

Reaktionen von Komplexliganden, XVII<sup>1)</sup>

## Regiospezifische Reaktion von 1,4-Eninen mit Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0): Darstellung von allyl-substituierten 1-Naphthol- und 1,4-Naphthochinon-Derivaten

Karl Heinz Dötz\* und Ingrid Pruskil

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

Eingegangen am 1. März 1979

Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) (**1**) reagiert mit den 1,4-Eninen **2–5** beim Erwärmen in Di-n-butylether zu den Tricarbonyl(2(bzw. 3)-alkyl-3(bzw. 2)-allyl-4-methoxy-1-naphthol)-chrom(0)-Komplexen **6–9**. Diese werden bei Luftzutritt an Kieselgel zum Naphthol- (**9** → **11**) oder direkt zum 1,4-Naphthochinon-Derivat (**8** → **10**) dekomplexiert. Die Oxidation von **6–9** mit Silber(I)-oxid führt stets zu den Chinonen **12–14** und deren Tricarbonylchrom-Komplexen **15–17**. Die Reaktionsprodukte werden spektroskopisch charakterisiert.

### Reactions of Complex Ligands, XVII<sup>1)</sup>

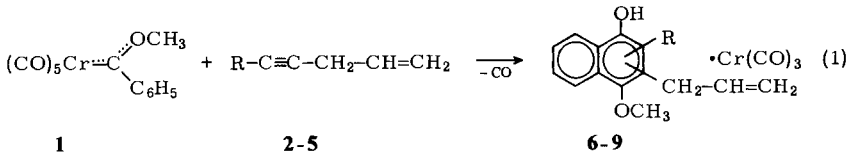
#### Regiospecific Reaction of 1,4-Enynes with Pentacarbonyl(methoxyphenylcarbene)chromium(0): Preparation of Allyl-substituted 1-Naphthol- and 1,4-Naphthoquinone Derivatives

Pentacarbonyl(methoxyphenylcarbene)chromium(0) (**1**) and the enynes **2–5** react on warming in di-n-butyl ether to give the tricarbonyl(2(or 3)-alkyl-3(or 2)-allyl-4-methoxy-1-naphthol)chromium(0) complexes **6–9**. Chromatography of these compounds on silica gel under atmospheric conditions results in decomplexation and formation of a naphthol- (**9** → **11**) or a 1,4-naphthoquinone derivative (**8** → **10**). Oxidation of **6–9** with silver(I) oxide leads exclusively to the quinones **12–14** and their tricarbonylchromium complexes **15–17**. The products are characterized by spectroscopic methods.

Carbonyl-Carben-Komplexe von Metallen der VI. Nebengruppe können für eine Reihe organischer Synthesen herangezogen werden<sup>2,3)</sup>. Durch die Übertragung des Carbenliganden auf Alkene wurde ein neuer Weg zu hochsubstituierten Cyclopropanen erschlossen. Im Gegensatz dazu verhalten sich die Komplexverbindungen des Chroms gegenüber Alkinen als bifunktionelle Reagentien: Unter Cyclisierung von Carbenligand, Carbonylligand und Alkin wird in der Koordinationssphäre des Metalls stereoselektiv ein aromatischer Sechsring aufgebaut<sup>4)</sup>. Um die Konkurrenz dieser beiden Reaktionstypen zu untersuchen, dehnten wir unsere Arbeiten auch auf Substrate aus, die sowohl eine Olefin- als auch eine Alkinfunktion aufweisen.

### Tricarbonyl(2(bzw. 3)-alkyl-3(bzw. 2)-allyl-4-methoxy-1-naphthol)chrom(0)-Komplexe

Die 1,4-Enine **2–5** reagieren mit Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) (**1**) regio-spezifisch als Alkine: Unter Beteiligung von Carben- und Carbonylkomponente erfolgt ein Einbau der Alkinfunktion in 2,3-Stellung eines an ein Tricarbonylchrom-Fragment koordinierten 1-Naphthol-Liganden [Gl. (1)].



**2, 6:** R = CH<sub>3</sub>; **3, 7:** R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; **4, 8:** R = n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; **5, 9:** R = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>

Die spektroskopischen Untersuchungen der Tricarbonyl(naphthol)-Komplexe **6–9** lassen erwartungsgemäß keine zweifelsfreie Entscheidung darüber zu, ob dem Alkylsubstituenten R oder dem Allylrest die 2- bzw. 3-Position zuzuordnen ist. So sind beispielsweise im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ([D<sub>6</sub>]Aceton) des Tricarbonyl(4-methoxy-2,3-dimethyl-1-naphthol)chroms(0) die aromatischen Methylgruppen magnetisch äquivalent<sup>4a)</sup>.

Die Koordination des aromatischen Liganden an das (CO)<sub>3</sub>Cr-Fragment erfolgt größtenteils über die persubstituierte Naphthalinhälfte, was insbesondere aus der Lage der ν(CO)-Schwingungen der Rasse A<sub>1</sub> hervorgeht. Die davon herrührende, jeweils starke Bande im Bereich zwischen 1952 und 1957 cm<sup>-1</sup> weist auf der kurzwelligen Seite stets eine Schulter auf, die den 5–10-η<sup>6</sup>-Bindungsisomeren zuzuordnen ist. Deren aromatische Protonensignale werden in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren jedoch von den Allylresonanzen überlagert, so daß das Isomerenverhältnis nicht quantitativ bestimmt werden kann. Eine chromatographische Trennung der Bindungsisomeren gelang nicht.

Die massenspektrometrische Fragmentierung beginnt mit der schrittweisen Abspaltung der CO-Gruppen und des Chroms. Der intensivste Peak des Spektrums ist stets dem unkoordinierten Naphthol-Liganden zuzuordnen.

Die wichtigsten spektroskopischen Daten sind in den Tab. 1 und 2 zusammengestellt.

Tab. 1. IR-ν(CO)-Absorptionen von **6–9**<sup>a)</sup>

<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
1960 sh	1963 sh	1961 sh	1961 sh
1952	1957	1955	1954
1892	1896	1894	1897
1881	1887	1886	1888
1874	1878	1877	1876

<sup>a)</sup> In n-Hexan (cm<sup>-1</sup>).

Tab. 2. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von 6–9<sup>a)</sup>, δ-Werte, int. TMS, [D<sub>6</sub>]Aceton

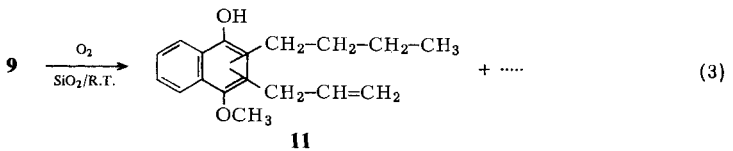
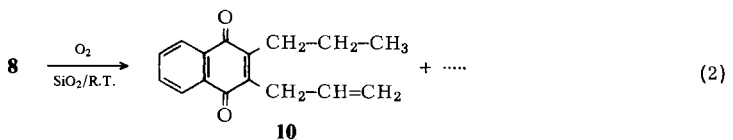
	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	=CH	=CH <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	Ar-CH <sub>2</sub> -CH=	Ar-CH <sub>2</sub> -	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>6</b>	8.17 (m, 2) 7.60 (m, 2)	5.96 (m, 1)	5.07 (m, 2)	3.83 (s, 3)	3.63 (m, 2)			2.40 (s, 3)
<b>7</b>	8.20 (m, 2) 7.53 (m, 2)	6.00 (m, 1)	5.13 (m, 2)	3.87 (s, 3)	3.70 (m, 2)	2.97 (m, 2)		1.07 (t, 3)
<b>8</b>	8.25 (m, 2) 7.60 (m, 2)	6.00 (m, 1)	5.20 (m, 2)	3.90 (s, 3)	3.70 (m, 2)	2.90 (m, 2)	1.60 (m, 2)	1.00 (t, 3)
<b>9</b>	8.25 (m, 2) 7.60 (m, 2)	6.00 (m, 1)	5.20 (m, 2)	3.90 (s, 3)	3.70 (m, 2)	2.90 (m, 2)	1.60 (m, 2) 1.10 (m, 2)	1.00 (t, 3)

a) Die OH-Signale konnten nicht mit Sicherheit zugeordnet werden.

## 2(bzw. 3)-Alkyl-3(bzw. 2)-allyl-1,4-naphthochinone

Für die Freisetzung aromatischer Substrate aus Tricarbonylmetall-Aromat-Komplexen wird eine Reihe von Verfahren angegeben, denen entweder Ligandensubstitution<sup>4,5)</sup> oder Oxidation<sup>6)</sup> zugrunde liegen. Der zweite Reaktionsweg verspricht bei 6–9 zusätzlich eine Umwandlung der 1,4-Diolmonoether-Struktur in allylsubstituierte 1,4-Naphthochinone, von denen sich Vertreter der Vitamin-K-Reihe ableiten lassen.

Die Behandlung der Naphthol-Komplexe mit Luftsauerstoff brachte keine einheitlichen Ergebnisse. So wurde zwar aus 8 nach Chromatographie an Kieselgel unter Luftzutritt das gewünschte 2-Allyl-3-propyl-1,4-naphthochinon (10) erhalten, die Verbindung 9 jedoch lediglich zum 2(bzw. 3)-Allyl-3(bzw. 2)-butyl-4-methoxy-1-naphthol (11) dekomplexiert [Gl. (2) und (3)].



Als geeigneteres Oxidationsmittel erwies sich Silber(I)-oxid<sup>7)</sup>. Unter Spaltung der Metall-Aromat-Bindung und Oxidation der 4-Methoxy-1-ol-Funktion entstehen aus den Komplexen 6, 7 und 9 als Hauptprodukte die Naphthochinone 12, 13 und 14. Daneben lassen sich nach chromatographischer Aufarbeitung stets noch geringe Mengen

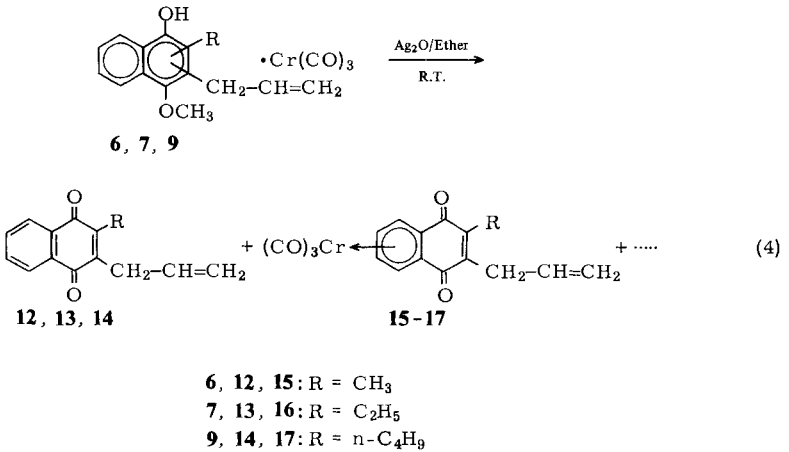
Tab. 3. IR-ν(CO)-Absorptionen von 10, 12-14, 15-17, 19, 21, 23 und 24

10 <sup>a)</sup>	12 <sup>a)</sup>	13 <sup>b)</sup>	14 <sup>a)</sup>	15 <sup>b)</sup>	16 <sup>b)</sup>	17 <sup>b)</sup>	19 <sup>b)</sup>	21 <sup>b)</sup>	23 <sup>b)</sup>	24 <sup>b)</sup>
				1992	1990	1992		1984		1981
				1938	1937	1940		1938		1935
1662	1665	1665	1663	1661	1660	1660	1665	1661	1660	1660

a) In n-Hexan (cm<sup>-1</sup>), - b) In CCl<sub>4</sub> (cm<sup>-1</sup>).Tab. 4. <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von 10, 12-14 und 15-17, δ-Werte, int. TMS, [D<sub>6</sub>]Aceton

	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	=CH	=CH <sub>2</sub>	Ar-CH <sub>2</sub> -CH=	Ar-CH <sub>2</sub> -	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
10	ca. 7.95 (m, 4)	ca. 5.80 (m, 1)	5.17 (m, 2)	3.44 (d, 2)	2.65 (t, 2)	1.52 (m, 2)	0.98 (t, 3)
12	ca. 8.00 (m, 4)	5.73 (m, 1)	5.13 (m, 2)	3.47 (d, 2)			2.20 (s, 3)
13	ca. 8.00 (m, 4)	5.72 (m, 1)	5.18 (m, 2)	3.45 (d, 2)	2.77 (q, 2)		1.00 (t, 3)
14	ca. 8.00 (m, 4)	ca. 5.80 (m, 1)	5.17 (m, 2)	3.40 (d, 2)	2.60 (t, 2)	1.52 (m, 4)	1.00 (t, 3)
15	4.90-6.30 (m, 7)			3.37 (d, 2)			2.87 (s, 3)
16	4.90-6.30 (m, 7)			3.37 (d, 2)	2.60 (m, 2)		1.00 (t, 3)
17	6.27 (m, 4)	5.73 (m, 1)	5.20 (m, 2)	3.40 (d, 2)	2.63 (m, 2)	1.32 (m, 4)	0.95 (t, 3)

von violett gefärbten Verbindungen isolieren, die IR- und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch sowie durch ihr Massenspektrum als die Tricarbonyl(naphthochinon)chrom-Komplexe **15**–**17** identifiziert wurden [Gl. (4)].

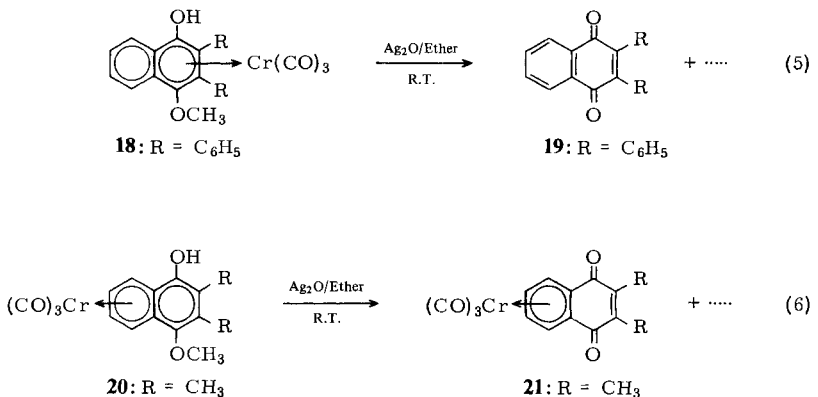


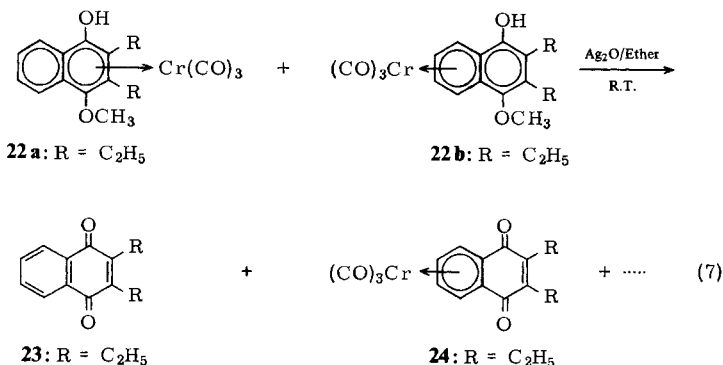
Charakteristisch für die Oxidationsprodukte ist die intensive Chinon- $\nu(\text{CO})$ -Bande um  $1660\text{ cm}^{-1}$ . Die  $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen des  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Restes sind bei **15**–**17** gegenüber den Naphthol-Komplexen beträchtlich nach kürzeren Wellen verschoben (Tab. 3).

In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **15**–**17** (Tab. 4) sind die Signale der aromatischen Protonen infolge der Koordination an das Metall deutlich nach höherem Feld verschoben, so daß sie sich teilweise mit den Allylresonanzen überlagern.

Die Massenspektren der Chinon-Komplexe unterscheiden sich von den analogen Naphthol-Komplexen **6**, **7** und **9** insbesondere dadurch, daß nach dem sukzessiven Verlust der CO-Liganden häufig die Fragmentierung am Chinon-Liganden weitergeführt wird, ehe es zur Abspaltung des Metalls kommt.

Um die Bildung der Tricarbonyl-Chinon-Komplexe zu untersuchen, behandelten wir Tricarbonyl[1-4:9,10- $\eta^6$ -(4-methoxy-2,3-diphenyl-1-naphthol)]chrom(0) (**18**)<sup>8)</sup> und





Tricarbonyl[5-10- $\eta^6$ -(4-methoxy-2,3-dimethyl-1-naphthol)]chrom(0) (**20**)<sup>4a)</sup> sowie ein Gemisch aus Tricarbonyl[1-4:9,10- $\eta^6$ - bzw. -5-10- $\eta^6$ -(2,3-diethyl-4-methoxy-1-naphthol)]chrom(0) (**22a** bzw. **22b**)<sup>4a)</sup> mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  in Ether unter gleichen Reaktionsbedingungen. Aus **18** bzw. **20** konnten dabei als alleinige Oxidationsprodukte 2,3-Diphenyl-1,4-naphthochinon (**19**) bzw. Tricarbonyl(2,3-dimethyl-1,4-naphthochinon)-chrom(0) (**21**) isoliert werden. Das Isomergemisch **22** ergab sowohl 2,3-Diethyl-1,4-naphthochinon (**23**) als auch dessen Tricarbonylchrom-Komplex **24** [Gl. (5), (6) und (7)].

Im Gegensatz zu Salpetersäure<sup>4a)</sup> oder Wasserstoffperoxid, die die Bindungsisomeren **22a** und **b** ausschließlich in das unkoordinierte Chinon **23** überführen, bewirkt Silber(I)-oxid außer der Oxidation der 1,4-Diolmonoetherfunktion nur die selektive Spaltung der 1-4:9,10- $\eta^6$ -Ligand-Metall-Bindung. Die Chinone **19** und **23** wurden durch Vergleich mit authentischen Proben, die Komplexe **21** und **24** anhand ihrer spektroskopischen Daten identifiziert.

Wir danken Herrn Prof. E. O. Fischer und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten sind, soweit Metall-Komplexe vorliegen, unter  $\text{N}_2$ -Schutz mit getrockneten,  $\text{N}_2$ -gesättigten Lösungsmitteln auszuführen. Die verwendeten Enine wurden nach bekannten Verfahren dargestellt<sup>9)</sup>.

IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrometer, Modelle 21 und 577. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Jeol C-60 HL und Varian EM 360. – Massenspektren: Atlas CH 4 und Varian MAT 311 A.

Die analytischen Daten, Schmelzpunkte und Ausbeuten der Chinone **10**, **12**–**14** sind in Tab. 5 zusammengefaßt.

*Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Naphtholkomplexe 6–9:* Eine Lösung von 5 mmol Pentacarbonyl(methoxyphenylcarben)chrom(0) (**1**) und 10 mmol Enin **2**–**5** in 15 ml Di-n-butylether wird 2 h auf 40–60°C erwärmt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels chromatographiert man den Rückstand zunächst bei –20°C mit Methylenechlorid/Pentan (1:1) an Kieselgel. Die rote Hauptzone wird schließlich mit Ether eluiert. Sie liefert den Komplex **6**–**9** als orangefarbenes Öl, von dem keine befriedigenden Analysenwerte erhalten werden konnten.

**Dekomplexierung von 9:** Der aus 5 mmol **1** und 10 mmol **5** hergestellte Naphthol-Komplex **9** wird in Methylenchlorid an Kieselgel unter Luftzutritt chromatographiert. Während ein dunkler Rückstand auf der Säule verbleibt, läßt sich eine gelbe Zone eluieren, aus der man **11** als gelbes Öl erhält. Ausb. 0.45 g (33%, bez. auf **1**). – IR (CCl<sub>4</sub>): 3340 cm<sup>-1</sup> [ν(OH)]. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = ca. 7.90 (m, 4) (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 6.00 (m, 1) (=CH); 5.20 (m, 2) (=CH<sub>2</sub>); 3.90 (s, 3) (OCH<sub>3</sub>); 3.70 (d, 2) (Ar-CH<sub>2</sub>-CH=); 2.90 (t, 3) (Ar-CH<sub>2</sub>); 1.60 (m, 4) (CH<sub>2</sub>); 1.00 (t, 3) (CH<sub>3</sub>).

C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> (270.4) Ber. C 79.95 H 8.22

Gef. C 80.49 H 8.06 Molmasse 270 (MS)

#### Oxidation der Naphtholkomplexe

a) **Mit Luftsauerstoff an Kieselgel:** Man stellt den Komplex **8** aus 5 mmol **1** und 10 mmol **4** her und chromatographiert unter Luftzutritt an Kieselgel mit Methylenchlorid. Das aus der Hauptzone erhaltene gelbbraune Öl wird nochmals durch Chromatographie an Kieselgel mit Methylenchlorid/Pentan (1:1) gereinigt. Ausb. 0.42 g (35%, bez. auf **1**) **10**.

b) **Mit Silber(I)-oxid:** 1 mmol des Komplexes **6**, **7**, **9** bzw. **18**, **20**, **22** wird in 10 ml Ether gelöst und 16 h mit 2 mmol Ag<sub>2</sub>O bei Raumtemp. gerührt. Man filtriert, entfernt das Lösungsmittel und chromatographiert den Rückstand mit Ether-Pentan-Gemischen (1:30 bis 1:100) an Kieselgel. Man sammelt die gelbe Hauptzone, kristallisiert aus Ethanol um und erhält gelbe nadelförmige Kristalle von **12**, **13**, **14**, **19** und **23**. Die folgende tiefviolette Zone liefert die Chinon-Komplexe **15**–**17**, **21** und **24**. Diese ließen sich nicht kristallisieren und analysenrein isolieren, sondern wurden durch ihr IR- und Massenspektrum charakterisiert.

**15:** Ausb. 0.04 g (11%, bez. auf **6**). Molmasse 348 (MS).

**16:** Ausb. 0.05 g (14%, bez. auf **7**). Molmasse 362 (MS).

**17:** Ausb. 0.04 g (11%, bez. auf **9**). Molmasse 390 (MS).

**19:** Ausb. 0.20 g (70%, bez. auf **18**).

**21:** Ausb. 0.20 g (63%, bez. auf **20**). Molmasse 322 (MS).

**23:** Ausb. 0.07 g (36%, bez. auf **22**). <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton): δ = 8.00 (m, 4) (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>); 2.78 (q, 4) (CH<sub>2</sub>); 1.23 (t, 6) (CH<sub>3</sub>).

**24:** Ausb. 0.08 g (23%, bez. auf **22**). Molmasse 350 (MS).

Tab. 5. Ausbeuten, Schmelzpunkte und Analysenwerte der Verbindungen **10**, **12**–**14**

	Ausb.	Schmp. (°C)	Summenformel Molmasse	Analyse		
				C	H	O
<b>10</b> <sup>a)</sup>	35% bez. auf <b>1</b>	*)	C <sub>16</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> Ber. 240.3 Gef. 240 <sup>e)</sup>	Ber. 79.97 Gef. 80.04	6.71 7.09	
<b>12</b> <sup>b)</sup>	39% bez. auf <b>6</b>	76	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> Ber. 212.3 Gef. 212 <sup>e)</sup>	Ber. 79.21 Gef. 78.86	5.71 5.76	15.08 15.60
<b>13</b> <sup>c)</sup>	55% bez. auf <b>7</b>	41.5–42	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> Ber. 226.3 Gef. 226 <sup>e)</sup>	Ber. 79.61 Gef. 79.38	6.25 6.57	
<b>14</b> <sup>d)</sup>	30% bez. auf <b>9</b>	40	C <sub>17</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub> Ber. 254.4 Gef. 254 <sup>e)</sup>	Ber. 80.27 Gef. 80.08	7.15 7.17	

<sup>a)</sup> 2-Allyl-3-propyl-1,4-naphthochinon. – <sup>b)</sup> 2-Allyl-3-methyl-1,4-naphthochinon. – <sup>c)</sup> 2-Allyl-3-ethyl-1,4-naphthochinon. – <sup>d)</sup> 2-Allyl-3-butyl-1,4-naphthochinon. – <sup>e)</sup> Massenspektrometr.

\*) Nicht kristallisierbar.

**Literatur**

- 1) XVI. Mittel.: *K. H. Dötz, R. Dietz, C. Kappenstein, D. Neugebauer* und *U. Schubert*, Chem. Ber. **112**, 3682 (1979).
- 2) *K. H. Dötz*, Naturwissenschaften **62**, 365 (1975).
- 3) *C. P. Casey*, in *H. Alper* (Ed.), Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis, Vol. I, Academic Press, New York 1976.
- 4) 4a) *K. H. Dötz* und *R. Dietz*, Chem. Ber. **110**, 1555 (1977). – 4b) *K. H. Dötz* und *R. Dietz*, ebenda **111**, 2517 (1978).
- 5) 5a) *C. N. Matthews, T. A. Magee* und *J. H. Wotiz*, J. Am. Chem. Soc. **81**, 2273 (1959). – 5b) *J. P. Kutney, R. Greenhouse* und *V. E. Ridaura*, J. Am. Chem. Soc. **96**, 7364 (1974). – 5c) *G. Carganico, P. del Buttero, S. Maiorana* und *G. Riccardi*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1978**, 989.
- 6) 6a) *G. Jaouen* und *R. Dabard*, Tetrahedron Lett. **1971**, 1015. – 6b) *R. J. Card* und *W. S. Trahanovsky*, ebenda **1973**, 3823. – 6c) *W. S. Trahanovsky* und *C. R. Baumann*, J. Org. Chem. **39**, 1924 (1974). – 6d) *M. F. Semmelhack, H. T. Hall, M. Yoshifuji* und *G. Clark*, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1247 (1975).
- 7) *D. Manegold*, in Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-E. Müller*), Bd. IV/1b, S. 67 ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1975.
- 8) *K. H. Dötz*, Angew. Chem. **87**, 672 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 644 (1975).
- 9) 9a) *J. P. Danehy, D. B. Killian* und *J. A. Nieuwland*, J. Am. Chem. Soc. **58**, 611 (1936). – 9b) *W. Winter* und *F. Gautschi*, Helv. Chim. Acta **45**, 2567 (1962).

[76/79]