

Reaktionen von Komplexliganden, XII¹⁾

Templat-Reaktionen an Chrom(0): Stereoselektive Synthese kondensierter aromatischer Liganden aus Pentacarbonyl-Carben-Chrom-Komplexen und Alkinen

Karl Heinz Dötz* und Robert Dietz

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

Eingegangen am 25. Oktober 1977

Pentacarbonylchrom-Komplexe mit substituierten Phenyl-, Naphthyl-, Furyl-, Thienyl- und Cyclopentenylcarben-Liganden (1, 2, 8, 9, 12–14, 21) reagieren mit Tolan und 1-Pentin (3, 15) streng stereoselektiv zu substituierten, an ein Tricarbonyl-Fragment koordinierten Naphthol-, Phenanthren-, Benzofuran-, Benzothiophen- und Indan-Liganden (4, 5, 10, 11, 16–20, 22). Die Umsetzung von (2-Furyl- bzw. 2-Naphthyl)phenylcarben-Komplexen (23, 24) mit Tolan, die ausschließlich zu Naphthol-Komplexen (25, 26) führt, zeigt, daß der Phenylring gegenüber dem Furyl- und Naphthylrest bevorzugt anelliert wird. Bei der Reaktion von Pentacarbonyl{*p*-tolyl[4-(trifluormethyl)phenyl]carben}chrom (30) mit Tolan wird ausschließlich der akzeptorsubstituierte Benzolring anelliert (31). Die neuen Verbindungen werden spektroskopisch charakterisiert.

Reactions of Complex Ligands, XII¹⁾

Template Reactions on Chromium(0): Stereoselective Synthesis of Condensed Aromatic Ligands from Pentacarbonyl(carbene)chromium Complexes and Alkynes

Pentacarbonylchromium complexes with substituted phenyl-, naphthyl-, furyl-, thienyl-, and cyclopentenylcarbene ligands (1, 2, 8, 9, 12–14, 21) react with tolan and 1-pentyne (3, 15) in a strongly stereoselective way to give substituted naphthol, phenanthrene, benzofuran, benzothiophene, and indan ligands coordinated to a tricarbonylchromium fragment (4, 5, 10, 11, 16–20, 22). The reaction of (2-furyl or 2-naphthyl)phenylcarbene complexes (23, 24) with tolan leads exclusively to naphthol complexes (25, 26). This shows that the phenyl ring is preferably anellated with respect to the furyl and naphthyl rings. In the reaction of pentacarbonyl{*p*-tolyl[4-(trifluoromethyl)phenyl]carbene}chromium (30) with tolan only the anellation of the acceptor-substituted benzene ring takes place (31). The new compounds are characterised by spectroscopic methods.

Pentacarbonyl(phenylcarben)-Komplexe des Chroms reagieren mit Alkyl- und Arylalkinen stereoselektiv zu substituierten Tricarbonyl(naphthol)chrom(0)-Verbindungen. Dabei wird jeweils der Phenylring des Carbenliganden anelliert²⁻⁴⁾. Wir dehnten diese Arbeiten nun auch auf Komplexe mit weiteren aromatischen, heteroaromatischen und olefinischen Carbensubstituenten aus.

¹⁾ XI. Mitteil.: K. H. Dötz und I. Pruskil, Chem. Ber. 111, 2059 (1978).

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

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

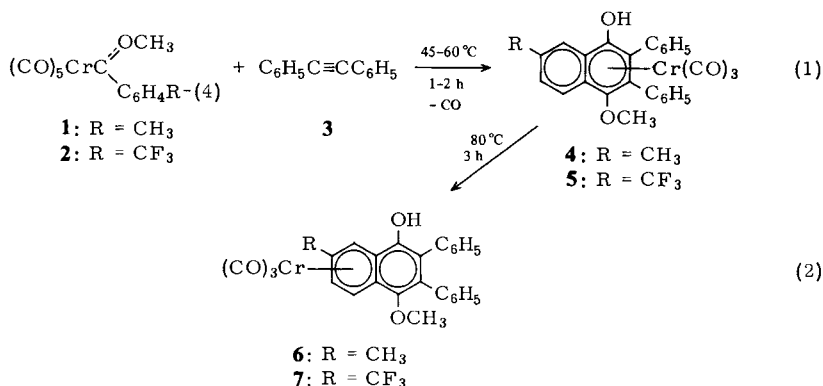
⁴⁾ K. H. Dötz und R. Dietz, Chem. Ber. 110, 1555 (1977).

Präparative Ergebnisse

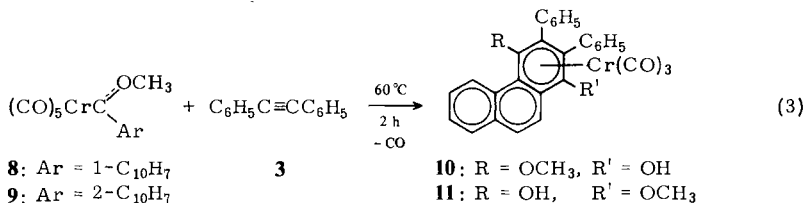
Anellierung von Phenyl- und Naphthyl-Carbensubstituenten

Sowohl Pentacarbonyl[methoxy(*p*-tolyl)carben]chrom(0) (**1**) als auch Pentacarbonyl-{methoxy[4-(trifluormethyl)phenyl]carben}chrom(0) (**2**) als charakteristische Vertreter von Komplexen mit donor- bzw. akzeptorsubstituierten Phenylcarbenliganden reagieren in Di-*n*-butylether mit Tolan (**3**) zu Tricarbonyl[1-4(9,10)- η -(4-methoxy-2,3-diphenyl-7-methyl- (bzw. 7-trifluormethyl)-1-naphthol)]chrom(0) (**4** bzw. **5**). Die Umsetzung der akzeptorsubstituierten Verbindung erfordert dabei eine etwas höhere Reaktionstemperatur [Gl. (1)].

Die Reaktionsprodukte **4** und **5** lassen sich, wie schon früher an ähnlichen Komplexen gezeigt wurde²⁻⁴), durch stärkeres Erwärmen in Di-*n*-butylether in die 5-10- η -Bindungs-isomeren **6** und **7** umlagern, die IR- und NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurden [Gl. (2)].



Die Anellierung eines aromatischen Carbensubstituenten gelingt auch bei kondensierten Aromaten. So läßt sich aus Pentacarbonyl[methoxy(1-naphthyl)carben]chrom(0) (**8**) und Tolan (**3**) ein funktionalisiertes Phenanthren-Gerüst **10** aufbauen, das wiederum über den persubstituierten Ring an das Tricarbonylchrom-Fragment koordiniert ist. Beim 2-Naphthylrest des Komplexes **9** ist a priori eine Anellierung in 1- und 3-Stellung in Betracht zu ziehen. Jedoch wird in streng stereoselektiver Reaktion ausschließlich das Tricarbonyl-Phenanthren-Derivat **11** gebildet [Gl. (3)].



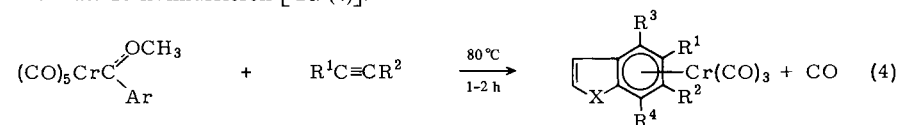
Da durch spektroskopische Untersuchungen allein eine Anellierung der 2-Naphthylcarben-Verbindung **9** in 3-Stellung zum Anthracengerüst nicht endgültig ausgeschlossen werden konnte, wurden die Tricarbonyl-Komplexe **10** und **11** mit Salpetersäure in Eis-

essig oxidiert. Man erhielt in beiden Fällen dasselbe Oxidationsprodukt, das nach IR- und Massenspektrum als 2,3-Diphenyl-1,4-phenanthrenchinon anzusehen ist. Damit ist auch für die Verbindung **11** die Phenanthrenstruktur eindeutig nachgewiesen.

Im Gegensatz zu den Tricarbonyl-Naphthol-Komplexen können die Phenanthren-Derivate **10** und **11** durch Erwärmen in Di-n-butylether nicht in bindungsisomere Komplexe umgelagert werden, in denen das Metall an einen anderen Ring des kondensierten Systems koordiniert ist. Auch bei den bisher bekannten Tricarbonylchrom-Komplexen mit kondensierten Aromaten ist das Metall stets über einen äußeren – bevorzugt über einen angulären – Ring koordiniert⁵⁾.

Anellierung von heteroaromatischen und olefinischen Carbensubstituenten

Durch die Umsetzung von Pentacarbonyl[2-furyl(methoxy)carben]- (**12**) und Pentacarbonyl[methoxy(2-thienyl)carben]chrom(0) (**13**) mit Tolan (**3**) und 1-Pentin (**15**) konnte gezeigt werden, daß auch heteroaromatische Carbensubstituenten in benzokondensierte Ligandensysteme übergeführt werden können. Die entstehenden Benzofuran- und Benzothiophen-Derivate **16**–**19** sind ausschließlich über den neu aufgebauten Benzolring an das Metall koordiniert. Bei der Reaktion des 3-Furyl(methoxy)carben-Komplexes **14** mit **3** kann die Anellierung in 4-Stellung, die ein Isobenzofurangerüst mit orthochinoidem Charakter erwarten ließe, nicht erfolgreich mit der Bildung des aromatischen Benzofuran-Derivats **20** konkurrieren [Gl. (4)].



12: Ar = 2-C₄H₃O

13: Ar = 2-C₄H₃S

14: Ar = 3-C₄H₃O

3: R¹ = R² = C₆H₅

15: R¹ = n-C₃H₇, R² = H

	X	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
16	O	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	OH	OCH ₃
17	O	n-C ₃ H ₇	H	OH	OCH ₃
18	S	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	OH	OCH ₃
19	S	n-C ₃ H ₇	H	OH	OCH ₃
20	O	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	OCH ₃	OH

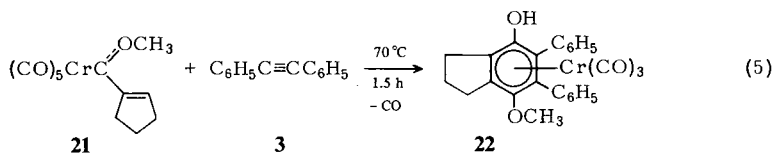
Die η⁶-Benzofuran- und Benzothiophen-Derivate **16**–**20** zeigen keine Neigung, beim Erwärmen in Di-n-butylether unter Wanderung des Tricarbonylmetall-Fragments an den Fünfring in die bindungsisomeren η⁵-Komplexe umzulagern. Dies wird aus der Tatsache verständlich, daß der aromatische Charakter der Fünfring-Heterocyclen zugunsten von Dien-Eigenschaften vermindert ist. So sind bisher noch keine Tricarbonyl(η⁵-furan)-chrom-Komplexe bekannt, und die Aromat-Metall-Bindung in homologen Thiophen-Komplexen wird für schwächer als die vergleichbarer Benzol-Metall-Verbindungen gehalten⁶⁾. Auch in den bisher auf anderem Wege dargestellten Tricarbonyl-Benzofuran- und Benzothiophen-Komplexen erfolgt die Koordination des Metalls stets über den Benzolring⁷⁾.

⁵⁾ B. Deubzer, E. O. Fischer, H. P. Fritz, C. G. Kreiter, N. Kriebitsch, H. D. Simmons jr. und B. R. Willeford jr., Chem. Ber. **100**, 3084 (1967).

⁶⁾ E. O. Fischer und K. Öfele, Chem. Ber. **91**, 2395 (1958).

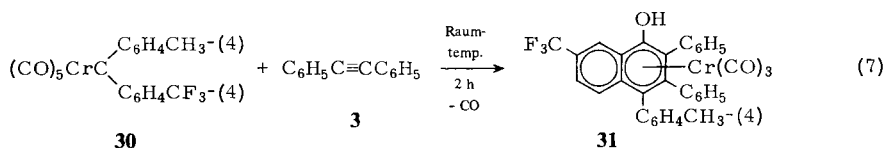
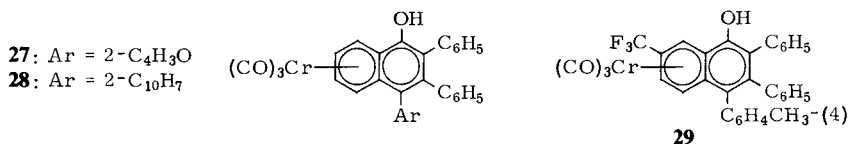
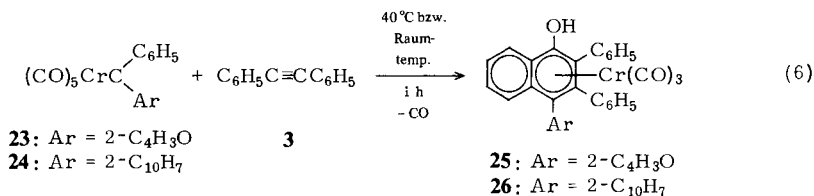
⁷⁾ E. O. Fischer, H. A. Goodwin, C. G. Kreiter, H. D. Simmons jr., K. Sonogashira und S. B. Wild, J. Organomet. Chem. **14**, 359 (1968).

Nachdem sich bisher aromatische und heteroaromatische Carbenliganden als geeignet für die Angliederung eines Benzolrings erwiesen hatten, wurde versucht, die Reaktion auch auf Komplexe mit monoolefinischen Carbenliganden auszudehnen. In der Tat läßt sich auch Pentacarbonyl[cyclopentenyl(methoxy)carben]chrom(0) (**21**) mit Tolan (**3**) unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen zu Tricarbonyl[3a-7a-η-(7-methoxy-5,6-diphenylindan-4-ol)]chrom(0) (**22**) umsetzen [Gl. (5)].



Selektivität der Anellierung von Arylcarben-Substituenten

Da sowohl aromatische als auch heteroaromatische Carbensubstituenten in Carben-Carbonyl-Komplexen in kondensierte Aromaten übergeführt werden konnten, wurde die Selektivität dieser Reaktion an Verbindungen mit Diarylcarben-Liganden näher untersucht. Dazu wurden die 2-Furyl(phenyl)carben- und 2-Naphthyl(phenyl)carben-Komplexe **23** und **24** mit Tolan (**3**) umgesetzt. Es entstehen ausschließlich die 4-arylsubstituierten Naphthol-Komplexe **25** und **26**, die sich beim Erwärmen in Di-n-butylether erwartungsgemäß wieder teilweise in die spektroskopisch charakterisierten 5-10-η-Bindungsisomeren **27** und **28** umlagern. Dies kann als zusätzliche Charakterisierung der Naphthalin-Struktur gelten, da von den als Alternativprodukte denkbaren Benzofuran- und Phenanthren-Komplexen keine derartige Isomerisierung bekannt ist. Damit hat sich der Phenylring gegenüber dem Naphthalin- und Furansystem im Carbenliganden als eindeutig bevorzugt anellierbar erwiesen.



Um sterische Einflüsse hintanzuhalten, wurde auch Pentacarbonyl{*p*-tolyl[4-(trifluormethyl)phenyl]carben}chrom(0) (**30**), dessen aromatische Substituenten einen ähnlichen Raumbedarf besitzen, in die Untersuchungen einbezogen. Die Umsetzung mit Tolan (**3**) führt ausschließlich unter Anellierung des akzeptorsubstituierten Phenylrings zum Naphthol-Komplex **31**, der beim Erwärmen in Lösung wieder teilweise in das 5–10- η -Bindungsisomere **29** umgelagert werden kann.

Die beschriebenen π -Aromaten-Tricarbonylchrom-Verbindungen stellen hellrote (Naphthol-Komplexe), orangegelbe (Phenanthren-Komplexe) bzw. zitronengelbe (Komplexe benzokondensierter Fünfringe) kristalline Feststoffe dar. Sie sind im festen Zustand kurze Zeit an Luft beständig und in polaren organischen Lösungsmitteln gut löslich.

Spektroskopische Untersuchungen

Die IR-Spektren der Reaktionsprodukte zeigen neben der OH-Streckschwingung die für eine Tricarbonyl-Metall-Struktureinheit zu erwartenden $\nu(\text{CO})$ -Banden. Bedingt durch die niedere Molekülsymmetrie werden meist drei Absorptionen beobachtet (Tab. 1). Sie sind bei den Naphthol-Komplexen **6**, **7**, **27**, **28** und **29** deutlich gegenüber den 1–4(9, 10)- η -Isomeren nach kürzeren Wellen verschoben. Daraus ist für die Naphtholliganden bei Koordination über den substituierten Ring ein größeres Donor-Akzeptor-Verhältnis zu folgern.

Tab. 1. IR-Absorptionsfrequenzen (in cm^{-1}) der dargestellten Komplexe im $\nu(\text{CO})$ - und $\nu(\text{OH})$ -Bereich

	4	5	6	7	10	11	16	17	18
$\nu(\text{OH})^{\text{a)}}$	3480	3520	c)	c)	3500	3500	3480	3490	3480
$\nu(\text{CO})^{\text{b)}}$	1951	1960	1961	1972	1953	1953	1949	1946	1949
	1879	1893	1892	1904	1886	1887	1879	1869	1883
	1865	1877	1879		1872	1876	1869	1845	1867
	19	20	22	25	26	27	28	29	31
$\nu(\text{OH})^{\text{a)}}$	3490	3500	3510	3500	3500	c)	c)	c)	3500
$\nu(\text{CO})^{\text{b)}}$	1949	1953	1949	1956	1953	1962	1958	1972	1956
	1873	1872	1872	1885	1885	1885	1880	1901	1893
				1872	1872	1888			1876

a) Als KBr-Preßling.

b) In CS_2 .

c) Aus dem Isomerengemisch nicht genau zu entnehmen.

Eine weitere charakteristische Erhöhung der $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen wird bei den trifluormethyl-substituierten Komplexen **5**, **7**, **29** und **31** beobachtet. Dies ist auf den starken elektronenziehenden Einfluß der CF_3 -Gruppe zurückzuführen, der über das konjugierte Naphthalinsystem bis in den Ring wirkt, über den die Bindung an die Tricarbonylchrom-Einheit erfolgt. Auch beim Tricarbonyl[(trifluormethyl)benzol]chrom wurde gegenüber dem homologen Toluol-Komplex eine kurzweilige Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Banden von etwa 20 cm^{-1} gefunden⁸⁾.

⁸⁾ F. van Meurs, J. M. A. Baas und H. van Bekkum, J. Organomet. Chem. **113**, 353 (1976).

Tab. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Chemische Verschiebungen der dargestellten Komplexe (δ -Werte, int. TMS, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, -30°C)

	4	5	6	7	10	11
OH	} 7.55 (m) 8.20 (m)	} 7.20–8.70 (m)	} 6.70–8.30 (m) 5.85 (m)	} 6.30–8.90 (m) 5.75 (m)	} 7.35–8.50 (m), 9.70 (m)	} 7.30–8.15 (m), 9.90 (m)
C_6H_5						
5-, 6-, 8-H						
7-, 9-, 10-H						
OCH_3	3.41 (s)	3.40 (s)	3.50 (s)	3.50 (s)	3.37 (s)	3.48 (s)
ArCH_3	2.62 (s)		2.41 (s)			
	16	17	18	19	20	22
OH	a)	a)	a)	7.85 (s)	a)	a)
2-H	8.20 (d)	7.95 (d)	7.97 (d)	7.70 (d)	8.20 (d)	2.20 (m)
1-H						
3-H	} 7.35 (m)	} 7.35 (d)	} 7.72 (d) 7.40 (m)	} 7.55 (d)	} 7.35 (m)	} 3.05 (m) 7.30 (m)
C_6H_5						
6-H						
OCH_3	3.95 (s)	5.80 (s)	3.57 (s)	5.80 (s)	3.83 (s)	3.32 (s)
ArCH_2		4.05 (s)		3.95 (s)		
$-\text{CH}_2-$		2.70 (m)		2.75 (m)		
CH_3		1.60 (m)		1.65 (m)		
		0.95 (t)		0.95 (t)		
	25	26	31	29		
$\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ bzw. C_{10}H_7	} 6.60–8.10 (m)	} 7.50 (m)	} 6.80–8.20 (m)	} 5.80–6.50 (m) 6.80–7.90 (m)		
7-H						
5-, 6-, 8-H						
OH						
C_6H_5			2.54 (s)	2.43 (s)		
C_6H_4						
ArCH_3						

a) Konnte nicht eindeutig zugeordnet werden.

Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 2) läßt sich eindeutig der Ort der Koordination der aromatischen Liganden festlegen. Bei den Verbindungen **6**, **7** und **29** sind die Signale der Wasserstoffatome der komplexierten Naphtholhälfte entsprechend den Protonen eines π -gebundenen Aromaten nach höheren Feldern verschoben. Eine ähnliche Hochfeldverschiebung wird bei den Benzofuran- und Benzothiophen-Komplexen **17** und **19** für das am Sechsring angeordnete aromatische Wasserstoffatom beobachtet, das in Anlehnung an die NMR-Spektren analoger Naphthol-Komplexe⁴⁾ der 6-Stellung zugeordnet wird. Die Kopplungskonstanten $^3J_{2,3}$ (2.7 bzw. 2.0 Hz für **16** bzw. **17** sowie jeweils 5.6 Hz für **18** und **19**) stimmen gut mit denen des freien Benzofurans (2.2 Hz) sowie Benzothiophens (5.6 Hz)⁹⁾ überein.

Durch die Massenspektren wird die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte gesichert. Die Fragmentierung der Verbindungen beginnt erwartungsgemäß mit dem schrittweisen Verlust der CO-Gruppen. Daran schließt sich die Abspaltung des Chroms an, die zum Ion des freien Liganden, dem zumeist intensivsten Peak des Spektrums, führt.

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

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer für die Unterstützung dieser Arbeit mit Institutsmitteln sowie Herrn Dpl.-Chem. W. R. Wagner für die freundliche Überlassung einiger Ausgangsverbindungen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Förderung dieser Untersuchungen sehr verbunden.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N_2 -Schutz durchgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet und mit N_2 gesättigt. Die Ausgangscarbenkomplexe wurden, soweit sie bekannt waren, nach Literaturangaben dargestellt. Die verwendeten Reagentien waren handelsübliche Produkte der Firmen Aldrich, Fluka und Merck-Schuchardt. Die analytischen Daten der neuen Verbindungen sind in Tab. 3 zusammengestellt.

1. Neu dargestellte Carbenkomplexe

a) *Pentacarbonyl*[3-furyl(methoxy)carben]chrom(0) (**14**): 1.4 ml (15 mmol) 3-Bromfuran werden in 30 ml Ether bei -40°C mit 17 mmol einer Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan versetzt und 20 min bei -40°C gerührt. Die Reaktionslösung wird unter guter Durchmischung zu 3.3 g (15 mmol) Hexacarbonylchrom(0) in 100 ml Ether getropft. Es tritt sofortige Gelbfärbung ein. Nach 1 h wird das Lösungsmittel i. Hochvak. entfernt, der rotbraune Rückstand in 50 ml Wasser aufgenommen und die Lösung mit Trimethyloxonium-tetrafluorborat¹⁰⁾ portionsweise bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Man extrahiert den gebildeten Carbenkomplex mit Pentan und filtriert die organische Phase über wasserfreies Natriumsulfat. Zur Reinigung wird über eine wassergekühlte Säule (30 × 2.5 cm; Silicagel/Pentan) chromatographiert und aus Hexan umkristallisiert. Ziegelrote Nadeln. — IR (Hexan): 2061 (CO), 1958 (CO), 1945 (CO) cm^{-1} .

b) *Pentacarbonyl*[(1-cyclopenten-1-yl)(methoxy)carben]chrom(0) (**21**) wurde in Anlehnung an das bereits bekannte *Pentacarbonyl*[(1-cyclopenten-1-yl)(ethoxy)carben]chrom(0)¹¹⁾ dargestellt: 10 g (45 mmol) Hexacarbonylchrom(0) in 500 ml Ether werden bei Raumtemp. unter gutem Rühren mit 50 mmol 1-Cyclopenten-1-yl-lithium¹²⁾ versetzt. Die Lösung färbt sich dabei bräunlichgelb. Nach 1 h wird das Lösungsmittel i. Hochvak. entfernt und der braune Rückstand in 100 ml Wasser aufgenommen. Weiterverarbeitung nach 1.a) liefert karminrote Kristalle. — IR (Hexan): 2055 (CO), 1976 (CO), 1951 (CO), 1939 (CO) cm^{-1} .

c) *Pentacarbonyl*[2-naphthyl(phenyl)carben]chrom(0) (**24**): 1.6 g (7.7 mmol) 2-Bromnaphthalin in 25 ml Ether werden bei Raumtemp. mit 9 mmol einer *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan versetzt. Nach 20 min wird die Reaktionslösung bei -78°C zu 1.9 g (6.1 mmol) *Pentacarbonyl*[methoxy(phenyl)carben]chrom(0)¹³⁾ in 10 ml Ether getropft. Es wird 1 h bei -78°C gerührt und dann mit 15 mmol HCl in Ether versetzt. Die zuerst dunkelbraune Reaktionslösung färbt sich dabei schlagartig violett. Sie wird über eine mit ca. 5 cm Silicagel beschichtete Fritte schnell in ein auf -20°C gekühltes Schlenkrohr filtriert. Es wird mit Ether nachgewaschen und das Lösungsmittel bei -20°C i. Hochvak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung bei -20°C auf Silicagel in Hexan und Umkristallisation aus Hexan erhält man tiefviolette Kristalle. — IR (Hexan): 2059 (CO), 1970 (CO), 1960 (CO) cm^{-1} .

d) *Pentacarbonyl*{*p*-tolyl[4-(trifluormethyl)phenyl]carben}chrom(0) (**30**): 3.8 g (10 mmol) *Pentacarbonyl*{methoxy[4-(trifluormethyl)phenyl]carben}chrom(0) (**2**)¹⁴⁾ werden unter gutem Rühren

¹⁰⁾ H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning und E. Pfeil, J. Pract. Chem. **147**, 257 (1937).

¹¹⁾ E. O. Fischer und W. R. Wagner, unveröffentlichte Ergebnisse.

¹²⁾ D. J. Foster und E. Tolbe, J. Am. Chem. Soc. **83**, 851 (1961).

¹³⁾ E. O. Fischer, B. Heckl, K. H. Dötz, J. Müller und H. Werner, J. Organomet. Chem. **16**, P 29 (1969).

¹⁴⁾ E. O. Fischer, C. G. Kreiter, H. J. Kollmeier, J. Müller und R. D. Fischer, J. Organomet. Chem. **28**, 237 (1971).

in 20 ml Ether bei -78°C mit einer etherischen Lösung von 12 mmol *p*-Tolylolithium¹⁵⁾ umgesetzt. Nach 1 h werden 15 mmol HCl in Ether zugefügt. Die Weiterverarbeitung erfolgt analog c). Man erhält violette Nadeln. – IR (Hexan): 2053 (CO), 1968 (CO), 1953 (CO) cm^{-1} .

Tab. 3. Schmelzpunkte, Ausbeuten und Analysendaten der dargestellten Verbindungen

	Schmp. [$^{\circ}\text{C}$]	Ausb. [%]	bez. auf	Summen- formel	Mol- masse ^{a)}	Analyse		
						C	H	Cr
4	105–106	40	1	$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{CrO}_5$	Ber. 476.4 Gef. 476	68.07 68.09	4.23 4.50	10.91 10.53
5	109–110	25	2	$\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{CrF}_3\text{O}_5$	Ber. 530.4 Gef. 530	61.14 60.72	3.23 3.41	9.80 9.63
10	142–143	21.5	8	$\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{CrO}_5$	Ber. 512.5 Gef. 512	70.31 70.09	3.93 4.03	10.14 10.01
11	222–223	19	9	$\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{CrO}_5$	Ber. 512.5 Gef. 512	70.31 70.04	3.93 3.96	10.14 9.92
14	^{c)}	62	^{d)}	$\text{C}_{11}\text{H}_6\text{CrO}_7$	Ber. 302.1 Gef. 302	43.73 43.99	2.00 2.07	17.21 17.56
16	141–142	19	12	$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{CrO}_6$	Ber. 452.4 Gef. 452	63.72 63.75	3.56 3.70	11.49 11.06
17	^{b)}	23	12	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{CrO}_6$	Ber. 342.3 Gef. 342	^{b)}		
18	137–138	28	13	$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{CrO}_5\text{S}$	Ber. 468.4 Gef. 468	61.56 61.52	3.44 3.60	11.09 11.29
19	130–131	40	13	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{CrO}_5\text{S}$	Ber. 358.3 Gef. 358	50.28 50.11	3.94 4.18	14.51 14.27
20	^{b)}	62	14	$\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{CrO}_6$	Ber. 452.4 Gef. 452	^{b)}		
21	23–24	45	^{d)}	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{CrO}_6$	Ber. 302.2 Gef. 302	47.69 47.78	3.34 3.29	17.21 17.24
22	148–149	26	21	$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{CrO}_5$	Ber. 452.4 Gef. 452	66.37 66.64	4.45 4.61	11.49 11.16
24	53–54	41	^{e)}	$\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{CrO}_5$	Ber. 408.3 Gef. 408	64.71 64.66	2.96 2.95	12.56 12.73
25	^{b)}	22	23	$\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{CrO}_5$	Ber. 498.4 Gef. 498	^{b)}		
26	^{b)}	11	24	$\text{C}_{35}\text{H}_{22}\text{CrO}_4$	Ber. 558.5 Gef. 558	^{b)}		
30	36–37	46	2	$\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{CrF}_3\text{O}_5$	Ber. 440.3 Gef. 440	54.56 54.24	2.52 2.80	11.81 11.79
31	110–111	18	30	$\text{C}_{33}\text{H}_{21}\text{CrF}_3\text{O}_4$	Ber. 590.5 Gef. 590	67.12 67.35	3.58 3.84	8.81 8.61

^{a)} Massenspektrometr. bestimmt.

^{b)} Konnte nicht analysenrein isoliert werden.

^{c)} Wurde nicht bestimmt.

^{d)} Hexacarbonylchrom(0).

^{e)} Pentacarbonyl[methoxy(phenyl)carben]chrom(0).

2. Tricarbonyl[1–4(9,10)- η -(4-methoxy-7-methyl-2,3-diphenyl-1-naphthol)]chrom(0) (4): 0.70 g (2.1 mmol) Pentacarbonyl[methoxy(*p*-tolyl)carben]chrom(0) (1)¹⁴⁾ und 0.45 g (2.5 mmol) Tolan (3) werden in 10 ml Di-*n*-butylether 2 h bei 45°C gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Hochvak.

¹⁵⁾ H. Gilman, W. Langham und W. F. Moore, J. Am. Chem. Soc. **62**, 2327 (1940).

abgezogen. Man löst den Rückstand in ca. 5 ml Methylenchlorid und chromatographiert über eine Silicagel-Säule (50 × 1.5 cm) bei -15°C. Mit Methylenchlorid/Pentan (2:1) wird nach etwas unumgesetztem **1** eine orangefarbene Zone eluiert, die das gewünschte Produkt **4** enthält. Es wird durch nochmalige Säulenchromatographie und Umkristallisation aus Methylenchlorid/Pentan (1:8) in Form ziegelroter Kristalle erhalten.

3. *Tricarbonyl*[1-4(9,10)-η-(4-methoxy-2,3-diphenyl-7-trifluormethyl-1-naphthol)]*chrom*(0) (**5**): 0.35 g (0.9 mmol) **2** werden in 10 ml Di-n-butylether zusammen mit 0.25 g (1.4 mmol) **3** 2 h bei 60°C gerührt. Nach Aufarbeitung wie unter 2. beschrieben erhält man ziegelrote Kristalle.

4. *Tricarbonyl*[1-4a(10a)-η-(4-methoxy-2,3-diphenyl-1-phenanthrenol)]*chrom*(0) (**10**): 2.0 g (5.5 mmol) **8**¹⁴⁾ und 1.1 g (6.1 mmol) **3** werden in 20 ml Di-n-butylether 2½ h bei 70°C gerührt und anschließend nach 2. aufgearbeitet. Orangefarbene Kristalle.

5. *Tricarbonyl*[1-4a(10a)-η-(1-methoxy-2,3-diphenyl-4-phenanthrenol)]*chrom*(0) (**11**): Eine Lösung von 1.1 g (3 mmol) **9**¹⁶⁾ und 0.7 g (3.9 mmol) **3** in 10 ml Di-n-butylether wird 1 h unter Rühren auf 60°C erwärmt. Aufarbeitung nach 2. liefert orangefarbene Kristalle.

6. *Tricarbonyl*[3a-7a-η-(7-methoxy-5,6-diphenylbenzofuran-4-ol)]*chrom*(0) (**16**): 0.78 g (2.5 mmol) **12**¹⁷⁾ und 0.5 g (2.8 mmol) **3** werden in 15 ml Di-n-butylether 2½ h bei 80°C gerührt. Aufarbeitung nach 2. liefert zitronengelbe Kristalle.

7. *Tricarbonyl*[3a-7a-η-(7-methoxy-5-propylbenzofuran-4-ol)]*chrom*(0) (**17**): 1.08 g (3.5 mmol) **12**¹⁷⁾ und 0.4 ml (4 mmol) **15** werden in 10 ml Di-n-butylether 2 h bei 70°C gerührt. Es wird analog 2. aufgearbeitet.

8. *Tricarbonyl*[3a-7a-η-(7-methoxy-5,6-diphenyl-1-benzothiophen-4-ol)]*chrom*(0) (**18**): 0.70 g (2.2 mmol) **13**¹⁸⁾ und 0.5 g (2.8 mmol) **3** werden in 12 ml Di-n-butylether 1½ h bei 80°C gerührt. Aufarbeitung nach 2. liefert zitronengelbe Kristalle.

9. *Tricarbonyl*[3a-7a-η-(7-methoxy-5-propyl-1-benzothiophen-4-ol)]*chrom*(0) (**19**): 1.6 g (5 mmol) **13** und 0.6 ml (6 mmol) **15** werden in 10 ml Di-n-butylether 1½ h bei 80°C gerührt. Aufarbeitung analog 2. liefert zitronengelbe Kristalle.

10. *Tricarbonyl*[3a-7a-η-(4-methoxy-5,6-diphenylbenzofuran-7-ol)]*chrom*(0) (**20**): 0.50 g (1.6 mmol) **14** werden mit 0.35 g (2 mmol) **3** in 8 ml Di-n-butylether 2 h bei 70°C gerührt. Aufarbeitung analog 2. liefert zitronengelbe Kristalle.

11. *Tricarbonyl*[3a-7a-η-(7-methoxy-5,6-diphenylindan-4-ol)]*chrom*(0) (**22**): 2.1 g (6.8 mmol) **21** und 1.3 g (7.3 mmol) **3** werden in 50 ml Di-n-butylether 1½ h auf 70°C erwärmt. Aufarbeitung analog 2. liefert rötlichgelbe Kristalle.

12. *Tricarbonyl*[1-4(9,10)-η-[4-(2-furyl)-2,3-diphenyl-1-naphthol]]*chrom*(0) (**25**): Eine Lösung von 0.40 g (1.1 mmol) **23**¹⁸⁾ und 0.26 g (1.5 mmol) **3** in 10 ml Di-n-butylether wird 2 h unter Rühren auf 40°C erwärmt. Aufarbeitung analog 2. liefert ziegelrote Kristalle.

13. *Tricarbonyl*[1-4(9,10)-η-[4-(2-naphthyl)-2,3-diphenyl-1-naphthol]]*chrom*(0) (**26**): 1.0 g (2.45 mmol) **24** und 0.5 g (2.8 mmol) **3** werden in 10 ml Di-n-butylether 1 h bei Raumtemp. gerührt. Aufarbeitung analog 2. liefert ziegelrote Kristalle.

14. *Tricarbonyl*[1-4(9,10)-η-(2,3-diphenyl-4-p-tolyl-7-trifluormethyl-1-naphthol)]*chrom*(0) (**31**): 1.8 g (4.1 mmol) **30** und 0.9 g (5 mmol) **3** werden in 10 ml Di-n-butylether 2 h bei Raumtemp. gerührt. Aufarbeitung analog 2. liefert ziegelrote Kristalle.

¹⁶⁾ H. Brunner, J. Doppelberger, E. O. Fischer und M. Lappus, *J. Organomet. Chem.* **112**, 65 (1976).

¹⁷⁾ J. A. Connor und E. M. Jones, *J. Chem. Soc. A.* **1971**, 3368; J. A. Connor und E. M. Jones, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 570.

¹⁸⁾ E. O. Fischer, W. Held, F. R. Kreißl, A. Frank und G. Huttner, *Chem. Ber.* **110**, 656 (1977).

15. *Isomerisierung der [1-4(9,10)- η -Naphthol]chrom(0)-Komplexe 4, 5, 25, 26 und 31*: Jeweils 1 mmol der Komplexe werden in 10 ml Di-n-butylether 3 h auf 80°C erwärmt. Man entfernt das Lösungsmittel i. Hochvak. und identifiziert im Rückstand den 5-10- η -Naphthol-Komplex IR- und ¹H-NMR-spektroskopisch. Die Ausbeuten betragen zwischen 35 und 60%, bezogen auf die 1-4(9,10)- η -Naphthol-Komplexe.

16. *Oxidation der Komplexe 10 und 11*: Jeweils 1 mmol der Komplexe wird in 20 ml Eisessig mit 1 ml konz. Salpetersäure versetzt. Dabei verfärbt sich die Lösung schlagartig von rot nach grün. Man verdünnt mit Wasser, ethert aus und erhält aus der organischen Phase jeweils dasselbe Phenanthrenchinon. Es wird durch Umkristallisation aus Benzol/Pentan gereinigt und durch sein IR- $[\nu(\text{CO}): 1650 \text{ cm}^{-1} (\text{KBr})]$ und Massenspektrum $[\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{O}_2 (360.4) \text{ M}^+ m/e = 360; \text{M}^+ - \text{CO} 332; \text{M}^+ - \text{COH} 331]$ identifiziert. Schmp. 226–227°C, Ausb. jeweils ca. 0.2 g (55%, bez. auf 10 bzw. 11).

[365/77]