

Reaktionen von Komplexligenanden, XV¹⁾**Aufbau des Furan-Gerüsts aus Carbenligand, Carbonylligand und Alkin**

Karl Heinz Dötz*, Robert Dietz und Dietmar Neugebauer

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

Eingegangen am 15. November 1978

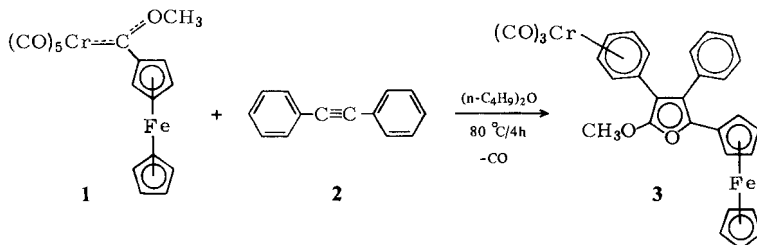
Reactions of Complex Ligands, XV¹⁾

Synthesis of the Furan Skeleton from a Carbene Ligand, a Carbonyl Ligand, and an Alkyne

Pentacarbonyl[ferrocenyl(methoxy)carbene]chromium(0) (1) reacts with tolan (2) in dibutyl ether on warming to give tricarbonyl[(5-ferrocenyl-2-methoxy-3- η^6 -phenyl-4-phenyl)furan]chromium(0) (3). The structure of the reaction product was established by an X-ray analysis.

Carbonyl-Carben-Chrom-Komplexe des Typs $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{R})\overset{\square}{\text{C}}=\text{CH}$ reagieren mit Alkinen stereoselektiv zu komplexgebundenen benzokondensierten Ringsystemen²⁾. Dabei wird unter Cyclisierung von Carben-Carbonyl- und Alkinkomponente der ungesättigte Carbensubstituent anelliert. Wir untersuchten nun den Einfluß, den eine π -Komplexbildung des Carbensubstituenten auf den Reaktionsablauf ausübt, und wählten hierfür als Modellverbindung einen Ferrocenyl-carben-Komplex.

Die Umsetzung von Pentacarbonyl[ferrocenyl(methoxy)carben]chrom(0) (1) mit Tolalan (2) führt in Di-n-butylether beim Erwärmen überraschenderweise nicht unter Anellierung des an den Carbenkohlenstoff gebundenen Cyclopentadienylrings zu einem Indenderivat. Stattdessen erhält man den Tricarbonylkomplex 3 eines persubstituierten Furans, in dessen C-3- und C-4-Positionen das Alkin eingebaut ist, während der Carbenkohlenstoff und ein Carbonylkohlenstoffatom in 2- und 5-Stellung zu finden sind. Bereits früher wurde bei der Reaktion von Pentacarbonyl[(methoxy)phenylcarben]chrom(0) mit Tolalan in n-Heptan neben anderen Produkten die Bildung von 2-Methoxy-3,4,5-triphenylfuran beschrieben³⁾.



Das IR-Spektrum⁴⁾ von Tricarbonyl[(5-ferrocenyl-2-methoxy-3- η^6 -phenyl-4-phenyl)furan]chrom(0) (3) ist von den für $(\text{CO})_3\text{CrL}$ -Komplexe charakteristischen $\nu(\text{CO})$ -Absorptionsbanden bei 1960 und 1886 cm^{-1} geprägt. Im ¹H-NMR-Spektrum⁵⁾ beobachtet man neben den Signalen

für die Methoxyfunktion und die Ferrocenylprotonen bei 4.35 (s), 4.27 (s) und 4.18 (s) ppm zwei Resonanzen für die Phenylgruppen, nämlich ein Singulett bei 7.70 ppm sowie ein Multipllett, dessen Schwerpunkt bei 5.60 ppm liegt. Davon ist das bei höherem Feld erscheinende Signal den Protonen des an das $(\text{CO})_3\text{Cr}$ -Fragment koordinierten Phenylrings zuzuordnen. Die massenspektrometrische Fragmentierung beginnt erwartungsgemäß mit dem Verlust der CO-Liganden, dem die Abspaltung des Metalls folgt. Der Zerfall des Furanliganden setzt anschließend an der Methoxyfunktion ein.

Zur vollständigen Konstitutionsaufklärung wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Dazu wurden von einem Einkristall der Verbindung **3** ($0.3 \times 0.35 \times 0.25$ mm) auf einem SYNTAX P 21-Diffraktometer [$\lambda = 71.069$ pm (Mo- K_α), Graphit-Monochromator] insgesamt 1236 unabhängige Reflexe gemessen, die Struktur nach der Schweratommethode mit dem Programmsystem SYNTAX-XTL gelöst und bis zu einem Übereinstimmungsfaktor $R_1 = 0.069$ verfeinert.

Tab. 1. Lage- und Temperaturparameter von **3**^{a, b)}

Atom	x/a	y/b	z/c	B	Atom	x/a	y/b	z/c	B
Cr	0.1553(2)	0.6771(3)	-0.2023(3)		C(61)	0.363 (1)	0.835 (2)	-0.821 (2)	5.3(5)
C(11)	0.270 (1)	0.660 (2)	-0.236 (2)	3.4(4)	C(62)	0.412 (1)	0.852 (2)	-0.699 (2)	5.4(5)
O(11)	0.343 (1)	0.648 (2)	-0.264 (1)		C(63)	0.492 (1)	0.960 (2)	-0.686 (2)	5.1(5)
O(12)	0.121 (1)	0.500 (2)	-0.361 (2)	4.2(4)	C(64)	0.486 (1)	1.005 (2)	-0.807 (2)	6.9(6)
O(12)	0.098 (1)	0.390 (2)	-0.463 (1)		C(65)	0.410 (1)	0.929 (2)	-0.887 (2)	4.8(5)
C(13)	0.160 (1)	0.514 (2)	-0.113 (2)	3.7(4)	H(32)	0.070	0.849	-0.386	5.0
O(13)	0.158 (1)	0.411 (1)	-0.060 (1)		H(33)	-0.029	0.715	-0.272	5.0
O(31)	0.171 (1)	0.951 (2)	-0.220 (2)	2.6(3)	H(34)	0.004	0.762	-0.028	5.0
O(32)	0.086 (1)	0.860 (2)	-0.287 (1)	2.5(3)	H(35)	0.149	0.887	0.078	5.0
C(33)	0.028 (1)	0.783 (2)	-0.221 (2)	2.8(4)	H(36)	0.252	1.014	-0.030	5.0
C(34)	0.048 (1)	0.803 (2)	-0.080 (2)	3.0(4)	H(42)	0.076	1.059	-0.570	5.0
C(35)	0.133 (1)	0.883 (2)	-0.018 (2)	3.2(4)	H(43)	-0.011	0.842	-0.761	5.0
O(36)	0.192 (1)	0.957 (2)	-0.080 (2)	3.2(4)	H(44)	0.039	0.557	-0.855	5.0
C(41)	0.173 (1)	0.895 (2)	-0.544 (1)	2.6(3)	H(45)	0.167	0.486	-0.742	5.0
C(42)	0.095 (1)	0.936 (2)	-0.607 (2)	3.2(4)	H(46)	0.253	0.696	-0.553	5.0
O(43)	0.045 (1)	0.811 (2)	-0.719 (2)	2.7(4)	H(52)	0.206	1.119	-0.712	5.0
O(44)	0.073 (1)	0.646 (2)	-0.772 (2)	3.0(4)	H(53)	0.293	1.297	-0.828	5.0
O(45)	0.149 (1)	0.607 (2)	-0.706 (2)	4.1(4)	H(54)	0.445	1.423	-0.688	5.0
O(46)	0.198 (1)	0.728 (2)	-0.597 (2)	3.2(4)	H(55)	0.443	1.348	-0.462	5.0
O(1)	0.333 (1)	1.234 (1)	-0.309 (1)		H(61)	0.305	0.764	-0.858	5.0
C(2)	0.297 (1)	1.159 (2)	-0.225 (2)	2.4(3)	H(62)	0.394	0.780	-0.629	5.0
O(21)	0.331 (1)	1.226 (1)	-0.089 (1)		H(63)	0.540	0.995	-0.608	5.0
O(21)	0.397 (1)	1.370 (2)	-0.050 (2)		H(64)	0.534	1.079	-0.831	5.0
O(3)	0.230(1)	1.039 (2)	-0.286 (1)	2.8(3)	H(65)	0.391	0.943	-0.978	5.0
O(4)	0.227 (1)	1.026 (2)	-0.430 (1)	2.3(3)	H(211)	0.421	1.375	0.072	5.0
O(5)	0.288 (1)	1.149 (2)	-0.437 (1)	2.0(3)	H(212)	0.450	1.358	-0.106	5.0
Fe	0.3844(2)	1.0927(3)	-0.7050(2)		H(213)	0.375	1.488	-0.049	5.0
O(51)	0.317 (1)	1.215 (2)	-0.543 (2)	3.0(4)					
O(52)	0.265 (1)	1.189 (2)	-0.675 (2)	3.0(4)					
O(53)	0.314 (1)	1.283 (2)	-0.737 (2)	3.7(4)					
O(54)	0.395 (1)	1.355 (2)	-0.662 (2)	3.4(4)					
O(55)	0.394 (1)	1.312 (2)	-0.540 (2)	4.0(4)					

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Cr	2.8(2)	2.6(2)	2.4(2)	0.7(1)	-0.3(1)	0.7(1)
O(11)	3.9(7)	5.9(8)	9.0(10)	1.1(6)	2.0(7)	1.8(7)
O(12)	7.4(9)	5.3(7)	4.2(7)	2.0(7)	0.1(7)	0.3(6)
O(13)	7.7(9)	5.4(8)	5.5(7)	3.9(7)	3.0(7)	3.7(6)
O(1)	3.8(6)	3.4(6)	2.6(5)	-0.5(5)	-0.4(5)	1.6(5)
O(21)	3.3(6)	3.8(6)	2.6(5)	-0.3(5)	-1.1(5)	0.8(5)
O(21)	3.6(10)	6.1(12)	3.5(10)	-2.8(9)	-0.5(8)	1.7(9)
Fe	2.4(2)	4.2(2)	2.5(1)	0.5(1)	0.1(1)	1.1(1)

^{a)} Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle.

^{b)} Der Temperaturfaktor ist definiert durch den Ausdruck:

$$T = \exp\left[-\frac{1}{4}(B_{11}h^2a^*{}^2 + B_{22}k^2b^*{}^2 + B_{33}l^2c^*{}^2 + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}klb^*c^*)\right];$$

B_{ij} in 10^4 pm^2 .

Kristalldaten: $C_{30}H_{22}CrFeO_5$ (3), triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1524(2)$, $b = 809(1)$, $c = 1040(2)$ pm, $\alpha = 108.4(1)^\circ$, $\beta = 94.9(1)^\circ$, $\gamma = 94.1(1)^\circ$, $Z = 2$, $V = 1205.2 \times 10^6$ pm³, $d(\text{ber.}) = 1.57$ gcm⁻³.

Tab. 1 enthält die Lage- und Temperaturparameter; Tab. 2 gibt die wichtigsten Abstände und Winkel sowie Tab. 3 die wichtigsten Ebenenwinkel und Ebenengleichungen an. Der Molekülbau von 3 ist der Abb. zu entnehmen.

Tab. 2. Die wichtigsten Abstände (in pm) und Winkel (in Grad) von 3^{a)}

Cr—C (11)	182 (2)	Fe—C (51)	207 (2)	C (2)—O (1)—C (5)	105.5 (11)
Cr—C (12)	182 (2)	Fe—C (52)	204 (2)	O (1)—C (2)—C (3)	113.9 (14)
Cr—C (13)	184 (2)	Fe—C (53)	204 (2)	C (2)—C (3)—C (4)	103.9 (14)
Cr—C (31)	228 (2)	Fe—C (54)	202 (2)	C (3)—C (4)—C (5)	106.7 (13)
Cr—C (32)	223 (2)	Fe—C (55)	203 (2)	C (4)—C (5)—O (1)	109.8 (13)
Cr—C (33)	220 (2)	Fe—C (61)	204 (2)		
Cr—C (34)	226 (2)	Fe—C (62)	204 (2)		
Cr—C (35)	218 (2)	Fe—C (63)	205 (2)		
Cr—C (36)	222 (2)	Fe—C (64)	199 (2)		
		Fe—C (65)	202 (2)		
O (1)—C (2)	134 (2)	C (5)—C (51)	146 (2)		
O (1)—C (5)	139 (2)	C (4)—C (41)	146 (2)		
C (2)—C (3)	132 (2)	C (3)—C (31)	145 (2)		
C (3)—C (4)	147 (2)	C (2)—O (21)	139 (2)		
C (4)—C (5)	133 (2)				

^{a)} Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle.

Tab. 3. Die wichtigsten Ebenengleichungen und Ebenenwinkel von 3

Ebene (Ring) I	O (1)—C (2)—C (3)—C (4)—C (5)
	$0.7326 x - 0.6605 y - 0.1644 z + 3.3701 = 0$
Ebene (Ring) II	C (31)—C (32)—C (33)—C (34)—C (35)—C (36)
	$0.5019 x - 0.8116 y - 0.2991 z + 5.0317 = 0$
Ebene (Ring) III	C (41)—C (42)—C (43)—C (44)—C (45)—C (46)
	$0.5791 x + 0.5381 y - 0.6125 z - 9.6383 = 0$
Ebene (Ring) IV	C (51)—C (52)—C (53)—C (54)—C (55)
	$0.5267 x - 0.7327 y - 0.4299 z + 3.7903 = 0$
Ebene (Ring) V	C (61)—C (62)—C (63)—C (64)—C (65)
	$0.5589 x - 0.6979 y - 0.4478 z - 0.2102 = 0$

Ebenenwinkel zwischen

I und II	17.7°	II und IV	8.9°
I III	80.2°	II V	11.2°
I IV	19.8°	IV V	2.9°
I V	19.3°		

Die Abstände und Winkel im planaren Furanring (Ebene I) entsprechen denen des unsubstituierten Furans⁶⁾. Während gegenüber dem Furanring der komplexierte Phenylsubstituent (Ebene II) und der an C (5) gebundene Cyclopentadienylrest (Ebene IV) nur leicht verdreht sind, ist der unkoordinierte Phenylring (Ebene III) fast senkrecht dazu angeordnet. Beide Metallatome

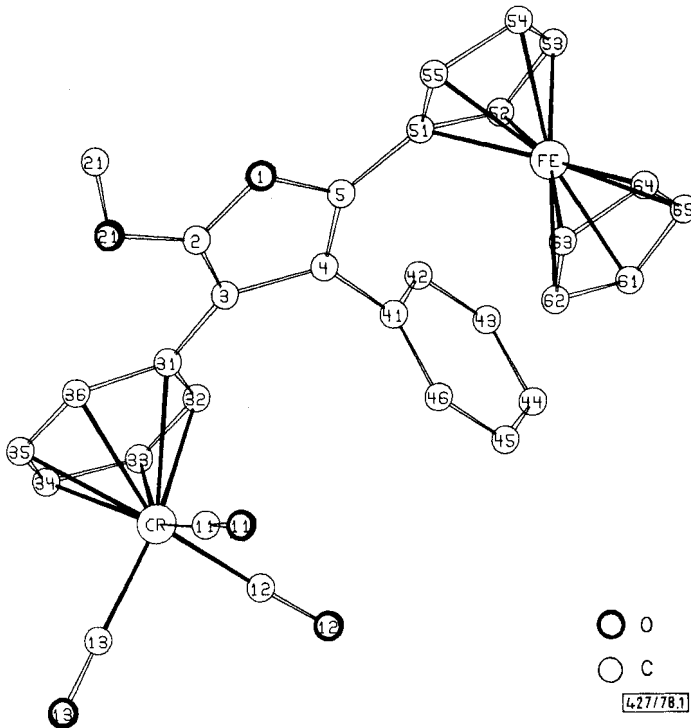


Abb.: Molekülbau von 3

liegen auf derselben Seite der Furanebene. Innerhalb des Ferrocenylsubstituenten stehen die Kohlenstoffatome auf Deckung. Ihre mittleren Abstände zum zentralen Eisenatom (Ring IV: 204 pm, Ring V: 203 pm) gleichen ebenso wie die Mittelwerte der C–C-Abstände (Ring IV: 140 pm, Ring V: 139 pm) denen des freien Ferrocens⁷⁾. Der Mittelwert der C–C-Abstände in dem an den (CO)₃Cr-Rest gebundenen Phenylsubstituenten (II: 142 pm) ist erwartungsgemäß etwas größer als im unkoordinierten Phenylring (III: 139 pm). Der gemittelte Abstand des Chromatoms von den Kohlenstoffatomen des Phenylrings II beträgt 223 pm. Dies entspricht ebenso wie die gestaffelte Konformation der CO-Liganden dem Aufbau einer Reihe anderer bisher untersuchter Komplexverbindungen⁸⁾.

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer für die Unterstützung mit Institutsmitteln. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Förderung dieser Arbeit sehr verbunden.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter N₂-Schutz ausgeführt. Die Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet (Na bzw. P₂O₅) und, wie das zur Chromatographie verwendete Kieselgel (Nr. 60, Fa. Merck), mit N₂ gesättigt.

Tricarbonyl[(5-ferrocenyl-2-methoxy-3-η⁶-phenyl-4-phenyl) furan]chrom(0) (3): Eine Lösung von 0.35 g (0.90 mmol) Pentacarbonyl[ferrocenyl(methoxy)carben]chrom(0) (1)⁹⁾ und 0.25 g (1.40 mmol) Tolan (2) in 8 ml Di-n-butylether wird unter Rühren 4 h auf 80 °C erwärmt. Nach

Abziehen des Lösungsmittels i. Hochvak. wird der Rückstand in wenig Methylenchlorid gelöst und die Lösung über eine mit Kieselgel beschickte Säule (30 × 3 cm) bei -15°C chromatographiert. Mit Methylenchlorid/Pentan (1:1) eluiert man eine orangegelbe Zone. Eine nochmalige Chromatographie liefert rötlichbraune Kristalle vom Schmp. $160-161^{\circ}\text{C}$. Ausb. 0.23 g (45%, bez. auf **1**). Der für die Röntgenstrukturanalyse herangezogene Einkristall wurde aus einer Lösung von **3** in Ether/Pentan (1:10) bei -30°C gewonnen.

$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{CrFeO}_5$ (570.3) Ber. C 63.18 H 3.89 Fe 9.78

Gef. C 62.16 H 3.93 Fe 9.94 Molmasse 570 (MS)

Literatur

- ¹⁾ XIV. Mitteil.: K. H. Dötz und D. Neugebauer, *Angew. Chem.* **90**, 898 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 851 (1978).
- ²⁾ K. H. Dötz und R. Dietz, *Chem. Ber.* **110**, 1555 (1977); **111**, 2517 (1978).
- ³⁾ K. H. Dötz, *J. Organomet. Chem.* **140**, 177 (1977).
- ⁴⁾ In CS_2 .
- ⁵⁾ δ -Werte, int. TMS, $[\text{D}_6]$ Aceton, -30°C .
- ⁶⁾ R. Fourme, *Acta Crystallogr., Part B* **28**, 2984 (1972).
- ⁷⁾ J. D. Dunitz, L. E. Orgel und A. Rich, *Acta Crystallogr.* **9**, 373 (1956).
- ⁸⁾ B. Rees und P. Coppens, *Acta Crystallogr., Part B* **29**, 2515 (1973); M. F. Bailey und L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **4**, 1298 (1965); P. Corradini und G. Allegra, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2075 (1960); P. J. Wheatley, *Perspect. Struct. Chem.* **1**, 1 (1967).
- ⁹⁾ J. A. Connor und J. P. Lloyd, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1470.

[427/78]