

Synthesen substituierter Trimethyl(naphthyl)stannane und Tri(n-butyl)(naphthyl)stannane

Claus Weisemann^a, Günther Schmidtberg^b und Hans-Albert Brune^{* a}

Lehrstuhl für Organische Chemie I^a und Sektion Massenspektrometrie^b der Universität Ulm, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm / Donau (B.R.D.)

(Eingegangen den 27. Juni 1988)

Abstract

Compounds of the type trimethyl(naphth-1-yl) stannane and tri(n-butyl)(naphth-1-yl)stannane with differing substituents in the 2- or 4-position of the naphthyl ligands have been synthesized as precursors to the formation of substituted naphthylplatinum compounds.

Zusammenfassung

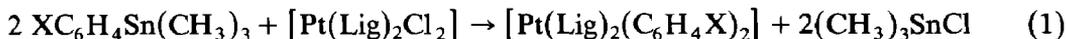
Die Synthesen von Verbindungen des Typs Trimethyl(naphth-1-yl)stannan und Tri(n-butyl)(naphth-1-yl)stannan mit Substituenten unterschiedlichen Charakters in den 2- bzw. 4-Positionen der Naphthyl-Liganden werden als Vorstufen für die Darstellungen von Naphthyl-Platin-Verbindungen beschrieben.

Für die Aufklärung des Mechanismus der reduktiven Eliminierung des Biaryl-Systems aus Verbindungen vom Typ *cis*-Bis(aryl)bis(ligand)platin(II) [1–7] benötigten wir solche Vertreter dieses Typs, in denen sowohl in Lösung wie auch in kristalliner Phase die Molekülebenen der beiden Aryl-Liganden durch strukturelle Maßnahmen senkrecht zu derjenigen Ebene fixiert sind, die durch die vom *dsp*²-hybridisierten (quasi "quadratisch-ebenen") Platin(II) ausgehenden Valenzen definiert ist. Wir wollten diese starre Struktur dadurch erreichen, daß wir großflächige Aryl-Liganden, wie etwa das Naphthalin-System, über C(1) an das Platin banden und zusätzlich C(2) des Naphthalin-Liganden durch voluminöse funktionelle Gruppen substituierten.

Aryl-Liganden können unter sterisch normalen Bedingungen durch Substitution der Platin-Chlor-Bindung mit Aryllithium- bzw. Aryl-magnesium-Verbindungen an das Platin gebunden werden [8]. Für die Einführung sterisch am Reaktionszentrum stark abgeschirmter Aryl-Liganden, wie der 2-substituierten Naphth-1-yl-Gruppe, sind diese Verfahren jedoch ungeeignet, weil die lithium- bzw. magnesium-

organischen Reagenzien die für die Einführung der sterisch behinderten Liganden erforderlichen hohen Temperaturen nicht unverändert überstehen; diese Verfahren liefern daher keine oder völlig unzureichende Ausbeuten.

Diese Schwierigkeiten können mit einer von Eaborn [9] vorgeschlagenen Methode weitgehend umgangen werden, bei der man substituiertes Phenyltrimethylstannan mit Dichlorobis(ligand)platin(II)-Verbindungen umsetzt:



Reaktion (1) wird durch Sauerstoff und Feuchtigkeit nicht beeinträchtigt, liefert bei den für die Durchführung erforderlichen Temperaturen mit überschüssigem Phenyltrimethylstannan die Bis(phenyl)platin(II)-Verbindungen im Gegensatz zur lithium- bzw. magnesium-organischen Methode, bei der als Folge der notwendigen niedrigen Temperaturen häufig nur Monosubstitution eintritt. Außerdem bietet Gl. 1 die Möglichkeit, auch mit reduktions-labilen funktionellen Gruppen substituierte Phenyl-Liganden einzuführen. Schließlich sind die Trialkylphenylstannane stabil; sie können daher auf Vorrat gehalten werden und ermöglichen zudem eine direkte dünnschicht-chromatographische Kontrolle des Reaktionsfortschritts. Kürzlich konnten wir den Anwendungsbereich dieser Methode durch Einsatz substituierter Tri(n-butyl)(phenyl)stannane dahingehend erheblich erweitern, daß mit diesem Reagenz auch sterisch stark – z. B. durch Substituenten in beiden *ortho*-Positionen – abgeschirmte Aryl-Liganden eingeführt werden konnten [10,11]. Außerdem vermeidet man mit dieser Variante den Umgang mit dem toxischen Chlortrimethylstannan.

Auf der Basis dieser Überlegungen planten wir die Synthesen der angestrebten substituierten Bis(naphthyl)platin-Verbindungen über die zinn-organische Methode und berichten in dieser Arbeit über die Darstellung der dazu erforderlichen Trimethyl(naphthyl)stannane (1) und Tri(n-butyl)(naphthyl)stannane (2).

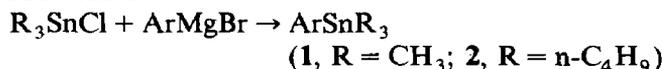
Synthesen

Die Trialkyl(naphth-1-yl)stannane 1 und 2 wurden aus 1-Naphthyllithium (Methode A) bzw. 1-Naphthylmagnesiumbromid (Methode B) und Trialkylchlorstannan in Tetrahydrofuran synthetisiert:

Methode A



Methode B



Außerdem wurden einige Trimethyl(naphthyl)stannane auch aus Trimethylstannyl-natrium und substituierten 1-Bromnaphthalinen (Methode C) dargestellt:

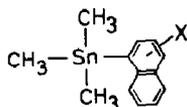
Methode C



Die – auch bei Anwendung der verwandten Methoden A bzw. B teilweise stark differierenden – Synthesebedingungen sind im experimentellen Teil beschrieben.

Tabelle 1

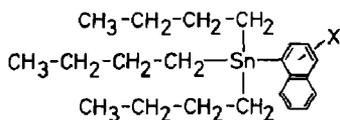
Synthetisierte Verbindungen 1a-d



	1a [12]		1b	1c	1d
Subst. X-	H-		2-H ₃ C-	2-CH ₃ O-CO-	4-(CH ₃) ₃ SnO-CO-
Methode	A	B	B	C	C
Ausbeute (%)	57	56	21	41	39

Tabelle 2

Synthetisierte Verbindungen 2a-i



	2a [12]		2b		2c		2d	2e
Subst. X-	H-		2-CH ₃ -		4-Br-		2-CH ₃ O-	4-CH ₃ O-
Methode	A	B	A	B	A	B	B	B
Ausbeute (%)	44	62	74	36	72	54	43	56
	2f		2g	2h	2i			
Subst. X-	2-CH ₃ CH ₂ O-		4-(CH ₃) ₂ N-	4-(CH ₃) ₂ (OH)C-	4-(C ₆ H ₅)(CH ₃)(OH)C-			
Methode	A	B	B	A	A			
Ausbeute (%)	45	59	31	43	30			

Die dargestellten Verbindungen sind unter Angabe der jeweiligen Synthesemethode und der auf den eingeschlagenen Wegen erzielten Ausbeuten in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt.

Nach Methode B wurde außerdem 2-Tri(n-butyl)stannyl-naphthalin (3a) synthetisiert.

Experimenteller Teil

Verwendete Geräte und Methoden wie in Lit. [13].

Im Folgenden werden zur Charakterisierung bzw. Identifizierung nur diejenigen spektroskopischen Daten mitgeteilt, die unmittelbar als Grundlage für Konstitutions- und Konfigurations-Aussagen verwendet wurden; vollständige Daten bzw. gegebenenfalls Spektrenkopien können für Vergleichszwecke angefordert werden.

Synthesen

Alle präparativen Arbeiten wurden – soweit im Synthesegang erforderlich – in scharf getrockneten Reaktionsgefäßen unter Argon-Schutzgas in der Schlenk-Technik durchgeführt; die resultierenden Trialkyl(naphthyl)stannane sind bei Raumtemperatur sauerstoff- und wasserbeständig.

Trimethyl-(2-methylnaphth-1-yl)stannan [2-Methyl-1-(trimethylstannyl)-naphthalin] (**1b**). Zu einer aus 6.88 g (31.0 mmol) 1-Brom-2-methyl-naphthalin und 0.76 g (31.0 mmol) Magnesium in 70 ml absol. Tetrahydrofuran (Abk. THF) innerhalb von 2 h unter Rückfluß hergestellten Lösung der entstandenen Grignard-Verbindung wurde bei Raumtemp. eine Lösung von 4.90 g (24.0 mmol) Chlortrimethylstannan in 50 ml THF getropft. Das Reaktionsgemisch wurde dann 3 h unter Rückfluß, danach 13 h bei Raumtemp. gerührt und schließlich mit 200 g Eiswasser versetzt. Nach dem 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. Ausb. 4.0 g (54%), gelbes Öl. Die kapillar-gaschromatographische Analyse (vgl. dazu auch [14]) ergab 2-Methyl-1-(trimethylstannyl)-naphthalin/7-Methyl-1-(trimethylstannyl)-naphthalin = 9.7/1.0. Zur Reinigung wurde dieses Produkt (13.5 mmol) anschließend in 75 ml CH₂Cl₂ bei Raumtemp. mit 1.0 g (2.7 mmol) [Pt(COD)Cl₂] [15] 16 h lang gerührt. 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-Verbindung(en) abfiltriert und vom Filtrat schließlich das Lösungsmittel vollständig entfernt und der Rückstand in einer Kugelrohr-Apparatur destilliert. Das so gereinigte Produkt wurde nochmals in gleicher Weise mit 0.199 g (0.5 mmol) [Pt(COD)Cl₂] umgesetzt und das Produkt wie oben aufgearbeitet. Ausb. 1.54 g (21%). IR (Film zwischen KBr-Platten): 1620, 1500 (Gerüstschwingungen); 810, 740 (γ [C–H_{aromat}]); 519, 515 (ν_{as} [Sn–CH₃], ν_s [Sn–CH₃]). ¹H-NMR (CDCl₃; 60 MHz): 0.78 (s, Sn(CH₃)₃; flankiert von 2 d durch ¹¹⁷Sn, ¹¹⁹Sn: ²J[¹¹⁷Sn,H] 54, ²J[¹¹⁹Sn,H] 52 Hz); 2.87 (s; CH₃; flankiert von 2 d; ⁴J[¹¹⁷Sn,H] 7.6, ⁴J[¹¹⁹Sn,H] 7.4 Hz); 7.35–8.45 (kompl. m der 6H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 9.0/3.1/6.0 (ber. 9/3/6). MS (EI): M⁺ m/e = 306 (ber. 306 für ¹²⁰Sn). Analyse: Gef.: C, 55.15; H, 5.90. C₁₄H₁₈Sn (305.01) ber.: C, 55.13; H, 5.95%.

Trimethyl[2-(methoxycarbonyl)naphth-1-yl]stannan [1-Trimethylstannyl-2-naphthoesäuremethylester] (**1c**). Eine aus 1.00 g (43.0 mmol) fein zerkleinertem Natrium und 2.48 g (7.6 mmol) Hexamethyldistannan in 60 ml Tetraethylenglykoldimethylether hergestellte Lösung von Trimethylstannylnatrium wurde durch einen Glaswollebausch unter O₂- und Feuchtigkeitsausschluß in einen Tropftrichter filtriert und bei 0 °C zu einer intensiv gerührten Lösung von 1.96 g (7.4 mmol) 1-Brom-2-naphthoesäuremethylester in 60 ml Tetraglyme getropft. Nach 5 h wurde die Lösung auf 100 g Eiswasser gegossen; das Hydrolysat wurde jeweils dreimal mit je 100 ml n-Hexan und je 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit 300 ml Wasser ausgeschüttelt, über Na₂SO₄ getrocknet und dann im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der gelbe ölige Rückstand wurde im Vakuum in einer Kugelrohr-Apparatur destilliert. Ausb. 0.46 g (41%); Schmp. 67 °C. IR (KBr): 1705 (ν [C=O]); 1460 (δ [CH₃] in Sn(CH₃)₃); 1435 (δ [CH₃] in COOCH₃); 1250 (ν [C–O]); 830, 785, 770 (γ [C–H_{aromat}]); 525, 515 (ν_{as} [Sn–CH₃]; ν_s [Sn–CH₃]). ¹H-NMR (CDCl₃): 0.40 (s; Sn(CH₃)₃; flankiert von 2

d mit $^2J[^{117}\text{Sn},\text{H}]$ 52, $^2J[^{119}\text{Sn},\text{H}]$ 54 Hz); 3.93 (s; CH_3O); 7.35–8.54 (kompl. m der $6\text{H}_{\text{aromat}}$); gem. Int.-Verh. 8.2/3.2/6.7 (ber. 9/3/6). MS (EI): $M^+ m/e = 350$ (ber. 350 für ^{120}Sn). Analyse: Gef.: C, 51.82; H, 5.31. $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Sn}$ (348.99) ber.: C, 51.62; H, 5.20%.

Trimethyl[4-(trimethylstannylcarboxylato)naphth-1-yl]stannan [1-Trimethylstannyl-4-trimethylstannylcarboxylato-naphthalin] (1d). Die Verbindung entstand als Produkt der geplanten Synthese des 4-Trimethylstannyl-1-naphthoesäurebenzylester analog zur Synthese von **1c** aus 5.00 g (15.3 mmol) Hexamethyldistannan, 1.70 g (73.9 mmol) Natrium in 180 ml Tetraglyme und 5.17 g (1.52 mmol) 4-Brom-naphthoesäurebenzylester in 60 ml Tetraglyme. Der Ansatz wurde 5 h bei 0°C gerührt, auf 250 g Eiswasser gegossen, dann wurden 300 ml CDCl_3 und 150 ml einer wässrigen Lösung von 20 g NH_4Cl hinzugefügt. Nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase dreimal mit je 100 ml CHCl_3 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen und im Rotationsverdampfer weitgehend vom Lösungsmittel befreit. Zur Abtrennung noch anhaftenden Tetraglymes wurde nach Zugabe von 200 ml Wasser mit 100 ml n-Heptan ausgeschüttelt. Nach Phasentrennung wurde die Wasser/Tetraglyme-Schicht noch dreimal mit je 100 ml n-Heptan extrahiert, wobei die einzelnen Extraktionsschritte durch Kapillar-GC überwacht wurden. Die vereinigten organischen Extrakte wurden dreimal mit je 100 ml Wasser gewaschen und auf 50 ml eingeeengt; dabei kristallisierte **1d** aus (stärkeres Einengen erhöhte die Ausbeute nicht weiter). Ausb. 2.22 g (39%); Schmp. 148–149 $^\circ\text{C}$. IR (KBr): 1550, 1410 ($\nu_{\text{as}}, \nu_{\text{s}}$ von COO); 1455, 1375 ($\delta[\text{CH}_3]$); 555 ($\nu[\text{Sn}-\text{C}]$, carboxylat-gebunden); 510 ($\nu[\text{Sn}-\text{C}]$, naphthyl-gebunden); 400 ($\nu[\text{Sn}-\text{O}]$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.55 (s; Naphthyl- $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$, flankiert von 2 d; $^2J[^{117}\text{Sn},\text{H}]$ 52.4, $^2J[^{119}\text{Sn},\text{H}]$ 55.0 Hz); 0.75 (s; O- $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ mit 2 d; $^2J[^{117}\text{Sn},\text{H}]$ 56.2; $^2J[^{119}\text{Sn},\text{H}]$ 59.2 Hz); 7.35–8.40, 9.05–9.40 (kompl. m der $6\text{H}_{\text{aromat}}$); gem. Int. Verh. 9.1/9.1/5.8 (ber. 9/9/6). MS (EI): $M^+ m/e = 500$ (ber. 500 für ^{120}Sn). Analyse: Gef.: C, 41.41; H, 4.84. $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{Sn}_2$ (497.78) ber.: C, 41.02; H, 4.86%.

Tri(n-butyl)(naphth-1-yl)stannan [1-Tri(n-butyl)stannyl-naphthalin] (2a). *Methode B*: Analog zu **1b** aus 20.71 g (100 mmol) 1-Bromnaphthalin, 2.43 g (100 mmol) in 150 ml THF (2 h bei 50°C) und 32.55 g (100 mmol) Tri(n-butyl)chlorstannan in 100 ml THF (3 h bei 40°C); Ausb. 23.01 g (62%).

Methode A: Zu einer aus 7.20 g (34.8 mmol) 1-Bromnaphthalin durch 2-stünd. Zutropfen von 22 ml einer 1.6 M Lösung von n-Butyllithium (35.2 mmol in n-Hexan) bei -10°C in 70 ml Diethylether hergestellten Lösung von 1-Lithionaphthalin wurden bei 0°C 11.4 g (35.0 mmol) Tri(n-butyl)chlorstannan in 20 ml Ether getropft. Nach 4 h Rühren bei 0°C und weiteren 18 h bei Raumtemp. wurde das Reaktionsgemisch auf 250 g Eiswasser gegossen und mit 250 ml CH_2Cl_2 geschüttelt. Nach Phasentrennung wurde die wässrige Schicht dreimal mit je 100 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert. Ausb. 6.34 g (44%). IR (Film): 1600 (Gerüstschw.); 1460, 1450 ($\delta_{\text{as}}[\text{CH}_3]$, $\delta_{\text{s}}[\text{CH}_2]$); 1375 ($\delta_{\text{s}}[\text{CH}_3]$); 785, 770 ($\gamma[\text{C}-\text{H}_{\text{aromat}}]$); 690, 660, 595, 510 (typ. für SnBut_3). $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 0.9–2.4 (kompl. m; n- C_4H_9); 6.8–8.2 (kompl. m der $7\text{H}_{\text{aromat}}$); gem. Int.-Verh. 27.0/6.6 (ber. 27/7). MS (EI): $M^+ m/e = 418$ (ber. 418 für ^{120}Sn). Analyse: Gef.: C, 63.76; H, 8.57. $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{Sn}$ (417.18) ber.: C, 63.34; H, 8.22%.

Tri(n-butyl)-(2-methylnaphth-1-yl)stannan [1-Tri(n-butyl)stannyl]-2-methyl-naph-

thalin) (2b). *Methode B*: Analog zu **1b** aus 12.59 g (57.0 mmol) 1-Brom-2-methylnaphthalin [8] 1.39 g (57.0 mmol) Mg in 50 ml Diethylether/Benzol (9/1; 3 h unter Rückfluß) und 18.08 g (50.0 mmol) Tri(*n*-butyl)chlorstannan in 50 ml Ether (13 h unter Rückfluß). Reinigung wie **1b**. Ausb. 7.81 g (36%).

Methode A: Analog zu **2a** aus 9.00 g (41.0 mmol) 1-Brom-2-methylnaphthalin, 26.5 ml (41.0 mmol) 1.55 *M* *n*-Butyllithium/*n*-Hexan in 60 ml Ether (2 h, -10°C) und 9.23 g (28.0 mmol) Tri(*n*-butyl)chlorstannan in 30 ml Ether (3.5 h bei -10°C , dann 13 h bei Raumtemp.). Aufarbeitung wie bei **1b**. Ausb.: Rohprodukt 8.9 g (75%), nach Reinigung mit $[\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ [8] Reinprodukt 2.73 g (23%); $n_{\text{D}}^{20} = 1.5641$; Sdp. $139\text{--}140^{\circ}\text{C}/0.12$ Torr. IR (Film): 1620, 1580, 1500 (Gerüstschw.); 1465, 1455 ($\delta_{\text{s}}[\text{CH}_2]$, $\delta_{\text{as}}[\text{CH}_3]$); 1375 ($\delta_{\text{s}}[\text{CH}_3]$); 810, 775, 740 ($\gamma[\text{C-H}_{\text{aromat}}]$); 690, 675, 595, 505 (typ. für SnBu_3). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.43–2.00 (kompl. m; $\text{n-C}_4\text{H}_9$); 2.60 (s; CH_3 , flankiert von d; $^4J[^{117}\text{Sn},\text{H}] = ^4J[^{119}\text{Sn},\text{H}] = 7.6$ Hz); 7.00–8.20 (kompl. m der $6\text{H}_{\text{aromat}}$); gem. Int.-Verh. 27.5/2.8/5.7 (ber. 27/3/6). MS (EI): $M^+ m/e = 432$ (ber. 432 für ^{120}Sn). 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%.

Tri(n-butyl)(4-brom-naphth-1-yl)stannan {4-Brom-1-[tri(*n*-butyl)stannyl]naphthalin} (2c). *Methode B*: Analog zu **1b** aus 8.90 g (31.1 mmol) 1,4-Dibromnaphthalin, 0.75 g (30.9 mmol) Mg (6 h unter Rückfluß in 80 ml Diethylether) und 7.42 g (22.8 mmol) Tri(*n*-butyl)chlorstannan (3 h unter Rückfluß, 10 h bei Raumtemp.). Ausb. 6.1 g (54%), lt. Kapillar-Gaschromatogramm durch 10% SnBu_3 (1-naphth) verunreinigt.

Methode A: Eine Suspension von 26.3 g (92.0 mmol) 1,4-Dibromnaphthalin in 250 ml Diethylether wurde bei -50°C mit 56.0 ml (89.6 mmol) 1.6 *M* *n*-Butyllithium/*n*-Hexan versetzt. Nach beendetem Zutropfen wurde das Reaktionsgemisch noch 2 h bei -45°C gerührt. Anschließend wurden 28.5 g (88.0 mmol) Tri(*n*-butyl)chlorstannan in 50 ml Ether zugetropft. Danach wurde die Reaktionsmischung zur Vervollständigung des Umsatzes innerhalb von 2 h auf -10°C erwärmt, erneut auf -70°C abgekühlt und bei dieser Temp. mit 7.0 g (160 mmol) festem CO_2 versetzt. Das Kühlbad wurde entfernt und die Reaktionsmischung nach Erwärmen auf -10°C auf 300 g Eiswasser gegossen. Nach Zugabe von 300 ml CH_2Cl_2 wurde die wässrige Phase mit konz. Natronlauge auf pH 14 alkalisiert. Die Phasen wurden getrennt, die wässrige Phase dreimal mit je 100 ml CH_2Cl_2 ausgeschüttelt und von den vereinigten organischen Phasen nach Trocknung über Na_2SO_4 das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde durch Destillation in der Kugelrohr-Apparatur gereinigt. Ausb. 31.5 g (72%), gelbes Öl; Sdp. $190^{\circ}\text{C}/0.05$ Torr. IR (Film); 1575, 1550, 1500 (Gerüstschw.); 1465, 1455 ($\delta_{\text{s}}[\text{CH}_2]$, $\delta_{\text{as}}[\text{CH}_3]$); 1375 ($\delta_{\text{s}}[\text{CH}_3]$); 850, 825, 745 ($\gamma[\text{C-H}_{\text{aromat}}]$); 695, 665, 600, 505 (typ. für SnBu_3). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.6–2.4 (kompl. m; $\text{n-C}_4\text{H}_9$); 7.0–8.4 (kompl. m der $6\text{H}_{\text{aromat}}$); gem. Int.-Verh. 28.0/5.0 (ber. 27/6). MS (EI): $M^+ m/e = 496$ (ber. 496 für ^{79}Br , ^{120}Sn). Analyse: Gef.: C, 53.05; H, 6.79. $\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{BrSn}$ (496.2) ber.: C, 53.26; H, 6.70%.

Tri(n-butyl)(2-methoxynaphth-1-yl)stannan {1-[Tri(*n*-butyl)stannyl]-2-methoxynaphthalin} (2d). *Methode B*: Analog zu **2b** aus 14.20 g (59.9 mmol) 1-Brom-2-methoxynaphthalin, 1.45 g (60.0 mmol) Mg in 80 ml THF (2.5 h unter Rückfluß) und 14.65 g (45.0 mmol) Tri(*n*-butyl)chlorstannan in 50 ml THF (7.5 h unter Rückfluß, 15 h bei Raumtemp.). Ausb. 8.65 g (43%), gelbes Öl; Sdp. $153\text{--}156^{\circ}\text{C}/0.14\text{--}0.16$ Torr; $n_{\text{D}}^{20} = 1.5660$. IR (Film): 1620, 1585, 1500

(Gerüstschw.); 1470, 1460 ($\delta_{as}[\text{CH}_3]$, $\delta_s[\text{CH}_2]$); 1380 ($\delta_s[\text{CH}_3]$); 1240 ($\nu[\text{C}(sp^2)\text{-O}]$); 1060 ($\nu[\text{C}(sp^3)\text{-O}]$); 800, 770, 745 ($\gamma[\text{C-H}_{\text{aromat}}]$); 670, 650, 600, 520 (typ. für SnBu_3). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.6–2.0 (kompl. m; $n\text{-C}_4\text{H}_9$); 3.77 (s; CH_3O); 6.9–7.9 (kompl. m der $6\text{H}_{\text{aromat}}$); gem. Int.-Verh. 27.0/3.1/6.1 (ber. 27/3/6). MS (EI): M^+ $m/e = 448$ (ber. 448 für ^{120}Sn). Analyse: Gef.: C, 62.08; H, 8.11. $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{OSn}$ (447.23) ber.: C, 61.77; H, 8.11%.

Tri(n-butyl)(4-methoxynaphth-1-yl)stannan {1-[Tri(n-butyl)stannyl]-4-methoxynaphthalin} (2e). *Methode B*: Analog zu 1b aus 12.53 g (52.8 mmol) 1-Brom-4-methoxynaphthalin, 1.29 g (53.0 mmol) Mg in 90 ml THF (3.5 h unter Rückfluß) und 13.40 g (41.2 mmol) Tri(n-butyl)chlorstannan in 60 ml THF (2 h bei 40 °C, 15 h bei Raumtemp.). Ausb. 10.32 g (56%), gelbes Öl; Sdp. 140 °C/0.21 Torr; $n_D^{20} = 1.5662$. IR (Film): 2850 ($\nu[\text{CH}_3\text{O}]$); 1620, 1580, 1510 (Gerüstschw.); 1470, 1460 ($\delta_{as}[\text{CH}_3]$, $\delta_s[\text{CH}_2]$); 1380 ($\delta_s[\text{CH}_3]$); 1265 ($\nu[\text{C}(sp^2)\text{-O}]$); 1085 ($\nu[\text{C}(sp^3)\text{-O}]$); 810, 760 ($\gamma[\text{C-H}_{\text{aromat}}]$); 695, 665, 600, 515 (typ. für SnBu_3). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.7–2.3 (kompl. m; $n\text{-C}_4\text{H}_9$); 4.10 (s; CH_3O); 6.9–9.0 (kompl. m eines ABCD-Spektrums) und AB-Spektrum mit δ_A 6.93 (d; $^3J_{[A,B]}$ 7.6 Hz) und δ_B 7.66 (d; $^3J_{[A,B]}$ 7.6 Hz); gem. Int.-Verh. 26.8/3.0/6.2 (ber. 27/3/6). MS (EI): M^+ $m/e = 448$ (ber. 448 für ^{120}Sn). Analyse: Gef.: C, 61.45; H, 8.04. $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{OSn}$ (447.23) ber.: C, 61.77; H, 8.11%.

Tri(n-butyl)[2-(ethoxy)naphth-1-yl]stannan {1-[Tri(n-butyl)stannyl]-2-(ethoxy)naphthalin} (2f). *Methode B*: Analog zu 2a aus 15.60 g (62.1 mmol) 1-Brom-2-ethoxynaphthalin, 1.51 g (62.1 mmol) Mg in 90 ml THF (3 h unter Rückfluß) und 15.08 g (46.3 mmol) Tri(n-butyl)chlorstannan in 50 ml THF (3 h bei 40 °C, 15 h bei Raumtemp.); Ausb. 12.70 g (59%).

Methode A: Zu einer aus 9.45 g (37.6 mmol) 1-Brom-2-ethoxynaphthalin in 70 ml Diethylether und 25.0 ml (38.8 mmol) einer 1.55 M Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan innerhalb von 1.5 h bei –10 °C hergestellten Lösung von 2-Ethoxy-1-lithionaphthalin wurden 11.0 g (34.1 mmol) Tri(n-butyl)chlorstannan in 20 ml Ether getropft. Die Lösung wurde dann innerhalb von 4 h auf Raumtemp. erwärmt und noch eine weitere h bei dieser Temp. gerührt. Dann wurden 5.0 g (114 mmol) festes CO_2 zugegeben, die Mischung wurde mit 200 g Eiswasser versetzt und schließlich das Produkt nach Alkalisieren der wässrigen Phase mit 2 N Natronlauge mit 200 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Nach dreimaligem Ausschütteln der wässrigen Phase mit je 100 ml CH_2Cl_2 wurden die organischen Phasen vereinigt, über Na_2SO_4 getrocknet und im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Aufarbeitung des Rohproduktes durch Vakuumrektifikation. Ausb. 7.10 g (45%); Sdp. 174–176 °C/0.2 Torr; $n_D^{20} = 1.5622$. IR (Film): 1620, 1590, 1500 (Gerüstschw.); 1460, 1450 ($\delta_{as}[\text{CH}_3]$, $\delta_s[\text{CH}_2]$); 1380 ($\delta_s[\text{CH}_3]$); 1230 ($\nu[\text{C}(sp^2)\text{-O}]$); 1060 ($\nu[\text{C}(sp^3)\text{-O}]$); 809, 770, 745 ($\gamma[\text{C-H}_{\text{aromat}}]$); 690, 660, 550, 500 (typ. für SnBu_3). $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 0.59–1.55 (kompl. m; $n\text{-C}_4\text{H}_9$ und $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$); 4.25 (q; 3J 7 Hz, $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$); 7.10–8.30 (kompl. m der $6\text{H}_{\text{aromat}}$); gem. Int.-Verh. 30.6/1.8/5.5 (ber. 30/2/6). 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%.

Tri(n-Butyl)[4-(dimethylamino)naphth-1-yl]stannan {1-[Tri(n-butyl)stannyl]-4-(dimethylamino)naphthalin} (2g). *Methode B*: Analog zu 1b aus 2.50 g (10.0 mmol) 1-Brom-4-(dimethylamino)naphthalin, 0.24 g (10.0 mmol) Mg in 40 ml THF (4 h unter Rückfluß) und 2.93 g (9.0 mmol) Tri(n-butyl)chlorstannan in 20 ml THF (16 h bei 40 °C). Ausb. 1.31 g (31%). IR (Film): 2780 ($\nu[(\text{CH}_3)_2\text{N}]$); 1580, 1510

(Gerüstschw.); 1470, 1460 ($\delta_{as}[\text{CH}_3]$, $\delta_s[\text{CH}_2]$); 1380 ($\delta_s[\text{CH}_3]$); 1325 ($\nu[\text{C}(sp^2)\text{-N}]$); 830, 760 ($\gamma[\text{C-H}_{\text{aromat}}]$); 687, 660, 510 (typ. für SnBu_3). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.7–2.3 (kompl. m; $n\text{-C}_4\text{H}_9$); 2.90 (s; $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 6.9–8.5 (kompl. m der $6\text{H}_{\text{aromat}}$); gem. Int.-Verh. 27.0/5.6/6.1 (ber. 27/6/6). MS (EI): $M^+ m/e = 461$ (ber. 461 für ^{120}Sn). Analyse: Gef.: C, 62.88; H, 8.83; N, 2.94. $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{NSn}$ (460.62) ber.: C, 62.66; H, 8.53; N, 3.04%.

Tri(n-butyl)[4-(2-hydroxy-prop-2-yl)naphth-1-yl]stannan {1-[*Tri(n-butyl)stannyl*]-4-(2-hydroxy-prop-2-yl)naphthalin} (**2h**). Zu einer aus 6.74 g (13.6 mmol) **2c** in 100 ml Diethylether und 9.0 ml (14.4 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium/*n*-Hexan bei -30°C hergestellten und 1 h gerührten Lösung von *Tri(n-butyl)(4-lithionaphth-1-yl)stannan* {1-[*Tri(n-butyl)stannyl*]-4-lithionaphthalin} wurden bei -20°C 15.80 g (20.00 ml; 272 mmol) Aceton getropft; die Lösung wurde noch 1 h bei -20°C gerührt und dann mit 200 g Eiswasser hydrolysiert. Nach Schütteln mit 200 ml Ether und Phasentrennung wurde die wässrige Phase viermal mit je 100 ml Ether extrahiert; von den vereinigten, über Na_2SO_4 getrockneten organischen Phasen wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand zunächst durch Kugelrohr-Destillation vorgereinigt. Das – noch durch mitentstandenes 1-*Tri(n-butyl)stannyl*naphthalin verunreinigte – Destillat wurde dann an in *n*-Hexan mit 1% Fluoreszenzindikator F_{254} gepacktem Alumina B [Super I, Woelm] in *n*-Heptan/Diethylether (8/2) chromatographiert. Ausb. 2.20 g (43%); Schmp. $38\text{--}40^\circ\text{C}$. IR (CsI): 3320 (breit; $\nu[\text{O-H}]$); 1580, 1500 (Gerüstschw.); 1460 ($\delta_{as}[\text{CH}_3]$, $\delta_s[\text{CH}_2]$); 1375 ($\delta_s[\text{CH}_3]$); 1150 ($\nu[\text{C-O}]$); 835, 820, 740 ($\gamma[\text{C-H}_{\text{aromat}}]$); 690, 665, 600, 505 (typ. für SnBu_3). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.6–2.1 (kompl. m; $n\text{-C}_4\text{H}_9$); 1.90 (s; 2 CH_3); 2.0 (s; OH; Signal verschwindet nach Schütteln mit D_2O); 7.3–9.1 (kompl. m der $6\text{H}_{\text{aromat}}$); gem. Int.-Verh. 27.4/5.7/1.0/5.9 (ber. 27/6/1/6). MS (EI): $M^+ m/e = 476$ (ber. 476 für ^{120}Sn). Analyse: Gef.: C, 63.22; H, 8.45. $\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{OSn}$ (475.30) ber.: C, 63.18; 8.48%.

Tri(n-butyl)[4-(1-hydroxy-1-phenyl-ethyl)naphth-1-yl]stannan {1-[*Tri(n-butyl)stannyl*]-4-(1-hydroxy-1-phenylethyl)naphthalin} (**2i**). Analog zu **2h** aus 6.14 g (12.4 mmol) **2c** in 60 ml Diethylether, 8.0 ml (12.8 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium/*n*-Hexan und 5.15 g (43.0 mmol) Methylphenylketon. Ausb. 1.99 g (30%), gelbes Öl. IR (Film): 3580, 3470 ($\nu[\text{OH}_{\text{frei}}]$, $\nu[\text{OH}_{\text{H-Brücke}}]$, breit); 1600, 1580, 1500, 1490 (Gerüstschw.); 1465, 1445 ($\delta_{as}[\text{CH}_3]$, $\delta_s[\text{CH}_2]$); 1380 ($\delta_s[\text{CH}_3]$); 1100 ($\nu[\text{C-O}]$); 840, 795, 770 ($\gamma[\text{C-H}_{\text{aromat}}$, Naphthyl); 760, 705 ($\gamma[\text{C-H}_{\text{aromat}}$ und $\delta[\text{Ring}]$, Phenyl); 690, 660, 600, 510 (typ. für SnBu_3). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.5–2.3 (kompl. m; $n\text{-C}_4\text{H}_9$); 2.10 (s; CH_3); 2.60 (s; OH, verschwindet nach Schütteln mit D_2O); 7.1–8.4 (kompl. m der $11\text{H}_{\text{aromat}}$); gem. Int.-Verh. 30.6/0.8/10.6 (ber. (27 + 3)/1/11). MS (EI): $M^+ m/e = 538$ (ber. 538 für ^{120}Sn). Analyse: Gef.: C, 66.84; H, 7.54. $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{OSn}$ (537.38) ber.: C, 67.05; H, 7.88%.

Tri(n-butyl)(naphth-2-yl)stannan {2-[*Tri(n-butyl)stannyl*]naphthalin} (**3a**). Methode B: Analog zu **1b** aus 5.27 g (25.4 mmol) 2-Bromnaphthalin, 0.64 g (26.1 mmol) Mg in 60 ml THF (2.5 h unter Rückfluß) und 6.16 g (18.9 mmol) *Tri(n-butyl)chlorstannan* in 25 ml THF (4 h unter Rückfluß). Ausb. 3.85 g (49%; Lit. [6] 27.3%), gelbes Öl; Sdp. $174^\circ\text{C}/0.13$ Torr; $n_{\text{D}}^{20} = 1.5580$ (1.5649 [6]). IR (Film): 1600, 1500 (Gerüstschw.); 1470, 1460 ($\delta_{as}[\text{CH}_3]$; $\delta_s[\text{CH}_2]$); 1380 ($\delta_s[\text{CH}_3]$); 815, 740 ($\gamma[\text{C-H}_{\text{aromat}}]$); 690, 670, 600, 520 (typ. für SnBu_3). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.7–2.2 (kompl. m; $n\text{-C}_4\text{H}_9$); 7.6–8.3 (kompl. m der $7\text{H}_{\text{aromat}}$); gem. Int.-Verh. 27.5/6.5 (ber. 27/6). MS (EI): $M^+ m/e = 418$ (ber. 418 für ^{120}Sn). Analyse: Gef.: C, 63.18; H, 8.21. $\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{Sn}$ (417.18) ber.: C, 63.34; H, 8.22%.

Dank

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

Literatur

- 1 P.S. Braterman, R.J. Cross und G.B. Young, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 1306; (1977) 1892.
- 2 W. Böse, *Diplom-Arbeit Univ. Ulm*, 1977.
- 3 H.-A. Brune und J. Ertl, *Liebigs Ann. Chem.*, (1980) 928.
- 4 J. Ertl, D. Grafl, H.-A. Brune und G. Schmidtberg, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1141.
- 5 U. Bayer und H.-A. Brune, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1883) 226; 38 (1983) 621.
- 6 H.-A. Brune, R. Hess und G. Schmidtberg, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 2011.
- 7 H.-A. Brune, R. Hess und G. Schmidtberg, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 1772.
- 8 U. Belluco, *Organometallic and Coordination Chemistry of Platinum*, Academic Press, London, 1974.
- 9 C. Faborn, H.L. Hornfeld und D.R.M. Walton, *J. Organomet. Chem.*, 10 (1967) 529.
- 10 C. Weisemann und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) 133.
- 11 T. Debaerdemaeker, C. Weisemann und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 350 (1988) 91.
- 12 O. Buchmann, M. Grosjean und J. Nasielski, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 71 (1962) 467.
- 13 R. Baumgärtner, G. Laube, G. Schmidtberg und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 221.
- 14 H.-A. Brune, W. Schäfer, K.-H. Spohn und C. Weisemann, *J. Organomet. Chem.*, 316 (1986) 367.
- 15 H.C. Clark und L.E. Manzer, *J. Organomet. Chem.*, 59 (1973) 411.