{OH})^{\text{a)}}$	3520	3420	3520	3480	3530	3420	3570
$\nu(\text{CO})^{\text{b)}}$	1955	1956 1951	1956	1953	1956 1951	1951	1962
	1881	1886	1885	1879	1879	1880	1895
	1872	1872 1845	1876	1872	1870	1872	1893
	16	22	23	24	25	26	27
$\nu(\text{OH})^{\text{a)}}$	3580	3410	3420	3500	3480	3540	3420
$\nu(\text{CO})^{\text{b)}}$	1962	1955	1953	1959	1959	1965	1961
	1897	1885	1887	1892	1894	1894	1888
	1885	1871	1874	1881	1872		

^{a)} Als KBr-Preßling.

^{b)} In CS₂.

¹H-NMR-Spektren

Aus den ¹H-NMR-Daten (Tab. 2) läßt sich eindeutig ableiten, wie die Naphtholliganden an die Cr(CO)₃-Einheit koordiniert sind.

^{b)} Auch das temperaturabhängige ¹³C-NMR-Spektrum von Tricarbonyl[1-4:9-10-η-(2-ethyl-4-methoxy-3-methyl-1-naphthol)]chrom(0)³⁾ deutet auf das Vorliegen von Rotameren hin. Wir danken Herrn Doz. Dr. C. G. Kreiter für die Aufnahme des Spektrums.

Tab. 2. ¹H-NMR-Chemische Verschiebungen von **8**–**13**, **15**, **16** und **22**–**27** (δ-Werte in ppm, int. TMS, [D₆]Aceton, –30°C)

	8	9	10	11	12	13	15
OH	8.90 (s)	8.95 (s)	8.90 (s)	8.88 (s)	9.11 (s)	9.23 (s)	8.50 (s)
5-, 8-H	8.25 (m)	8.10 (m)	8.21 (m)	8.24 (m)	8.15 (m)	8.23 (m)	6.73 (m)
6-, 7-H	7.70 (m)	7.60 (m)	7.68 (m)	7.70 (m)	7.73 (m)	7.70 (m)	5.84 (m)
3-H	5.90 (s)		5.86 (s)	5.87 (s)			6.80 (s)
OCH ₃	4.05 (s)	3.93 (s)	3.98 (s)	4.00 (s)	3.93 (s)	4.06 (s)	4.00 (s)
Ar–CH ₂ –	2.50 (m)		2.80 (m)	2.75 (m)	2.80 (m)	2.90 (m)	2.75 (m)
Ar–CH ₃		2.41 (s)			2.50 (s)		
–CH ₂ –			1.50 (m)	1.55 (m)	1.65 (m)		1.60 (m)
CH ₃	1.32 (t)		0.99 (t)	0.90 (t)	1.06 (t)	1.34 (t)	0.89 (t)

	16	22	23	24	25	26	27					
OH	8.35 (s)	^{a)}	9.10 (s)	9.10 (s)	^{a)}	^{a)}	9.26 (s)					
5-, 8-H	6.65 (m)	} 8.40 (m)	} 8.95 (m)	} 8.50 (m)	} 6.75 (m)	} 7.10 (m)	} 6.40 (m)					
6-, 7-H	5.75 (m)							} 7.50 (m)	} 7.70 (m)	} 7.35 (m)	} 7.60 (m)	} 6.00 (m)
C ₆ H ₅												
2-H						} 7.00 (d)						
3-H	6.73 (s)		6.02 (s)	6.25 (s)				} 7.45 (d)				
OCH ₃	3.96 (s)											
–CO–OCH ₂ –						3.67 (q)						
Ar–CH ₂ –	2.78 (m)		2.85 (m)									
Ar–CH ₃		2.47 (s)										
–CH ₂ –	1.40 (m)	2.12 (s)										
CH ₃	0.93 (t)		1.82 (m)									
			1.02 (t)			0.63 (t)						

^{a)} Konnte nicht genau zugeordnet werden.

So sind die Signale der ein ABCD-System bildenden Wasserstoffatome 5–8 in den Komplexen **15**, **16** und **27** entsprechend den Protonen eines an ein Metall π-gebundenen Aromaten nach höheren Feldern verschoben. Ebenfalls in diesem Bereich wird das 3-H in **8**, **10**, **11**, **23** und **24** gefunden.

Die Signale der OH-Protonen, die den Resonanzen aromatischer Wasserstoffatome teilweise eng benachbart sind, konnten direkt durch Austauschversuche mit D₂O ermittelt werden. Die Wasserstoffsubstituenten R' in **15**, **16** und dem aus **23** dargestellten Bindungs-isomeren **29** vom Typ B ließen sich nach Vergleich mit den Resonanzen der *ortho*-ständigen Protonen in Biphenyl⁹⁾ und Anisol⁹⁾ mit großer Wahrscheinlichkeit jeweils der 3-Stellung des Naphtholliganden zuordnen. Das Spektrum des Methylpropyl-Komplexes **12** entspricht völlig dem des röntgenographisch gesicherten Tricarbonyl[1–4:9–10-η-(2-ethyl-4-methoxy-3-methyl-1-naphthol)]chroms(0)³⁾, so daß auch für **12** die Struktur eines 4-Methoxy-3-methyl-2-propyl-1-naphthol-Liganden zu folgern ist. Dagegen kann

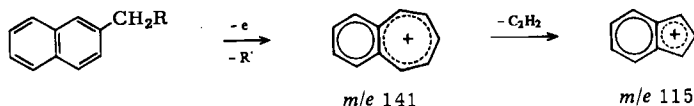
⁹⁾ W. Brügel, Kernresonanzspektrum und chemische Konstitution, D. Steinkopff Verlag, Darmstadt 1967.

bei **26** die Orientierung des Einbaus von Phenylpropioisäureester (**20**) in das Naphtholgerüst noch nicht zweifelsfrei entschieden werden.

Während ringständige Methylgruppen stets als Singulett erscheinen, findet man bei Komplexen mit längeren Alkylketten Multipletts für die an den Naphthalinring gebundenen Methylenprotonen. Diese sind – bedingt durch die Chiralität der Naphtholkomplexe – diastereotop. Durch Spaltung der Metall-Ring-Bindung erhält man die achiralen unkomplexierten Liganden, deren ringständige Methylenprotonen – etwa bei den aus **15** und **16** dargestellten Naphtholderivaten – jeweils Triplett zeigen.

Massenspektren

Die Fragmentierung aller untersuchten Metallkomplexe verläuft ziemlich einheitlich. Nach dem schrittweisen Verlust der CO-Gruppen und des Chroms tritt – soweit vorhanden – bevorzugt ein Abbau der Alkylseitenketten ein, dem eine CO- bzw. COH-Abspaltung folgt. Charakteristisch für die alkylsubstituierten Naphtholliganden sind die Bruchstücke m/e 141 und 115, die einer sukzessiven Ringerweiterung und Ringverengung zugeschrieben werden¹⁰⁾:



Diskussion des Reaktionsablaufs

Aus der Strukturermittlung der Naphtholkomplexe ist ein streng stereoselektiver Einbau der Alkinkomponente zu folgern. Erste Untersuchungen zeigten, daß ausgeprägte Akzeptor- ebenso wie Donorsubstituenten im Alkin die Cyclisierungsreaktion beeinträchtigen bzw. unterbinden. So sinkt die Ausbeute am Naphtholkomplex bei Verwendung des Esters **20** an Stelle von Tolan (**19**) auf ca. $\frac{1}{6}$ ab. Elektronenreiche Alkine wie Inamine und Indiamine ergaben unter Einschiebung in die Metall-Carben-Bindung Alkenylaminocarbenkomplexe^{1, 11, 12)}. Dagegen begünstigen starke Akzeptorliganden im Carbenkomplex die Naphtholbildung. Im Vergleich zum Pentacarbonylkomplex **1** und zu Tetracarbonyl(methoxyphenylcarben)[tris(*p*-fluorphenyl)phosphin]chrom(0) (**31**) erfordert der entsprechende tri-*n*-butylphosphin-substituierte Carbenkomplex **32** zur Reaktion mit Tolan (**19**) schärfere Bedingungen. Gleichzeitig geht die Ausbeute an **33** drastisch zurück [Gl. (4)].

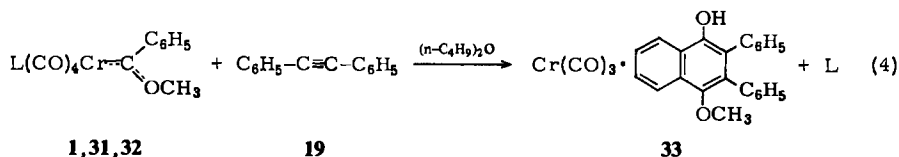
Diese Befunde und die Tatsache, daß unter kinetischer Kontrolle stets das Isomere entsteht, in dem das Chromcarbonylfragment an die neu aufgebaute Naphthalinhälfte koordiniert ist, lassen eine Beteiligung des Metalls am Cyclisierungsschritt vermuten. Dies erscheint umso wahrscheinlicher, als unter gleichen Reaktionsbedingungen aus den zu **1** und **17** homologen Wolframverbindungen kein entsprechender Naphtholkomplex erhalten werden konnte. Gegen eine thermische Zersetzung des Carbenkomplexes zum freien Keten spricht die Beobachtung, daß unter einem CO-Druck von 20 at und einer

¹⁰⁾ H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, Mass Spectroscopy of Organic Compounds, Holden-Day Inc., San Francisco 1967.

¹¹⁾ K. H. Dötz und C. G. Kreiter, J. Organomet. Chem. **99**, 309 (1975).

¹²⁾ K. H. Dötz und C. G. Kreiter, Chem. Ber. **109**, 2026 (1976).

Temperatur von 70°C die Verbindung **1** in Gegenwart einer äquimolaren Menge Tolan (**19**) unverändert bleibt. Dies läßt sich am besten mit der Substitution eines CO-Liganden durch die Alkinkomponente in einem der Cyclisierung vorgelagerten Gleichgewicht erklären. Für die Koordination des Alkins erscheint eine zum Carbenliganden *cis*-ständige Position statistisch bevorzugt, doch muß unter den Reaktionsbedingungen auch eine mögliche intramolekulare *cis-trans*-Isomerisierung in Betracht gezogen werden, wie sie am Tetracarbonyl(carben)(phosphin)chrom-System nachgewiesen wurde¹³⁾.



	L	Reaktions- Bedingungen	% Ausb. an 33 (bez. auf 1, 31, 32)
1	CO ²⁾	3 h/45°C	62
31	(<i>p</i> -F-C ₆ H ₄) ₃ P	2.5 h/60°C	61
32	(<i>n</i> -C ₄ H ₉) ₃ P	2.5 h/90°C	11

Die bisherigen Befunde sprechen dafür, daß nach dem Eintritt des Alkins in die Koordinationssphäre des Metalls die Carben-, Carbonyl- und Alkinkomponenten faciale Oktaederpositionen einnehmen können, aus denen die Cyclisierung zum Naphtholring begünstigt ist (Templat-Effekt¹⁴⁾). Ob dabei eine durch Wechselwirkung von Carben- und Carbonylligand denkbare Keten-Zwischenstufe beteiligt ist, kann zur Zeit noch nicht entschieden werden.

Wir danken Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. D. Sc. h. c. E. O. Fischer für die Unterstützung dieser Arbeit mit Institutsmitteln. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, sind wir für die Förderung dieser Untersuchungen sehr verbunden.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N₂-Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und mit N₂ gesättigt. Die Ausgangscarbenkomplexe wurden nach gebräuchlichen Verfahren dargestellt^{4, 15)}. Die eingesetzten Alkine waren mit Ausnahme von 2-Butin (**3**), das durch Dehydrohalogenierung von 2,3-Dibrombutan mit Kalium-*tert*-butylat in Diglyme erhalten wurde, handelsübliche Produkte der Fa. Fluka bzw. Merck-Schuchardt. Die analytischen Daten sind in Tab. 3 zusammengestellt.

1. *Tricarbonyl*[1-4:9-10-η-(2-ethyl-4-methoxy-1-naphthol)]chrom(0) (**8**): In einem Zweihalskolben mit Gascinleitungsrohr und einem auf -20°C gehaltenen Rückflußkühler werden 15 ml Di-*n*-butylether mit 1-Butin (**2**) gesättigt. Dann gibt man 4 mmol **1** zu und rührt 2 h bei 40°C. Nach 1 h wird nochmals 1 min lang ein Strom des Alkins durch die Reaktionslösung geleitet. Nach beendeter Reaktion zieht man das Lösungsmittel i. Hochvak. ab, löst den Rückstand in

¹³⁾ H. Fischer und E. O. Fischer. Chem. Ber. **107**, 673 (1974).

¹⁴⁾ Vgl. D. H. Busch, Helv. Chim. Acta Fasciculus extraordinarius Alfred Werner, 174 (1967).

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

ca. 5 ml Methylenchlorid und chromatographiert über eine mit Kieselgel (Merck Akt. 2–3) gefüllte Säule bei -15°C . Mit Methylenchlorid/Pentan (3:1) wird eine orangefarbene Zone eluiert, aus der man nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Methylenchlorid/Pentan (1:8) ziegelrote Kristalle erhält.

Tab. 3. Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysendaten von **8–16** und **22–27**

	Schmp. [$^{\circ}\text{C}$]	Ausb. (%, bez. auf 1)	Summen- formel	Mol.- Masse ^{a)}	Analyse		
					C	H	Cr
8	121–123	35	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{CrO}_5$	Ber. 338.3 Gef. 338	56.81	4.17	15.37
					56.90	4.37	15.43
9	139–141	68	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{CrO}_5$	Ber. 338.3 Gef. 338	56.81	4.17	15.37
					56.56	4.24	15.20
10	80 (Zers.)	45	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{CrO}_5$	Ber. 352.3 Gef. 352	57.96	4.58	14.76
					58.05	4.72	14.93
11	111–113	45	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{CrO}_5$	Ber. 366.3 Gef. 366	59.02	4.95	14.19
					59.07	5.08	14.23
12	125–126	58	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{CrO}_5$	Ber. 366.3 Gef. 366	59.02	4.95	14.19
					58.63	5.08	14.06
13	110–112	65	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{CrO}_5$	Ber. 366.3 Gef. 366	59.02	4.95	14.19
					59.06	5.01	14.38
14	196	36	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{CrO}_5$	Ber. 338.3 Gef. 338	56.81	4.17	15.37
					57.07	4.31	15.29
15	166–167	32	$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{CrO}_5$	Ber. 352.3 Gef. 352	57.96	4.58	14.76
					57.49	4.71	14.55
16	106–107	30	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{CrO}_5$	Ber. 366.3 Gef. 366	59.02	4.95	14.19
					58.68	5.30	14.32
22	118–119	12	$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{CrO}_4$	Ber. 384.4 Gef. 384	65.62	4.20	
					66.20	4.58	
23	108–110	11	$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{CrO}_4$	Ber. 398.4 Gef. 398	66.30	4.70	13.05
					66.55	4.55	13.01
24	128–129	27	$\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{CrO}_4$	Ber. 432.4 Gef. 432	69.45	3.73	12.02
					69.62	4.09	12.14
25	110 (Zers.)	20	$\text{C}_{31}\text{H}_{20}\text{CrO}_4$	Ber. 508.5 Gef. 508	73.22	3.96	10.23
					73.48	3.97	10.09
26	b)	7	$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{CrO}_6$	Ber. 504.5 Gef. 504	b)		
27	171–172	9	$\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{CrO}_4$	Ber. 356.3 Gef. 356	64.05	3.40	14.59
					63.69	3.66	14.45

^{a)} Massenspektrometr. bestimmt.

^{b)} Konnte nicht analysenrein isoliert werden.

2. *Tricarbonyl*[1–4:9–10- η -(2-*R*-3-*R'*-4-methoxy-1-naphthol)]chrom(0) (**9–13**): Eine Lösung von 4 mmol **1** und 5 mmol des entsprechenden Alkins **3–7** in 15 ml Di-n-butylether werden 2 h unter Rühren auf 45°C erwärmt. Die weitere Aufarbeitung erfolgt nach 1.

3. *Tricarbonyl*[5–10- η -(2-*R*-3-*R'*-4-methoxy-1-naphthol)]chrom(0) (**14, 15, 16**): Man erwärmt eine Lösung von 4 mmol **1** und 5 mmol **3, 4** bzw. **5** in 15 ml Di-n-butylether 3 h auf 90°C . Die Aufarbeitung erfolgt analog 1.

4. *Tricarbonyl*[1–4:9–10- η -(2-*R*-3-*R'*-4-phenyl-1-naphthol)]chrom(0) (**22–26**): Eine aus 6 mmol **1** hergestellte Etherlösung von **17**^{a)} wird jeweils mit 6 mmol des Alkins **3, 4, 18–20** 2 h bei Raumtemp. gerührt und wie unter 1. weiterbehandelt.

5. *Tricarbonyl[5-10-η-(4-phenyl-1-naphthol)]chrom(0)* (27): Durch eine aus 6 mmol 1 dargestellte ether. Lösung von 17⁴⁾ wird bei -10°C 4 min lang in Intervallen von ca. 2 min ein Strom von Acetylen geleitet. Danach rührt man 3 h bei Raumtemp. und arbeitet anschließend nach 1. auf.

6. *Isomerisierung der Tricarbonyl[1-4:9-10-η-(2-R-3-R'-4-R''-1-naphthol)]chrom(0)-Komplexe 9-12, 23 und 24*: Eine Lösung von 1 mmol der Naphtholkomplexe 9-12, 23 und 24 in 10 ml Di-n-butylether wird jeweils 3 h auf 80°C erwärmt. Man entfernt das Lösungsmittel i. Hochvak. und identifiziert im Rückstand das Reaktionsprodukt IR- und ¹H-NMR-spektroskopisch. Ausb. 35-60% (bez. auf 9-12, 23, 24).

Die Isomerisierungsprodukte 14-16, 28-30 lassen sich mit ähnlichen Ausbeuten auch nach 3-tägigem Stehenlassen einer ¹H-NMR-Lösung von 9-12, 23 und 24 in [D₆]Aceton bei Raumtemp. nachweisen.

7. *Tricarbonyl(4-methoxy-2,3-diphenyl-1-naphthol)chrom(0)* (33)

a) Aus *Tetracarbonyl(methoxyphenylcarben)[tris(p-fluorphenyl)phosphin]chrom(0)* (31): 0.90 g (1.5 mmol) 31¹⁶⁾ und 0.27 g (1.5 mmol) Tolan werden in 20 ml Di-n-butylether gelöst und 2.5 h auf 60°C erwärmt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand an Kieselgel chromatographiert. Mit Methylenchlorid/Pentan (1:1) wird eine orangefarbene Zone eluiert, die nach Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisation aus Methylenchlorid/Pentan (1:6) rote Kristalle liefert. Ausb. 0.42 g (61%, bez. auf 31).

b) Aus *Tetracarbonyl(methoxyphenylcarben)(tri-n-butylphosphin)chrom(0)* (32): Eine Lösung von 0.47 g (0.97 mmol) 32¹⁶⁾ und 0.17 g (0.97 mmol) Tolan in 20 ml Di-n-butylether wird 2.5 h auf 90°C erwärmt. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei 7a). Ausb. 0.05 g (11%, bez. auf 32).

8. *Spaltung der Metall-Ring-Bindung*: Eine Lösung von 1 mmol der Naphtholkomplexe 9, 24 und 25 in 20 ml Ether wird jeweils 72 h unter 50 at CO bei 80°C in einem 100-ml-Stahlautoklaven gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Reaktionsprodukt mehrmals aus Benzol/Pentan (1:8) umkristallisiert und anhand der IR- und ¹H-NMR-Spektren identifiziert. Ausb. 80-86% (bez. auf 9, 24, 25).

4-Methoxy-2,3-dimethyl-1-naphthol: Schmp. 107°C. - ¹H-NMR (int. TMS, [D₆]Aceton): δ = 2.41 (s, 6; CCH₃); 3.90 (s, 3; OCH₃); 7.58 und 8.34 (jeweils m, 2; C₆H₄); 7.80 ppm (s, 1; OH).

C₁₃H₁₄O₂ (202.2) Ber. C 77.20 H 6.98 Gef. C 76.97 H 7.31

9. *Oxidation der Komplexe 9 und 13*: 1 mmol 9 bzw. 13 wird in 20 ml Eisessig gelöst und mit 1 ml konz. Salpetersäure versetzt. Dabei verfärbt sich die Lösung von rot nach grün. Man verdünnt mit Wasser, ethert aus und erhält aus der organischen Phase nach Umkristallisation aus Hexan jeweils gelbe Nadeln, die als 2,3-Dimethyl- bzw. 2,3-Diethyl-1,4-naphthochinon identifiziert wurden. Ausb. ca. 70% (bez. auf 9 bzw. 13).

¹⁶⁾ E. O. Fischer und H. Fischer, Chem. Ber. 107, 657 (1974).