

***cis*-BIS(7-METHYLNAPHTH-1-YL)BIS(TRIPHENYLPHOSPHAN)PLATIN(II)**

HANS ALBERT BRUNE^{*a}, WOLFGANG SCHÄFER^b, KARL-HEINZ SPOHN^c
 und CLAUS WEISEMANN^a

*Lehrstuhl für Organische Chemie I^a, Lehrstuhl für Analytische Chemie^b
 und Sektion Kernresonanz-Spektroskopie^c der Universität Ulm, D-7900 Ulm/Donau (B.R.D.)*

(Eingegangen den 26. Juni 1986)

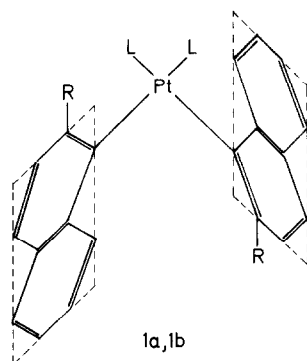
Summary

From the reaction of *cis*-dichlorobis(triphenylphosphane)platinum(II) with the lithium compound obtained as the bromination product of 2-methylnaphthalene *cis*-bis(7-methylnaphth-1-yl)bis(triphenylphosphane)platinum(II) (**6**), has been isolated. The unexpected formation of **6** has been explained.

Zusammenfassung

Aus der Reaktion von *cis*-Dichlorobis(triphenylphosphan)platin(II) mit der Lithium-Verbindung, die aus dem Bromierungsprodukt des 2-Methylnaphthalen erhalten wurde, bildete sich *cis*-Bis(7-methylnaphth-1-yl)bis(triphenylphosphan)-platin(II) (**6**). Die unerwartete Entstehung von **6** wurde aufgeklärt.

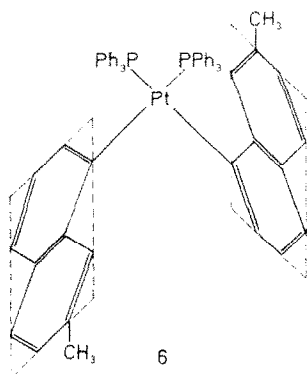
Kürzlich berichteten wir am Beispiel von {2,3,5,6- η^4 -Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien}-(*E*)-bis(2-ethoxynaphth-1-yl)platin(II) (**1a**: R = OCH₂CH₃; 2 L = η^4 -Norbornadien) über eine Verbindung mit bei Raumtemperatur vollständig gehinderter Rotation der beiden 1-Naphthyl-Liganden um die Platin-Kohlenstoff- σ -Bindungen [1,2]:



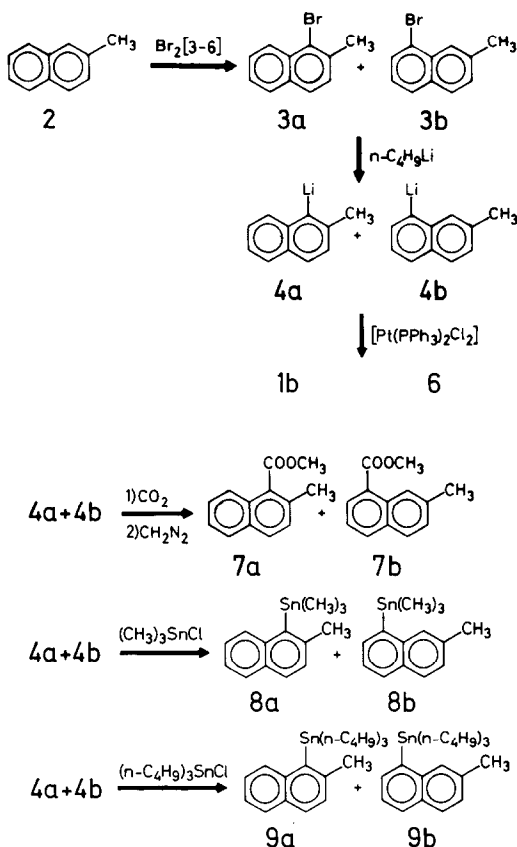
Wir haben daraufhin die Frage gestellt, welchen Beitrag der Substituent in 2-Position des Naphthyl-Ringes zu dieser Rotationsbehinderung leistet und daher begonnen, sein Van-der-Waals-Volumen systematisch zu verkleinern. In diesem Zusammenhang berichten wir hier über Versuche zur Synthese von *cis*-Bis(2-methylnaphth-1-yl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (**1b**, R = CH₃; L = P(C₆H₅)₃).

Synthese

Bei der Substitution von 2-Methylnaphthalen (**2**) mit Brom entsteht nach Lit. 3–6 1-Brom-2-methylnaphthalen (**3a**), das mit *n*-Butyllithium zum 1-Lithio-2-methylnaphthalen (**4a**) metalliert wurde. Aus **4a** sollte nach eigenen Untersuchungen [1.7–11] mit *cis*-Dichlorobis(triphenylphosphan)platin(II) (**5**) [12] *cis*-Bis(2-methylnaphth-1-yl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (**1b**) oder/und sein *trans*-Isomeres entstehen. Tatsächlich trat zwischen dem lithiierten 2-Methylnaphthalen und **5** eine Reaktion ein; die spektroskopischen Daten des isolierten Reaktionsproduktes standen jedoch nicht voll mit der Konstitution von **1b** in Einklang. Eine daraufhin durchgeführte Röntgen-Strukturanalyse [13] ergab die Struktur des *cis*-(*E*)-Bis(7-methylnaphth-1-yl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (**6**):



Wir deuteten die zunächst unerwartete Entstehung von **6** in folgender Weise: Bei der Bromierung von **2** entsteht neben dem Hauptprodukt 1-Brom-2-methylnaphthalen (**3a**) [3–6] auch – möglicherweise mit noch weiteren Isomeren – durch Substitution an C(8) von **2** das 1-Brom-7-methylnaphthalen (**3b**), dessen Lithiierung mit *n*-Butyllithium 1-Lithio-7-methylnaphthalen (**4b**) liefern würde; aus **4b** könnte dann mit *cis*-Dichlorobis(triphenylphosphan)platin(II) (**5**) die Verbindung **6** gebildet werden. Das metallierte Reaktionszentrum an **4b** ist nicht durch benachbarte Substituenten abgeschirmt und daher chemisch nicht deaktiviert, während der Angriff von **5** an C(1) von **4a** – bzw. der Angriff des metallierten Zentrums an C(1) von **4a** auf **5** – durch die benachbarte Methyl-Gruppe offensichtlich erheblich sterisch abgeschirmt wird. Daher wird **4b** zweifellos wesentlich schneller als das aus dem überwiegenden Hauptprodukt gebildete **4a** mit **5** reagieren; es muss sogar die Frage gestellt werden, ob überhaupt ein Angriff von **5** an C(1) von **4a** eintreten kann.



Die Richtigkeit dieser Hypothese über die Entstehung von **6** wurde auf folgendem Wege bewiesen:

(a) In **2** wurde – wie oben beschrieben – ein Wasserstoffatom durch Brom nach Lit. 3–6 substituiert und das entstandene Brom-methylnaphthalen gaschromatographisch analysiert. Dabei wurde zunächst nachgewiesen, dass neben dem Hauptprodukt **3a** [3–6] mindestens drei weitere Verbindungen nahezu gleicher Retentionszeiten enthalten waren, von denen eine Verbindung eine wesentlich höhere Konzentration als die übrigen Nebenprodukte besass; eine präparative Trennung der Komponenten gelang jedoch infolge nahezu übereinstimmender physikalischer Eigenschaften bisher nicht (s. u.). Durch eine GC-MS-Kombination wurden die Nebenprodukte als Isomere von **3a** identifiziert. Der Anteil des wesentlichen Nebenproduktes **3b** betrug – bezogen auf das Hauptprodukt **3a** – je nach der angewendeten Bromierungsmethode [3–6] 5–10%, während die übrigen zwei Isomeren weniger als 0.5% ausmachten und daher nicht gesondert berücksichtigt wurden.

Daraufhin wurde das Bromierungs-Produkt **3a**, **3b** von **2** in Ether mit *n*-Butyllithium metalliert; in dieser Lösung wurden die gebildeten **4a**, **4b** mit festem Kohlendioxid carboxyliert und die entstandenen Carbonsäuren in Form ihrer Natriumsalze aus der etherischen Phase entfernt und durch Ansäuern wieder ausgefällt. Der Schmelzpunkt des Produktes lag mit 108–111°C sowohl unter dem der 2-Methylnaphthalen-1-carbonsäure (126–127°C [14]) als auch der 7-Methyl-

naphthalen-1-carbonsäure (147–148°C [14]). Ein Versuch zur Trennung der Isomeren mit HPLC blieb jedoch bisher ohne Erfolg. Eine nachfolgende gaschromatographische Untersuchung der flüchtigen Anteile der etherischen Mutterlauge zeigte das Vorhandensein unumgesetzter Anteile von 1-Brom-2-methylnaphthalen (**3a**) an, während sich kein Isomeres **3b** nachweisen liess. Hieraus muss gefolgert werden, dass bereits die Metallierung an C(1) von **3a** mit *n*-Butyllithium behindert ist und daher unvollständig blieb.

Wegen der Unmöglichkeit, die isolierten isomeren Methylnaphthalencarbonsäuren chromatographisch zu trennen, wurde ihr Gemisch mit Diazomethan in die Methyl-ester übergeführt. Die anschliessende kombinierte gaschromatographisch-massenspektrometrische Analyse des Methylierungsproduktes zeigte wiederum ein Hauptprodukt und – neben zwei Verunreinigungen von weniger als 0,5% – ein wesentliches Nebenprodukt im Verhältnis 95/5 an; alle vier Produkte wurden als isomere Methylnaphthalencarbonsäure-methylester identifiziert. Eine Trennung von Haupt- und wesentlichem Nebenprodukt gelang infolge nahezu übereinstimmender R_f -Werte nicht. Dieses Ergebnis wurde durch das Protonen-Resonanzspektrum bestätigt, das im Bereich der CH_3O -Gruppen zwei Signale mit dem Intensitäts-Verhältnis 20/1 zeigte.

Mit dieser Identifizierung ist die Existenz von zwei Methylnaphthalencarbonsäuren **7a**, **7b** belegt: **7a** ist die sich vom Haupt-Bromierungsprodukt **3a** ableitende 2-Methylnaphthalen-1-carbonsäure. Mit dem gesicherten Beleg eines zweiten Methylnaphthalencarbonsäuremethylesters war auch die Entstehung eines – neben der Hauptkomponente **4a** – weiteren Lithio-methylnaphthalens **4b** in nachweisbaren Konzentrationen erwiesen.

Anschliessend wurde wiederum das Bromierungsprodukt **3a**, **3b** von **2** mit – nun aber im Unterschuss ($3/n\text{-BuLi} = 4/1$) angesetzten – *n*-Butyllithium bzw. in einem weiteren Versuch Phenyllithium metalliert. Nach der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes ergab seine gaschromatographische Analyse 2-Methylnaphthalen (**2**) und nahezu reines (unumgesetztes) 1-Brom-2-methylnaphthalen (**3a**); die vor der Lithiierung vorhandene Hauptverunreinigung **3b** war nur noch in so geringen Anteilen vorhanden, dass sie zwar noch erkannt, aber nicht mehr quantitativ bestimmt werden konnte. Damit war auf unabhängigem Wege belegt, dass schon bei der Lithiierung von **3a**, **3b** das 1-Brom-2-methylnaphthalen (**3a**) wesentlich langsamer als das Isomere **3b** reagiert.

(b) **3a**, **3b** wurden mit Magnesium zu ihren Grignard-Verbindungen und diese daraufhin mit Trimethylchlorstannan zum Methyl-trimethylstannylnaphthalen (**8**) bzw. mit Tri(*n*-butyl)chlorstannan zum Methyl-tri(*n*-butyl)stannylnaphthalen (**9**) umgesetzt; die gaschromatographische Analyse des Produktes lieferte für **8** das Hauptprodukt 1-Trimethylstannyl-2-methylnaphthalen (**8a**) und – neben sehr geringen Verunreinigungen nahezu gleicher Retentionszeiten – eine weitere Verbindung **8b** im gleichen Verhältnis wie die eingesetzten Isomeren **3a** und **3b**. Auch bei **9** war neben dem Hauptprodukt 1-Tri(*n*-butyl)stannyl-2-methylnaphthalen (**9a**) ein Nebenprodukt **9b** nachzuweisen, das jedoch in seinem Verhältnis zu **9a** erheblich gegenüber dem Verhältnis der Edukte **3a**, **3b** angereichert war. Offensichtlich reagierte die Grignard-Verbindung von **3a** langsamer mit dem voluminösen Tri(*n*-butyl)chlorstannan als diejenige von **3b**, während deren Reaktionen mit Trimethylchlorstannan keine wesentlichen Geschwindigkeits-Unterschiede erkennen liessen. Eine direkte Trennung von **8a**, **8b** bzw. **9a**, **9b** gelang bisher als Folge der

wiederum nahezu übereinstimmenden R_f -Werte noch nicht (bezüglich der Reindarstellung von **8a** s. u.).

Zur Untersuchung der Reaktivitäten der Kohlenstoff–Zinn-Bindungen in **8a**, **8b** wurde schliesslich das Gemisch dieser Verbindungen mit einem Unterschuss von Dichloro(1,2,5,6- η^4 -cycloocta-1,5-dien)platin(II) (**10**) [15] (**8a**, **b**/**10** = 4/1) umgesetzt. Die gaschromatographische Analyse des – infolge des angewendeten Überschusses – nicht umgesetzten **8** lieferte nahezu reines **8a**; es kann mithin auf diesem Wege frei von Verunreinigungen isoliert werden. Das aus dem bei der Reaktion verbrauchten **8b** und **10** entstandene (1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)bis(7-methylnaphth-1-yl)platin(II) konnte jedoch bisher noch nicht rein isoliert werden.

Mit diesem Ergebnis war auch für die zinn-organischen Verbindungen **8a** und **8b** die vermutete stark unterschiedliche Reaktivität der metallierten Zentren im 7-Methylnaphth-1-yl- im Vergleich zum 2-Methylnaphth-1-yl-System bewiesen.

Mit der Gesamtheit der hier vorgelegten Ergebnisse war die zunächst unerwartete Entstehung der Verbindung **6** zweifelsfrei aufgeklärt. Aus der durch die Röntgen-Strukturanalyse gesicherten Struktur von **6** [13] folgt für **3b** die Konstitution des 1-Brom-7-methylnaphthalen, für **4b** die des 1-Lithio-7-methylnaphthalen, für **8b** die des 1-Trimethylstannyl-7-methylnaphthalen und für **9b** schliesslich diejenige des 1-Tri(n-butyl)stannyl-7-methylnaphthalen.

Die erschwerte Reaktion zwischen dem 1-Trimethylstannyl-2-methylnaphthalen (**8a**) und dem Dichloro(1,2,5,6- η^4 -cycloocta-1,5-dien)platin(II) (**10**) zu (1,2,5,6- η^4 -cycloocta-1,5-dien)bis(2-methylnaphth-1-yl)platin(II) wird durch Berücksichtigung der Van-der-Waals-Volumina der beteiligten Moleküle unmittelbar verständlich. Doch auch aus der Reaktion des Gemisches der beiden Lithio-methylnaphthalene **4a** und **4b** mit *cis*-Dichlorobis(triphenylphosphan)platin(II) (**5**) wurde nur das *cis*-Bis(7-methylnaphth-1-yl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (**6**) isoliert, obgleich die stereochemischen Unterschiede bei den lithium-organischen Verbindungen wegen des geringen Van-der-Waals-Volumens des Lithiums zweifellos weniger ausgeprägt sind und daher eigentlich keine Produktspezifität zu Gunsten von **6** erwarten liessen. Aus diesem Grunde haben wir zum Abschluss der Studie noch einmal die Mutterlauge des Reaktionsgemisches der Reaktion von **4a**, **4b** mit **5** NMR-spektroskopisch untersucht. Dabei wurde im ^{31}P -NMR-Spektrum unmittelbar neben dem Signal von **6** (s. Experiment. Teil) mit einer Intensität von etwa 10% des Hauptsignals ein weiteres Signal beobachtet, dessen chemische Verschiebung und insbesondere die ^{195}Pt , ^{31}P -Kernspin-Kopplungskonstante die dieses Signal erzeugende Verbindung ebenfalls als platinorganische Verbindung mit zwei Naphthyl- und zwei Triphenylphosphan-Liganden in *cis*-Konfiguration ausweist. Ebenso zeigt auch das ^1H -NMR-Spektrum der Mutterlauge neben dem Methylgruppen-Signal von **6** durch ein unmittelbar benachbartes Signal von etwa 10% der Intensität des Hauptsignals die Anwesenheit des Nebenproduktes an. Die Spektren zeigen damit die Entstehung einer geringen Menge des ursprünglich angestrebten Komplexes *cis*-Bis(2-methylnaphth-1-yl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (**1b**) an; seine Konzentration reichte jedoch für eine Isolierung in reiner Form noch nicht aus.

Experimenteller Teil

^1H -NMR-Spektren: Varian EM 360 L; chemische Verschiebungen auf der δ -Skala in ppm gegen Tetramethylsilan ($\delta[\text{TMS}] = 0.00$) als internem Standard; Lösungs-

mittel CDCl_3 . ^{31}P -NMR-Spektren: Bruker MSL 300. ^1H -breitbandentkoppelt; chemische Verschiebungen auf der δ -Skala gegen H_3PO_4 ($\delta[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0.00$) als externem Standard; Lösungsmittel CDCl_3 .

IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitterspektrometer 577; Aufnahmen als KBr-Presslinge bzw. bei flüssigen Verbindungen als Film zwischen KBr-Platten; Frequenzangaben in cm^{-1} .

Massenspektren: Varian MAT 711; Felddesorption (FD) bzw. Elektronenstossionisation (EI) mit 70 eV Anregungsenergie.

Es werden hier nur diejenigen spektroskopischen Daten referiert, die unmittelbar als Grundlage für Konstitutionsaussagen verwendet wurden; vollständige Angaben bzw. Spektrenkopien für Vergleichszwecke können angefordert werden.

Dünnschicht-Chromatographie: Woelm DC-Fertigplatten Kieselgel 60 mit Fluoreszenz-Indikator F_{254} und F_{366} . Säulenchromatographie: Quarzsäule, l 80 cm, D 2 cm; stationäre Phase Kieselgel 60, 0.06–0.2 mm mit 1% Fluoreszenz-Indikator F_{254} ; mobile Phase CH_2Cl_2 . Kapillar-Gaschromatographie: Spectra-Physics SP 7100 mit Flammenionisationsdetektor und Schreiber-Integrator Spectra-Physics SP 4270; Kapillaren: Quarzkapillaren S & W Scientific 25 m $\times$ 0.2 mm, DB 1 (Filmdicke 0.2 μm) bzw. 30 m $\times$ 0.2 mm, DB 5 (Filmdicke 0.2 μm); Splitinjektion, Splitverhältnis ca. 1/100, Trägergas N_2 (100 ml/min), Injektortemperatur und Temperaturprogramm wurden dem jeweiligen Problem angepasst; Detektortemp. 300°C.

GC-MS: Hewlett-Packard HP GC/MSD 5870 B mit HP 5890 GC und Datensystem HP 9816 S; Kapillaren: Quarzkapillaren Chrompack 50 m $\times$ 0.32 mm, DB 5 (Filmdicke 0.12 μm) und 60 m $\times$ 0.25 mm, DB 5 (Filmdicke 0.25 μm); On-Column-Injektion (Raumtemp.), Trägergas He (30 ml/s); das Temperaturprogramm wurde dem jeweiligen Problem angepasst.

Synthesen. Die präparativen Arbeiten wurden, soweit erforderlich, in scharf ausgeheizten Reaktionsgefäßen unter Argon-Schutzgas nach der Schlenk-Technik durchgeführt. Die dabei verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden gereinigt, absolutiert und von Sauerstoff befreit [6,16].

cis-Bis(7-methylnaphth-1-yl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (6)

Zu einer Lösung von 2.26 g (10.2 mmol) nach Lit. 3-6 hergestelltem 1-Brom-2-methylnaphthalen (mit nach Kap.-Gaschromatogramm ca. 9% 1-Brom-7-methylnaphthalen) in 50 ml Diethylether wurde eine Lösung von 6.4 ml (10.2 mmol) einer 1.6-molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan so getropft, dass die Temperatur der Lösung 0°C nicht überstieg. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei 0°C gerührt; dann wurden bei gleicher Temperatur (< 0°C; s. o.) innerhalb von 4–5 h 0.822 g (1.04 mmol) *cis*-Dichlorobis(triphenylphosphan)platin(II) (5) [12] portionsweise zugegeben. Danach wurde die Reaktionsmischung 3 h bei 0°C, weitere 12 h bei Raumtemp. gerührt und schliesslich auf 200 ml Eiswasser gegossen. Nach Ausschütteln mit 200 ml CH_2Cl_2 wurden die Phasen getrennt, die wässrige Phase wurde dreimal mit je 100 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Von den über Na_2SO_4 getrockneten vereinigten organischen Phasen wurde das Lösungsmittel bei Raumtemp. im Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand erneut in 50 ml CH_2Cl_2 gelöst, diese Lösung mit 20 ml Methanol versetzt und schliesslich solange CH_2Cl_2 im Rotationsverdampfer entfernt, bis ein Niederschlag ausfiel. Nach 24 h bei –20°C wurde dieser isoliert und die Substanz durch Chromatographie an 70 g Kieselgel 60 in CH_2Cl_2 gereinigt.

Ausbeute 0.185 g **6** (16% bezogen auf eingesetztes **5**, ca. 34% bezogen auf enthaltenen Anteil 1-Brom-7-methylnaphthalen (**3b**)); farblose Kristalle vom Schmp. 168°C (Zers.).

IR (KBr, cm^{-1}): 3040–3005 ($\nu[\text{C}(\text{sp}^2)\text{--H}]$); 2920, 2860 ($\nu_{\text{as}}[\text{CH}_3]$; $\nu_{\text{s}}[\text{CH}_3]$); 1620, 1583, 1480 (aromat. Gerüstschw.); 1430, 1095 (typ. für $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$); 820, 735 ($\gamma[\text{C--H}_{\text{aromat}}]$; 1,7-disubstituiertes Naphthalen [17]); 745, 695 ($\gamma[\text{C--H}]$; monosubstit. Benzol); 538, 525, 515, 490 (*cis*-Konfiguration [7–11,18]).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 2.55 (s, CH_3); 6.5–7.4 (kompl. m, H_{aromat}); gem. Int.-Verh. $\text{H}_{\text{aliph}}/\text{H}_{\text{aromat}} = 5.7/43.3$ (ber. 6/42).

MS (FD): M^+ $m/e = 1001$ (berechnet 1001 für ^{195}Pt); MS (EI): $m/e = 282$ (100%; Bis(7-methylnaphth-1-yl)). Struktursicherung durch Röntgen-Strukturanalyse [13]. Analyse: Gef.: C, 65.62; H, 4.69. $\text{C}_{58}\text{H}_{48}\text{P}_2\text{Pt} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1086.96) ber.: C, 65.20; H, 4.64%.

2-Methylnaphthalen-1-carbonsäuremethylester (**7a**) und 7-Methylnaphthalen-1-carbonsäuremethylester (**7b**)

13.7 g (62.0 mmol) **3a**, **3b** in 100 ml Diethylether wurden – wie bei **6** beschrieben – mit 38.7 ml (62.0 mmol) 1.6 *M* *n*-Butyllithium (Hexan) lithiiert. Die Lösung wurde dann auf -70°C gekühlt, mit ca. 5 g festem CO_2 versetzt, innerhalb von 5 h auf Raumtemp. erwärmt und schliesslich auf 200 ml Eiswasser gegossen. Die wässrige Phase dieser Mischung wurde mit 2 *N* Natronlauge auf pH = 14 alkalisiert und nach Phasentrennung die organische Phase zweimal mit je 100 ml 2 *N* Natronlauge ausgeschüttelt. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit 50 ml CH_2Cl_2 gewaschen, filtriert und langsam mit konz. Salzsäure versetzt, bis farblose Kristalle ausfielen, die isoliert und über P_2O_5 getrocknet wurden. Ausbeute 9.46 g (81.9%) des – nicht trennbaren – Gemisches der Methylnaphthalencarbonsäuren. Schmelzintervall 108–111°C. IR (KBr, cm^{-1}): 3300–2200 ($\nu[\text{O--H}]$; typisch für COOH); 1686 ($\nu[\text{C=O}]$); 810, 740 ($\gamma[\text{C--H}]$; 1,2-disubstituiertes Naphthalen [17,19]). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.60 (verbr. s, 3H, $\text{CH}_3\text{--C}(\text{sp}^2)$); 7.1–8.3 (kompl. m, 6 H_{aromat}); 12.0 (verbr. s, 1H, COOH); gem. Int.-Verh. 2.98/6.06/0.96. Analyse: Gef.: C, 77.40; H, 5.42. $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (186.22) ber.: C, 77.40; H, 5.41%.

3.00 g (16.1 mmol) des Produktes wurden nach Lit. 6 mit einem ca. dreifachen Überschuss Diazomethan zu den Methylestern umgesetzt. Ausbeute 2.50 g (77.2%) farbloses Öl. Dass im präparativen Massstab nicht trennbare Gemisch der Ester wurde (wie eher beschrieben) spektroskopisch, kapillar-gaschromatographisch und massenspektrometrisch (GC-MS-Kombination) untersucht. IR (Film, cm^{-1}): 3030, 3000 ($\nu[\text{C}(\text{sp}^2)\text{--H}]$); 2960, 2930, 2860 ($\nu[\text{CH}_3]$ von CH_3 und CH_3O); 1730 ($\nu[\text{C=O}]$); 810, 745 ($\gamma[\text{C--H}]$; 1,2-disubstituiertes Naphthalen, Hauptprodukt). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.48 (verbr. s, 3H, CH_3); 3.98, 4.03 (s, s, CH_3O aus **7a**, CH_3O aus **7b**); 7.05–8.10 (kompl. m, 6 H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 3.04/2.99/5.98. Im GC-MS konnten 5 Isomere nachgewiesen werden; M^+ $m/e = 200$ (ber. 200); Mengenverhältnis 92.1/4.3/1.2/0.7/0.7. Analyse: Gef.: C, 77.86; H, 6.08. $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (200.24) ber.: C, 77.98; H, 6.04%.

Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeit von **4a**, **4b**: Zu einer Lösung von 29.9 g (0.14 mol) Bromierungsprodukt **3a**, **b** in 140 ml Diethylether wurden unter Rühren bei Raumtemp. 40.0 ml (0.06 mol) 1.6 *M* *n*-Butyllithium in Hexan getropft; das Reaktionsgemisch wurde 30 min bei Raumtemp. weitergerührt und dann auf 200 g Eiswasser gegossen. Nach Ausschütteln mit 200 ml CH_2Cl_2 wurden die Phasen

getrennt. Schliesslich wurde die organische Phase kapillar-gaschromatographisch untersucht. Dabei wurde am – wegen des angewendeten Unterschusses an Butyllithium – nicht umgesetzten Edukt ein Verhältnis **3a/3b** = 24.3/1.0 gemessen, während es vor der Reaktion 21.5/1.0 * betragen hatte. Zu einer Lösung von 24.0 g (0.11 mol) des Bromierungsproduktes **3a, b** in 50 ml Diethylether wurden unter Rühren bei Raumtemp. 20.0 ml (0.04 mol) 2.0 *M* Phenyllithium in Benzol/Ether (70/30) getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt und dann wie oben aufgearbeitet und analysiert; Ergebnis **3a/3b** = 26.7/1.0.

1-Trimethylstannyl-2-methylnaphthalen (8a)

Zu einer aus 6.88 g (31 mmol) **3a, b** und 0.76 g (31 mmol) Magnesium in 70 ml Tetrahydrofuran innerhalb von 2 h unter Rückfluss hergestellten Lösung der zugehörigen Grignard-Verbindung wurden unter Rühren 4.90 g (24 mmol) Chlortrimethylstannan getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt, danach 13 h bei Raumtemp. weitergerührt und schliesslich mit 200 g Eiswasser hydrolysiert. Nach Ausschütteln mit 100 ml CH₂Cl₂ und Phasentrennung wurde die wässrige Phase dreimal mit je 50 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Ausbeute 4.0 g (54%) gelbes Öl. Die kapillar-gaschromatographische Analyse ergab **8a/8b** = 9.7/1.0. Zur Reinigung wurden anschliessend 4.0 g (13.5 mmol) **8a, b** in 75 ml CH₂Cl₂ bei Raumtemp. mit 1.0 g (2.7 mmol) [Pt(η⁴-COD)Cl₂] [15] 16 h umgesetzt. Danach wurden 20 ml Methanol hinzugefügt. Im Rotationsverdampfer wurde dann durch Einengen auf ca. 15 ml Gesamtvolumen das leichter flüchtige CH₂Cl₂ entfernt, die in Methanol unlösliche(n) Platin-Naphthyl-Verbindung(en) abfiltriert und vom Filtrat schliesslich das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in der Kugelrohr-Apparatur destilliert. Das so erhaltene Rohprodukt wurde erneut wie oben mit 0.199 g (0.5 mmol) [Pt(η⁴-COD)Cl₂] umgesetzt und das Produkt analog aufgearbeitet. Ausbeute 1.54 g (21%, bezogen auf eingesetztes Chlortrimethylstannan); Verhältnis **8a/8b** = 139.0/1.0 nach Kapillargaschromatogramm. $n_D^{20} = 1.6152$. Analyse: Gef.: C, 55.15; H, 5.90. C₁₄H₁₈Sn (304.99) ber.: C, 55.13; H, 5.95%. IR (Film, cm⁻¹): 3050 (ν [C(sp²)-H]); 2985, 2920 (ν_{as} [CH₃]; ν_s [CH₃]); 1620, 1590 (aromat. Gerüstschw.); 810, 740 (1,2-disubst. Naphthalen); 519, 515 (ν_{as} [Sn(CH₃)₃] bzw. ν_s [Sn(CH₃)₃]). ¹H-NMR (CDCl₃): 0.78 (s, Sn(CH₃)₃); flankiert durch zwei d infolge Kopplung mit den Isotopen ¹¹⁹Sn, ¹¹⁷Sn; ²J[¹¹⁹Sn,H] 54, ²J[¹¹⁷Sn,H] 52 Hz; 9H); 2.87 (s, flankiert von zwei d mit ⁴J[¹¹⁹Sn,H] 7.6 und ⁴J[¹¹⁷Sn,H] 7.4 Hz, CH₃, 3H); 7.35–8.45 (kompl. m, 6H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 8.95/3.01/6.04; als Referenzsignal und interner Standard wurde hier CH₂Cl₂ (δ [CH₂Cl₂] = 5.35) verwendet und auf TMS umgerechnet. MS (EI): *M*⁺ *m/e* = 306 (ber. 306 für ¹²⁰Sn).

1-Tri(n-butyl)stannyl-2-methylnaphthalen (9a) und 1-Tri(n-butyl)stannyl-7-methylnaphthalen (9b)

Zu einer aus 12.59 g (57 mmol) **3a, b** und 1.39 g (57 mmol) Magnesium in 50 ml Diethylether/Benzol (9/1) innerhalb von 3 h unter Rückfluss hergestellten Grig-

* Bei diesem Versuch wurde eine andere Charge des Bromierungsproduktes von 2-Methylnaphthalen als bei der Synthese von **6** eingesetzt.

nard-Verbindung wurden unter Rühren 18.08 (50 mmol) Tri(n-butyl)chlorstannan in 50 ml Diethylether getropft. Die Reaktionsmischung wurde 13 h unter Rückfluss erhitzt und dann mit 100 g Eiswasser hydrolysiert. Nach Schütteln mit 50 ml CH_2Cl_2 und Phasentrennung wurde die wässrige Phase dreimal mit je 50 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels von den über Na_2SO_4 getrockneten vereinigten organischen Phasen wurde der ölige Rückstand über eine 20 cm Vigreux-Kolonnen rektifiziert und die bei 139–140°C (0.12 Torr) übergehende Fraktion isoliert; Ausbeute 7.81 g (36%, bezogen auf eingesetztes Tri(n-butyl)chlorstannan). Die anschliessende kapillar-gaschromatographische Analyse ergab 1-Tri(n-butyl)stannyl-2-methylnaphthalen (**9a**) und 1-Tri(n-butyl)stannyl-7-methylnaphthalen (**9b**) im Verhältnis 5/1. Ausbeute Rohprodukt 8.9 g; es wurde analog zu **8a** durch Reaktion mit $[\text{Pt}(\eta^4\text{-COD})\text{Cl}_2]$ gereinigt. Reinprodukt 2.73 g (13.2%); **9a**, **9b** konnten mit vergleichbarer Ausbeute auch analog zu **8a**, **8b** aus 9.00 g (41 mmol) **3a**, **b**, 26.5 ml (41 mmol) 1.55 M n-Butyllithium (in Hexan) in 60 ml Diethylether (2.5 h bei -10°C) und 9.23 g (28 mmol) Tri(n-butyl)chlorstannan erhalten werden. Gelbes Öl; $n_{\text{D}}^{20} = 1.5641$. Analyse: Gef.: C, 63.84; H, 8.42. $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{Sn}$ (431.27) ber.: C, 64.06; H, 8.41%. IR (Film, cm^{-1}): 3060 ($\nu[\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}]$); 2960–2860 ($\nu[\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}]$); 1620, 1590, 1500 (aromat. Gerüstschw.); 810, 740 (1,2-disubstituiertes Naphthalen). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.43–2.00 (kompl. m; 27H aus n-Butyl); 2.60 (s, flankiert von d mit $^4J[^{119}\text{Sn},\text{H}]$ 7.6 Hz; 3H aus CH_3); 7.00–8.20 (kompl. m, 6 H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 5.65/2.81/27.54. MS (EI): M^+ $m/e = 432$ (ber. 432 für ^{120}Sn).

Dank

Dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie – danken wir für grosszügige Förderung.

Literatur

- 1 C. Weisemann und H.A. Brune, J. Organomet. Chem., 312 (1986) 133.
- 2 T. Debaerdemaeker, C. Weisemann und H.A. Brune, Acta Cryst., (1986) im Druck.
- 3 R. Adams und L.O. Binder, J. Amer. Chem. Soc., 63 (1941) 2773.
- 4 D.M. Hall und R.K. Mitchell, J. Chem. Soc., (1951) 1357.
- 5 A.P. Terentyev, L.I. Belenky und L.A. Yonovskaya, J. Gen. Chem. USSR, 24 (1954) 1251.
- 6 Organikum (Autorenkollektiv), 15. Aufl., VEB Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1984.
- 7 H.A. Brune und J. Ertl, Liebigs Ann. Chem., (1980) 928.
- 8 H.A. Brune, D. Grafl und Schmidtberg, Chem. Ber., 115 (1982) 1141.
- 9 U. Bayer und H.A. Brune, Z. Naturforsch. B, 38 (1983) 226.
- 10 U. Bayer und H.A. Brune, Z. Naturforsch. B, 38 (1983) 621.
- 11 J. Ertl, Dissertation Univ. Ulm, 1982.
- 12 K.A. Jensen, Z. Anorg. Allg. Chem., 229 (1936) 298.
- 13 T. Debaerdemaeker, C. Weisemann und H.A. Brune, Acta Cryst., (1986) im Druck.
- 14 H.-G. Boit (Hrsg.), Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. IX/4, S. 3214, Springer Verlag, Berlin, 1972.
- 15 H.C. Clark und L.E. Manzer, J. Organomet. Chem., 59 (1973) 411.
- 16 H. Metzger und E. Müller in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. I/2, S. 337; Thieme-Verlag, Stuttgart, 1959.
- 17 J.G. Hawkins, E.R. Ward und D.H. Whiffen, Spectrochim. Acta, 10 (1957) 105.
- 18 J. Ertl, T. Debaerdemaeker und H.A. Brune, Chem. Ber., 115 (1982) 3860.
- 19 R.L. Werner, W. Kennard und D. Rayson, Austr. J. Chem., 8 (1955) 346.