

**PLATIN-KOHLENSTOFF- σ -BINDUNGEN MIT GEHINDERTER
 ROTATION: {2,3,5,6- η^4 -BICYCLO[2.2.1]HEPTA-2,5-DIEN}-
 (E)-BIS(2-ETHOXYNAPHTH-1-YL)PLATIN(II)**

CLAUS WEISEMANN und HANS ALBERT BRUNE*

Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität Ulm D-7900 Ulm / Donau (B.R.D.)

(Eingegangen den 9. April 1986)

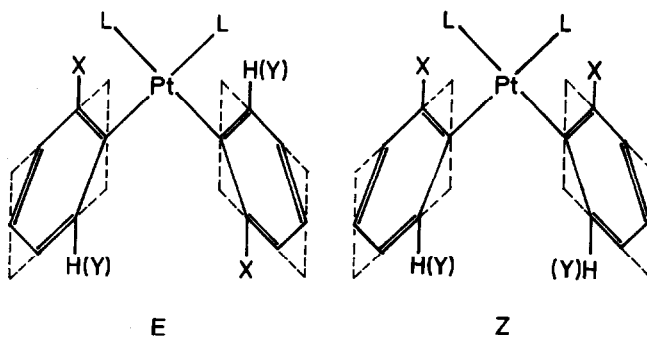
Summary

The synthesis of {2,3,5,6- η^4 -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene}-(*E*)-bis(2-ethoxynaphth-1-yl)platinum(II) has been described. As a consequence of the two adjacent naphthalene rings the compound has a stationary *E*-conformation; there is no rotation about the platinum-carbon σ -bonds.

Zusammenfassung

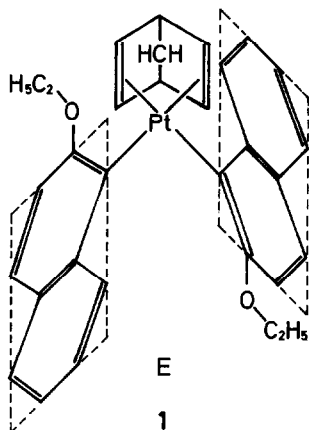
Die Synthese des {2,3,5,6- η^4 -Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien}-(*E*)-bis(2-ethoxynaphth-1-yl)platin(II) wird beschrieben. Als Folge der benachbarten Naphthalen-Ringe hat die Verbindung eine stationäre *E*-Konformation; es kann keine Rotation um die Platin-Kohlenstoff- σ -Bindungen erzielt werden.

In Verbindungen von Typ *cis*-Bis(phenyl)bis(ligand)platin(II) stehen nach Röntgen-Strukturanalysen [1–4] die beiden Phenyl-Ringe nahezu senkrecht zu der Ebene, die durch die vom dsp^2 -hybridisierten ("quadratisch-ebenen") Platin aus-



gehenden Valenzen definiert ist. Führt man in je eine *ortho*-Position jedes Phenyl-Ringes einen Substituenten X oder je zwei verschiedene Substituenten X und Y in beide *ortho*-Positionen jedes Phenylringes ein, so sind bei ausreichend hoher Potentialbarriere um die Platin-Phenyl-Bindungen *E, Z*-Atropisomere zu erwarten.

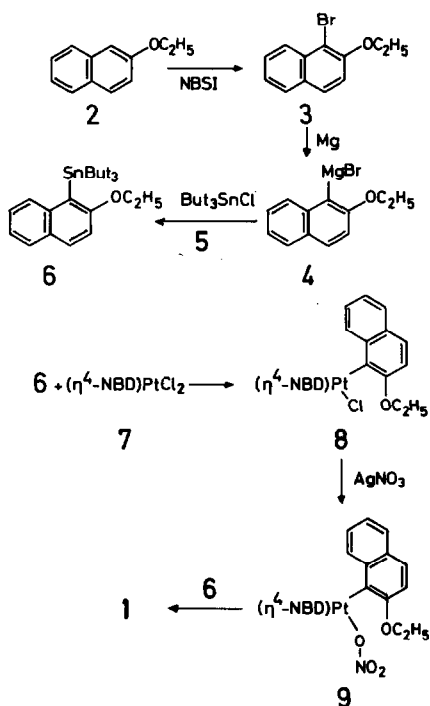
Tatsächlich konnten an Verbindungen dieses Typs, in denen die beiden *ortho*-Positionen jedes Phenyl-Ringes durch zwei strukturell verschiedene Alkoxy-Gruppen substituiert waren, $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch solche Atropisomeren nachgewiesen werden [5]. Die Lebenszeiten dieser Isomeren bezüglich der Konformations-Isomerisierung stiegen erwartungsgemäss mit zunehmenden Van-der-Waals-Volumina der Substituenten. Dennoch gelang als Folge immer noch zu niedriger Potentialbarriere die präparative Isolierung dieser *E, Z*-Isomeren noch nicht. Um die Potentialbarriere wesentlich zu erhöhen, haben wir versucht, die – zusätzlich in 2-Stellung voluminös substituierte – 1-Naphthyl-Gruppe als Liganden einzuführen. In diesem Zusammenhang berichten wir hier über Synthese und konformatives Verhalten des $\{2,3,5,6-\eta^4\text{-Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien}\}$ -(*E*)-bis(2-ethoxynaphth-1-yl)platin(II) (1) *:



Synthese

Das aus 2-Ethoxynaphthalen (2) und *N*-Bromsuccinimid dargestellte 1-Brom-2-ethoxynaphthalen (3) wurde in Tetrahydrofuran mit Magnesium in die Grignard-Verbindung 4 übergeführt, aus der mit Tri-*n*-butylchlorstannan (5) 1-(Tri-*n*-butylstannyloxy)-2-ethoxynaphthalen (6) erhalten wurde. Mit 6 konnte im Dichloro $\{2,3,5,6-\eta^4\text{-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien}\}$ platin(II) (7) [6] in Dichloromethan bei Raumtemperatur zunächst ein Chloro-Ligand unter Entstehung von Chloro(2-ethoxynaphth-1-yl)($\eta^4\text{-NBD}$)platin(II) (8) substituiert werden. Dagegen gelang die Substitution auch des zweiten Chloro-Liganden – selbst unter verschärften Reaktionsbedingungen – auf diesem Wege mit 6 nicht. Daher wurde 8 zunächst mit Silbernitrat in das (2-Ethoxynaphth-1-yl)($\eta^4\text{-NBD}$)(nitrat)platin(II) (9) übergeführt, aus dem schliesslich mit 6 $\{2,3,5,6-\eta^4\text{-Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien}\}$ -(*E*)-bis(2-ethoxynaphth-1-yl)platin(II) (1) erhalten werden konnte.

* Im Folgenden wird das Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien ("Norbornadien") mit NBD abgekürzt.



Struktur

Die Struktur von 1 wurde durch eine Röntgen-Strukturanalyse gesichert [7]. Hinweise auf die Entstehung von Anteilen des *Z*-Isomeren konnten – trotz intensiver Nachforschungen – bisher nicht aufgefunden werden. Beim Erwärmen auf Temperaturen bis 150°C wird keine *E* → *Z*-Isomerisierung beobachtet; oberhalb dieser Temperatur setzt die reduktive Eliminierung des Bis(2-ethoxynaphth-1-yl) ein.

Im ¹H-NMR-Spektrum von 1 erzeugen die olefinischen Protonen des Bicyclo-[2.2.1]hepta-2,5-dien-Liganden zwei separate Signale. Sie zeigen auch bei höheren Temperaturen im Existenzbereich von 1 keine Koaleszenz oder Linienverbreiterung. Würden die beiden 1-Naphthyl-Liganden um ihre Bindungen zum Platin rotieren können, müssten diese olefinischen Protonen – im Rahmen der Zeitskala der ¹H-NMR-Spektroskopie – ununterscheidbar werden und daher ein gemeinsames Signal erzeugen. Aus dem Ausbleiben der Koaleszenz und der Unmöglichkeit einer thermischen Isomerisierung zur *Z*-Konformation folgern wir, dass durch die Grossflächigkeit der 1-Naphthyl-Liganden und ihren *ortho*-ständigen Substituenten die Torsion dieser Liganden um die Platin-Kohlenstoff-σ-Bindungen vollständig verhindert wird. Wir setzen das Studium dieses Problems an weiteren Modellverbindungen fort.

Experimentelles

NMR: Varian EM 360L (¹H) und Bruker MSL 300 (¹H und ¹³C); chemische Verschiebungen auf der δ-Skala in ppm gegen Tetramethylsilan (δ(TMS) 0.00 ppm)

als internem Standard; Lösungsmittel CCl_4 oder CDCl_3 . IR; 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. Elektronenstoss-Ionisation (EI) mit 70 eV Anregungs-Energie.

Aus Platzgründen werden hier nur diejenigen spektroskopischen Daten wiedergegeben, die unmittelbar als Basis für Konstitutionsaussagen verwendet wurden. Vollständige Angaben bzw. Spektren-Kopien können für Vergleichszwecke angefordert werden.

Dünnschicht-Chromatographie: Merck-DC-Fertigplatten Kieselgel 60 mit Fluoreszenz-Indikator F_{254} . Säulenchromatographie: Quarzsäule l 80 cm, d 2 cm; UV-Detektion bei 254 nm; stationäre Phase: Kieselgel 60, Korngrösse 0.06–0.2 mm, Fa. Grace; Vorbehandlung: 24 h Ausheizen bei 150°C , dann Einstellung eines Wassergehaltes von 10%; unmittelbar vor Verwendung Herstellung einer Suspension in CH_2Cl_2 unter Zugabe von Fluoreszenz-Indikator (1%) F_{254} Merck.

Die präparativen Arbeiten wurden – soweit erforderlich – in scharf ausgeheizten Reaktionsgefässen nach der Schlenk-Technik unter Argon-Schutzgas durchgeführt. Die dabei verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Laboratoriums-Methoden gereinigt, absolutiert und von Sauerstoff befreit [8,9].

Tri(n-butyl)(2-ethoxynaphth-1-yl)stannan (6)

Zu einer aus 15.60 g (62.12 mmol) 1-Brom-2-ethoxynaphthalen [10] und 1.51 (62.13 mmol) Magnesiumspänen in 90 ml absol. Tetrahydrofuran hergestellten Lösung von 2-Ethoxynaphth-1-yl-magnesiumbromid wurde bei 40°C eine Lösung von 15.08 g (46.30 mmol) Tri(n-butyl)chlorstannan in 50 ml absol. THF innerhalb 1 h getropft. Die Reaktionsmischung wurde noch 2 h bei 40°C und dann 15 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde das überschüssige Grignard-Reagenz mit 200 ml Eiswasser hydrolysiert. Nach Zugabe von weiteren 100 ml Wasser und Ausschütteln mit 200 ml CHCl_3 wurden die Phasen getrennt; die wässrige Phase wurde dann viermal mit je 50 ml CHCl_3 ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer abgezogen und der ölige gelbe Rückstand über eine 20-cm-Vigreux-Kolonnen rektifiziert. Die bei $174\text{--}176^\circ\text{C}/0.2$ Torr übergehende Fraktion wurde isoliert. Ausbeute 12.7 g (59%, bezogen auf eingesetztes Tri(n-butyl)chlorstannan); gelbes Öl, $n_D^{20} = 1.5622$.

IR (Film): 3035 ($\nu[\text{C}(\text{sp}^2)\text{--H}]$); 2960–2850 ($\nu[\text{C}(\text{sp}^3)\text{--H}]$); 1620, 1590, 1500 (aromat. Gerüstschw.); 1230 ($\nu[\text{C}(\text{sp}^2)\text{--O}]$); 1060 ($\nu[\text{C}(\text{sp}^3)\text{--O}]$); 809, 745 ($\gamma[\text{C--H}]$); 1,2-disubstituiertes Naphthalen [11–13]. $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): δ 0.59–1.55 (kompl. m; 30H aus n-Butyl und OCH_2CH_3); 4.25 (q, 3J 7 Hz, 2 H, OCH_2CH_3); 7.10–8.30 (kompl. m, $6\text{H}_{\text{aromat}}$); gem. Int.-Verh. 30.6/1.8/5.5.

MS (EI): $M^+ m/e = 462$ (ber. 462 für ^{120}Sn). Analyse: Gef.: C, 62.55; H, 8.31. $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{OSn}$ (461.26) ber.: C, 62.49; H, 8.30%.

{2,3,5,6- η^4 -Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien}-(E)-bis(2-ethoxynaphth-1-yl)platin(II) (I)

0.50 g (1.40 mmol) Dichloro{2,3,5,6- η^4 -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien}platin(II) (7) [6] wurden in 80 ml CH_2Cl_2 suspendiert und mit 1.69 g (3.66 mmol) Tri(n-butyl)(2-ethoxynaphth-1-yl)stannan (6) 2 h unter Rückfluss erhitzt. Das dabei entstandene Chloro{2,3,5,6- η^4 -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien}(2-ethoxynaphth-1-yl)platin(II)

wurde nicht isoliert, sondern unmittelbar nach seiner Entstehung weiterverarbeitet. Dazu wurde die gelbbraune, klare Lösung auf 0°C abgekühlt und mit einer Lösung von 1.00 g (5.9 mmol) Silbernitrat in 40 ml Methanol versetzt. Die nun schwarzbraune Suspension wurde weitere 2 h bei 0°C gerührt und dann mit je 150 ml CH₂Cl₂ und Wasser verdünnt. Nach intensivem Schütteln wurde das Gemisch filtriert; die organische Phase wurde abgetrennt und über Natriumsulfat getrocknet. Dann wurden 20 ml Methanol zugefügt; das CH₂Cl₂ wurde im Rotationsverdampfer abgezogen, bis sich ein grauer Niederschlag gebildet hatte. Dieser wurde abfiltriert und säulenchromatographisch (Kieselgel 60, mit 10% Wasser desaktiviert/CH₂Cl₂) gereinigt. Ausbeute 0.66 g (75%); Schmp. 220°C, bereits bei 190°C setzt erkennbare Zersetzung ein.

Analyse: Gef.: C, 59.11; H, 4.68. C₃₁H₃₀O₂Pt (629.67) ber.: C, 59.17; H, 4.81%.

IR (KBr): 3020 (ν [C(sp²)-H]); 2980–2860 (ν [C(sp³)-H]); 1585, 1500 (aromat. Gerüstschw.); 1230 (ν [C(sp²)-O]); 1060 (ν [C(sp³)-O]); 800, 755, 750 (1,2-disubstituiertes Naphthalen).

¹H-NMR (CDCl₃): 1.62 (kompl. m; 2H; CH₂ aus NBD); 1.81 (t, ³J 7 Hz, 6H, CH₃CH₂O); 4.22–4.35 (kompl. m, 6H, H_{Brückenkopf} aus NBD und CH₃CH₂O); 5.41 (verbr. s, 2H_{olefin} aus NBD; ²J[¹⁹⁵Pt,H] 41.9 Hz); 6.19 (verbr. s; 2H_{olefin} aus NBD; ²J[¹⁹⁵Pt,H] 42.6 Hz); 6.93–7.53 (kompl. m, 10H_{aromat}); 9.10–9.12 (kompl. m; 2H_{aromat}; peri); gem. Int.-Verh. 1.96/5.67/6.22/1.96/1.96/10.47/1.75.

¹³C-{¹H}-NMR (CDCl₃): 15.71 (OCH₂CH₃); 50.06 (CH₂ aus NBD; J[¹⁹⁵Pt, ¹³C] 41.7 Hz); 62.81 (OCH₂CH₃); 73.54 (Brückenkopf-C aus NBD); 91.42 (C_{olefin} aus NBD; ¹J[¹⁹⁵Pt, ¹³C] 50.7 Hz); 92.55 (C'_{olefin} aus NBD; ¹J[¹⁹⁵Pt, ¹³C] 51.3 Hz); C-Atome der Naphthyl-Liganden: 113.02 (J[¹⁹⁵Pt, ¹³C] 46.2 Hz); 122.26; 122.81; 125.07; 127.06; 130.03 (J[¹⁹⁵Pt, ¹³C] 56.9 Hz); 132.58 (J[¹⁹⁵Pt, ¹³C] 92.4 Hz); 137.94; 140.43 (J[¹⁹⁵Pt, ¹³C] 26.5 Hz); 155.42 (J[¹⁹⁵Pt, ¹³C] 26.5 Hz). MS (FD): M⁺ m/e = 629 (ber. 629 für ¹⁹⁵Pt).

Dank

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

Literatur

- 1 J. Ertl, T. Debaerdemaeker und H.A. Brune, Chem. Ber., 115 (1982) 3860.
- 2 H.A. Brune, M. Wiege und T. Debaerdemaeker, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 359.
- 3 H.A. Brune, M. Wiege und T. Debaerdemaeker, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 907.
- 4 T. Debaerdemaeker, B. Stapp und H.A. Brune, Acta Cryst., im Druck.
- 5 G. Laube, Diplomarbeit, Univ. Ulm 1984.
- 6 D.W. Wertz und M.A. Moseley, Spectrochim. Acta, 36A (1980) 467.
- 7 T. Debaerdemaeker, C. Weisemann und H.A. Brune, Acta Cryst., im Druck.
- 8 Organikum (Autorenkollektiv), 15. Aufl., VEB Verlag der Wissenschaften, Berlin 1984.
- 9 H. Metzger und E. Müller in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. I/2, S. 337, Thieme-Verlag, Stuttgart 1959.
- 10 Ng. Ph. Buu-Hoi, Liebigs Ann. Chem., 556 (1944) 1.
- 11 H. Günzler und H. Böck, IR-Spektroskopie, 2. Aufl., S. 193, Verlag Chemie, Weinheim 1983.
- 12 R.L. Werner, W. Kennard und D. Rayson, Austr. J. Chem., 8 (1955) 346.
- 13 J.G. Hawkins, E.R. Ward und D.H. Whiffen, Spectrochim. Acta, 10 (1957) 105.