

## 1,8-Naphthalindiylbis(dimethylphosphan): Konsequenzen sterischer Hinderung für Methylierung und Borylierung

Thomas Costa und Hubert Schmidbaur\*

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,  
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching

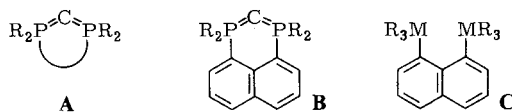
Eingegangen am 12. August 1981

Die Titelverbindung **1** wird aus 1,8-Dilithionaphthalin und Chlordimethylphosphan dargestellt. Sie ergibt bei der Methylierung mit Methyljodid nur ein Monoquartärsalz **2**, dessen NMR-Daten wegen der sterischen Überfüllung des Kations through-space-Wechselwirkungen andeuten. Mit  $\text{CH}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) entsteht nur ein Gemisch nicht identifizierter Phosphoniumsalze. – Die Reaktion von **1** mit  $\text{THF} \cdot \text{BH}_3$  ergibt eine Gleichgewichtsmischung (1 : 3) des Bisphosphan-diborans **5** und des cyclischen Boranats **6**.

### 1,8-Naphthalenediylbis(dimethylphosphane): Steric Influence on Methylation and Borylation

The title compound **1** is synthesized from 1,8-dilithionaphthalene and chlorodimethylphosphane. **1** yields only a monoquaternary salt **2** in the reaction with methyl iodide. The NMR data of **2** suggest strong through space couplings due to steric crowding. With  $\text{CH}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) only a complex mixture of unidentified phosphonium salts is obtained. – The reaction of **1** with  $\text{THF} \cdot \text{BH}_3$  gives an equilibrium mixture (1 : 3) of the bisphosphane-diborane **5** and the cyclic boranate **6**.

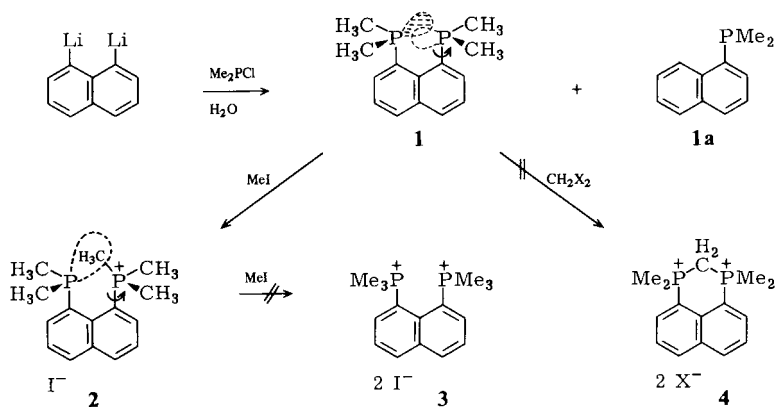
Im Rahmen einer Studie über cyclische Doppel-Ylide des Phosphors (Carbodiphosphorane, **A**)<sup>1)</sup> wurden auch Synthese und Untersuchung von Molekülen mit Phenalen-artigem Grundgerüst erwogen (**B**). Zu deren Darstellung sollten sich Phosphan- und Phosphoniumsalz-Vorstufen eignen, über die hier berichtet wird. Das eigentliche Ziel konnte wegen der Schwierigkeiten bei der cyclisierenden Quartärisierung bisher nicht erreicht werden.



*peri*-Substituierte Naphthaline sind durch starke sterische Wechselwirkungen zwischen den Substituenten gekennzeichnet, die teilweise zu dramatischen Verzerrungen des aromatischen Bicyclus führen<sup>2)</sup>. Bei den Bis(trimethylelement(IV))-Verbindungen **C** beträgt nach Strukturdaten überdies die Auslenkung der Substituenten aus der Naphthalin-Ebene bis zu 43° ( $\text{M} = \text{Sn}$ )<sup>2b)</sup>. Die Siliciumverbindung ( $\text{M} = \text{Si}$ ) hat sich bis heute wegen der dort offenbar besonders großen sterischen Spannungen der Synthese überhaupt entzogen<sup>3)</sup>. Das Bis(dimethylamino)-Derivat ist weit weniger gespannt (Auslenkungswinkel 4°)<sup>4)</sup>. Die entsprechende Phosphorverbindung war aber bisher nicht bekannt. Ihre Quartärisierung sollte die sterischen Wechselwirkungen schrittweise (**1** → **2** → **3**) steigern.

### 1,8-Naphthalindiylbis(dimethylphosphan) (1)

Die Umsetzung von 1,8-Dilithionaphthalin mit zwei Äquivalenten Chlordimethylphosphan in Ether ergibt nach hydrolytischer Aufarbeitung das Bisphosphan **1**, neben etwas Monosubstitutionsprodukt **1a**. **1** fällt in Form gelber Würfel an, die wenig luftempfindlich sind.



Zusammensetzung und Konstitution von **1** ergeben sich aus Analyse, Massenspektrum und NMR-Daten. In letzteren wird durch ein  $^{31}\text{P}$ -Singulett die Äquivalenz der P-Atome, durch ein  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -Singulett die Äquivalenz der vier Methylgruppen nachgewiesen. Das  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum zeigt für die Methylkohlenstoffatome ebenfalls nur ein verbreitertes Singulett (AXX' mit kleinen Kopplungen). In der  $^{31}\text{P}$ -gekoppelten Version des  $^1\text{H}$ -Spektrums erscheint für die Methylprotonen das Virtual-Triplett des  $\text{A}_6\text{XX}'\text{A}'_6$ -Spinsystems, das eine auffallend große P-P-Wechselwirkung andeutet, die vermutlich als direkte Kopplung („through space“) zu interpretieren ist. Die gegenseitige Durchdringung der freien Elektronenpaare am Phosphor oder der Wasserstoffkontakt mit diesen Elektronenpaaren bei der Drehung der  $(\text{CH}_3)_2\text{P}$ -Gruppe um die P–C(Naphth)-Achse machen diese Vorstellung plausibel.

### Methylierung

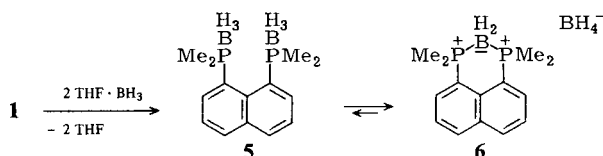
**1** geht bei der Einwirkung von Methyljodid in das Monoquartärsalz **2** über, das mit überschüssigem Reagens keine weitere Umsetzung zu **3** eingeht. Hierfür ist zweifellos sterische Hinderung verantwortlich zu machen, denn die Analogie zu dem Problem bei **C** ( $\text{M} = \text{Si}$ ) ist offensichtlich<sup>3)</sup>. Erstaunlicherweise versagt aber auch die Quartärisierung mit  $\text{CH}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) zu **4**, wobei nur Salzgemische mit vier und mehr Komponenten erhalten werden ( $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren).

Für das Monoquartärsalz **2** ergeben die nichtäquivalenten P-Atome im  $^{31}\text{P}$ -Spektrum ein AB-Spinsystem,  $^4J(\text{PP}) = 15.3 \text{ Hz}$ . Sowohl das  $^1\text{H}$ - als auch das  $^{13}\text{C}$ -Signal der Phosphangruppe sind lediglich zum Dublett, diejenigen der Phosphoniumgruppe aber zum Doppeldublett aufgespalten. Dieses Resultat läßt sich wieder am besten durch die Annahme deuten, daß die  $\text{CH}_3$ -Gruppen des Phosphonium-Zentrums bei der Rotation

um die P–C(Naphth)-Achse in das Orbital des Phosphan-Phosphors eintauchen, nicht aber umgekehrt. Die Kopplungskonstanten  ${}^6J(\text{PH}) = 5.6$ ,  ${}^5J(\text{PC}) = 25.9$  und  ${}^4J(\text{PP}) = 15.3$  Hz sind so beträchtlich, daß sie schwerlich entlang des Bindungsgerüsts zustande kommen können. Der Effekt verdeutlicht die ungewöhnlichen sterischen Verhältnisse in **2**.

## Borylierung

Die Umsetzung von **1** mit überschüssigem THF-Boran liefert in rascher Reaktion ein Produktgemisch der analytischen Zusammensetzung  $\mathbf{1} \cdot 2 \text{ BH}_3$ , das nach spektroskopischen Daten aus dem Bis-phosphan-diboran **5** und dem Boranat **6** besteht.



Bei Standardansätzen beträgt die Zusammensetzung zunächst  $\mathbf{5}:\mathbf{6} = 1:3$ . In Lösung ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) wird das Gleichgewicht im Laufe einiger Stunden immer weiter zugunsten von **6** verschoben.

U. a. erlauben die Massenspektren den Nachweis der beiden Komponenten, da sowohl das Molekölion von **5** und seine Fragmente, als auch das Kation von **6** auftreten, letzteres erwartungsgemäß sogar als Basispeak. Die im Experimentalteil zusammengestellten NMR-Spektren sind vor allem bei den  ${}^1\text{H}$ - und  ${}^{11}\text{B}$ -Daten diagnostisch, wo das 1:1:1:1-Quartett bzw. das 1:4:6:4:1-Quintett des  $\text{BH}_4^-$ -Anions unmittelbar zuzuordnen sind. Dazu kommt das Triple-Triplett der P–B–P-Brücke des Kations in **6** mit  ${}^1J(\text{PB}) = 66.8$  und  ${}^1J(\text{BH}) = \text{ca. } 70 \text{ Hz}^5$ . Die  ${}^{31}\text{P}$ - und  ${}^{13}\text{C}$ -Spektren sind wegen breiter und komplexer Signale weniger informativ.

**5** ist isoelektronisch mit dem hypothetischen **3**, und analog entsprechen sich die Kationen von **6** und **4**. Die mangelnde Beständigkeit von **5** spiegelt die Syntheseprobleme für **3** wider, doch läßt die beträchtliche Stabilität von **6** vermuten, daß für **4** lediglich veränderte Darstellungsmethoden zum Einsatz kommen sollten. Die Umsetzungen von Bisphosphanen mit  $\text{CH}_2\text{X}_2$  stoßen auch bei anderen Systemen auf Schwierigkeiten<sup>6</sup>.

Unsere Arbeiten wurden in dankenswerter Weise unterstützt vom *Fonds der Chemischen Industrie* und – durch Chemikalienspenden – von der Fa. *Hoechst AG*. Herrn Dr. *B. Wrackmeyer*, Universität München, verdanken wir die  ${}^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren.

## Experimenteller Teil

Über Geräte und Bedingungen siehe vorstehende Arbeit<sup>1)</sup>.

*1,8-Naphthalindiybis(dimethylphosphan) (1)*: Man tropft eine Lösung von 4.0 g (14.0 mmol) 1,8-Dibromnaphthalin in 60 ml Ether langsam zu 0.7 g (0.10 mol) Lithiumschnitzel, die bei 0°C gerührt werden. Nach 1.5 h wird die Kühlung entfernt und weitere 2 h bei Raumtemp. gerührt. Die braunrote Lösung wird filtriert und bei 0°C tropfenweise mit 3.0 g (30.8 mmol) Chlordimethylphosphan in 30 ml Ether versetzt. Anschließend kocht man 2 h unter Rückfluß und hydrolysiert das Reaktionsgemisch mit 30 ml Wasser. Die organische Phase wird abgetrennt, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Bei 90°C/10<sup>-3</sup> bar wird 1 abkondensiert. Der gelborange Rückstand wird mehrmals mit 15proz. Salzsäure extrahiert. Man neutralisiert die vereinigten Extrakte mit Natronlauge, schüttelt mit Ether aus und entfernt nach Trocknung über MgSO<sub>4</sub> das Lösungsmittel. Durch Umkristallisation aus THF erhält man honiggelbe Würfel, Ausb. 1.56 g (45%), Schmp. 235°C (Zers.). - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.40, t, A<sub>6</sub>XX'A'<sub>6</sub>, 12 H, CH<sub>3</sub>; 7.1–8.0, m, 6 H, Naphth.; {<sup>31</sup>P}: s, m. - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 16.83, s, CH<sub>3</sub>; 124.94, 129.75, 130.40, alle s, C-2 bis C-4; 133.82, AXX' (t), C-6; 140.73, AXX' (t), C-1. Eine Linie ist verdeckt (C-5?). - <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -54.53, s, {<sup>1</sup>H}. - MS: m/e = 248 (M<sup>+</sup>, 4%); 233 (M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>, 100); 218 (M<sup>+</sup> - 2 CH<sub>3</sub>, 60); 203 (M<sup>+</sup> - 3 CH<sub>3</sub>, 40); 188 (M<sup>+</sup> - 4 CH<sub>3</sub>, 17).

C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>P<sub>2</sub> (248.3) Ber. C 67.74 H 7.31 Gef. C 67.72 H 7.28

*[8-(Dimethylphosphino)-1-naphthyl]trimethylphosphonium-iodid (2)*: Eine Lösung von 0.3 g (1.21 mmol) 1 in 10 ml Ether wird bei 0°C mit 1 ml (16.0 mmol) Methyljodid versetzt und 2 h gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und aus Chloroform/Ether umkristallisiert. Elfenbeinfarbene Nadeln, Ausb. 0.35 g (74%), Schmp. 188–190°C (Zers.). - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.27, d, <sup>2</sup>J(PH) = 2.4 Hz, 6H, P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 2.73, dd, <sup>2</sup>J(PH) = 12.8, <sup>6</sup>J(PH) = 5.6 Hz, 9H, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; 7.4–8.8, m, 6H, Naphth. - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 14.07, d, <sup>1</sup>J(PC) = 10.7 Hz, P(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 17.74, dd, <sup>1</sup>J(PC) = 62.0, <sup>5</sup>J(PC) = 25.9 Hz, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; 125.1 bis 138.3 zahlreiche stark überlagerte Linien, nicht zugeordnet, Naphth. - <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = -50.56, d und 18.14, d, <sup>4</sup>J(PP) = 15.3 Hz.

C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>IP<sub>2</sub> (390.2) Ber. C 46.17 H 5.43 Gef. C 45.75 H 5.55

*1,8-Naphthalindiybis(dimethylphosphan)(P-B, P'-B')bis(boran) (5) und 2,3-Dihydro-1,1,3,3-tetramethyl-1,3,2-diphosphoniaborataphenalen-boranat (6)*: Man tropft zu einer Lösung von 0.27 g (1.10 mmol) 1 in 8 ml THF bei -25°C 1.1 ml einer 2.05 M Lösung von THF · BH<sub>3</sub> in THF, läßt unter Rühren erwärmen und entfernt nach 2 h das Lösungsmittel i. Vak. Beim Umkristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Ether erhält man feine elfenbeinfarbene Nadeln, Ausb. 0.20 g (66%), Schmp. 118°C (Zers.). - <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 1.35, d, <sup>2</sup>J(PH) = 9.0 Hz, 12 H, CH<sub>3</sub>; 7.5–8.9, m, 6H, Naphth. Die BH<sub>3</sub>-Signale sind zu breit. - 6: δ = 1.90, „d“ (A<sub>6</sub>XX'A'<sub>6</sub>), N = 9.5 Hz, 12H, CH<sub>3</sub>; 7.5–8.9, m, 6H, Naphth.; -0.20, q, <sup>1</sup>J(BH) = 85.5 Hz, BH<sub>4</sub>. Die BH<sub>2</sub>-Signale sind zu breit. - <sup>11</sup>B-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 5: δ = -22.98, dq, <sup>1</sup>J(BH) = 109 Hz, <sup>1</sup>J(PB) schlecht aufgelöst. - 6: δ = -34.87, tt, <sup>1</sup>J(PB) = 66.8, <sup>1</sup>J(BH) ca. 70 Hz, BH<sub>2</sub>; -35.37, quin, <sup>1</sup>J(BH) = 85.5 Hz, BH<sub>4</sub>. - <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 5: δ = 14.07, „d“ (AXX'), N = 51.7 Hz, CH<sub>3</sub>; 116.1–137.9, m, Naphth. - 6: δ = 16.37, „d“ (AXX'), N = 70.3 Hz, CH<sub>3</sub>. - <sup>31</sup>P-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 5: δ = 11.81, q, <sup>1</sup>J(PB) = 67 Hz. - 6: δ = -12.06, q, <sup>1</sup>J(PB) = 85 Hz, jeweils schlecht aufgelöst. - MS: m/e = 276 (M<sup>+</sup> (5), 2%); 275 (M<sup>+</sup> - H, 2); 274 (M<sup>+</sup> - 2H, 4), usw.; 233 (M<sup>+</sup> - 2 BH<sub>3</sub> - CH<sub>3</sub>, 42); 218 (M<sup>+</sup> - 2 BH<sub>3</sub> - 2 CH<sub>3</sub>, 18); 203 (M<sup>+</sup> - 2 BH<sub>3</sub> - 3 CH<sub>3</sub>, 23). - 261 (Kation von 6, 100%); 199 (90).

C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>B<sub>2</sub>P<sub>2</sub> (275.9) Ber. C 60.94 H 8.77 Gef. C 60.23 H 8.62

- 1) Dissertation *Th. Costa*, Techn. Univ. München 1981; *H. Schmidbaur, Th. Costa, B. Milewski-Mahrle* und *U. Schubert*, *Angew. Chem.* **92**, 557 (1980); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **19**, 555 (1980); *H. Schmidbaur* und *Th. Costa*, *Chem. Ber.* **114**, 3063 (1981); *Th. Costa* und *H. Schmidbaur*, *Chem. Ber.* **115**, 1367 (1982), vorstehend.
- 2) <sup>2a)</sup> *J. Handal, J. G. White, R. W. Franck, Y. H. Yuh* und *N. L. Allinger*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3345 (1977). – <sup>2b)</sup> *J. F. Blount, F. Cozzi, J. R. Damewood, L. D. Iroff, U. Sjöstrand* und *K. Mislow*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 99 (1980). – <sup>2c)</sup> *F. A. L. Anet, D. Donovan, U. Sjöstrand, F. Cozzi, J. R. Damewood, C. A. Johnson* und *K. Mislow*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1748 (1980). – <sup>2d)</sup> *W. D. Hounshell, F. A. L. Anet, F. Cozzi, C. A. Johnson, U. Sjöstrand* und *K. Mislow*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5942 (1980).
- 3) *D. Seyferth* und *S. C. Vick*, *J. Organomet. Chem.* **141**, 173 (1977); *R. J. Wroczyński, M. W. Baum, D. Kot, K. Mislow, S. C. Vick* und *D. Seyferth*, ebenda **170**, C 29 (1979).
- 4) *H. Einsphar, J. B. Robert, R. E. Marsh* und *J. D. Roberts*, *Acta Crystallogr.*, Sect. B **29**, 1611 (1973).
- 5) *H. Schmidbaur*, *J. Organomet. Chem.* **200**, 287 (1980).
- 6) *H. Schmidbaur, O. Gasser* und *M. S. Hussain*, *Chem. Ber.* **110**, 3501 (1977).

[302/81]