

GÜNTHER DREFAHL, HANS-HEINRICH HÖRHOLD und KONRAD KÜHNE

Untersuchungen über Stilbene, XLVIII¹⁾

Synthese von [π -Chrom-tricarbonyl-styryl]-aromaten durch Wittig-Reaktion

Aus dem Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Jena

(Eingegangen am 16. Dezember 1964)

Durch Carbonylolefinierung von Benzaldehyd-chrom-tricarbonyl wird eine Reihe von Aryläthylen-chrom-tricarbonyl-Verbindungen erhalten. Die Chrom-tricarbonyl- π -Komplexe von *cis*- und *trans*-Stilben werden näher beschrieben.

Im Zusammenhang mit Arbeiten über konjugierte Kohlenwasserstoffe interessieren uns π -Komplexe dieser Systeme. Für die Untersuchung von π -Komplex-Wechselwirkungen bei Beteiligung von Arylolefinen sind die Aromaten-chrom-tricarbonyl-Komplexe ein geeignetes Beispiel.

Abgesehen von kondensierten Kohlenwasserstoffen²⁾ sind bisher nur wenige Aromaten-chrom-tricarbonyl-Verbindungen beschrieben worden, deren Kohlenwasserstoffligand ein ausgedehntes konjugiertes Bindungssystem enthält. Hierzu zählen Chrom-tricarbonyl-Komplexe des Biphenyls^{2,3)}, des Stilbens^{3,4)} und des 1,4-Diphenyl-butadiens-(1.3)⁵⁾, die durch Umsetzung der Aromaten mit Chromhexacarbonyl oder durch Ligandenaustausch aus Benzol-chrom-tricarbonyl entstanden sind.

Bei komplizierten Arylolefinen mit mehreren aromatischen Ringen ist jedoch auf diesem Wege eine Angliederung der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe an einen *bestimmten* Ring nicht zu erzielen und daher die Konstitutionsermittlung erschwert.

Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, haben wir für die Synthese von Chrom-tricarbonyl-Komplexen verschiedener Arylolefine die WITTIG-Reaktion herangezogen. Hierbei läßt sich durch die Wahl der Synthesepartner bestimmen, an welchem Teil des aus der Reaktion hervorgehenden Arylolefins die Chrom-tricarbonyl-Gruppe gebunden ist. Außerdem erscheint es vorteilhaft, daß die Reaktion bei hohen Ausbeuten unter schonenderen Bedingungen verläuft als die oben genannten Austauschreaktionen und daß sogar eine Lenkung hinsichtlich der sterischen Struktur der neuformierten Doppelbindungen möglich erscheint.

¹⁾ XLVII. Mitteil.: G. DREFAHL und K. THALMANN, J. prakt. Chem. **20**, 62 [1963].

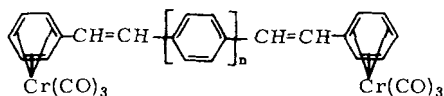
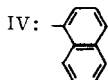
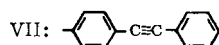
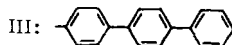
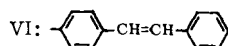
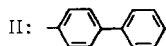
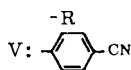
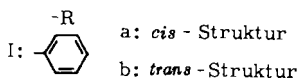
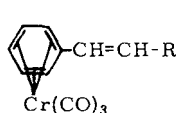
²⁾ E. O. FISCHER, N. KRIEBITZSCH und R. D. FISCHER, Chem. Ber. **92**, 3214 [1959].

³⁾ R. ERCOLI, F. CALDERAZZO und A. ALBEROLA, Chim. e Ind. [Milano] **41**, 975 [1959].

⁴⁾ A. N. NESMEJANOW und A. N. WOLKENAU, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. **1961**, 367, C. A. **55**, 19878 [1961].

⁵⁾ M. CAIS und M. FELDKIMEL, Tetrahedron Letters [London] **1961**, 444.

Durch Carbonylolefinierung von Benzaldehyd-chrom-tricarbonyl wurden zunächst Aryläthylen-chrom-tricarbonyl-Komplexe der folgenden Struktur synthetisiert:



VIII: $n = 1$

IX: $n = 2$

Der Benzaldehyd-chrom-tricarbonyl-Komplex wurde in Anlehnung an E. MOSTARDINI, F. CALDERAZZO und R. ERCOLI⁶⁾ über Benzaldehyd-diäthylacetal-chrom-tricarbonyl gewonnen. Durch Verwendung von Dibutyläther als Lösungsmittel für die Umsetzung von Chromhexacarbonyl mit Benzaldehyd-diäthylacetal und durch ständige Rückführung des absublimerenden Chromhexacarbonyls mit Hilfe der Dampfumkehr des kondensierenden Lösungsmitteldampfes⁷⁾ ließ sich die Ausbeute an Benzaldehyd-diäthylacetal-Komplex von 14 auf 51 % steigern. Durch saure Hydrolyse entsteht in 90-proz. Ausbeute Benzaldehyd-chrom-tricarbonyl, das nach Sublimation als ziegelrotes Kristallpulver oder in Form roter Nadeln vom Schmp. 78.5–79.5° (Lit.⁶⁾: Schmp. 46.5–47.5°) resultiert. Das IR-Spektrum zeigt die charakteristischen Banden der Arylaldehydgruppe bei 1700, 2720 (schwach) und 2857/cm. Die Absorptionen der Metallcarbonylgruppen erscheinen bei 1985 und 1910/cm. Der Aldehyd wurde durch Überführung in das bei 123–124° schmelzende Oxim charakterisiert. Er ist besonders in Lösung sehr oxydationsempfindlich, weshalb alle Umsetzungen unter Argon-Atmosphäre durchgeführt wurden.

Zur Ausführung der WITTIG-Reaktion wird Benzaldehyd-chrom-tricarbonyl in absol. Äthanol mit in situ gebildeten substituierten Triphenylphosphinmethylenen bei Raumtemperatur umgesetzt. Die in guter Ausbeute entstehenden Kohlenwasserstoffkomplexe fallen mit Ausnahme von Ia in hoher Reinheit kristallin aus der Reaktionslösung aus. Hochvakuumsublimationen bzw. Umkristallisation sind zur weiteren Reinigung geeignet. Die Komplexe sind relativ luftbeständig, in Lösung jedoch zersetzen sie sich merklich.

⁶⁾ Chim. e Ind. [Milano] **42**, 1231 [1960].

⁷⁾ W. STROHMEIER, Chem. Ber. **94**, 2490 [1961].

Bei der WITTIG-Reaktion mit Triphenylphosphin-phenylmethylen entstehen zwei Stilben-Komplexe gleicher analytischer Zusammensetzung.

Ein überwiegend (63:37) gebildeter gelber Komplex (Ia) läßt sich von einem roten Komplex (Ib) durch die Unlöslichkeit des letzteren in Petroläther abtrennen. In Lösung, besonders beim Erwärmen, lagert sich der gelbe rasch in den roten Komplex um. Die langwelligsten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge der konjugierten Kohlenwasserstoffsysteme von Ia und Ib sind gegenüber *cis*- und *trans*-Stilben schwach hypsochrom verschoben und liegen für Ia bei 265 nm (*cis*-Stilben 275 nm) und für Ib bei 285 nm (*trans*-Stilben 295 nm). Im IR-Spektrum des gelben Komplexes weisen Banden bei 730, 740 und 920/cm auf die *cis*-Aryläthylenstruktur hin, während das Fehlen dieser Banden und das Auftreten einer anderen Bande bei 965/cm im roten Komplex für die *trans*-Struktur sprechen. Bei *cis*- und *trans*-Stilben treten in diesem Bereich die gleichen Banden auf. Die gelbe Verbindung ist also *cis*-Stilben-chrom-tricarbonyl (Ia), während der rote Komplex die isomere *trans*-Verbindung (Ib) darstellt.

Die C=O-Schwingungen der isomeren Komplexe liegen für Ia bei 1973, 1908, 1878/cm und für Ib bei 1960, 1894, 1880/cm. Elektronische Effekte durch Substituenten am Benzolring beeinflussen die Aromaten-chrom-tricarbonyl-Komplexe derart, daß der stärkere Donorcharakter eines Liganden, wie aus theoretischen Überlegungen und zahlreichem experimentellem Material hervorgeht, eine Verschiebung der C=O-Frequenzen nach niederen Wellenzahlen bewirkt⁸⁾. Damit folgt aus den vorliegenden Meßwerten die stärkere Donorwirkung des *trans*-Stilbens gegenüber *cis*-Stilben, was angesichts der besonderen sterischen Verhältnisse beim *cis*-Stilben verständlich ist. Offenbar tritt auch eine gleichsinnige Veränderung der Banden im sichtbaren Bereich ein.

Die Analyse der Absorptionsspektren entsprechender homologer Reihen soll einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Herrn Dr. R. KÜHMSTEDT danken wir für Diskussion der IR- und UV-Spektren, Herrn Dr. K. WINNEFELD und Dipl.-Chem. F. RIEDEL für die Überlassung verschiedener Phosphoniumsalze.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Operationen wurden unter Argon ausgeführt und die Lösungsmittel unter Argon destilliert; die Schmelzpunkte wurden im Kofler-Block bestimmt.

Benzaldehyd-diäthylacetal-chrom-tricarbonyl: Die Mischung von 180 ccm absol. Dibutyläther, 20 g sublimiertem Chromhexacarbonyl und 30 g Benzaldehyd-diäthylacetal wird 8 bis 12 Std. in der bei W. STROHMEIER⁷⁾ beschriebenen Apparatur, jedoch unter Verwendung eines Zweihalskolbens, am Sieden gehalten. Durch einen mäßigen Argonstrom wird das gebildete Kohlenmonoxid aus dem Gleichgewicht entfernt. Nach Abfiltrieren der grünschwarzen Zersetzungsprodukte werden das Lösungsmittel bei 12 Torr und anschließend überschüss. Benzaldehyd-diäthylacetal im Ölpumpenvakuum abdestilliert. Man löst den zurückbleibenden dunkelgelben Sirup in absol. Petroläther, trennt von unlöslichen Anteilen ab, engt i. Vak. ein und läßt in der Kälte kristallisieren. Ausb. 14.4 g (51 %) gelbe Prismen vom Schmp. 53–54° (Lit.⁶⁾: 53–54°).

⁸⁾ R. D. FISCHER, Chem. Ber. 93, 165 [1960]; D. A. BROWN und H. SLOAN, J. chem. Soc. [London] 1962, 3849.

Benzaldehyd-chrom-tricarbonyl: Zu 2.7 g *Benzaldehyd-diäthylacetal-chrom-tricarbonyl* in 40 ccm Äthanol werden 30 ccm luftfreie wäßr. 0.5*n* HCl gegeben. Nach 4stdg. Stehenlassen wird peroxidfreier Äther (ca. 150 ccm) bis zur Phasentrennung zugegeben und die rote Ätherphase abgetrennt. Die wäßr. Phase wird nochmals mit wenig Äther extrahiert. Bei 12 Torr verdampft man zunächst den Äther und bringt dann bei 0.5 Torr und Raumtemp. zur Trockne. Der Rückstand wird bei 55° Badtemp./0.01 Torr sublimiert. Ausb. 1.8 g (90%) rotes Kristallpulver oder rote Nadeln vom Schmp. 78.5—79.5° (Lit.6): 46.5—47.5°).

$C_7H_6OCr(CO)_3$ (242.1) Ber. C 49.61 H 2.49 Cr 21.47 Gef. C 50.22 H 2.88 Cr 21.19

Allgemeine Vorschrift zur Carbonylolefinierung von Benzaldehyd-chrom-tricarbonyl: 6.0 mMol Mono- bzw. 3.0 mMol Bis-triphenyl-phosphoniumsalz werden in der eben notwendigen Menge absol. Äthanol gelöst und 4.0 mMol *Benzaldehyd-chrom-tricarbonyl* hinzugefügt. Beim Zutropfen der äquiv. Menge von frisch hergestelltem 0.2*n* C_2H_5OLi in absol. Äthanol scheidet sich der $[\pi\text{-Chrom-tricarbonyl-styryl}]\text{-aromaten-Komplex}$ langsam feinkristallin ab. Die Fällung wird durch mehrstdg. Weiterrühren und anschließende Kühlung vervollständigt. Nach Absaugen und Waschen mit Äthanol wird i. Vak. getrocknet und zur Analyse umkristallisiert oder i. Hochvak. sublimiert. Nur $[\pi\text{-Chrom-tricarbonyl-styryl}]\text{-benzol}$ wird anders aufgearbeitet.

Quantitative Chrombestimmung: Die Substanz wird unter Zusatz von Äthylenglykol in einer Wurzschmitt-Bombe mit Natriumperoxid aufgeschlossen, der Aufschluß in Wasser gelöst und die Lösung mit Essigsäure angesäuert. Man fällt mit Bleiacetat in der Siedehitze, wäscht den Niederschlag mit Wasser und trocknet 1 Stde. bei 130—140°.

$[\pi\text{-Chrom-tricarbonyl-styryl}]\text{-benzol}$ (I): Aus *Triphenyl-benzyl-phosphoniumchlorid*. Nach 8stdg. Rühren im Dunkeln scheiden sich rote Kristalle von *trans*- $[\pi\text{-Chrom-tricarbonyl-styryl}]\text{-benzol}$ ab, die abgesaugt und mit gereinigtem Petroläther gewaschen werden. Das Filtrat wird i. Vak. bei 25° zur Trockne eingeengt, der gelbe Rückstand mit Petroläther/Benzol (5:1) extrahiert, der Extrakt über eine Kieselgelsäule gereinigt und das Lösungsmittel i. Vak. bei Raumtemp. verdampft, wobei sich gelbes *cis*- und restliches rotes *trans*- $[\pi\text{-Chrom-tricarbonyl-styryl}]\text{-benzol}$ abscheiden. Die beiden Isomeren werden durch fraktionierte Kristallisation aus Petroläther getrennt. Gesamtausb. 1.1 g (84%).

***cis*- $[\pi\text{-Chrom-tricarbonyl-styryl}]\text{-benzol}$ (Ia):** Gelbe, glänzende Blättchen, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Ia läßt sich aus Petroläther durch Lösen bei Raumtemp. und anschließendes Einengen umkristallisieren. Bei höherer Temperatur erfolgt Umlagerung zur *trans*-Form. Ausb. 0.70 g (63% d. Gesamtausb.), Schmp. 109—111.5°.

$C_{14}H_{12}Cr(CO)_3$ (316.3) Ber. C 64.55 H 3.83 Cr 16.44 Gef. C 65.67 H 4.19 Cr 16.18

***trans*- $[\pi\text{-Chrom-tricarbonyl-styryl}]\text{-benzol}$ (Ib):** Rote Kristalle, die in Petroläther schwer, in Äthanol mäßig und in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Der Komplex läßt sich i. Hochvak. sublimieren. Ausb. 0.40 g (37% d. Gesamtausb.), Schmp. 135—136°.

$C_{14}H_{12}Cr(CO)_3$ (316.3) Ber. C 64.55 H 3.83 Cr 16.44 Gef. C 64.45 H 4.11 Cr 16.26

4- $[\pi\text{-Chrom-tricarbonyl-styryl}]\text{-biphenyl}$ (II): Zur Lösung des *Triphenyl-[biphenyl-yl-(4)-methyl]-phosphoniumchlorids* werden 50 ccm absol. Äthanol benötigt. II fällt in orangefarbenen Blättchen an, die sich ab 165° zersetzen, läßt sich i. Hochvak. sublimieren oder aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisieren und ist sehr gut löslich in Benzol, Aceton, Essigester, Dioxan, dagegen wenig in Äthanol und Petroläther. Ausb. 1.2 g (78%).

$C_{20}H_{16}Cr(CO)_3$ (392.4) Ber. C 70.40 H 4.11 Cr 13.25 Gef. C 70.12 H 4.37 Cr 12.86

4- $[\pi\text{-Chrom-tricarbonyl-styryl}]\text{-p-terphenyl}$ (III): Aus *Triphenyl-[p-terphenyl-yl-(4)-methyl]-phosphoniumchlorid* in 90 ccm absol. Äthanol. Aus Dimethylformamid tief orangefarbene

Blättchen, die sich bei 170–180° zersetzen und sehr gut in Aceton, Tetrahydrofuran, siedendem Benzol und Dimethylformamid lösen, Ausb. 1.3 g (70%).

$C_{26}H_{20}Cr(CO)_3$ (468.5) Ber. C 74.34 H 4.31 Cr 11.11 Gef. C 73.91 H 4.58 Cr 10.83

1-[π -Chrom-tricarbonyl-styryl]-naphthalin (IV): Triphenyl-[naphthyl-(1)-methyl]-phosphoniumchlorid wird in 40 ccm absol. Äthanol gelöst. Aus Cyclohexan gelbe Kristalle oder nach Hochvakuumsublimation tiefgelbes Pulver, Schmp. 147.5–148.5°, Ausb. 1.1 g (75%). IV löst sich in den üblichen Lösungsmitteln z. T. erst in der Siedehitze.

$C_{18}H_{14}Cr(CO)_3$ (366.3) Ber. C 68.85 H 3.86 Cr 14.20 Gef. C 69.19 H 4.35 Cr 13.95

1-[π -Chrom-tricarbonyl-styryl]-4-cyan-benzol (V): Aus Triphenyl-[p-cyan-benzyl]-phosphoniumchlorid in 30 ccm absol. Äthanol, orangefarbene, glänzende Kristalle, Ausb. 1.1 g (79%), Schmp. 144.5–145.5° (aus Tetrachlorkohlenstoff oder Methanol).

$C_{15}H_{11}NCr(CO)_3$ (341.3) Ber. C 63.34 H 3.25 Cr 15.24 Gef. C 63.33 H 3.41 Cr 15.14

4-[π -Chrom-tricarbonyl-styryl]-stilben (VI): Triphenyl-[4-styryl-benzyl]-phosphoniumbromid wird in 70 ccm absol. Äthanol gelöst. Aus Methanol orangefarbene Blättchen. Auch Hochvakuumsublimation ist möglich. Die Substanz ist in Aceton, Benzol und Dioxan sehr gut, in Äthanol, Tetrachlorkohlenstoff oder Cyclohexan in der Wärme gut löslich. Ausb. 1.3 g (78%), Zers.-P. 155–157°.

$C_{22}H_{18}Cr(CO)_3$ (418.4) Ber. C 71.76 H 4.34 Cr 12.44 Gef. C 71.72 H 4.55 Cr 12.06

4-[π -Chrom-tricarbonyl-styryl]-tolan (VII): Die notwendige Menge Triphenyl-[4-phenäthynyl-benzyl]-phosphoniumbromid wird in 50 ccm absol. Äthanol gelöst. Aus viel Äthanol rotorangefarbene Kristalle, die sich bei 166° unter Sintern zersetzen. Die Löslichkeit entspricht der Verbindung VI. Ausb. 0.55 g (32%).

$C_{22}H_{16}Cr(CO)_3$ (416.4) Ber. C 72.11 H 3.88 Cr 12.50 Gef. C 72.14 H 3.77 Cr 12.21

1.4-Bis-[π -chrom-tricarbonyl-styryl]-benzol (VIII): 1.4-Bis-[triphenylphosphoniomethyl]-benzol-dichlorid wird in 40 ccm absol. Äthanol gelöst. Das orangefarbene VIII ist nicht i. Hochvak. sublimierbar und wird deshalb durch Lösen in heißem Benzol und Wiederausfällen mit Petroläther gereinigt. Zers. ab 175°, Ausb. 0.52 g (45%).

$C_{22}H_{18}[Cr(CO)_3]_2$ (554.4) Ber. C 60.66 H 3.27 Cr 18.77 Gef. C 59.43 H 3.49 Cr 18.33

4.4'-Bis-[π -chrom-tricarbonyl-styryl]-biphenyl (IX): 4.4'-Bis-[triphenylphosphoniomethyl]-biphenyl-dichlorid löst man in 40 ccm absol. Äthanol. Der orangefarbene Komplex ist selbst in Pyridin, Tetrahydrofuran oder Dimethylformamid erst in der Siedehitze gut löslich, nicht sublimierbar und wird deshalb aus Pyridin umkristallisiert; feine Kristalle vom Schmp. 150–160°, Ausb. 68%.

$C_{28}H_{22}[Cr(CO)_3]_2$ (630.5) Ber. C 64.77 H 3.52 Cr 16.50 Gef. C 64.78 H 3.92 Cr 16.19

[570/64]