

SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN METALLORGANISCHEN VERBINDUNGEN

XLV*. ¹H-NMR-SPEKTREN VON NAPHTHALIN-CHROM(0)-TRICARBONYL UND SEINEN DERIVATEN²

B. DEUBZER, H. P. FRITZ, C. G. KREITER UND K. ÖFELE

Anorg.-chem. Laboratorium der Technischen Hochschule München (Deutschland)

(Eingegangen den 22. April 1966)

1. EINFÜHRUNG

Neben Naphthalin-chrom(0)-tricarbonyl³ kennt man heute auch Komplexe mit substituierten Naphthalinen. Trägt von diesen nur ein Ring Substituenten, so kann der Eintritt der Cr(CO)₃-Gruppe entweder im freien oder im substituierten Sechsring erfolgen. Es war daher von größtem Interesse, den Einfluß von Art und Stellung der Substituenten auf die Komplexbildung kennenzulernen. Im Falle des α -Naphthylamin-chrom(0)-tricarbonyls⁴ wurde durch einen Vergleich der $\nu(\text{CO})$ -Frequenzen und Dipolmomente von Benzol-chrom(0)-tricarbonyl und Anilin-chrom(0)-tricarbonyl einerseits und Naphthalin-chrom(0)-tricarbonyl und α -Naphthylamin-chrom(0)-tricarbonyl andererseits geschlossen, daß die Cr(CO)₃-Gruppe an den unsubstituierten Ring gebunden ist. Während die Werte von Benzol-chrom(0)-tricarbonyl (1987, 1917 cm⁻¹; 4.96 ± 0.05 D) und Anilin-chrom(0)-tricarbonyl (1977, 1906, 1901 cm⁻¹; 5.41 ± 0.05 D) beträchtlich voneinander abweichen, stellt man bei Naphthalin-chrom(0)-tricarbonyl (1979, 1915, 1902 cm⁻¹; 5.13 ± 0.05 D) und α -Naphthylamin-chrom(0)-tricarbonyl (1976, 1912, 1898 cm⁻¹; 5.11 ± 0.05 D) nur einen geringfügigen Unterschied fest. Einen wirklichen Strukturbeweis erbrachte jedoch erst die ¹H-NMR-Spektroskopie, mit deren Hilfe eine größere Anzahl von Cr(CO)₃-Komplexen substituiertter Naphthaline untersucht wurde. Im folgenden seien die Ergebnisse dieser Arbeiten beschrieben.

2. NMR-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG

2.1. Naphthalin-chrom(0)-tricarbonyl

Die 8 Protonen des Naphthalins bilden ein A₄B₄-System. In guter Näherung kann dieses durch zwei übereinanderliegende identische A₂B₂-Systeme dargestellt werden. Bei dieser Näherung wird die Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen Protonen verschiedener Ringe als vernachlässigbar klein angenommen. Das PMR-Spektrum besteht aus zwei gleichintensiven, nahezu symmetrischen, linienreichen Signalen bei τ 2.32 und 2.66, deren Feinstruktur mit den 12 Energieübergängen, die für jedes Spinpaar erlaubt sind, erklärt werden kann⁵. Die Vorzeichen der vier verschiedenen Kopp-

* XLV. Mitteilung der Reihe "Spektroskopische Untersuchungen an metallorganischen Verbindungen", XLIV. Mitteilung siehe Ref. 1.

lungskonstanten werden positiv angenommen; ihre Größe kann aus dem Spektrum indirekt entnommen werden. Durch die Komplexbindung des Naphthalins an eine Chrom-tricarbonyl-Gruppe wird das PMR-Spektrum des Aromaten verändert. Man beobachtet drei linienreiche Signale bei τ 2.55, 3.91 und 4.52, deren Intensitäten sich wie 4:2:2 verhalten. Das Signal bei 2.55 kann weiter in zwei gleichintensive, symmetrische Signale bei τ 2.47 und 2.63 zerlegt werden. Offensichtlich bedingt die Komplexbindung den Übergang des A_4B_4 -Systems in ein $A_2B_2X_2Y_2$ -System. Wird die kleine Spin-Spin-Kopplung zwischen Protonen verschiedener Ringe vernachlässigt, so vereinfacht sich das Spektrum zu zwei voneinander unabhängigen A_2B_2 -Systemen. Die Signale bei τ 2.47 und 2.63 bilden das eine und die bei 3.91 und 4.52 das zweite A_2B_2 -System. Unter der Annahme positiver Kopplungskonstanten wurde die genaue Analyse durchgeführt. Sie liefert für das erste System Kopplungskonstanten, die sich von denen des Naphthalins kaum unterscheiden. Im zweiten A_2B_2 -System sind die Kopplungskonstanten kleiner. Die Abnahme der 4 verschiedenen Kopplungskonstanten erfolgt nicht mit einem konstanten Prozentsatz. $J_{12} = J_{34}$; $J_{13} = J_{24}$ und J_{14} nehmen um etwa 20% ab. J_{23} hingegen nur um etwa 10%. Die relativ großen Unterschiede zwischen J_{12} und J_{23} im Naphthalin werden im komplex gebundenen Ring kleiner. Die Zuordnung der Signale zu einem Naphthalinsystem, dessen einer Ring an eine Chrom-tricarbonyl-Gruppe gebunden ist, gelingt zwanglos. Das A_2B_2 -System bei 2.47 und 2.63 ist den Protonen des freien, das bei 3.91 und 4.52 denen des komplex gebundenen Ringes zuzuschreiben. Nun ist zu berücksichtigen, daß die Protonen der beiden Ringe in, wenn auch nur schwacher, Spin-Spin-Wechselwirkung stehen. Sie sollte zu einer merklicher Verbreiterung der einzelnen Linien der Signale der 1,4- und 5,8-ständigen Protonen führen. Da diese Wechselwirkung mit zunehmender Entfernung abnimmt, dürften die Linien der Signale der 2,3- und 6,7-ständigen Protonen eine geringere Breite aufweisen. Die Signale bei τ 2.47 und 3.91 erscheinen nun breiter und weniger hoch als die entsprechenden bei 2.63 und 4.52. Die ersteren sind daher den 1,4- und 5,8-ständigen, die letzteren den 2,3- und 6,7-ständigen Protonen zuzuordnen.

Die im freien Naphthalin geringere Abschirmung der 1,4,5,8-ständigen Protonen gegenüber den 2,3,6,7-ständigen Protonen konnte mit einem einfachen Ringstrommodell befriedigend erklärt werden⁶⁻¹⁰. Die chemischen Verschiebungen der Protonen der Ringe gegenüber denen des Äthylens lassen sich nach

$$\delta = - \frac{e^2 a^2}{2mc^2} \sum_i R_i^{-3} \text{ ppm}$$

berechnen. e und m sind dabei die Ladung und Masse des Elektrons, c die Lichtgeschwindigkeit, a der Radius des Ringstroms und R_i die Entfernung des Protons vom Zentrum des i -ten Ringstroms. Die Zunahme der Abschirmung der Protonen des komplex gebundenen Ringes ist am besten mit einer Abnahme seines Ringstroms zu erklären. Der kleinere Abschirmungsunterschied der Protonen des freien Ringes und der größere Abschirmungsunterschied des komplex gebundenen Ringes mit 0.16 und 0.61 ppm gegenüber Naphthalin mit 0.34 ppm ist damit zu vereinbaren.

2.2. Chrom-tricarbonyl-Komplexe von an einem Ring substituierten Naphthalinen

Die Komplexbindung einer Chrom-tricarbonyl-Gruppe an Naphthalin bewirkt eine höhere Abschirmung der Protonen des komplex gebundenen Ringes

um etwa 1.6 bis 1.9 ppm. An den Protonen des freien Ringes ist dagegen die Änderung der Abschirmung mit etwa 0.1 ppm viel kleiner. Die Kopplungskonstanten der Ringprotonen sind nur im komplex gebundenen Ring merklich von denen im freien Aromaten verschieden. Diese Kriterien erlauben eine einfache Strukturbestimmung an Chrom-tricarbonyl-Komplexen von an einem Ring substituierten Naphthalinen. Für eine genaue Analyse sind die 1,4- oder 2,3-disubstituierten Naphthaline $C_{10}H_6X_2$ günstig. Die vier Protonen des unsubstituierten Ringes bilden ein A_2B_2 -System, sieht man von der kleinen Spin-Spin-Wechselwirkung zwischen den Protonen verschiedener Ringe ab. Die beiden äquivalenten Protonen des substituierten Ringes bilden ein A_2 -System, vorausgesetzt, daß die Substituenten X nicht mit den Ringprotonen koppeln. Die einfachen PMR-Spektren erlauben eine sichere Zuordnung. Die Entscheidung, ob die Komplexbindung vom substituierten oder vom unsubstituierten Ring ausgeht, ist möglich, je nachdem ob das A_2' oder das A_2B_2 -System im Vergleich zum freien, substituierten Naphthalin nach höheren Feldern verschoben ist. Liegt ein Gemisch stellungsisomerer Komplexe vor, so findet man im Aromatenbereich ein A_2' - und ein A_2B_2 -System mit wechselnden Intensitäten. Ebenso erscheinen ein A_2' - und ein A_2B_2 -System nach höheren Feldern verschoben (vergl. Fig. 1).

Die Zuordnung der beiden A_2B_2 -Signale zu den 5,8- oder 6,7-ständigen Protonen kann bei den 2,3-disubstituierten Naphthalinen leicht getroffen werden.

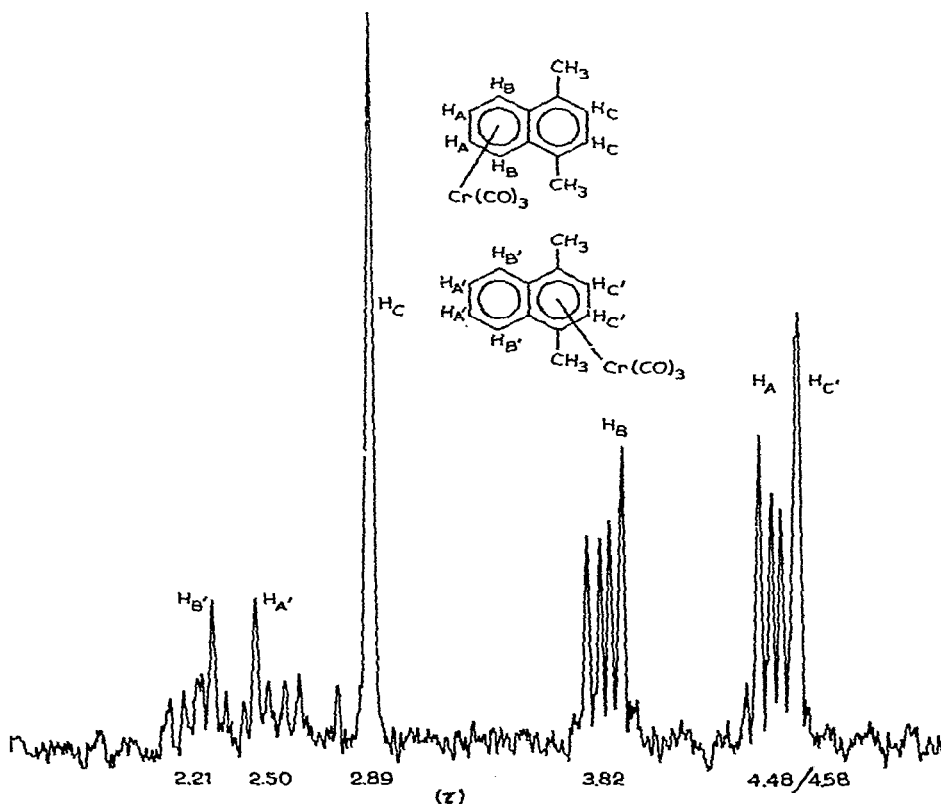


Fig. 1. PMR-Spektrum des 1,4-Dimethylnaphthalin-chrom(0)-tricarbonyl-Isomerengemisches.

Die Linien des 5,8-Protonensignals sind durch Kopplung mit den 1,4-Protonen stärker verbreitert als die des 6,7-Signals. In den untersuchten Verbindungen erwiesen sich die 6,7-Protonen immer als stärker abgeschirmt als die 5,8-Protonen. Man kann nun annehmen, daß dies auch für die 1,4-disubstituierten Naphthaline zutrifft. Ein eindeutiger Beweis ist allerdings nicht möglich, da die beiden A_2B_2 -Signale der 5,6,7,8-Protonen völlig symmetrisch sind. Die Kopplung mit den 2,3-Protonen ist entweder nicht mehr merklich oder für die 5,8-Protonen von nahezu gleicher Größe wie für die 6,7-Protonen.

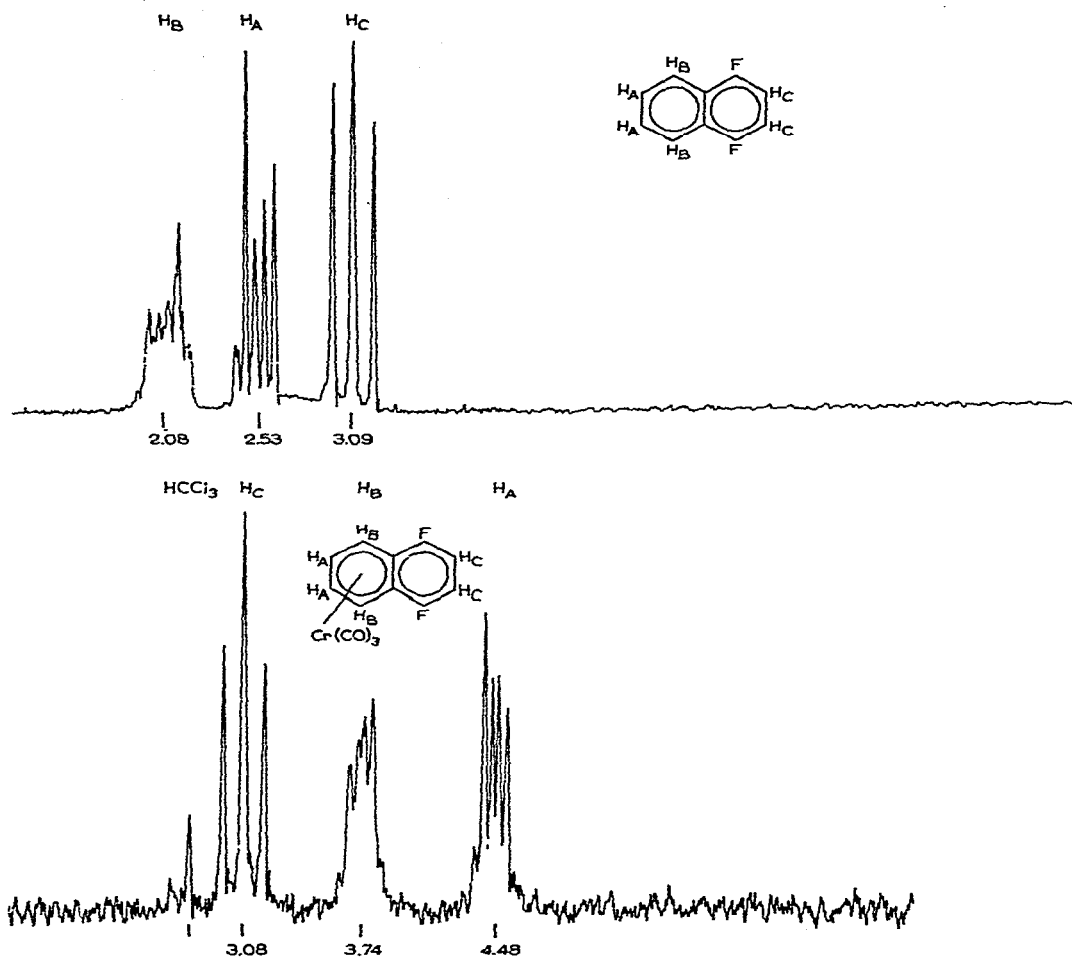


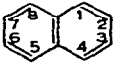
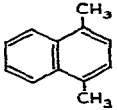
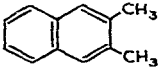
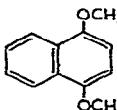
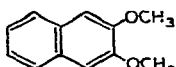
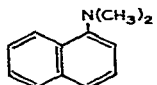
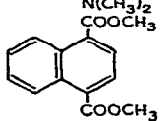
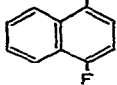
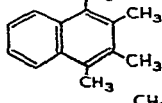
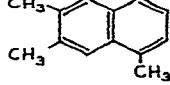
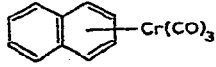
Fig. 2. PMR-Spektrum des 1,4-Difluornaphthalins und seines $Cr(CO)_3$ -Komplexes.

Nur beim 1,4-Difluornaphthalin sind die beiden A_2B_2 -Systemhälften nicht symmetrisch. Die Linien des Signals bei τ 2.08 sind in Triplets gespalten, hingegen sind die des Signals bei 2.53 nur unmerklich verbreitert, siehe Fig. 2. Die Kopplung der 5,8-Protonen mit den beiden Fluorkernen des Nachbarringes sollte größer sein als mit den 6,7-Protonen. Mithin ist das Signal bei 2.08 mit der deutlichen Triplett-aufspaltung seiner Linien den 5,8-Protonen zuzuordnen. Unsere Annahme, daß die

5,8-Protonen geringer abgeschirmt sind als die 6,7-Protonen ist also zumindest für das 1,4-Difluornaphthalin bewiesen.

TABELLE 1

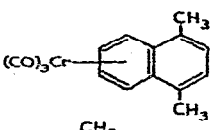
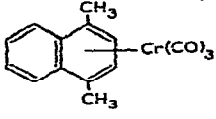
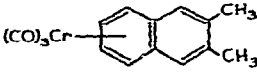
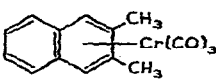
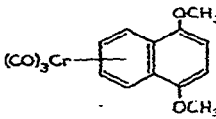
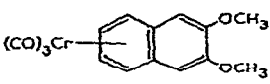
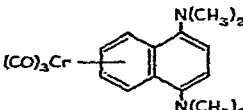
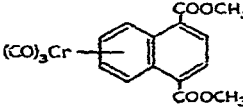
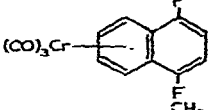
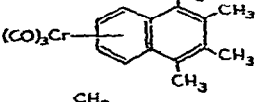
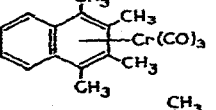
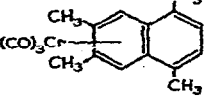
PMR-PARAMETER VON NAPHTHALINEN UND NAPHTHALIN-CHROM(0)-TRICARBONYLEN

	τ (ppm)				$CH_{3(1,4)}$ (58)	$CH_{3(2,3)}$ (67)	J_{12} $\begin{smallmatrix} 34 \\ 56 \\ 78 \end{smallmatrix}$	J_{13} $\begin{smallmatrix} 24 \\ 57 \\ 68 \end{smallmatrix}$	J_{14} 58	J_{23} 67
	$H_{1,4}$	$H_{2,3}$	$H_{5,8}$	$H_{6,7}$						
	2.32	2.66	2.32	2.66			8.55	1.25	0.3	6.15
		2.92	2.13	2.61	7.41		8.6	1.26	0.3	6.12
	2.57		2.44	2.74		7.67	8.3	1.3	0.3	6.9
		3.54	1.89	2.60	6.15		8.6	1.3	0.3	6.15
	3.12		2.55	2.85		6.20	7.9	1.2	0.3	6.3
		3.20	1.88	2.69	7.28		8.05	1.55	0.3	6.0
		1.94	1.23	2.34	6.05		8.9	1.3	0.3	6.4
		3.09	2.08	2.53			8.35	1.2	0.3	5.9
			2.19	2.76	7.49	7.70	8.7	1.3	0.3	6.0
		3.06	2.45		7.49	7.69				
	2.47	2.63	3.91	4.52			8.55	1.25	0.3	6.0
							6.55	1.05	0.2	5.5

(Fortsetzung Seite 294)

TABELLE 1 (Fortsetzung)

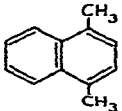
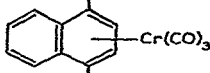
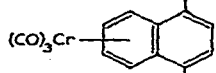
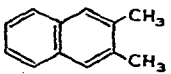
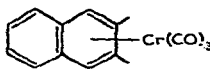
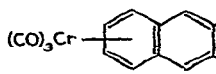
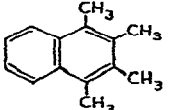
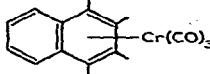
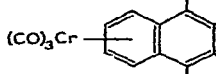
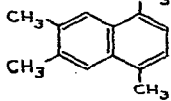
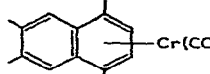
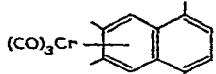
FMR-PARAMETER VON NAPHTHALINEN UND NAPHTHALIN-CHROM(0)-TRICARBONYLEN

	τ (ppm)						J_{12} $\frac{34}{56}$ 78	J_{13} $\frac{24}{57}$ 68	J_{14} 58	J_{23} 67
	H_{14}	H_{23}	H_{58}	H_{67}	$CH_{3(14)}$ (58)	$CH_{3(23)}$ (67)				
		2.89	3.82	4.48	7.46		7.1	1.1	0.2	5.5
		4.58	2.21	2.50	7.42		8.8	1.3	0.3	6.2
	2.67		3.93	4.54		7.70	6.9	1.0	0.2	5.7
	3.90		2.46	2.62		7.75	8.3	1.3	0.3	6.9
		3.50	3.59	4.53	6.08		6.8	1.0	0.2	5.8
	3.33		3.99	4.60		6.08	6.5	1.0	0.2	5.6
		3.22	3.52	4.49	7.20		6.9	1.0	0.2	5.9
		1.96	2.74	4.46	6.00		7.1	1.15	0.2	6.1
		3.08	3.74	4.48			6.6	1.07	0.2	5.8
			3.75	4.52	7.52	7.67	7.0	1.0	0.2	5.7
			2.17	2.56	7.35	7.63	8.7	1.15	0.3	6.2
		2.94	3.88		7.45	7.69				

Die Auswertung der Spektren ergab (Tabelle 1), daß bei 1,4-Dimethoxy-, 2,3-Dimethoxy-, 1,4-Bis(dimethylamino)-, 1,4-Dicarbomethoxy- und 1,4-Difluornaphthalin die Komplexbindung stets vom unsubstituierten Ring ausgeht. Die Erfassungsgrenze der PMR-Spektroskopie dürfte hier für die Stellungsisomeren bei ca. 5% liegen. Dagegen bilden 1,4- und 2,3-Dimethylnaphthalin die beiden stellungsisomeren Komplexe nebeneinander (Tabelle 2). Die Mengenverhältnisse der Isomeren

TABELLE 2

ISOMERENVERHÄLTNISSE BEI DER DARSTELLUNG METHYLSUBSTITUIERTER NAPHTHALIN-CHROM(0)-TRICARBONYLE

Aromat	Stellungsisomere Komplexe und Mengenverhältnisse	
	 36%	 64%
	 75%	 25%
	 57%	 43%
	 0%	 100%

können am besten aus den Intensitäten der Methylprotonensignale bestimmt werden. Die Methylgruppen in 1,4-Stellung bedingen einen höheren Anteil des am unsubstituierten Ring komplexierten Isomeren. In 2,3-Stellung wird der gegenteilige Effekt beobachtet. Die Bevorzugung eines Ringes wird stark abgeschwächt, wenn wie im 1,2,3,4-Tetramethylnaphthalin sowohl die 1,4- wie auch die 2,3-Stellungen substituiert sind. Diese Tendenz der 1,4- und der 2,3-ständigen Methylgruppen, die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe in den unsubstituierten bzw. substituierten Ring zu dirigieren, kommt im 1,4,6,7-Tetramethylnaphthalin- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ besonders deutlich zum Ausdruck. Der Einbau der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe erfolgt ausschließlich im 6,7-methylierten Ring.

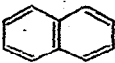
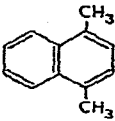
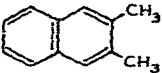
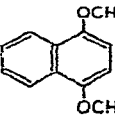
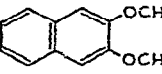
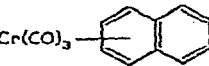
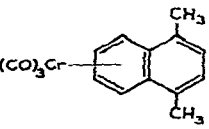
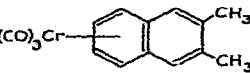
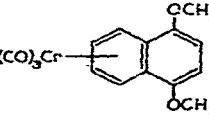
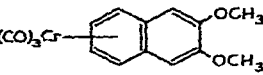
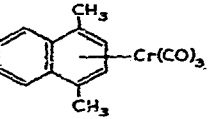
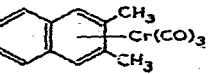
2.3. Vergleich von 1,4- und 2,3-disubstituierten Naphthalinen.

Vergleicht man die chemischen Verschiebungen der Protonen des Naphthalins mit denen von 1,4- und 2,3-disubstituierten Naphthalinen, so stellt man fest, daß sich die Abschirmung der Protonen im substituierten Ring um den gleichen Betrag ändert unabhängig davon, ob die Substitution in 1,4- oder 2,3-Stellung erfolgt ist. Dagegen nimmt die Abschirmung im unsubstituierten Ring bei 1,4-Substitution ab, bei 2,3-Substitution zu. Substituenten waren in diesen Fällen die Methyl- und die Methoxyl-Gruppe.

Ein ähnliches Verhalten ist auch bei den entsprechenden Chrom-tricarbonyl-

TABELLE 3

CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN DER RINGPROTONEN VON 1,4- UND 2,3-DISUBSTITUIERTEN NAPHTHALINEN UND IHREN $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -KOMPLEXEN, SOWIE DEREN SIGNALVERSCHIEBUNGEN IM VERGLEICH ZU NAPHTHALIN UND NAPHTHALIN-CHROM(0)-TRICARBONYL

Verbindung	$\tau(\text{H}_{14})$	$\tau(\text{H}_{23})$	$\tau(\text{H}_{58})$	$\tau(\text{H}_{67})$
	2.32 0.00	2.66 0.00	2.32 0.00	2.66 0.00
		2.92 +0.26	2.13 -0.19	2.61 -0.05
	2.57 +0.25		2.44 +0.12	2.74 +0.08
		3.54 +0.88	1.89 -0.43	2.60 -0.06
	3.12 +0.80		2.55 +0.23	2.85 +0.19
	2.47 0.00	2.63 0.00	3.91 0.00	4.52 0.00
		2.89 +0.26	3.82 -0.09	4.48 -0.04
	2.67 +0.20		3.93 +0.02	4.54 +0.02
		3.50 +0.87	3.59 -0.32	4.53 +0.01
	3.33 0.86		3.99 +0.08	4.60 +0.08
		4.58 +0.06	2.21 -0.26	2.50 -0.13
	3.90 -0.01		2.46 -0.01	2.62 -0.01

Komplexen, wenn auch nicht mehr so ausgeprägt, feststellbar. In Tabelle 3 sind die Änderungen der τ -Werte der disubstituierten Naphthaline und deren Komplexe gegenüber Naphthalin und Naphthalin-chrom(0)-tricarbonyl zusammengefaßt. Die Kopplungskonstanten $J_{56}=J_{78}$ und J_{67} unterscheiden sich im Falle von 1,4-Dimethyl- und 1,4-Dimethoxynaphthalin kaum von denen des Naphthalins. Dagegen ist bei den 2,3-disubstituierten Verbindungen eine merkliche Verkleinerung von $J_{56}=J_{78}$ und Vergrößerung von J_{67} festzustellen (Tabelle 1).

2.4. Strukturbestimmung von 1,4,6,7-Tetramethylnaphthalin-chrom(0)-tricarbonyl

Die Komplexbindung einer Chrom-tricarbonyl-Gruppe an Naphthalin und Naphthalinderivate bewirkt im komplexgebundenen Ring eine Zunahme der Abschirmung der 1,4- bzw. 5,8-Protonen um 1.33 bis 1.70 ppm. Für die 2,3- bzw. 6,7-Protonen ist die Zunahme stärker: 1.75 bis 2.12 ppm. Besonders die an 1,4- und 2,3-Dimethylnaphthalin beobachteten Signalverschiebungen bei Komplexbindung können zur Strukturermittlung von 1,4,6,7-Tetramethylnaphthalin-chrom(0)-tricarbonyl verwendet werden. Der freie Aromat zeigt 4 scharfe Signale bei τ 2.45, 3.06, 7.49 und 7.69, deren Intensitäten sich wie 1 : 1 : 3 : 3 verhalten. Die Signale der Ringprotonen der substituierten Ringe von 1,4- und 2,3-Dimethylnaphthalin liegen bei 2.92 und 2.57 die Methylsignale bei 7.41 und 7.67. Die Zuordnung der 4 Singulets kann analog durchgeführt werden. Sie stammen der Reihe nach von den 5,8- und 2,3-Ringprotonen und den 1,4- und 6,7-ständigen Methylgruppen.

Der Chrom-tricarbonyl-Komplex zeigt ebenfalls nur vier Singulets bei τ 2.94, 3.88, 7.45 und 7.69 mit den relativen Intensitäten 1 : 1 : 3 : 3. Die Verschiebungen der Ringprotonensignale von 0.12 und 1.43 ppm nach höheren Feldern sind charakteristisch für 2,3-Protonen im freien und für 5,8-Protonen im komplexgebundenen Ring. Die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe sitzt also im 6,7-methylierten Ring.

3. EXPERIMENTELLER TEIL

3.1. Darstellung der Verbindungen.

Mit Ausnahme von 1,4-Dicarbomethoxynaphthalin- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ wurden alle Komplexverbindungen durch Umsetzung der Naphthalinderivate mit $\text{Cr}(\text{CO})_6$ in einem geeigneten Lösungsmittelgemisch entsprechend der nachstehend beschriebenen Darstellung von 1,4-Dimethylnaphthalin- $\text{Cr}(\text{CO})_3$ erhalten. Es mußte stets unter N_2 gearbeitet werden, alle benutzten Lösungsmittel waren N_2 -gesättigt und absolut.

(1) 1,4-Dimethylnaphthalin-chrom(0)-tricarbonyl. 2.0 g (9.1 mMol) $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und 4.0 g (25.6 mMol) 1,4-Dimethylnaphthalin wurden mit 1 ml Diglyme und 4 ml Dioxan in einem 15 ml fassenden Kölbchen mit angesetztem Rückflußkühler unter Rühren zum kräftigen Sieden erhitzt. Ein im Kühler angebrachter Spiralmischer beförderte aufsublimierendes $\text{Cr}(\text{CO})_6$ wieder in die Lösung zurück. Nach 35-stündiger Reaktion wurde der Inhalt des Kölbchens in Benzol gelöst, über eine G4-Fritte filtriert, eingedampft und aus dem Rückstand am Hochvakuum bei 40–50° der größte Teil des überschüssigen Aromaten entfernt. Das Rohprodukt wurde zweimal aus Benzol/Hexan umkristallisiert und die Filtrate der Umkristallisation jedesmal geprüft, ob keine Anreicherung eines Stellungsisomeren stattgefunden hatte. Das umkristallisierte Produkt mußte noch 0.5 Std. bei 30–40° am Hoch-

vakuum getrocknet werden, um hartnäckig anhaftendes Benzol zu entfernen. Ausbeute 2.2 g (83%) Orangefarbene Kristalle, Zers. ca. 160°. (Gef.: C, 61.37; H, 4.02; Cr, 17.48. $C_{15}H_{12}CrO_3$ ber.: C, 61.64; H, 4.14; Cr, 17.79%.)

(2) 2,3-Dimethylnaphthalin-chrom(0)-tricarboxyl. Dargestellt nach (1) aus 2.0 g (9.1 mMol) $Cr(CO)_6$, 3.5 g (22.4 mMol) 2,3-Dimethylnaphthalin in 1 ml Diglyme und 5 ml Dioxan in 70 h. Ausbeute 1.4 g (53%). Orangefarbene Kristalle, Zers. ca. 170°. (Gef.: C, 61.80; H, 4.17; Cr, 17.80; O, 16.20. $C_{15}H_{12}CrO_3$ ber.: C, 61.64; H, 4.14; Cr, 17.79; O, 16.42%.)

(3) 1,2,3,4-Tetramethylnaphthalin-chrom(0)-tricarboxyl. Dargestellt nach (1) aus 2.0 g (9.1 mMol) $Cr(CO)_6$, 4.0 g (21.7 mMol) 1,2,3,4-Tetramethylnaphthalin in 1 ml Diglyme und 4 ml Dioxan in 45 h. Ausbeute 2.5 g (86%). Orangefarbene Kristalle, Zers. ca. 185°. (Gef.: C, 63.98; H, 5.15; Cr, 16.11; O, 15.00. $C_{17}H_{16}CrO_3$ ber.: C, 63.74; H, 5.04; Cr, 16.24; O, 14.96%.)

(4) 1,4,6,7-Tetramethylnaphthalin-chrom(0)-tricarboxyl. Dargestellt nach (1) aus 2.0 g (9.1 mMol) $Cr(CO)_6$, 4.0 g (21.7 mMol) 1,4,6,7-Tetramethylnaphthalin in 1 ml Diglyme und 4 ml Dioxan in 48 h. Ausbeute 1.7 g (58%). Orangefarbene Kristalle, Zers. ca. 210°. (Gef.: C, 63.90; H, 5.15; Cr, 16.24. $C_{17}H_{16}CrO_3$ ber.: C, 63.74; H, 5.04; Cr, 16.24%.)

(5) 1,4-Dimethoxynaphthalin-chrom(0)-tricarboxyl. Dargestellt nach (1) aus 2.0 g (9.1 mMol) $Cr(CO)_6$, 4.0 g (21.2 mMol) 1,4-Dimethoxynaphthalin in 1 ml Diglyme und 3 ml Dioxan in 29 h. Ausbeute 0.85 g (29%). Orangefarbene Kristalle, Zers. ca. 160°. (Gef.: C, 55.77; H, 3.75; Cr, 16.10; O, 24.45. $C_{15}H_{12}CrO_5$ ber.: C, 55.56; H, 3.73; Cr, 16.04; O, 24.67%.)

(6) 2,3-Dimethoxynaphthalin-chrom(0)-tricarboxyl. Dargestellt nach (1) aus 2.4 g (10.9 mMol) $Cr(CO)_6$, 4.6 g (24.4 mMol) 2,3-Dimethoxynaphthalin in 1.5 ml Diglyme und 4.5 ml Dioxan in 33 h. Ausbeute 2.1 g (71%). Orangefarbene Kristalle, Zers. ca. 200°. (Gef.: C, 55.33; H, 3.49; Cr, 15.92; O, 25.30. $C_{15}H_{12}CrO_5$ ber.: C, 55.56; H, 3.73; Cr, 16.04; O, 24.67%.)

(7) 1,4-Difluornaphthalin-chrom(0)-tricarboxyl. Dargestellt nach (1) aus 2.0 g (9.1 mMol) $Cr(CO)_6$, 4.45 g (27.1 mMol) 1,4-Difluornaphthalin in 1 ml n-Oktan und 2.5 ml n-Heptan in 135 h. Ausbeute 1.1 g (40%). Rote Kristalle, Zers. ca. 145°. (Gef.: C, 51.99; H, 2.04; Cr, 17.00; F, 12.20. $C_{13}H_6CrF_2O_3$ ber.: C, 52.01; H, 2.02; Cr, 17.32; F, 12.66%.)

(8) 1,4-Bis(dimethylamino)naphthalin-chrom(0)-tricarboxyl. Dargestellt nach (1) aus 2.0 g (9.1 mMol) $Cr(CO)_6$, 4.3 g (20.1 mMol) 1,4-Bis(dimethylamino)naphthalin in 0.8 ml Diglyme und 4 ml Dioxan in 40 h. Ausbeute 1.85 g (58%). Orangefarbene Kristalle. Zers. ca. 170°. (Gef.: C, 58.27; H, 5.14; Cr, 14.73; N, 7.89; O, 14.00. $C_{17}H_{18}CrN_2O_3$ ber.: C, 58.28; H, 5.18; Cr, 14.84; N, 8.00; O, 13.70%.)

(9) 1,4-Dicarbomethoxynaphthalin-chrom(0)-tricarboxyl. 2.0 g (9.3 mMol) $C_6H_6Cr(CO)_3$ und 4.4 g (18.0 mMol) 1,4-Dicarbomethoxynaphthalin wurden in einem 10 ml-Kölbchen zusammenschmolzen und 48 h unter Rühren auf 125° erhitzt. Durch einen schwachen N_2 -Strom wurde während der Umsetzung das freigesetzte Benzol entfernt. Aus dem Reaktionsgemisch konnte bei 80° im Hochvakuum der größte Teil nicht umgesetzter Ausgangssubstanzen absublimiert werden. Die endgültige Reinigung erfolgte durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Toluol und Trocknen am Hochvakuum bei 30–40°. Ausbeute 0.6 g (17%). Tiefviolette Kristalle, Zers. ca. 150°. (Gef.: C, 53.88; H, 3.27; Cr, 13.69; O, 29.50. $C_{17}H_{12}CrO_7$ ber.: C,

53.69; H, 3.18; Cr, 13.68; O, 29.45%.)

3.2. Aufnahme der Spektren

Die Spektren der Naphthaline wurden an CCl_4 -Lösungen, 1mMol Aromat/0.5 ml CCl_4 , aufgenommen. Die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexe ließen sich in DCCl_3 -Lösung, 0.5 mMol/0.4 ml DCCl_3 , vermessen. Wenig TMS wurde als interner Standard zugesetzt. Sämtliche Spektren wurden mit einem NMR-Spektrometer A-60 der Firma Varian Associates, Palo Alto, bei einer Arbeitstemperatur von 33° aufgenommen. Die Eichung des Spektralbereiches erfolgte mittels der üblichen Seitenbandtechnik¹¹. Die Audiofrequenz wurde mit einem Hewlett-Packard Frequenzgenerator 200CD erzeugt und mit einem Hewlett-Packard Zähler 521C gemessen. Die Bestimmung der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten in den einzelnen Verbindungen erfolgte zuerst näherungsweise aus den Spektren. Die genauen Werte wurden dann durch Errechnen der theoretischen Spektren mit einem FREQUINT IV-Programm gewonnen.

DANK

Herrn Professor Dr. E. O. FISCHER danken wir für die Überlassung des NMR-Spektrometers sowie die Unterstützung mit Institutsmitteln. Für die Überlassung des FREQUINT IV-Programms sei Herrn Dr. A. A. BOTHNER-BY herzlich gedankt.

ZUSAMMENFASSUNG

Anhand der ^1H -NMR-Spektren einer Reihe von substituierten Naphthalinmetall-tricarbonylen gelingt die Strukturermittlung der verschiedenen Isomeren. Ferner lassen sich Regeln zur Vorhersage der Komplexbildung angeben. Die Darstellungen der Substanzen werden beschrieben.

SUMMARY

The structures of substituted naphthalene metal tricarbonyls can be determined from the ^1H NMR spectra. Rules for the prediction of complex formation can be given. The syntheses of the compounds are described.

LITERATUR

- 1 E. O. FISCHER UND H. P. FRITZ, *J. Organometal. Chem.*, 7 (1967) 121.
- 2 C. G. KREITER, Dissertation, Universität München, 1964.
- 3 E. O. FISCHER UND K. ÖFELE, *Z. Naturforsch.*, 13b (1958) 458.
- 4 K. ÖFELE, Dissertation, T. H. München, 1960.
- 5 J. A. POPLE, W. G. SCHNEIDER UND H. J. BERNSTEIN, *Can. J. Chem.*, 35 (1957) 1060.
- 6 L. PAULING, *J. Chem. Phys.*, 4 (1936) 673.
- 7 H. J. BERNSTEIN, W. G. SCHNEIDER UND J. A. POPLE, *Proc. Roy. Soc.*, 35 (1956) 515.
- 8 J. S. WAUGH UND R. W. FESSENDEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 846.
- 9 R. McWEENY, *Mol. Phys.*, 1 (1958) 311.
- 10 C. E. JOHNSON UND F. A. BEVEY, *J. Chem. Phys.*, 29 (1958) 1012.
- 11 J. T. ARNOLD UND M. E. PACKARD, *J. Chem. Phys.*, 19 (1951) 1608.