

Zum Ligandenaustausch des Ferrocens mit Methyl- und Ethyl-substituierten Naphthalinen

W. Billig, J. Wendt, D. Patt, E. Gresch und H. Singer*

Universität Mainz, Fachbereich Chemie und Pharmazie, J.J. Becher Weg 34, D 6500 Mainz (B.R.D.)

(Eingegangen den 9. Juni 1987)

Abstract

The replacement of a Cp ligand of ferrocene by each of ten unsymmetrically substituted naphthalenes yields pairs of complex ions [arene-FeCp]⁺, which have been identified from their ¹H NMR spectra. The influence of the substituent on the ratio of the two isomers, and its temperature dependence implies a complex reaction mechanism involving an η²-bound intermediate of the associated naphthalene.

The proton resonances of the alkyl groups of the naphthalenes are shifted to lowfield by complexation; this effect decreases with increasing distance from the iron. The resonance shift of the arene protons has a different sign for the complexed (highfield) and the uncomplexed part (lowfield) of the naphthalene.

Zusammenfassung

Komplexpaare des Typs [Aromat-Fe-C₃H₅]⁺ mit zehn unsymmetrisch substituierten Naphthalinen sind über den Austausch eines Cp-Liganden im Ferrocen dargestellt und ¹H-NMR-spektroskopisch charakterisiert worden. Aus dem Substituenteneinfluss auf das Verhältnis beider möglicher Isomere und seiner Temperaturabhängigkeit lässt sich auf einen komplexen Reaktionsablauf unter Beteiligung einer η²-gebundenen Zwischenstufe des eintretenden Aromaten schließen.

Die Komplexierungsverschiebungen der Protonenresonanzen ergeben für die Alkylgruppen eine Tieffeldverschiebung, die mit dem Abstand zum Eisen abnimmt. Für die aromatischen Protonen ergibt sich ein Vorzeichenwechsel der Komplexierungsverschiebung vom komplex-gebundenen Ring mit Hochfeldverschiebung zum nicht komplex-gebundenen Ring der Naphthaline mit Tieffeldverschiebung der Protonenresonanzen.

Einleitung

Der Austausch eines Cyclopentadienylliganden im Ferrocen gegen verschiedene Aromaten (eine umfassende Übersicht geben Astruc [1] und Schumann [2]) gelingt auch mit kondensierten Aromaten [3–5]. Die Substitutionsreaktion mit Naphthalin und mit Anthracen wurde von Sutherland im Detail untersucht [4,6–8]. Dabei konnte nachgewiesen werden, dass neben den erwarteten kationischen Komplexen mit Naphthalin und Anthracen auch hydrierte Produkte in Form der Tetralin- und Dihydroanthracenkomplexe entstehen; Guerchais und Astruc haben diese Hydrierung kürzlich näher untersucht [9].

Der Substituenteneinfluss bei der Umsetzung des Ferrocens mit den Methylbenzolen $(\text{CH}_3)_n\text{C}_6\text{H}_{6-n}$ in Gegenwart von AlCl_3 ist in Form einer Konkurrenzreaktion nur für wenige Beispiele belegt [10]. Dagegen liegen über die Austauschreaktion der Komplexe [Aromat-Cr(CO)₃] [11–14] bzw. [Aromat-Ir-1,5-COD]⁺ [15] mit anderen Aromaten eingehendere Untersuchungen vor, die auch zu konkreten Vorstellungen über den Substituenteneinfluss und den Mechanismus dieser Reaktionen geführt haben [16,17].

Mit unsymmetrisch substituierten Naphthalinen ist es möglich, den Substituenteneinfluss über eine Konkurrenz beider Ringe bei der Komplexierung zu erfassen. Beschrieben ist dieser Effekt für die Austauschreaktion des Ferrocens mit 2-Methylnaphthalin [6] und für die Bildung zweier isomerer Komplexe [1,4-Dimethylnaphthalin-Cr(CO)₃] [18].

Wir haben jetzt eine Reihe von Methyl-, Ethyl- und Dimethylnaphthalinen in der Substitutionsreaktion des Ferrocens, die von starken Lewisäuren katalysiert wird, eingesetzt. Die dabei zum grössten Teil erstmals dargestellten Komplexionen wurden ¹H-NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die Ergebnisse der Umsetzungen können zu Aussagen über den Substituenteneinfluss auf die Reaktivität und über den Reaktionsablauf dieser Substitution herangezogen werden.

Ergebnisse

Die dargestellten Komplexionen [Cp-Fe-Aromat]⁺ mit substituierten Naphthalinen sind in Tab. 1 mit ihren ¹H-NMR-Daten erfasst. Für die quantitative Bestimmung des Verhältnisses der beiden Isomeren sind die Signale ihrer Cyclopentadienylprotonen und die der Protonen ihrer Alkylgruppen integriert und die Werte gemittelt worden.

Zur Unterdrückung der Bildung von Tetralinderivaten und ihrer Komplexe wurde den Reaktionsgemischen bezogen auf das eingesetzte Ferrocen 0.3 Äquivalente Hydrochinon zugesetzt, das die Substitutionsreaktion selbst nicht eingeht. Dadurch fielen anstatt 20–30% in der Regel 5–10% Tetralinkomplexe in den als PF₆-Salze gefällten Produkten an, die über ihre separaten C₅H₅-Resonanzen bei 5.0 bis 5.15 ppm erfasst werden konnten.

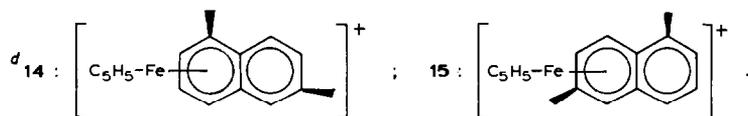
Als weitere Nebenprodukte sind zum Teil Komplexe mit isomeren Methyl- bzw. Dimethylnaphthalinen in den Produktgemischen nachgewiesen worden. Das Verhältnis der isomeren Komplexe ist von der Reaktionstemperatur abhängig (Tab. 2). Da mit steigender Temperatur der Anteil der verschiedenen Nebenprodukte zunimmt, wurden bis auf spezielle Experimente alle Versuche bei 100–105 °C ausgeführt; eine niedrige Produktausbeute wurde dabei in Kauf genommen (Tab. 2).

Tabelle 1

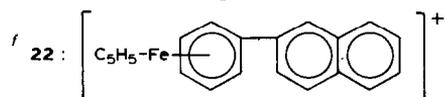
Die Komplexionen [Aromat-Fe-C₅H₅]PF₆ mit verschiedenen Naphthalinen. Die ¹H-NMR-Daten der 400 MHz-Spektren mit ca. 50 mg PF₆-Salz in 0.6 ml Aceton-*d*₆; Resonanzen in ppm gegen TMS

Naphthalin	Komplex	Anteil (%)	C ₅ H ₅ -Resonanz ^a	Alkylgruppen	
				1-Stellung ^b	2-Stellung ^b
unsubst.	1	–	4.728	–	–
1-CH ₃	2^c	61	4.670(–0.058)	3.106(0.51)	–
	3^c	39	4.742(+0.014)	2.839(0.24)	–
2-CH ₃	4	47	4.674(–0.054)	–	2.655(0.26)
	5	53	4.712(–0.016)	–	2.541(0.14)
1,4-(CH ₃) ₂	6	60	4.593(–0.135)	3.077(0.45)	–
	7	40	4.745(+0.017)	2.786(0.16)	–
2,3-(CH ₃) ₂	8	39	4.596(–0.132)	–	2.659(0.26)
	9	61	4.686(–0.042)	–	2.482(0.08)
1,2-(CH ₃) ₂	10	54.5	4.579(–0.149)	3.060(0.57)	2.726(0.24)
	11	45.5	4.686(–0.042)	2.692(0.30)	2.535(0.14)
1,3-(CH ₃) ₂	12	45	4.595(–0.133)	3.071(0.51)	2.799(0.24)
	13	55	4.712(–0.016)	2.622(0.24)	2.494(0.11)
1,6-(CH ₃) ₂	14^d	63	4.651(–0.077)	3.074(0.50)	2.555(0.13)
	15^d	37	4.686(–0.042)	2.817(0.25)	2.671(0.25)
1-C ₂ H ₅	16	58	4.659(–0.069)	3.704 3.454 } (0.51)	–
				1.477(0.15)	
	17	42	4.721(–0.007)	3.25 2.97 } (0.05)	–
2-C ₂ H ₅	18	44.5	4.654(–0.074)	–	3.04 2.96 } (0.25)
					1.360(0.085)
	19	55.5	4.686(–0.042)	–	2.85 (0.11) 1.327(0.05)
2-C ₆ H ₅ ^e	20	39	4.57 (–0.06)	–	–
	21	61	4.75 (+0.02)	–	–
	22^f	–	5.12	–	–
2,6-(CH ₃) ₂ ^e	23	–	4.64 (–0.09)	–	2.64 (0.18) 2.54 (0.08)
1,5-(CH ₃) ₂ ^e	24	–	4.64 (–0.09)	3.07 (0.47) 2.85 (0.22)	–
1,8-(CH ₃) ₂ ^e	25	–	4.70 (–0.03)	3.31 (0.47) 3.08 (0.24)	–

^a Verschiebung gegen die C₅H₅-Resonanz von **1**. ^b Komplexierungsverschiebung gegen die Resonanz des freien Aromaten. ^c Bei allen isomeren Komplexen ist bei gerader Komplex-Nr. der alkylsubstituierte Ring an das Eisen gebunden und bei ungerader Komplex-Nr. ist der nicht substituierte Ring an das Eisen komplexiert.



^e Daten der 60 MHz-Spektren.



zu 46% im Produktgemisch enthalten.

Tabelle 2

Die Temperaturabhängigkeit der Komplexierung von 1,4-, 1,3- und 2,3-Dimethylnaphthalin; die Ausbeute an $[C_5H_5-Fe-Aromat]^+-Hexafluorophosphat$ und das Verhältnis der isomeren Komplexionen

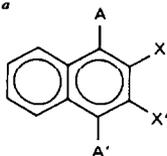
	80 °C	100 °C	120 °C	140 °C
<i>1,4-Dimethylnaphthalin</i>				
Verhältnis 6/7	61/39	62/38	67/33	66/34
Ausbeute (%)	7	38	46	52
<i>1,3-Dimethylnaphthalin</i>				
Verhältnis 12/13	42/58	41/59	47/53	44/56
Ausbeute (%)	10	36	52	55
<i>2,3-Dimethylnaphthalin</i>				
Verhältnis 8/9	31/69	32/68	42/58	57/43
Ausbeute (%)	14	41	44	54

Bei Ersatz des $AlCl_3$ durch $AlBr_3$ wurden etwas höhere Ausbeuten erzielt ($AlCl_3$: 20–30%; $AlBr_3$: 30–35%); das Verhältnis der isomeren Komplexionen blieb für beide Lewisäuren gleich. Für die Komplexe mit Naphthalin, 1,4- sowie 2,3-Dimethylnaphthalin sind die Resonanzen der aromatischen Protonen analysiert worden;

Tabelle 3

Resonanzen (ppm), Kopplungen (Hz) und Komplexierungsverschiebungen (ppm) der aromatischen Protonen der C_5H_5-Fe -Komplexionen mit Naphthalin (1), 1,4-Dimethylnaphthalin (6 und 7) und 2,3-Dimethyl naphthalin (8 und 9). Daten der 400 MHz-Spektren mit 50 mg PF_6^- -Salz in 0.6 ml Aceton- d_6 gegen TMS ^a

Naphthalin	Komplex	komplexierter Ring		nicht-komplexierter Ring	
		H(1,4)	H(2,3)	H(5,8)	H(6,7)
unsubst.	1	7.425(−0.47)	6.56(−0.93)	8.12(+0.23)	7.875(+0.38)
		J_{vic} 6.27	J_A −0.02	J_{vic} 8.63	J_A −0.09
		J_{all} 1.08	J_X 5.9	J_{all} 1.24	J_X 6.16
1,4-(CH ₃) ₂	6	–	6.45(−0.76)	8.30(+0.29)	7.96(+0.53)
		–	–	J_{vic} 8.99	J_A −0.23
		–	–	J_{all} 1.09	J_X 5.94
	7	7.39(−0.62)	6.59(−0.94)	–	7.60(+0.39)
		J_{vic} 6.50	J_A 0.00	–	–
		J_{all} 1.06	J_X 5.69	–	–
2,3-(CH ₃) ₂	8	7.34(−0.27)	–	8.01(+0.27)	7.82(+0.45)
		–	–	J_{vic} 8.78	J_A 0.23
		–	–	J_{all} 1.22	J_X 6.59
	9	7.27(−0.34)	6.43(−0.94)	7.82(+0.20)	–
		J_{vic} 6.23	J_A 0.01	–	–
		J_{all} 1.05	J_X 5.91	–	–

^a

$$J_A = J_{AA'}, J_X = J_{XX'}, J_{vic} = J_{AX} = J_{A'X'}, J_{all} = J_{AX'} = J_{A'X}$$

die Kopplungskonstanten der AA'XX'-Systeme wurden über eine computergestützte Simulation bestimmt (Tab. 3).

Diskussion

Das Verhältnis der Komplexierung von substituiertem und nicht substituiertem Ring bei unsymmetrisch substituierten Naphthalinen (Tab. 1, 3. Spalte) ändert sich mit der Anzahl der Methylgruppen und ihrer Stellung am Ring.

Ein elektronischer Effekt abhängig von der Anzahl der Methylgruppen am komplexierten Aromaten zeigt sich an den Verschiebungen der C₅H₅-Protonenresonanzen im Vergleich zum Komplexion **1** (Tab. 1, 4. Spalte). Eine Methylgruppe am komplexierten Ring verschiebt die Cp-Protonenresonanz um 0.056 (± 0.002) ppm, eine Ethylgruppe um 0.0695 (± 0.001) ppm und zwei Methylgruppen um 0.137 (± 0.01) ppm zu höherem Feld. Ein entsprechender additiver Effekt ist bereits für die Cp-Resonanzen der Komplexionen [(CH₃)_nC₆H_{6-n}-Fe-C₅H₅]⁺ belegt [19] und konnte auch für die Reihe [(CH₃)_nC₆H_{6-n}-Cr(CO)₃] nachgewiesen werden [20].

Die stark unterschiedlichen Anteile der isomeren Komplexionen mit den unsymmetrisch substituierten Naphthalinen sind sehr deutlich von der Stellung der Alkylgruppen am komplexierten Ring abhängig. Bereits die Position einer Methylgruppe in 1- bzw. 2-Stellung wirkt sich unterschiedlich auf das Verhältnis der beiden isomeren Komplexionen aus: **2** und **3** wie 61/39 bzw. **4** und **5** wie 47/53. Die begünstigte Komplexierung des substituierten Ringes, verursacht durch eine α -Methylgruppe im Komplex **2**, wird elektronisch bedingt sein [14]. Die Inhibierung der Komplexierung durch einen β -ständigen Methylsubstituenten muss dagegen sterisch begründet werden; Sutherland gibt für die Bildung von **4** und **5** mit 45/55 praktisch das gleiche Verhältnis an [6].

Eine Ethylgruppe in 1- bzw. 2-Position zeigt ganz analoge Auswirkungen auf die Verteilung der isomeren Komplexe wie ein Methylsubstituent: **16** und **17** wie 58/42 bzw. **18** und **19** wie 44.5/55.5. Im 1,4-Dimethylnaphthalin muss der elektronische Einfluss der zweiten Methylgruppe durch einen sterischen Effekt aufgehoben sein, denn das Verhältnis der Isomeren **6** und **7** entspricht dem von **2** und **3**. Dagegen verstärkt sich der inhibierende sterische Einfluss beim Übergang von einer β -Methyl- oder β -Ethylgruppe zu einem β -Phenylsubstituenten (**20** und **21** wie 39/61) und zum 2,3-Dimethylnaphthalin (**8** und **9** wie 39/61) deutlich. Im 1,2-Dimethylnaphthalin überlagern sich die gegenläufigen Effekte beider Methylgruppen und entsprechend fällt auch das Verhältnis der beiden Isomeren aus: **10** und **11** wie 54.5/45.5. Ebenso entspricht das Verhältnis der Komplexionen **14** und **15** mit 1,6-Dimethylnaphthalin den Erwartungen; die 1- und 2-Position einer Methylgruppe jeweils in einer der Naphthalinhälften führt über die elektronische Begünstigung für den einen Ring und die sterische Benachteiligung des anderen Ringes zu dem Anstieg des Isomerenverhältnisses für **14** und **15** auf 63/37.

Aufschlussreich ist weiterhin das Verhältnis der Komplexionen **12** und **13** mit 1,3-Dimethylnaphthalin (45/55), für welches sich überraschenderweise eine etwas stärkere Inhibierung des substituierten Ringes ergibt wie für das 2-Methylnaphthalin (47/53). Das 1,3-Dimethylnaphthalin verhält sich damit nicht wie das 1,2-Derivat (54.5/45.5), bei dem sich ein elektronischer Effekt der 1-Methylgruppe positiv auf die Komplexierung auswirkt.

Ein dissoziativer Mechanismus für die Ferrocensubstitution mit Aromaten, ausgelöst von starken Lewissäuren, ist zuerst von Astruc aufgestellt und mit einer Reihe von experimentellen Beobachtungen begründet worden [23,24]. Da aber der eintretende Aromat den Reaktionsablauf beeinflusst, wie am Beispiel der substituierten Naphthaline gezeigt werden konnte, werden komplexere Reaktions-schritte diese Substitution bestimmen.

Aus den Ergebnissen dieser Arbeit folgt, dass für eine bevorzugte Komplexierung eines dimethylsubstituierten Naphthalinringes zwei benachbarte CH-Gruppen erforderlich sind (1,4- und 1,2-Dimethyl- gegenüber 1,3- und 2,3-Dimethylnaphthalin). Es ist deshalb anzunehmen, dass eine η^2 -gebundene Zwischenstufe des eintretenden Aromaten am Reaktionsablauf der Substitution eines Cp-Liganden im Ferrocen beteiligt ist. Eine Bestätigung für diese Interpretation ist auch der Befund, dass sich das Verhältnis der Isomeren bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur verschiebt – besonders ausgeprägt für **8** und **9** – und bei höherer Temperatur das thermodynamisch stabilere Isomere bevorzugt entsteht (Tab. 2).

Die experimentellen Ergebnisse des Austausches des Cp-Liganden im Methylcyclopentadienyl-mangantricarbonyl durch Methylbenzole liessen sich ebenfalls mit einer assoziativen η^2 -Bindung des eintretenden Aromaten interpretieren [21]. Auch für die Substitution von Aromaten in verschiedenen Übergangsmetallkomplexen werden die Zwischenstufen einer η^4 - und η^2 -Bindung angenommen [11–17,22].

Aus den Resonanzen der C_5H_5 -Protonen der Komplexionen **3** und **5** bzw. **17** und **19** (Tab. 1) lässt sich ablesen, dass sich die Position einer Methyl- bzw. Ethylgruppe im nicht komplexierten Ring des Naphthalins aus einer 1- bzw. 2-Stellung unterschiedlich auf die Verschiebung der Resonanz der Cp-Protonen auswirkt. (Für den komplexierten Ring gilt das nicht, wie bereits ausgeführt). Dabei ist für **3** die Resonanz der Cp-Protonen in Bezug auf den Naphthalinkomplex **1** leicht erhöht und für **5** leicht erniedrigt. Nur über diesen Effekt ergeben sich für die Komplexionen **14** und **15** mit 1,6-Dimethylnaphthalin zwei gut getrennte Resonanzen für ihre C_5H_5 -Liganden. Aus den Daten für **1** bis **5** lässt sich für **14** eine Cp-Resonanz von 4.654 ppm (gemessen 4.651 ppm) und für **15** von 4.688 ppm (gemessen 4.686 ppm) berechnen.

Die Resonanzen der Alkylsubstituenten am Naphthalin sind in den Komplexionen gegenüber den Ausgangsaromaten zu tiefem Feld verschoben; im komplexierten Ring ungefähr doppelt so stark (1-Stellung ca. 0.5 ppm und 2-Stellung ca. 0.2–0.3 ppm) wie im nicht komplexierten Ring (1-Stellung ca. 0.2–0.3 ppm und 2-Stellung ca. 0.10–0.15 ppm). Werden die Gruppen mit ähnlicher Komplexierungsverschiebung verbunden, so ergibt sich ein Verlauf wie in Fig. 1. Diese Skizze ist möglicherweise wie das Abbild eines Anisotropiekegels in der Ebene der Substituenten zu interpretieren, analog zu dem für das Ferrocen selbst [25].

Die Resonanzen der aromatischen Protonen sind für die Komplexe mit symmetrischen Naphthalinen (**1**, **6** und **7** sowie **8** und **9**) einfach zuzuordnen und zu interpretieren (Tab. 3). Für die übrigen Komplexionen ergeben sich aufgrund der Unsymmetrie geringfügige Verschiebungen und damit deutlich komplexere Spektren im Bereich der aromatischen Protonen, so dass Zuordnungen nicht für alle Signale völlig sicher zu treffen sind.

Für **1** werden die Angaben der chemischen Verschiebungen [5] bestätigt; die Interpretation der Multipletts der aromatischen Protonen als Doppeldubletts führt aber zu falschen Kopplungskonstanten. Eine Auswertung lässt sich für Protonen

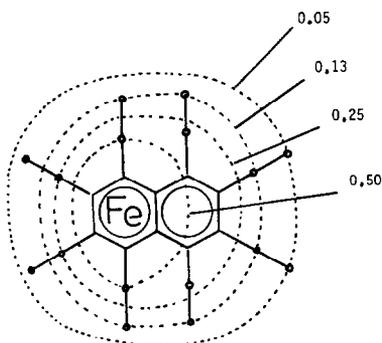


Fig. 1. Die Konturen gleicher ^1H -NMR-spektroskopischer Komplexierungsverschiebungen von Methyl- und Ethylsubstituenten am Naphthalin in den Komplexionen $[\text{Aromat-Fe-C}_5\text{H}_5]^+$ bezogen auf die Resonanzen der freien Ausgangsaromaten.

nicht substituierter Naphthalinhälften jeweils als $\text{AA}'\text{XX}'$ -System vornehmen [26,27]. Es ergeben sich vier Kopplungskonstanten der erwarteten Grössenordnung. Für die nicht komplexierten Naphthalinringe weichen die Kopplungskonstanten nur geringfügig von den Werten für die freien Aromaten ab. Die Werte, die aus den Spektren abgeleitet werden können, sind über eine Simulation der Spektren bestätigt und genauer erfasst worden (Tab. 3).

Die Resonanzen der aromatischen Protonen von Komplex 1 sind gegenüber dem freien Naphthalin für die komplexierte Hälfte zu hohem Feld, für den nicht komplexierten Ring dagegen zu tiefem Feld verschoben (Fig. 2a). In Fig. 2b sind die entsprechenden Werte für das $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{-Ru-C}_5\text{H}_5]^+$ aufgeführt [22]; dessen Verschiebungen sind ganz ähnlich abgestuft und nur insgesamt zu höherem Feld verschoben, so dass sich der Vorzeichenwechsel beim Ruthenkomplex in den nicht komplexierten Ring verschiebt. Für die CpFe-Komplexionen mit 1,4- und 2,3-Dimethylnaphthalin ergeben sich für die Resonanzen der aromatischen Protonen ganz analoge Komplexierungsverschiebungen.

Die Effekte der magnetischen Anisotropie sind bisher nicht klar zuzuordnen, weil mehrere Beiträge zusammenwirken [28,29]. Die Ladungsübertragung vom π -Liganden auf das kationische Metall soll die Abschirmung der Protonen reduzieren und zu einer Tieffeldverschiebung führen [30]. Damit in Einklang ist die beobachtete geringere Hochfeldverschiebung im Naphthalin-FeCp-Komplex im Vergleich zum Ruthenkomplex.

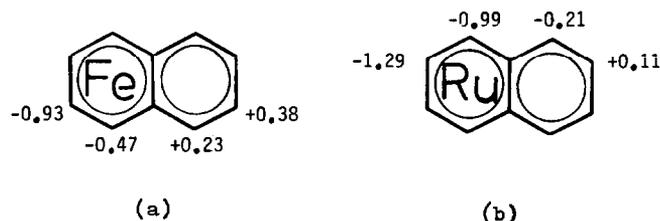


Fig. 2. Die ^1H -NMR-spektroskopischen Komplexierungsverschiebungen der Resonanzen der aromatischen Protonen der Komplexionen $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{-Fe-C}_5\text{H}_5]^+$ und $[\text{C}_{10}\text{H}_8\text{-Ru-C}_5\text{H}_5]^+$ [22] bezogen auf das freie Naphthalin.

Die Protonen der Methylengruppen in **16**, **17** und **18** sind bei Raumtemperatur nicht äquivalent (Tab. 1). Die Differenz der chemischen Verschiebungen für die beiden Methylenprotonen am komplexierten Ring beträgt in 1-Stellung (**16**) 99.95 Hz und in 2-Stellung (**18**) 29.65 Hz. Ursache der Nichtäquivalenz wird deshalb für **18** das benachbarte chirale Zentrum sein (vgl. [31]) und für **16** zusätzlich ein sterischer Effekt, wie er sich z.B. auch an dem Behinderungspotential einer α -ständigen Methylgruppe am Naphthalin zeigt [32]. Ein Beleg dafür ist die Nichtäquivalenz der α -ständigen Methylenprotonen in **17**, die für **19** mit β -ständiger Ethylgruppe im nicht komplexierten Ring nicht mehr auftritt.

Bei allen 1-Alkyl-naphthalinen mit freier benachbarter 2-Stellung sind isomere 2-substituierte Naphthalinkomplexe $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch anhand ihrer Methylresonanzen identifiziert worden. Der höchste Anteil eines isomeren Komplexions wird erwartungsgemäss ausgehend vom 1,8-Dimethylnaphthalin gefunden (39%). Das Produkt der Isomerisierung stellt einen Komplex des 1,7-Dimethylnaphthalins dar, bei dem der β -substituierte Ring koordiniert ist (C_5H_5 bei 4.68 ppm, CH_3 bei 2.63 und 2.83 ppm).

Experimentelles

Die Ausgangssubstanzen waren handelsübliche, reine Produkte. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden mit Geräten der Firma Bruker (WP 60 bzw. AM 400) aufgenommen.

Die Umsetzungen zu den Komplexionen wurden mit Ferrocen, Aluminiumpulver, Aluminiumchlorid, dem Naphthalin und Hydrochinon im Verhältnis 1/1/4/1/0.3 ohne Verwendung eines Lösungsmittels bei einer Temperatur von 100–105°C durchgeführt. Es wurde Argon als Schutzgas benutzt; die Reaktionszeit betrug 6–8 h. Danach wurde im Eisbad gekühlt, mit einer Mischung von Wasser und Methanol hydrolysiert und Petroläther zugesetzt. Nach Zugabe von wenig Natriumdithionit wurde filtriert und der feste Rückstand verworfen. Die Petrolätherphase wurde zweimal mit wenig Wasser extrahiert und die vereinigten wässrigen Phasen dreimal mit wenig Petroläther ausgeschüttelt. Die Komplexionen wurden aus der wässrigen Phase mit NH_4PF_6^- bzw. HPF_6^- -Lösung gefällt und anschliessend mit Methylenchlorid extrahiert. Nach dem Trocknen mit CaCO_3 wurde das leicht flüchtige Lösungsmittel im Vakuum verdampft. Die Produkte wurden im Hochvakuum über Kieselgel getrocknet. Die Ausbeuten lagen zwischen 20 und 30% der Theorie.

Literatur

- 1 D. Astruc, *Tetrahedron*, 39 (1983) 4027.
- 2 H. Schumann, *Chem. Ztg.*, 108 (1984) 239 und 345.
- 3 W.H. Morrison, E.Y. Ho und D.N. Hendrickson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 3603.
- 4 R.G. Sutherland, S.C. Chen, W.J. Pannekoek und C.C. Lee, *J. Organomet. Chem.*, 101 (1975) 221.
- 5 H. Schumann, *Chem. Ztg.*, 106 (1982) 369.
- 6 R.G. Sutherland, S.C. Chen, W.J. Pannekoek und C.C. Lee, *J. Organomet. Chem.*, 117 (1976) 61.
- 7 C.C. Lee, K.J. Demchuk, W.J. Pannekoek und R.G. Sutherland, *J. Organomet. Chem.*, 162 (1978) 253.
- 8 R.G. Sutherland, W.J. Pannekoek und C.C. Lee, *Cand. J. Chem.*, 56 (1978) 1782.
- 9 V. Guerchais und D. Astruc, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) 97.

- 10 D. Astruc und R. Dabard, *Tetrahedron*, 32 (1976) 245.
- 11 C.A.L. Mahaffy und P.L. Pauson, *J. Chem. Res. (S)* (1979) 126.
- 12 J.J. Harrison, *J. Amer. Chem. Soc.*, 106 (1984) 1487.
- 13 T.G. Traylor, K.J. Stewart und M.J. Goldberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 106 (1984) 4445.
- 14 E.L. Muetterties, J.R. Blecke und A.C. Sievert, *J. Organomet. Chem.*, 178 (1979) 197.
- 15 A.C. Sievert und E.L. Muetterties, *Inorg. Chem.*, 20 (1981) 489.
- 16 F. Zingales, A. Chiesa und F. Basolo, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88 (1966) 2707.
- 17 M. Grower und L.A.P. Kane-Maguire, *Inorg. Chim. Acta*, 37 (1979) 79.
- 18 E.P. Kündig, C. Perret, S. Spichiger und G. Bernardinelli, *J. Organomet. Chem.*, 286 (1985) 183.
- 19 J.U. Khand, P.L. Pauson und W.E. Watts, *J. Chem. Soc. C* (1968) 2257.
- 20 M.J. Aroney, M.K. Cooper, R.K. Pierens und S.J. Pratten, *J. Organomet. Chem.*, 295 (1985) 333.
- 21 H.W. Furk, J. Löscher und H. Singer, *J. Organomet. Chem.*, 218 (1981) 361.
- 22 A.M. McNair und K.R. Mann, *Inorg. Chem.*, 25 (1986) 2519.
- 23 D. Astruc und R. Dabard, *J. Organomet. Chem.*, 111 (1976) 339.
- 24 E. Roman, D. Astruc und H. DesAbbayes, *J. Organomet. Chem.*, 219 (1981) 211.
- 25 B. Fuchs, R. Fröhlich und H. Musso, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 1968.
- 26 D.W. Mathieson, *Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemists*, Academic Press, New York, 1967, S. 108.
- 27 H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart, 1973, S.184.
- 28 R.T. Swann und V. Boekelheide, *J. Organomet. Chem.*, 231 (1982) 143.
- 29 Ch. Elschenbroich, B. Spangenberg und H. Mellinghoff, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 3165.
- 30 H. Vogler, *J. Organomet. Chem.*, 293 (1985) 131.
- 31 H. Egger und A. Nikiforov, *Monatsh. Chem.*, 100 (1969) 242.
- 32 J.U. von Schütz und H.C. Wolf, *Z. Naturforsch. A*, 27 (1972) 42.