

ÜBER DARSTELLUNG UND STRUKTUR VON DINAPHTHOFURAN-CHROMTRICARBONYLEN

ERICH FRAUENDORFER*, RAFAEL E. LÓPEZ, XAVIER FIGARELLA

Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas (Venezuela)

SANDRO FONTANA

Departamento de Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela, Caracas (Venezuela)

JOSÉ LUIS CALDERÓN

Centro de Petróleo y Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (I.V.I.C.), Apartado 1827, Caracas (Venezuela)

(Eingegangen den 22. Oktober 1974)

Summary

The reaction of isomeric dinaphthofurans with chromium hexacarbonyl (1/2 mole ratio) in boiling dibutyl ether leads to mono- and bis(chromium tricarbonyl) complexes. Steric factors chiefly govern the bonding of a second chromium tricarbonyl group.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von isomeren Dinaphthofuranen mit Chromhexacarbonyl (im Verhältnis 1/2) in siedendem Dibutyläther ergibt unter gleichen Bedingungen Mono- und Bis-(chromtricarbonyl)-komplexe. Vor allem sterische Faktoren entscheiden über die Bindung eines zweiten Chromtricarbonylrestes.

Einleitung

Benzol und seine Derivate bilden bei der thermischen Umsetzung mit Chromhexacarbonyl Komplexe mit am Sechsring zentrosymmetrisch koordinierter Chromtricarbonylgruppe [1].

Analoge Komplexe kennt man auch von Heterocyclen wie z. B. Thiophen [2] oder Phosphorin [3]. In der Literatur sind ferner zahlreiche Aromatenkomplexe des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ von kondensierten Aromaten [4] und von Heteroaromaten [5] beschrieben.

Heteroaromaten, die sich aus N-, P-, S- und O-Heterocyclen sowie Benzolringen zusammensetzen, können auf verschiedene Art Komplexe bilden. Wie

Umsetzungen von Chromhexacarbonyl mit Phenylphosphorinen [3,6] und Phenylpyridinen [7] zeigen, können σ -Pentacarbonylchrom(0)-komplexe mit dem Heteroatom als Donor auftreten [6] oder aber π -Tricarbonylchrom(0)-komplexe entweder mit dem Heterocyclus [3] oder einem Benzolring [7].

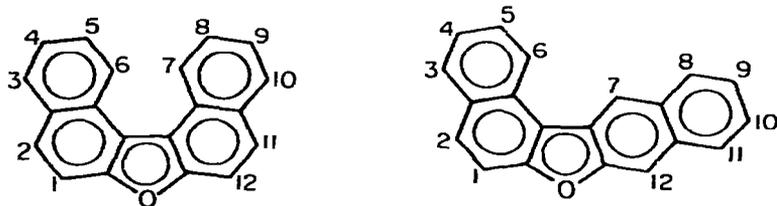
Bei kondensierten Heteroaromaten reagiert der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Rest jedoch stets mit einem der kondensierten Benzolringe [5] und nicht mit dem Heterocyclus. Stehen verschiedene kondensierte Benzolringe zur π -Bindung zur Verfügung, so wird bevorzugt nur eine $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe je Molekül gebunden. Dabei lässt sich die Struktur der Komplexe mit einfachen energetischen [9] und geometrischen Überlegungen erklären. Zu den geometrischen Faktoren gehört der Abstand des jeweiligen Benzolringes vom Heterocyclus und die relative Lage des Heteroatoms [5].

In diesem Zusammenhang wollten wir den Einfluss der unterschiedlichen Entfernungen vom Heterocyclus ausschalten und nur den Einfluss energetischer Faktoren untersuchen. Dazu haben wir Reaktionen von Chromhexacarbonyl mit allen isomeren Dinaphthofuranen durchgeführt. Dabei stehen jeweils im selben Heteroaromaten verschiedene terminale Benzolringe, mit jeweils gleichem Abstand zum Heterocyclus, zur Bindungsbildung zur Verfügung.

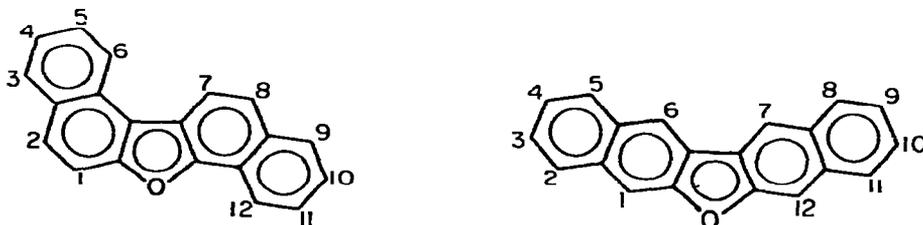
Spektroskopische Untersuchungen

Darstellung der Dinaphthofuran-chromtricarbonyle

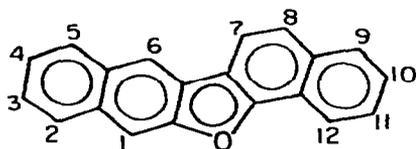
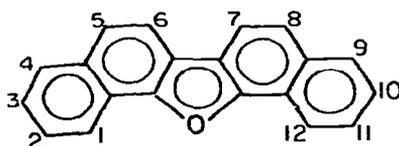
Aromaten-chromtricarbonyle entstehen bei der thermischen Umsetzung des aromatischen Liganden mit Chromhexacarbonyl. Diese Methode wandten wir auch bei der Darstellung der Dinaphthofuran-chromtricarbonyle an. Dazu setzten wir die sechs möglichen isomeren Dinaphthofurane I-VI mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ im Verhältnis 1/2 in siedendem Dibutyläther um.



(I) Dinaphtho [2,1-*b* : 1',2'-*d*]furan (II) Dinaphtho [2,1-*b* : 2',3'-*d*]furan



(III) Dinaphtho [2,1-*b* : 2',1'-*d*]furan (IV) Dinaphtho [2,3-*b* : 2',3'-*d*]furan

(V) Dinaphtho [2,3-*b* : 2',1'-*d*] furan(VI) Dinaphtho [1,2-*b* : 2',1'-*d*] furan

Zu Beginn hielten wir für alle Liganden eine Reaktionszeit von 60 Stunden ein. Unter diesen Bedingungen bildeten die Dinaphthofurane II, III, V und VI Komplexe mit einem und die Dinaphthofurane I und IV Komplexe mit zwei Chromtricarboxylresten. Von Dinaphtho[2,1-*b*:1',2'-*d*]furan I konnte durch Verkürzen der Reaktionszeit auch der Komplex mit nur einem Chromtricarboxylrest erhalten werden. Alle erhaltenen Verbindungen sind von tieferer Farbe. Einige physikalische Eigenschaften der Komplexe finden sich in Tabelle 1.

TABELLE 1

PHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN DER DARGESTELLTEN DINAPHTHOFURAN-CHROMTRICARBONYL-KOMPLEXEN

Verbindung	Fp. (°C)	$\nu(\text{CO})$	(cm^{-1})	$\delta(^1\text{H})^d(\tau)^i$		
I · Cr(CO) ₃	182 (Zers.)	1931 ^a	1963 ^b	1966 ^c	0.82	D
		1862	1891	1900	1.8-4	M
		1841			5.60	D
		1825			6.16	T
		1816			6.57	T
I · [Cr(CO) ₃] ₂	188 (Zers.)	1955 ^a	1988 ^b			
		1940	1935			
		1896	1921			
		1866				
		1852				
II · Cr(CO) ₃	202 (Zers.)	1929 ^a	1961 ^b	1962 ^c	1.70	D
		1839 ^f	1980	1895	1.95	S
			1878	1880	2-3	M
					4.20	D
					4.51	D
					5.05	T
III · Cr(CO) ₃	175 (Zers.)	1943 ^a	1965 ^b	1970 ^e		
		1895	1895	1903		
		1856	1885	1885		
		1950 ^a				
IV · Cr(CO) ₃		1879				
		1860	^g	^h		
V · [Cr(CO) ₃] ₂	165 (Zers.)	1973 ^a	1960 ^b			
		1950	1938			
		1916	1892	^h		
		1892	1859			
		1848	1817			
VI · Cr(CO) ₃	200 (Zers.)	1946 ^a	1971 ^e	1968 ^c	1.46	D
		1877	1902	1905	2-3	M
		1852	1882	1888	3.72	D
					4.44	D
					4.82	T
			4.68	T		

^a Nujol-Aufschlammung. ^b Lösung in THF. ^c Lösung in Benzol. ^d Lösung in Deuterobenzol. ^e Lösung in CHCl₃. ^f Breit. ^g Zuwenig löslich in THF. ^h Zuwenig löslich in Benzol. ⁱ Die KMR-Spektren wurden mit einem Puls-Fourier-Transform-System ausgeführt.

Auf Grund der analytischen Daten liegen in allen Verbindungen $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen vor. Für jede Verbindung sind verschiedene Strukturisomere denkbar. Es kann die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe in II, III und V an den verschiedenen terminalen Benzolringen gebunden sein und in allen Dinaphthofuranen besteht die Möglichkeit einer Bindung an einen inneren Benzolring. Zur Klärung der Strukturfragen zogen wir IR- ^1H -KMR- und massen-spektrometrische Untersuchungen heran.

1. *Dinaphtho[2,1-b:1',2'-d]furan-chromtricarbonyl*

Im IR-Spektrum der Nujol-Aufschlammung von I $\cdot \text{Cr}(\text{CO})_3$ beobachteten wir fünf Banden, während in Lösung nur zwei Banden im Bereich der CO-Valenzschwingungen auftreten. Ähnliches wurde schon im Fall des Anthracen-chromtricarbonyls beobachtet [10] wo das Feststoffspektrum 5 CO-Banden und das Spektrum der Cyclohexanlösung nur 3 Banden aufweist. Dies zeigt, dass das IR-Spektrum des Feststoffs stark von der Symmetrie innerhalb des Kristalls abhängt [11].

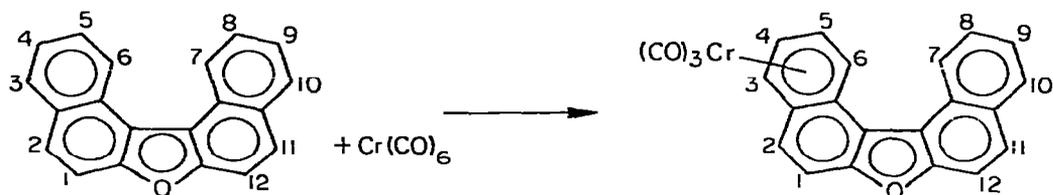
Bei Aromaten-metalltricarbonylen, wie $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ oder Mesitylen-chromtricarbonyl, denen C_{3v} -Symmetrie zukommt, fand man in Übereinstimmung mit der Erwartung 2 IR-aktive CO-Valenzschwingungen [10]. Ist die Symmetrie erniedrigt, wie etwa im Naphthalin-chromtricarbonyl, dann spaltet die asymmetrische Schwingung der Rasse E in zwei Schwingungen der Rasse A' und A'' auf; dementsprechend sind drei CO-Valenzschwingungen IR-aktiv. Allerdings kommt es häufig vor, dass die Symmetrie von Komplexen des Chromtricarbonyls geringer als C_{3v} ist und dennoch in den Lösungs-IR-Spektren nur zwei, statt der erwarteten drei CO-Banden beobachtet werden. Als Beispiel sei Fluoren-chromtricarbonyl [10] genannt.

Keines der möglichen Isomere von I $\cdot \text{Cr}(\text{CO})_3$ ergibt eine C_{3v} -Molekülsymmetrie, so dass aus dem IR-Spektrum nicht auf die Stellung der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe geschlossen werden kann.

Das ^1H -Kernresonanzspektrum erlaubt dagegen eine eindeutige Feststellung der Struktur. Das 100 MHz ^1H -KMR-Spektrum des Liganden I zeigt ein sehr komplexes Multiplett zwischen τ 2-3, das 10 Protonen entspricht. Bei τ 0.84 dagegen erscheint isoliert ein Dublett mit $J = 8.5$ Hz. Eine kürzlich erschienene Röntgenstruktur von Dibenzofuran [12] lässt dessen grosse Ähnlichkeit mit dem angular gebauten Phenanthren erkennen. Das Dinaphthofuran I kann man daher mit dem 3,4-5,6-Dibenzophenanthren oder Pentahelicen vergleichen. Verlängert man zeichnerisch das Dibenzofuran in den Positionen 1,2 und 7,8 um zwei reguläre terminale Benzolringe (C-C-Abstand 1.39 Å) so erhält man Dinaphthofuran I mit einem Abstand der beiden Wasserstoffatome H(6)-H(7) von 0.8 Å. Dieser geringe Abstand bedingt eine starke Entschirmung durch Van der Waals Effekte [13]. Reid [14] fand im 3,4-Benzophenanthren mit einem Abstand H(1)-H(12) von 0.53 Å einen sterischen Schiff von 1.7 ppm zu niedrigerem Feld. Das Dublett bei τ 0.84 ppm von I wird daher den Protonen H(6) und H(7) zugeordnet.

Das Spektrum von (Dinaphtho[2,1-b:1',2'-d]furan)-chromtricarbonyl besteht aus fünf Signalen bei τ 0.82 (D,1) 1.8-4 (M,8), 5.60 (D,1) 6.16 (T,1) und 6.57 (T,1).

Für die π -Bindung der Chromtricarbonylgruppe an das Dinaphthofuran I sind drei Möglichkeiten denkbar. Eine π -Bindung von einem der mittleren Ringe ist wenig wahrscheinlich und lässt sich auch nicht mit dem ^1H -KMR-Spektrum



vereinbaren. Die beiden terminalen Ringe sind aus Symmetriegründen äquivalent. Die Zuordnung der Signale ist nur möglich, wenn man die π -Bindung an einen terminalen Benzolring zugrundelegt. Diese π -Bindung bedingt eine Verschiebung der Signale des gebundenen Rings von 3-4 ppm zu höheren Feld. Eine solche Verschiebung lässt das Signal von H(6) noch im linienreichen Multiplett zwischen 1.8 und 4 ppm verschwinden. Dadurch erklärt sich, dass bei hohem Feld zwei Triplets aber nur ein Dublett zu finden sind*. Die einzelnen Signale stammen der Reihe nach von den Protonen H(7), H(8), H(9), H(10), H(11), H(12), H(1), H(2), H(6), H(3), H(5) und H(4).

Das Dublett bei 0.82 ppm mit einer Verschiebung von nur 0.02 ppm, das dem Proton 7 zugeordnet werden muss, lässt erkennen, dass der zweite terminale Ring von der Komplexbildung fast vollständig unbeeinflusst bleibt.

2. Dinaphtho[2,1-b:1',2'-d]furan-bis-chromtricarboxyl

Bei einer Reaktionszeit von 60 Stunden und einem doppelten Überschuss von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ reagiert das Dinaphthofuran I mit zwei Chromtricarboxylresten.

Die Schwerlöslichkeit der Verbindung erlaubt nicht einmal mit dem Puls-Fourier-Transform-System eine Aufnahme des ^1H -KMR-Spektrums, so dass nur die IR-Spektren zur Auswertung zur Verfügung stehen. Das IR-Spektrum der Nujol-Aufschlammung des Komplexes weist dieselbe Bandenzahl wie das monosubstituierte Produkt auf, ist aber um durchschnittlich 40 cm^{-1} zu kürzeren Wellenlängen verschoben. Diese Verschiebung erklärt sich durch die Verminderung des Donorcharakters des Liganden durch den Effekt einer zusätzlichen elektronenabziehenden Chromtricarboxylgruppe.

In THF-Lösung erhält man nur drei CO-Valenzschwingungen, ebenfalls zu höheren Wellenzahlen verschoben.

Das Auftreten einer lokalen C_{3v} -Symmetrie für das IR-Spektrum des Monosubstitutionsproduktes lässt aus Symmetriegründen auch für eine zweite terminale Chromtricarboxylgruppe eine lokale Symmetrie erwarten. Der geringe Abstand H(6)–H(7) und die dadurch zu erwartende helicale Struktur von I lassen nur eine Position *trans* der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen als wahrscheinlich erscheinen.

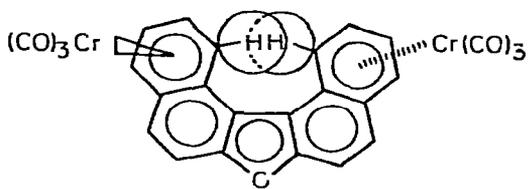


Fig. 1. Angenommene Struktur von Dinaphtho[2,1-b:1',2'-d]furan-bis-(chromtricarboxyl).

* Die Feinstruktur des Dubletts bei 5.60 und des Triplets bei 6.16 erlauben eine Zuordnung dieses Triplets zum Protonen H(5).

Damit erhält man für das System zweier terminaler Benzolring-chromtricarbylyle eine lokale Symmetrie C_{2h} und es sind drei CO-Valenzschwingungen zu erwarten.

Als Struktur von Dinaphtho[2,1-*b*:1',2'-*d*]furan-bis-(chromtricarbylyl) können wir deshalb die in Fig. 1 angegebene annehmen, da bei jeder anderen Position der Chromtricarbylgruppen mehr als drei $\nu(\text{CO})$ -Banden auftreten sollten.

3. Dinaphtho[2,1-*b*:2',3'-*d*]furan-chromtricarbylyl

Die Reaktion von Dinaphthofuran II mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ unter den angegebenen Standardbedingungen ergibt ausschliesslich ein Monosubstitutionsprodukt.

Das IR-Spektrum in Lösung zeigt drei scharfe CO-Valenzschwingungen, also die nach der gesamten Molekülsymmetrie zu erwartende Anzahl. Ausserdem lassen Schärfe und Zahl der Banden ein Gemisch von Strukturisomeren unwahrscheinlich erscheinen.

Eine eindeutige Feststellung der Struktur erlaubt wieder das ^1H -Kernresonanzspektrum. Das Spektrum des Liganden bei 100 MHz zeigt ein Singulett bei $\tau 1.36$ (1H), ein Dublett mit $J = 8$ Hz bei 1.41 ppm (1H) und ein linienreiches Multipllett zwischen 2 und 3 ppm (10H). Das Singulett ist H(7) zuzuschreiben, da nur von H(7) und H(12) je ein Singulett zu erwarten ist und wegen der Ringströme H(7) weniger abgeschirmt sein sollte als H(12). Das Dublett ist ebenfalls auf Grund der Ringströme H(6) zuzuordnen. (Das Singulett für H(12) konnte bei $\tau 2.10$ lokalisiert werden.) Im Fall der π -Bindung eines der terminalen Ringe sollten zwei Dubletts und zwei Triplets nach höheren Feldern verschoben sein. Das ^1H -KMR-Spektrum besteht aus 7 Signalen bei $\tau 1.70$ (D,1), 1.95 (S,1), 2-3 (M,6), 4.20 (D,1), 4.51 (D,1), 5.05 (T,1) und 5.21 (T,1). Die Tatsache, dass zwei Dubletts und zwei Triplets bei hohem Feld erscheinen, steht im Einklang mit einer terminalen π -Bindung.

Eine Unterscheidung der beiden noch möglichen Isomeren erlauben uns die Signale des Komplexes bei niedrigen Feldern.

Das Singulett von H(7) erscheint im Vergleich zum freien Liganden mit einer Verschiebung von 0.59 ppm zu höheren Feld, während das Dublett von H(6) eine Verschiebung von nur 0.29 ppm zu höheren Feldern erfahren hat. Wäre der angular ankondensierte terminale Benzolring komplexgebunden, so wäre eine weit grössere Verschiebung des Signales für H(6) zu erwarten. Bei der π -Bindung im unsubstituierten Naphthalin [8] verschieben sich die Signale der Protonen H(1), H(4) des π -gebundenen Systems um 1.59 ppm nach höheren Feldern. Die Singuletts von H(1), H(4) bei der π -Bindung des nicht substituierten Rings im 2,3-Dimethoxy-naphthalin [8] verschieben sich dagegen nur um 0.21 ppm zu höheren Feldern. Der Molekülteil des Liganden Naphtho[2',3'-*d*]furan

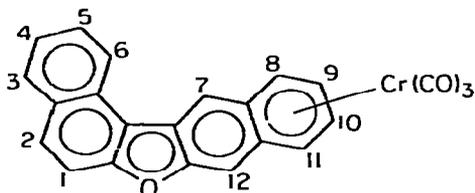


Fig. 2. Vorgeschlagene Struktur von Dinaphtho[2,1-*b*:2',3'-*d*]furan-chromtricarbylyl.

TABELLE 2
CHARAKTERISTISCHE PEAKS IM MASSENSPEKTRUM VON III · Cr(CO)₃

<i>m/e</i>	Häufigkeit (%)	Zuordnung
404	1	(C ₂₀ H ₁₂ O)Cr(CO) ₃ ⁺
348	2	(C ₂₀ H ₁₂ O)Cr(CO) ⁺
320	3	(C ₂₀ H ₁₂ O)Cr ⁺
268	100	C ₂₀ H ₁₂ O ⁺
239	26	(C ₂₀ H ₁₂ O-HCO) ⁺
136	0.8	Cr(CO) ₃ ⁺
108	12	Cr(CO) ₂ ⁺
80	5	Cr(CO) ⁺
52	44	Cr ⁺

stellt ein 2,3-disubstituiertes Naphthalinsystem dar, so dass die beobachteten Verschiebungen mit einer Struktur wie in Fig. 2 zu erklären sind.

4. *Dinaphtho/2,1-b:2',1'-d/furan-chromtricarbonyl*

Unter den Standardbedingungen von 60 Stunden Reaktionszeit, 130°C Reaktionstemperatur und doppeltem Überschuss an Cr(CO)₆ erhielten wir mit dem Dinaphthofuran III nur das Monosubstitutionsprodukt. Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt in Lösung drei scharfe CO-Valenzschwingungen, wodurch die Bildung von verschiedenen Strukturisomeren als unwahrscheinlich angesehen werden kann.

Die massenspektrometrische Untersuchung der Verbindung bestätigt, dass es sich bei dem Komplex um eine Molekülverbindung der erwarteten Molekülgrösse handelt (Tabelle 2).

III · Cr(CO)₃ verliert, wie für Aromaten-chromtricarbonyl charakteristisch, leicht 2 CO-Gruppen [15]. Mit grösster Häufigkeit tritt ein Ion der Masse 268, das Ion des Dinaphthofurans, auf, weniger stark tritt das Ion von III · Cr auf. Sehr charakteristisch ist ein Zerfallsprodukt des Dinaphthofurans [16].

Es erfolgt also erst die Abspaltung der CO-Gruppen, dann wird das Metall vom Aromaten gelöst und danach erfolgt die Fragmentierung des Liganden [17].

5. *Dinaphtho/2,3-b:2',3'-d/furan-chromtricarbonyl*

Der Komplex IV · Cr(CO)₃ konnte auf Grund seiner extremen Schwerlöslichkeit nicht analysenrein erhalten werden. Die Schwerlöslichkeit verhinderte ebenso die Aufnahme des ¹H-KMR-Spektrums und von Lösungs-IR-Spektren. Die erhaltenen Analysenwerte lassen annehmen, dass der Komplex nur einen Cr(CO)₃-Rest enthält. Diese Annahme wird durch das Massenspektrum bestätigt. Das Muster der charakteristischen Peaks stimmt bis auf kleine Unterschiede in der Häufigkeit mit dem von III · Cr(CO)₃ überein.

6. *Dinaphtho/2,3-b:2',1'-d/furan-bis-(chromtricarbonyl)*

Dinaphthofuran V gibt bei der Reaktion mit Cr(CO)₆ unter den Standardbedingungen ein Disubstitutionsprodukt. Das IR-Spektrum des Komplexes zeigt sowohl in festem Zustand als auch in THF-Lösung fünf Banden, von denen vier scharf sind. Die Zahl der Banden lässt annehmen, dass zwei verschiedene Benzolringe π-gebunden sind, wobei entweder für ein System lokale Symmetrie C_{3v} anzunehmen ist, oder aber die breitere Bande durch die Überlagerung von zwei Ban-

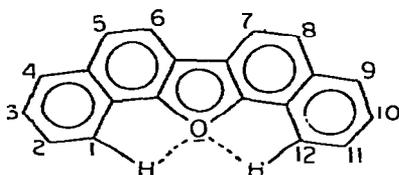
den entstanden zu denken ist. Die Lage und Charakteristik der Banden lässt einen beträchtlichen Unterschied zwischen den beiden π -gebundenen Benzolringen annehmen, wodurch die π -komplexe Bindung der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppen an die beiden terminalen Ringe an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

7. Dinaphthofuran 1,2-b:2',1'-d]furan-chromtricarbonyl

Reagiert Dinaphthofuran VI mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ unter den Standardbedingungen so ergibt sich wieder ein Monosubstitutionsprodukt. Auf Grund der Symmetrie des Liganden C_{2v} sind nur drei Strukturisomere denkbar. Das IR-Spektrum mit drei scharfen Linien lässt vermuten, dass nur ein Isomeres gebildet wurde.

Die Klärung, welches der drei Isomere gebildet wurde, erlaubt die ^1H -KMR-Spektroskopie.

Das 100 MHz-Spektrum des Liganden VI zeigt ein isoliertes Dublett bei $\tau = 1.44$ ($J = 8$ Hz) und ein sehr komplexes Multiplett zwischen 2.2 und 2.7 ppm. Auf Grund des freien Elektronenpaares, das magnetische Anisotropie und ein elektrostatisches Feld erzeugt, hat das Heteroatom in aromatischen Heterocyclen einen starken Einfluss auf die Protonen in seiner Nachbarschaft. Protonen, die in einem aromatischen Heterocyclen dem Heteroatom angular gegenüber liegen, erfahren eine starke Entschirmung; so erscheint im Benzo[*a*]acridin das Signal des Protons H(1), das dem Stickstoff angular gegenüberliegt, um mehr als 1 ppm bei niedrigeren Feldern, als die übrigen Protonensignale [18].



Die Lage von H(1) und H(12) im Dinaphthofuran VI relativ zum Heteroatom ist ähnlich, wie die von H(1) beim Benzo[*a*]acridin nämlich angular gegenüber.

Wir ordnen daher auf Grund des Einflusses des Heteroatoms das Signal bei τ 1.44 den Protonen H(1) und H(12) zu.

Dinaphtho[1,2-*b*:2',1'-*d*]furan-chromtricarbonyl weist 6 Signale bei τ 1.46(D,1), 2.3(M,7), 3.72(D,1), 4.44(D,1), 5.18(T,1) und 5.32(T,1) auf. (Tabelle 1). Das Erscheinen von zwei Dubletts und zwei Triplets bei hohem Feld weist eindeutig auf die π -Bindung der Chromtricarbonylgruppe an den terminalen Benzolring hin. Eines der beiden Dubletts des π -gebundenen Rings erscheint bei wesentlich niedrigerem Feld als das andere, was wieder auf die angulare Position relativ zum Heteroatom hinweist.

Der zweite terminale Ring, symmetrisch zum π -gebundenen gelegen, wird durch die π -Bindung nur wenig beeinflusst, wie die geringe Verschiebung des Signals von H(12) mit Δ 0.02 ppm zeigt.

Wir können also die Signale folgendermassen zuordnen. H(12), (H(2), H(3), H(4), H(5), H(6), H(7), H(8)), H(12), H(9) und (H(10), H(11)).

Diskussion

Bei den Umsetzungen der verschiedenen Dinaphthofurane I-VI mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ unter gleichen Reaktionsbedingungen bilden sich sowohl Mono- als auch Bis-(chromtricarbonyl)-komplexe. Die π -Bindung wird in den eindeutig bestimmten Fällen immer von einem terminalen Benzolring ausgebildet.

Alle Dinaphthofurane I-VI enthalten als zentrales Ringsystem das Dibenzo[*b:d*]furan. Beim Dibenzo[*b:d*]furan bedingt der zentrale fünfgliedrige Heterocyclus Furan, dass es nicht mit dem linearen Anthracen sondern mit dem angular gebauten Phenanthren zu vergleichen ist. Die kürzlich durch Röntgenbeugung bestimmte Struktur von Dibenzo[*b:d*]furan zeigt die grosse Ähnlichkeit mit Phenanthren. Man kann daher die verschiedenen Dinaphthofurane I-VI mit den verschiedenen strukturisomeren Dibenzophenanthrenen vergleichen.

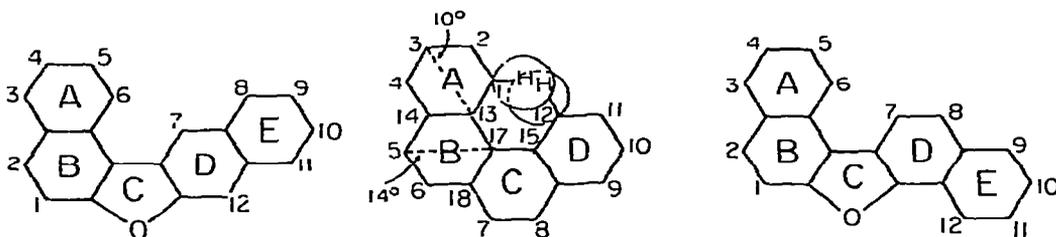
Die endständigen Ringe der Naphthalinsysteme in den verschiedenen Dinaphthofuranen können linear oder angular anneliert sein; bei der angularen Annelierung kann man wiederum unterscheiden, ob der terminale Ring vom Heteroatom abgewandt ist, oder auf das Heteroatom zugerichtet ist.

Die bisher beschriebenen Chromtricarbonylkomplexe von kondensierten aromatischen Systemen [4,5] zeigen in Übereinstimmung mit theoretischen Voraussetzungen [9] eine eindeutige Bevorzugung der π -Bindung an einen angularen Benzolring.

Damit im Einklang steht das Verhalten von Dinaphthofuran I bei der Komplexbildung. Im Dinaphthofuran I sind die beiden terminalen Benzolringe angular ankondensiert, es stehen also zwei für die π -Bindung günstige Ringe zur Verfügung und es bildet sich der Bis-(chromtricarbonyl)-komplex. Überraschend ist die Leichtigkeit, mit der der zweite $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Rest gebunden wird, es bereitet Schwierigkeiten das Monoadditionsprodukt abzufangen. Bei dem einzigen bisher bekannten Komplex, bei dem zwei Chromtricarbonylgruppen an einen kondensierten Aromaten mit durchgehend delokalisiertem π -Elektronensystem gebunden sind (Benzo[*b*]naphtho[2,3-*d*]furan)-bis-(chromtricarbonyl) [5], ist ein deutlicher Abfall der Reaktivität des Einfachkomplexes festzustellen.

Das Dinaphthofuran II präsentiert sowohl einen linear als auch gewinkelt verknüpften terminalen Benzolring und man sollte die π -Bindung des gewinkelten Ringes erwarten. Überraschenderweise wird die π -Bindung aber ausschliesslich mit dem linearen terminalen Ring gebildet; dies erscheint umso auffälliger, da sich die analogen terminalen Benzolringe von I als so sehr reaktionsfreudig erweisen. Die Ähnlichkeit der angularen Naphthalinsysteme von I und II lässt vermuten, dass nicht elektronische, sondern sterische Faktoren die Reaktivität des terminalen Rings beeinflussen. Die Röntgenstrukturen der Dinaphthofurane wurden noch nicht bestimmt, man kann aber ihre sterischen Verhältnisse mit denen der Benzophenanthrene vergleichen. Die Röntgenstruktur von 3,4-5,6-Dibenzophenanthren [20] oder Pentahelicen, dem Analogen zu Dinaphthofuran I zeigt eine Verdrillung des Moleküls, um die Gruppenthäufung der Protonen $\text{H}(1'')$, $\text{H}(4')$ zu verringern. Diese Verdrillung des Moleküls erfolgt aber ohne grössere Veränderung der Bindungswinkel oder Faltung irgendeines Benzolrings. Die beiden terminalen Ringe sind also fast vollständig eben und sind zur π -Bindung gut geeignet.

Bei den Dinaphthofuranen II und III lässt sich eine Sektion der Moleküle



Dinaphthofuran II

3,4-Benzophenanthren

Dinaphthofuran III

(Ringe A, B, C und D) mit dem 3,4-Benzophenanthren vergleichen, von dem die Röntgenstruktur [21] bereits bekannt ist. Im 3,4-Benzophenanthren bedingt die starke Gruppenshäufung der Protonen H(1) und H(12) eine starke Faltung der Ringe A und B. Der terminale Ring A ist also nicht mehr planar und daher für eine π -Bindung ungeeignet.

Die starke sterische Verschiebung der Protonensignale H(6), H(7), zu niedrigeren Feldern in den ^1H -KMR-spektren der Dinaphthofurane I, II und III, lässt eine Gruppenshäufung dieser Protonen erkennen, analog zu den Benzophenanthrenen und lässt den Vergleich von Benzophenanthrenen und Dinaphthofuranen gerechtfertigt erscheinen. Man kann also für Dinaphthofuran I analog zum 3,4-5,6-Dibenzophenanthren eine verdrillte, helicale Struktur erwarten, mit planaren terminalen Benzolringen, die beide für die π -Bindung gut geeignet sind. Beim Dinaphthofuran II ist der angulare terminale Ring gefaltet und für die π -Bindung nicht gut geeignet. Aus diesen Gründen bildet das Dinaphthofuran I leicht einen Bis-(chromtricarbonyl)-komplex, während das Dinaphthofuran II nur einen Mono-chromtricarbonyl-komplex bildet. Aus elektronischen Gründen [9] ist die π -Bindung eines Chromtricarbonylrestes zu einem angularen Benzolring gegenüber einem linealen Benzolring [4] stark bevorzugt, daher wäre die π -Bindung zum angularen Ring von Dinaphthofuran II zu erwarten gewesen. Die tatsächlich erfolgte π -Bindung zum linearen terminalen Ring lässt erkennen, dass dieser terminale Ring als einziger für die π -Bindung reaktiv genug ist, dass also der angular terminale Ring durch sterische Faktoren blockiert ist.

Beim Dinaphthofuran III besteht ebenfalls der zum 3,4-Benzophenanthren analoge Molekülteil, und es bildet sich nur ein Monokomplex, obwohl zwei angulare terminale Benzolringe vorhanden sind. Auf Grund der drei scharfen Banden im CO-Valenzbereich des IR-Spektrums des Komplexes III \cdot Cr(CO)₃, nehmen wir daher die π -Bindung zum Benzolring E an.

Kann die Faltung eines terminalen Rings nicht mehr auftreten, wie in Dinaphthofuran V, das keinen vom Heteroatom abgewandten angular terminalen Benzolring mehr besitzt, so sollte wieder ein Bis-(chromtricarbonyl)-komplex auftreten können. Dinaphthofuran V bildet nach dieser Erwartung auch wirklich einen Bis-(chromtricarbonyl)-komplex, das heisst, die sterische Blockierung ist aufgehoben.

Die Reaktion von Dinaphthofuran IV mit Cr(CO)₆ sollte nach den bisherigen Ergebnissen ebenfalls einen Bis-(chromtricarbonyl)-komplex ergeben. Auf Grund der extremen Schwerlöslichkeit der Verbindungen konnte von Dinaphtho-

furan IV kein Komplex analysenrein dargestellt werden. Schon das Dinaphthofuran IV selbst ist sehr schwer löslich, sein Lösungsverhalten lässt sich mit den Mono-chromtricarbonyl-komplexen von anderen Dinaphthofuranen vergleichen. Die Elementaranalyse des erhaltenen sehr schwerlöslichen Komplexes liegt in der Nähe der Mono-chromtricarbonyl-Verbindung. Die Löslichkeit dieser Verbindung ist geringer, als die der Bis-(chromtricarbonyl)-komplexe von Dinaphthofuran I und V und man kann annehmen, dass die geringe Konzentration in der Reaktionslösung eine Weiterreaktion verhindert.

Bemerkenswert ist die Tatsache, dass Dinaphthofuran VI keinen Bis-(chromtricarbonyl)-komplex bildet. Auch bei einer Verdoppelung der Reaktionszeit wurde nur ein Monosubstitutionsprodukt gebildet.

Eine Erklärung für diese Erscheinung ist in der Stellung des Sauerstoffatoms relativ zur Naphthalin-Gruppierung zu suchen. Eine Abhängigkeit der Reaktivität eines terminalen Benzolringes mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ von der Stellung des Heteroatoms war schon bei Benzochinolin und Benzoacridinen [5] gefunden worden. Beim Benzo[*f*]-chinolin und beim Benzo[*c*]-acridin ist formal der Stickstoff in 2-Stellung vom Naphthalinteil her gesehen, gebunden und bedingt so eine geringe Reaktivität des terminalen Benzolrings. Es gelang z.B. nicht von Benzo[*c*]acridin einen Chromtricarbonylkomplex darzustellen. Beim Benzo[*h*]-chinolin und Benzo[*c*]acridin ist der Stickstoff formal in 1-Stellung des Naphthalinteils gebunden, und es bilden sich leicht die entsprechenden Chromtricarbonylkomplexe.

Beim Dinaphthofuran VI ist der Sauerstoff formal in 1-Stellung, von beiden Naphthalinteilen her gesehen, gebunden. Furan ist aber verglichen mit Pyridin ein Elektronenüberschuss-Heterocyclus, so dass sich der Effekt auf den terminalen Ring des Naphthalinsystems umkehrt. Ist ein terminaler Ring des Dinaphthofurans VI mit $\text{Cr}(\text{CO})_3$ komplexiert, so ist die gesamte Wirkung des Sauerstoffs auf das noch verbleibende Naphthalinsystem konzentriert. Wie im Fall des Benzo[*c*]acridins ist damit der verbleibende terminale Benzolring inaktiviert.

Experimenteller Teil

Dinaphtho[2,1-*b*:2',3'-*d*]furan [22], Dinaphtho[2,1-*b*:2',1'-*d*]furan [23], Dinaphtho[2,3-*b*:2',3'-*d*]furan [22], Dinaphtho[2,3-*b*:2',1'-*d*]furan [27] und Dinaphtho[1,2-*b*:2',1'-*d*]furan [24] wurden nach beschriebenen Methoden dargestellt. Dinaphtho[2,1-*b*:1',2'-*d*]furan konnte in wiederholten Versuchen nicht nach den beschriebenen Verfahren [24,25] aus β -Naphthol dargestellt werden, stets bildete sich der β -Dinaphthyläther. Es wurde deshalb zuerst 1,1'-Dinaphthol [26] hergestellt und dieses anschliessend durch Erhitzen mit V_2O_5 veräthert [24].

Alle Arbeiten wurden unter gereinigtem Stickstoff ausgeführt und alle Lösungsmittel vor dem Gebrauch nach Standardmethoden gereinigt und von Sauerstoff befreit. Alle Komplexe wurden durch Umsetzung von Chromhexacarbonyl mit dem jeweiligen Aromaten bei erhöhter Temperatur dargestellt.

Allgemeine Vorschrift

2.2 g (10 mmol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 1.34 g (5 mmol) Dinaphthofuran werden in

50 ml Dibutyläther und 10 ml Hexan 60 Stunden am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird dekantiert und der Rückstand am Hochvakuum von allen flüchtigen Bestandteilen befreit. Dann wird er auf eine G3-Fritte überführt und mit 300 ml kochendem Benzol extrahiert. Die Benzollösung wird langsam bis auf 10° abgekühlt, wobei sich rote Kristalle abscheiden. Es wird abdekantiert und der Rückstand noch dreimal aus Benzol umkristallisiert.

1. *Dinaphtho*[2,1-*b*:1',2'-*d*]furan-*bis*-(chromtricarboxyl). Dunkelrote Blättchen, Ausbeute: 1.05 g (37%), Schmp. 182° (Zers.). (Gef.: C, 57.85; H, 2.25; Cr, 19.04. C₂₆H₁₂Cr₂O₇ ber.: C, 57.78; H, 2.24; Cr, 19.25%.)

2. *Dinaphtho*[2,1-*b*:2',3'-*d*]furan-chromtricarboxyl. Hellrotes Pulver, Ausbeute: 1.4 g (71%), Schmp. 202° (Zers.). (Gef.: C, 67.85; H, 2.95; Cr, 12.71. C₂₃H₁₂CrO₄ ber.: C, 68.32; H, 3.00; Cr, 12.86%.)

3. *Dinaphtho*[2,1-*b*:2',1'-*d*]furan-chromtricarboxyl. Dunkelrote Kristalle, Ausbeute: 1.2 g (60%), Schmp. 174° (Zers.). (Gef.: C, 67.91; H, 3.16; Cr, 12.74. C₂₃H₁₂CrO₄ ber.: C, 68.32; H, 3.00; Cr, 12.86%.)

4. *Dinaphtho*[2,3-*b*:2',1'-*d*]furan-*bis*-(chromtricarboxyl). Dunkelrotes Pulver, Ausbeute 1.18 g (42%), Schmp. 165° (Zers.). (Gef.: C, 57.55; H, 2.54; Cr, 18.80. C₂₆H₁₂Cr₂O₇ ber.: C, 57.78; H, 2.24; Cr, 19.25%.)

5. *Dinaphtho*[1,2-*b*:2',1'-*d*]furan-chromtricarboxyl. Hellrote Kristalle, Ausbeute 1.3 g (65%), Schmp. 200° (Zers.). (Gef.: C, 68.09; H, 2.69; Cr, 12.68. C₂₃H₁₂CrO₄ ber.: C, 68.32; H, 3.00; Cr, 12.86%.)

6. *Dinaphtho*[2,1-*b*:1',2'-*d*]furan-chromtricarboxyl. 2.2 g (10 mMol) Cr(CO)₆ und 1.34 g (5 mMol) *Dinaphtho*[2,1-*b*:1',2'-*d*]furan werden in 30 ml Dibutyläther und 5 ml Hexan 8 Stunden am Rückfluss erhitzt. Die noch heisse Lösung wird filtriert und im Vakuum vom Solvens und Cr(CO)₆ befreit. Anschliessend wird der überschüssige Ligand durch Sublimation am Hochvakuum bei 90-120° entfernt. Der verbleibende Rückstand wird mehrere Male aus Benzol umkristallisiert. Hellrotes Pulver, Ausbeute 140 mg (7%). Schmp. 182-185° (Zers.). (Gef.: C, 68.46; H, 3.04; Cr, 12.55. C₂₃H₁₂CrO₄ ber.: C, 68.32; H, 3.00; Cr, 12.86%.)

Zur Aufnahme der IR-Spektren stand ein IR-Spektrometer 621 der Fa. Perkin-Elmer zur Verfügung. Die Massenspektren wurden mit einem Hitachi-Perkin-Elmer RMU-6H ausgeführt. Die Aufnahme sämtlicher ¹H-KMR-Spektren erfolgte an Benzol-*d*₆-Lösungen mit einem XL-100 Kernresonanzspektrometer der Fa. Varian. Die geringe Löslichkeit der Komplexe machte die Benutzung einer Puls-Fourier-Transform-Einheit notwendig. Die Mikroanalysen wurden im Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Universität München ausgeführt.

Dank

Für die Förderung der vorliegenden Arbeit danken wir dem Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico der Universidad Central de Venezuela. Weiterhin richten wir unseren Dank an Herrn Prof. Dr. E.O. Fischer für die Unterstützung mit den Elementaranalysen und an Herrn Dr. G. Höfle für die Aufnahme von ¹H-KMR-Spektren.

Literatur

- 1 (a) E.O. Fischer und K. Oefele, *Z. Naturforschung. B.* 13 (1958) 458.
(b) G. Natta, R. Ercoli und F. Calderazzo, *Chim. Ind. (Milano)*, 40 (1958) 287.
- 2 E.O. Fischer und K. Oefele, *Chem. Ber.*, 91 (1958) 2395.
- 3 J. Deberitz und H. Noeth, *Chem. Ber.*, 103 (1970) 2541.
- 4 B. Deubzer, E.O. Fischer, H.P. Fritz, C.G. Kreiter, N. Kriebitzsch, H.D. Simmons Jr. und R.B. Willeford Jr., *Chem. Ber.*, 100 (1970) 3084
- 5 E.O. Fischer, H.A. Goodwin, C.G. Kreiter, H.D. Simmons, K. Sonogashira und S.B. Wild, *J. Organometal. Chem.*, 14 (1968) 359.
- 6 H. Vahrenkamp und H. Noeth, *Chem. Ber.*, 106 (1973) 2227.
- 7 J. Deberitz und H. Noeth, *J. Organometal. Chem.*, 61 (1973) 271.
- 8 B. Deubzer, H.P. Fritz, C.G. Kreiter und K. Oefele, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 289.
- 9 B.J. Nicholson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 5156.
- 10 R.D. Fischer, *Chem. Ber.*, 93 (1960) 165.
- 11 R.S. Halford, *J. Chem. Phys.*, 14 (1946) 8.
- 12 O. Dideberg, L. Dupont und J.M. André, *Acta Cryst. B*, 28 (1972) 1002.
- 13 W. Nagata, T. Teresawa und K. Tari, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86 (1964) 3746.
- 14 C. Reid, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78 (1956) 3225.
- 15 J. Müller und P. Göser, *Chem. Ber.*, 102 (1969) 3314.
- 16 B. Willhalm, A.I. Thomas und F. Gautschi, *Tetrahedron*, 20 (1964) 1185.
- 17 J. Müller und P. Göser, *J. Organometal. Chem.*, 12 (1968) 163.
- 18 E. Vander Donckt, R.H. Martin und F. Geerts-Ervar, *Tetrahedron*, 20 (1964) 1495.
- 19 J.P. Black, R.D. Brown und M.L. Hefernan, *Aust. J. Chem.*, 20 (1967) 1305.
- 20 A.O. McIntosh, J.M. Robertson und V. Vand, *J. Chem. Soc.*, (1954) 1661.
- 21 F.H. Herbstein und G.H.J. Schmidt, *J. Chem. Soc.*, (1954) 3302.
- 22 G. Clemo, R. Spence und J. Cockburn, *Chem. Soc.*, (1931) 1265.
- 23 N.N. Voroztkov und V.A. Koptug, *Zh. Obsch. Khim.*, 28 (1958) 2981.
- 24 G. Clemo und R. Spence, *Chem. Soc.*, (1928) 2811.
- 25 O. Eckstein, *Ber.*, 38 (1905) 3661.
- 26 H. Beilstein (Hrsg.), *Handbuch der Organischen Chemie*, Band VI, Berlin, p. 1051.
- 27 D. Schulte-Frohlinde und F. Erhardt, *Ber.*, 93 (1960) 2880.