

Platin-Kohlenstoff- σ -Bindungen mit gehinderter Rotation: Chloro(2-alkoxynaphth-1-yl){2,3,5,6- η^4 -bicyclo[2.2.1]hepta- 2,5-dien}platin(II). Synthesen und Struktur

Tony Debaerdemaeker ^a, Claus Weisemann ^b und Hans-Albert Brune ^{b*}

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

(Eingegangen den 11. Februar 1988)

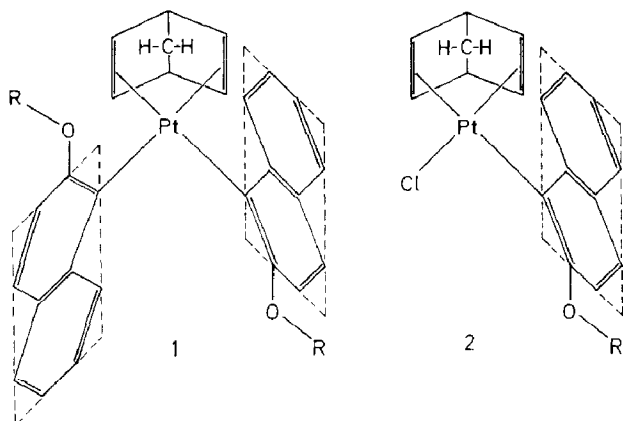
Abstract

The syntheses of chloro(2-methoxy-naphth-1-yl){2,3,5,6- η^4 -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene}platinum(II) (**2a**) and chloro(2-ethoxy-naphth-1-yl){2,3,5,6- η^4 -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene}platinum(II) (**2b**) are described. ¹H NMR spectroscopy has revealed that the substituted 1-naphthyl ligand is perpendicularly orientated with respect to the plane defined by the four valencies of dsp^2 -hybridized platinum and does not rotate around the platinum-carbon σ -bond. **2b** crystallizes in the space group $P2_1/n$ with a 11.969(4), b 12.584(4), c 11.607(3) Å, β 110.16(3)°, $Z = 4$. The structure of **2b** shows that there is no additional coordinative interaction between *ortho*-oxygen and platinum; therefore the suppression of the rotation around the platinum-carbon σ -bonds is exclusively caused by steric hindrance.

Zusammenfassung

Die Synthesen von Chloro(2-methoxy-naphth-1-yl){2,3,5,6- η^4 -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien}platin(II) (**2a**) und Chloro(2-ethoxy-naphth-1-yl){2,3,5,6- η^4 -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien}platin(II) (**2b**) werden beschrieben. ¹H-NMR-spektroskopisch wird nachgewiesen, dass der substituierte 1-Naphthyl-Ligand senkrecht zu der durch die Valenzen des dsp^2 -hybridisierten Zentralatoms definierten Ebene orientiert ist und nicht um die Platin-Kohlenstoff- σ -Bindung rotiert. Kristalldaten für **2b**: Raumgruppe $P2_1/n$, a 11.969(4), b 12.584(4), c 11.607(3) Å, β 110.16(3)°, $Z = 4$. Die Struktur belegt, dass die Aufhebung des Rotationsfreiheitsgrades um die σ -Bindung nicht durch eine zusätzliche koordinative Wechselwirkung zwischen *ortho*-ständigem Sauerstoff und Platin sondern vielmehr allein durch sterische Hinderung verursacht wird.

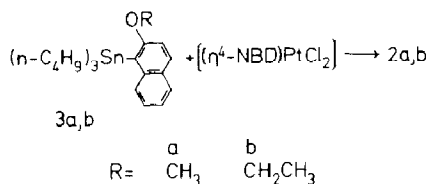
An der Verbindung {2,3,5,6- η^4 -Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien}-(*E*)-bis(2-ethoxy-naphth-1-yl)platin(II) (**1**) konnten wir kürzlich die - nicht unerwartete - vollständige



Behinderung der Rotation der beiden substituierten Naphth-1-yl-Liganden um die Platin-Kohlenstoff- σ -Bindungen nachweisen [1]. Die Aufhebung des Rotationsfreiheitsgrades ist offensichtlich eine Folge des grossflächigen Charakters beider Liganden.

Wir haben nun die Frage gestellt, ob bereits *ein* grossflächiger und ein Ligand normaler Grösse ausreichen, eine solche Rotationsbehinderung zu erzeugen. In diesem Zusammenhang berichten wir hier über Synthesen und dynamisches Verhalten von Chloro(2-methoxy-naphth-1-yl){2,3,5,6- η^4 -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien}-platin(II) (**2a**; R = CH₃) und Chloro(2-ethoxy-naphth-1-yl){2,3,5,6- η^4 -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien}platin(II) (**2b**; R = CH₂CH₃) und über die Kristall- und Molekülstruktur von **2b**.

2a, b wurden durch Reaktion von Tri(*n*-butyl)(2-alkoxynaphth-1-yl)stannan (**3a, b**) [1] in siedendem Dichlormethan mit Dichloro{2,3,5,6- η^4 -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien}platin(II) [2] erhalten.



Der in **2a, b** noch vorhandene Chloro-Ligand konnte selbst durch Anwendung eines grossen Überschusses von **3a, b** nicht mehr direkt durch den substituierten 1-Naphthyl-Rest ersetzt werden; Verschärfung der Reaktionsbedingungen durch längerdauernden Erhitzen oder Verwendung eines höhersiedenden Lösungsmittels verursachte Zersetzung von **2a, b** (diese Substitution des zweiten Chloro-Liganden gelang jedoch dadurch, dass man ihn vorher durch Silbernitrat oder -tetrafluoroborat eliminierte [1]).

In den ¹H-NMR-Spektren von **2a** und **2b** (s. Experimenteller Teil) beobachtet man für die olefinischen Protonen des 2,5-Heptadien-(Norbornadien-)Liganden (NBD) jeweils zwei Signalgruppen; jede dieser Signalgruppen wird durch die aus der zusätzlichen Kopplung mit dem magnetisch aktiven Isotop ¹⁹⁵Pt ($I = \frac{1}{2}$; 33.7% natürl. Häufigkeit) resultierenden Satelliten mit stark unterschiedlichen Kopp-

lungskonstanten ($^2J[^{195}\text{Pt},\text{H}]$ 72 bzw. 34 Hz für **2a**, 78 bzw. 34 Hz für **2b**) flankiert. Als Konsequenz des stark *trans*-labilisierenden Einflusses von Aryl-Liganden [3–5] (vgl. auch die Strukturanalyse) und durch Vergleich mit den entsprechenden Kopplungskonstanten in (η^4 -NBD)bis(naphth-1-yl)platin(II)-Verbindungen [1,6] kann das Signal mit der kleineren $^2J[^{195}\text{Pt},\text{H}]$ -Kopplungskonstanten jeweils den zum Naphthyl-Liganden *trans*-ständigen olefinischen Protonen zugeordnet werden; sie sind nicht äquivalent, doch ist der Unterschied in den chemischen Verschiebungen so gering, dass die Signalgruppe (bei 60 MHz Arbeitsfrequenz) nicht vollständig aufgelöst werden kann. Im Gegensatz dazu erkennt man für die zum Chloro-Liganden *trans*-ständigen olefinischen Protonen zwei – wenn auch dicht benachbarte – Signale, welche die aus der unmittelbaren Nachbarschaft des Naphthyl-Liganden verursachte Nicht-Äquivalenz und damit das Fehlen einer Symmetrieebene in der durch die von den Valenzen des dsp^2 -hybridisierten Platins definierten Ebene eindeutig belegen. Die Nicht-Äquivalenz wird durch Temperaturerhöhung (bis 55 °C) nicht aufgehoben.

Aus den $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Beobachtungen kann abgeleitet werden, dass – zunächst bezogen auf die Zeitskala der NMR-Spektroskopie – der 2-Alkoxy-naphth-1-yl-Ligand stationär senkrecht oder nahezu senkrecht zu der oben definierten “Platin”-Ebene orientiert ist und nicht um die Platin–Kohlenstoff- σ -Bindung rotieren kann. Diese Aufhebung des Rotations-Freiheitsgrades kann zwei Ursachen haben: (a) der *ortho*-substituierte 1-Naphthyl-Ligand kann sich als Folge seiner grossen Flächenausdehnung nicht mehr an den Nachbar-Liganden vorbeidrehen und wird daher zur Platin-Ebene in eine (zeitlich gemittelte) Senkrechtstellung gezwungen, um die nur noch Torsionsschwingungen möglich sind, oder/ und (b) es ist eine zusätzliche koordinative Wechselwirkung zwischen einem der nicht-bindenden Elektronenpaare am Sauerstoff des *ortho*-Alkoxy-Substituenten und einem potentiell angelegten unbesetzten Zustand am Platin (das eine 16er Elektronen-Konfiguration besitzt) ausgebildet. Zur Klärung dieser Frage haben wir von **2b** eine Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt.

Röntgen-Strukturanalyse [7*]

Figur 1 zeigt die Projektion der Elementarzelle auf die *a,c*-Ebene, Fig. 2 die Darstellung des Moleküls mit der Atomnumerierung. In der Tab. 1 sind die Bindungslängen, in der Tab. 2 die zwischen den Bindungen auftretenden Winkel und in der Tab. 3 schliesslich die Atom-Parameter zusammengefasst.

In den Molekülen von **2a** und **2b** existiert kein Symmetrie-Element (s. o.); sie bilden daher jeweils Enantiomere. In Fig. 1 erkennt man deutlich, dass die beiden Enantiomeren von **2b** gemeinsam die Elementarzelle aufbauen und symmetrisch bezüglich eines Inversionszentrums zueinander angeordnet sind. Die Elementarzelle und damit der Kristall sind mithin achiral.

Das Platin ist angenähert quadratisch planar koordiniert und daher dsp^2 -hybridisiert. Die Entfernungen von Platin, Chlor, dem direkt an Platin gebundenen Kohlenstoff-Atom [C(10)] des Naphthyl-Liganden und den Zentren der beiden Doppelbindungen des NBD [C(13)=C(14) und C(18)=C(19)] von der mit der Meth-

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

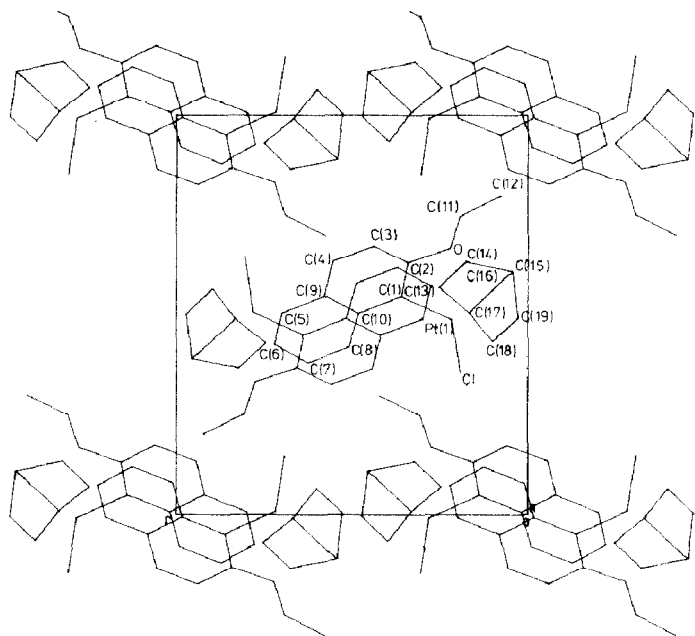


Fig. 1. Projektion der Elementarzelle von **1b** auf die *a,c*-Ebene.

ode der kleinsten Fehlerquadratsumme berechneten “besten” Ebene sind kleiner als 0.03 Å. Der Strukturwinkel zwischen den Verbindungslinien vom Platin zu den Zentren der beiden Doppelbindungen ($\approx 70^\circ$) weicht zwar als Folge des starren und kompakten Charakters des Norbornadiens stark von 90° ab; dagegen wird jedoch der gegenüberliegende Winkel C(1)–Pt–Cl zwischen den zum NBD *trans*-ständigen Liganden mit praktisch 90° nicht wesentlich beeinflusst. Die Länge der

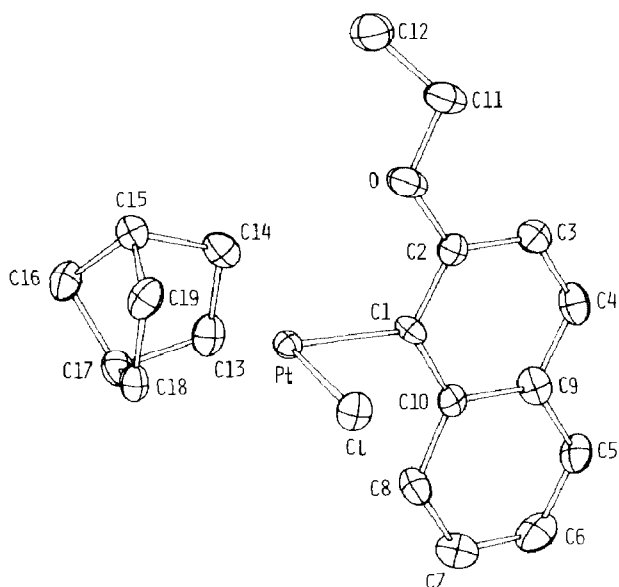


Fig. 2. Molekülstruktur von Chloro(η^4 -NBD)(2-ethoxynaphth-1-yl)platin(II).

Tabelle 1

Bindungslängen (Å) (Standardabweichungen in Klammern)

Pt–Cl	2.309(3)	C(10)–C(1)	1.45(1)
Pt–C(1)	2.03(1)	O–C(11)	1.39(2)
Pt–Z(1) ^a	2.01(1)	C(11)–C(12)	1.46(3)
Pt–Z(2) ^a	2.20(2)	Pt–C(13)	2.15(1)
C(1)–C(2)	1.37(2)	Pt–C(14)	2.12(1)
C(2)–C(3)	1.40(2)	Pt–C(18)	2.31(1)
C(2)–O	1.40(2)	Pt–C(19)	2.30(1)
C(3)–C(4)	1.37(2)	C(13)–C(14)	1.45(2)
C(4)–C(9)	1.42(2)	C(14)–C(15)	1.58(2)
C(9)–C(5)	1.42(2)	C(15)–C(16)	1.52(2)
C(5)–C(6)	1.38(2)	C(16)–C(17)	1.54(1)
C(6)–C(7)	1.41(2)	C(17)–C(18)	1.54(2)
C(7)–C(8)	1.37(2)	C(17)–C(13)	1.52(2)
C(8)–C(10)	1.41(2)	C(18)–C(19)	1.39(2)
C(9)–C(10)	1.43(2)	C(15)–C(19)	1.52(2)

^a Z(1)[Z(2)] ist der Mittelpunkt der Doppelbindung C(13)–C(14) [C(18)–C(19)].

Platin–Kohlenstoff- σ -Bindung (2.03 Å) gleicht den sonst in Verbindungen des Typs (η^4 -Dien)bis(aryl)platin(II) (2.01 Å [8]; 2.03 Å [9]; 2.02 Å [9]) ermittelten Abständen; sie ist daher trotz der sterischen Beanspruchung normal. Auch die Platin–Chlor-Bindungslänge (2.31 Å) entspricht den in den anderen Chloro–Platin-Komplexen mit zum Chlor *trans*-ständiger olefinischer Doppelbindung gemessenen Werten [10,11]. Der Abstand vom Platin zum Zentrum der dem Naphthyl-Liganden *trans*-ständigen Doppelbindung ist mit 2.20 Å deutlich länger als zum Zentrum der dem Chlor *trans*-ständigen Doppelbindung (2.01 Å). Dies ist offensichtlich eine Folge des

Tabelle 2

Bindungswinkel (°) (Standardabweichungen in Klammern)

C(1)–Pt–Cl	90.8(3)	C(9)–C(5)–C(6)	119.2(12)
Cl–Pt–Z(2) ^a	102.2(3)	C(5)–C(6)–C(7)	121.3(12)
Z(1) ^a –Pt–Z(2) ^a	68.7(5)	C(6)–C(7)–C(8)	119.2(12)
Z(1) ^a –Pt–C(1)	98.2(5)	C(7)–C(8)–C(10)	122.2(13)
C(1)–Pt–Z(2) ^a	166.7(4)	C(8)–C(10)–C(9)	117.6(10)
Cl–Pt–Z(1) ^a	170.9(4)	C(8)–C(10)–C(1)	123.6(11)
Pt–C(1)–C(2)	120.2(8)	C(2)–O–C(11)	120.4(12)
Pt–C(1)–C(10)	120.9(7)	O–C(11)–C(12)	108.4(17)
C(1)–C(2)–C(3)	122.1(10)	C(13)–C(14)–C(15)	103.7(11)
C(1)–C(10)–C(9)	118.7(9)	C(14)–C(15)–C(16)	99.7(9)
C(1)–C(2)–O	114.7(11)	C(14)–C(15)–C(19)	100.4(11)
C(3)–C(2)–O	123.2(10)	C(15)–C(19)–C(18)	106.5(10)
C(2)–C(3)–C(4)	120.6(11)	C(17)–C(18)–C(19)	106.9(10)
C(2)–C(1)–C(10)	118.9(10)	C(16)–C(15)–C(19)	102.5(11)
C(3)–C(4)–C(9)	120.2(13)	C(16)–C(17)–C(18)	100.4(8)
C(4)–C(9)–C(5)	120.2(12)	C(13)–C(17)–C(18)	102.4(10)
C(4)–C(9)–C(10)	119.4(10)	C(13)–C(17)–C(16)	99.6(10)
C(10)–C(9)–C(5)	120.4(10)	C(15)–C(16)–C(17)	94.8(11)
		C(14)–C(13)–C(17)	106.4(11)

^a Vgl. Tab. 1.

Tabelle 3

Atomkoordinaten und Temperaturfaktor $\langle U \rangle = 1/3 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j$

Atom	x	y	z	$\langle U \rangle$
Pt	0.6806(0)	0.4912(0)	0.2172(0)	0.032(1)
Cl	0.5485(3)	0.3534(2)	0.1932(3)	0.048(2)
C(1)	0.6385(8)	0.5486(8)	0.3603(9)	0.035(8)
C(2)	0.5609(10)	0.6314(9)	0.3432(10)	0.041(10)
C(3)	0.5308(11)	0.6747(9)	0.4397(12)	0.051(12)
C(4)	0.5789(11)	0.6345(10)	0.5561(11)	0.049(11)
C(5)	0.7101(10)	0.5069(11)	0.7007(10)	0.048(11)
C(6)	0.7919(13)	0.4254(13)	0.7228(14)	0.063(14)
C(7)	0.8215(11)	0.3786(10)	0.6267(12)	0.052(11)
C(8)	0.7744(10)	0.4201(10)	0.5105(12)	0.048(12)
C(9)	0.6615(10)	0.5494(8)	0.5805(11)	0.044(10)
C(10)	0.6938(8)	0.5060(8)	0.4827(9)	0.034(8)
C(11)	0.4294(13)	0.7490(11)	0.1921(15)	0.059(14)
C(12)	0.4295(22)	0.7989(17)	0.0781(20)	0.070(20)
C(13)	0.8490(11)	0.5698(10)	0.2536(12)	0.051(12)
C(14)	0.7523(10)	0.6345(9)	0.1767(12)	0.048(11)
C(15)	0.7492(12)	0.6090(10)	0.0423(13)	0.053(12)
C(16)	0.8817(11)	0.5925(11)	0.0676(12)	0.054(12)
C(17)	0.8968(9)	0.5079(10)	0.1677(11)	0.047(10)
C(18)	0.7925(11)	0.4333(9)	0.1017(10)	0.044(11)
C(19)	0.7020(12)	0.4960(10)	0.0278(11)	0.049(11)
O	0.5142(10)	0.6686(8)	0.2228(9)	0.074(11)

Anisotrope Temperaturfaktoren

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pt	32(0)	32(0)	31(0)	-2(0)	11(0)	2(0)
Cl	49(2)	48(2)	47(2)	-7(1)	19(1)	-10(1)
C(1)	27(5)	35(5)	39(6)	-5(4)	7(4)	8(4)
C(2)	45(6)	45(6)	35(6)	1(5)	16(5)	3(5)
C(3)	58(8)	43(7)	54(8)	-1(6)	24(6)	7(6)
C(4)	48(7)	60(7)	43(7)	-23(6)	19(6)	-8(6)
C(5)	49(6)	69(8)	26(5)	-3(6)	10(5)	-2(6)
C(6)	51(8)	84(10)	40(8)	15(8)	-2(6)	-6(7)
C(7)	44(7)	47(7)	49(7)	-10(6)	-3(6)	-5(5)
C(8)	39(7)	58(7)	48(7)	-6(6)	17(6)	6(6)
C(9)	41(6)	37(6)	53(7)	-21(5)	15(5)	-18(5)
C(10)	23(4)	37(5)	43(5)	-4(5)	11(4)	-11(4)
C(11)	51(8)	48(7)	74(10)	9(7)	16(7)	15(6)
C(12)	102(15)	60(10)	53(10)	-1(9)	29(11)	20(11)
C(13)	45(7)	59(7)	54(7)	-12(6)	23(6)	-22(6)
C(14)	42(6)	33(6)	71(9)	-12(6)	21(6)	-7(5)
C(15)	54(8)	54(7)	61(8)	8(6)	31(7)	12(6)
C(16)	51(7)	68(8)	50(7)	5(6)	25(6)	-8(6)
C(17)	32(5)	58(7)	53(7)	1(6)	16(5)	3(6)
C(18)	51(7)	50(7)	35(6)	-8(5)	21(6)	-1(5)
C(19)	61(8)	55(7)	30(6)	-9(6)	14(6)	-14(7)
O	97(8)	71(6)	61(6)	19(5)	35(6)	48(6)

starken *trans*-labilisierenden Einflusses von Aryl-Liganden, dessen Auswirkung bereits an den Kopplungskonstanten $^2J[^{195}\text{Pt},\text{H}]$ beobachtet wurde. Während die Bindungslänge der zum Naphthyl-Liganden *trans*-ständigen Doppelbindung

[C(18)=C(19)] (1.38 Å) mit derjenigen im (η^4 -NBD)-(*E*)-bis(2-ethoxynaphth-1-yl)platin(II) [8] übereinstimmt und sogar mit derjenigen im freien NBD [12] vergleichbar ist, findet man für die Bindungslänge der dem Chloro-Liganden *trans*-ständigen Doppelbindung [C(13)=C(14)] mit 1.45 Å einen signifikant grösseren Wert, der fast einer Einfachbindung zwischen zwei sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff-Atomen (1.46–1.47 Å) entspricht. Diese unterschiedlichen Bindungslängen beider Doppelbindungen sind offensichtlich die strukturelle Konsequenz der Tatsache, dass die dem Naphthyl-Liganden *trans*-ständige Doppelbindung nur relativ schwach als Folge des starken *trans*-labilisierenden Effektes gebunden wird und daher auch nur eine geringfügige Verlängerung erfährt, während die dem Chlor *trans*-konfigurierte Doppelbindung normal koordinativ gebunden wird. Das Naphthalin-System ist eben; seine Flächennormale steht mit 79.2° nahezu senkrecht zur Flächennormalen der durch die Valenzen des dsp^2 -hybridisierten Platins definierten Ebene. Die Annahme erscheint begründet, dass beide Ebenen im freien Molekül (im zeitlichen Mittel) senkrecht zueinander orientiert sind und dass die Abweichung vom 90°-Winkel im Kristall ein Packungseffekt ist. Sauerstoff und Platin liegen in der durch die Kohlenstoff-Atome des Naphthalin-Systems definierten Ebene (Abweichungen: Pt 0.016 Å; O –0.006 Å).

Der Platin–Sauerstoff-Abstand beträgt 3.060 Å. Er ist damit erheblich grösser als die Summe der Van-der-Waals-Radien beider Atome. Damit existiert zweifelsfrei *keine* zusätzliche Sauerstoff–Platin-Koordination. Die Ursache für die Einschränkung der Rotation um die Platin–Kohlenstoff- σ -Bindung ist damit ausschliesslich sterischer Natur.

Experimenteller Teil

Verwendete Geräte und Methoden wie in Lit. [13]. Röntgen-Strukturanalyse: Die Röntgenmessung eines Kristalls ($0.4 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$) erfolgte bei Raumtemperatur auf einem Philips-PW1100-Einkristalldiffraktometer (Mo- K_α -Strahlung, Graphit-monochromator, λ 0.71069 Å). Kristalldaten: Monoklin, $P2_1/n$; a 11.969(4), b 12.584(4), c 11.607(3) Å; β 110.16(3)°; $Z = 4$; gemessene Dichte 2.0009 g cm⁻³ (Flotationsmethode, CCl₄, CH₂I₂), berechnete Dichte 1.999 g cm⁻³. $\theta/2\theta$ -Messbetrieb; Messbereich 4° ≤ 2 θ ≤ 50°; $\pm h \pm k \pm l$; 2880 unabhängige Reflexe wurden erfasst. Lp- und empirische Absorptionskorrektur (μ 83.62 cm⁻¹) [14]. Die 2400 Reflexe mit $F_0 \geq 1.5\sigma(F_0)$ wurden für die weiteren Rechnungen benutzt. Strukturbestimmung mit der XMY-Methode [15,16]. Verfeinerung der Nicht-H-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren. Es wurde nicht versucht, die Lage der H-Atome zu bestimmen. Abschliessender *R*-Indiz $R = 0.041$. Maximale Restelektronendichte 1.1 e Å⁻³. Formfaktorwerte für Neutralatome aus [17]; Korrekturwerte aus [18] Benutztes Programmsystem: SHELX76-System [19].

1-(Tri-*n*-butylstannyl)-2-methoxynaphthalin

Zu einer aus 14.72 g (62.1 mmol) 1-Brom-2-methoxynaphthalin [20] und 1.51 g (62.1 mmol) Magnesiumspänen in 90 ml absol. Tetrahydrofuran hergestellten Lösung von 2-Methoxynaphth-1-yl-magnesiumbromid wurde unter Rühren bei 40°C eine Lösung von 14.7 g (45.0 mmol) Tri(*n*-butyl)chlorstannan 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 Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer abgezogen und der ölige gelbe Rückstand über eine Vigreux-Kolonne rektifiziert. Die bei 153–156 °C/0.15 Torr übergelende Fraktion wurde isoliert. Ausbeute 8.6 g (43%), gelbes Öl. IR (Film, cm^{-1}): 3040 ($\nu[\text{C}(\text{sp}^2)\text{--H}]$); 2980 ($\nu[\text{C}(\text{sp}^3)\text{--H}]$); 2820 ($\nu[\text{H}_3\text{CO}]$); 1240 ($\nu[\text{C}(\text{sp}^2)\text{--O}]$); 1060 ($\nu[\text{C}(\text{sp}^3)\text{--O}]$); 800, 770, 745 ($\gamma[\text{C--H}_{\text{aromat}}]$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz): δ 0.6–2.0 (kompl. m der n-Butyl-Protonen); 3.77 (s; CH_3O); 6.9–7.9 (kompl. m der H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 27.0/3.0/6.1 (ber. 27/3/6). MS (EI): $M^+ m/e = 448$ (berechnet 448 für ^{120}Sn). Analyse: Gef.: C, 62.08; H, 8.11. $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{OSn}$ (447.23) ber.: C, 61.77; H, 8.12%.

Chloro(2-methoxy-naphth-1-yl){2,3,5,6- η^4 -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien}platin(II) (**2a**)

0.32 g (0.89 mmol) Dichloro{2,3,5,6- η^4 -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien}platin(II) [2] und 1.13 g (2.53 mmol) 1-(Tri-n-butylstannyl)-2-methoxynaphthalin wurden 8 h unter Rückfluss in 46 ml CH_2Cl_2 erhitzt. Nach Zugabe von 20 ml Methanol wurde das CH_2Cl_2 im Rotationsverdampfer entfernt, der graubraune Niederschlag isoliert und säulenchromatographisch (Kieselgel 60 mit 10% H_2O desaktiviert; 80 cm Säule inn. D. 2 cm; CH_2Cl_2) gereinigt. Ausb. 0.190 g **2a** (45%), gelbe Kristalle, Schmp. 158 °C (Zers.). IR (KBr, cm^{-1}): 3100–3010 ($\nu[\text{C}(\text{sp}^2)\text{--H}]$); 2940 ($\nu[\text{C}(\text{sp}^3)\text{--H}]$); 2840 ($\nu[\text{H}_3\text{CO}]$); 1230 ($\nu[\text{C}(\text{sp}^2)\text{--O}]$); 1040 ($\nu[\text{C}(\text{sp}^3)\text{--O}]$); 818, 800, 780, 770, 760 ($\gamma[\text{C--H}_{\text{aromat}}]$); 315 ($\nu[\text{Pt--Cl}]$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz): δ 1.70 (verbr. s; CH_2 aus NBD); 4.02 (s; CH_3O); 3.9–4.4 (kompl. m; $\text{H}_{\text{Brückenkopf}}$ aus NBD); 4.7–4.9 (kompl. m; $1\text{H}_{\text{olefin trans}}$ zu Cl; $^2J[^{195}\text{Pt,H}]$ 72 Hz); 5.1–5.3 (kompl. m; $1\text{H}_{\text{olefin trans}}$ zu Cl; $^2J[^{195}\text{Pt,H}]$ 72 Hz); 5.9 (kompl. m; $2\text{H}_{\text{olefin trans}}$ zu Methoxynaphthyl; $^2J[^{195}\text{Pt,H}]$ 34 Hz); 6.9–8.0 (kompl. m von $5\text{H}_{\text{aromat}}$); 8.4–8.8 (kompl. m des H_{aromat} peri-ständ. zu Pt); gem. Int.-Verh. 2.2/5.0/1.9/1.9/5.1/0.9 (ber. 2/(3+2)/(1+1)/2/5/1). MS (EI): $M^+ m/e = 479$ (ber. 479 für ^{35}Cl , ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 45.06; H, 3.52. $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{ClOPt}$ (479.87) ber.: C, 45.05; H, 3.57%.

Chloro(2-ethoxy-naphth-1-yl){2,3,5,6- η^4 -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien}platin(II) (**2b**)

Analog zu **2a** aus 0.32 g (0.89 mmol) Dichloro{2,3,5,6- η^4 -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien}platin(II) [2] und 1.16 g (2.53 mmol) 1-(Tri-n-butylstannyl)-2-ethoxy-naphthalin [1]. Ausb. 0.317 g (72%); gelbe Kristalle, Schmp. 168 °C (Zers.). IR (KBr, cm^{-1}): 3080, 3040 ($\nu[\text{C}(\text{sp}^2)\text{--H}]$); 2980 ($\nu[\text{C}(\text{sp}^3)\text{--H}]$); 2860 ($\nu[\text{CH}_2\text{O}]$); 1230 ($\nu[\text{C}(\text{sp}^2)\text{--O}]$); 1060 ($\nu[\text{C}(\text{sp}^3)\text{--O}]$); 800, 775, 770, 765, 750 ($\gamma[\text{C--H}_{\text{aromat}}]$); 310 ($\nu[\text{Pt--Cl}]$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 300 MHz): 1.54 (t; OCH_2CH_3 ; 3J 6.6 Hz); 1.73–1.83 (kompl. m; CH_2 aus NBD); 4.14–4.29 (kompl. m; $\text{H}_{\text{Brückenkopf}}$ aus NBD, überlagert von OCH_2CH_3); 4.83 (verbr. s, flankiert von $^{195}\text{Pt,H}$ -Satelliten; $1\text{H}_{\text{olefin}}$ aus NBD *trans* zu Cl; $^2J[^{195}\text{Pt,H}]$ 78 Hz); 5.33 (verbr. s, flankiert von $^{195}\text{Pt,H}$ -Satelliten; $1\text{H}_{\text{olefin}}$ aus NBD *trans*-ständ. zu Cl; $^2J[^{195}\text{Pt,H}]$ 78 Hz); 5.82–6.05 (kompl. m; $2\text{H}_{\text{olefin trans}}$ zum Naphthyl-Lig.; $^2J[^{195}\text{Pt,H}]$ 34 Hz); 6.90–7.79 (kompl. m von $5\text{H}_{\text{aromat}}$); 8.49 (d; 3J 8.44 Hz; $1\text{H}_{\text{aromat}}$ peri-ständ. zu Pt); gem. Int.-Verh. 3.2/2.0/4.0/1.0/0.9/2.1/5.0/0.9 (ber. 3:2/4/1/1/2/5/1). MS (EI): $M^+ m/e = 493$ (ber. 493 für ^{35}Cl , ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 46.17; H, 3.53. $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{ClOPt}$ (493.89) ber.: C, 46.21; H, 3.88%.

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 D.W. Wertz und M.A. Moseley, *Spectrochim. Acta*, 36A (1980) 467.
- 3 T.G. Appleton, H.C. Clark und L.E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.*, 10 (1973) 335.
- 4 W.-D. Müller und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) 391.
- 5 H.-A. Brune, W.-D. Müller und K.-H. Spohn, *Z. Naturforsch. B*, 41 (1986) 211.
- 6 C. Weisemann, Dissertation, Univ. Ulm 1987.
- 7 Die vollständigen Strukturdaten sind unter der Reg.-Nr. CSD 52864 beim Fachzentrum für Energie und Physik am Kernforschungszentrum Karlsruhe hinterlegt.
- 8 T. Debaerdemaeker, C. Weisemann und H.-A. Brune, *Acta Cryst.*, C43 (1987) 432.
- 9 T. Debaerdemaeker, B. Stapp und H.-A. Brune, *Acta Cryst.*, C43 (1987) 473.
- 10 F.R. Hartley, *Chem. Rev.*, (1973) 163.
- 11 A.B. Goel und D. van der Veer, *Inorg. Chim. Acta*, 65 (1982) L205.
- 12 A.B. Goel, S. Goel und D. van der Veer, *Inorg. Chim. Acta*, 65 (1982) L205.
- 13 R. Baumgärtner, G. Laube, G. Schmidtberg und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 221.
- 14 N. Walker und D. Stuart, *Acta Cryst.*, A39 (1983) 158.
- 15 T. Debaerdemaeker und M.M. Woolfson, *Acta Cryst.*, A39 (1983) 193.
- 16 T. Debaerdemaeker, XMY-Programm, Univ. Ulm, 1986.
- 17 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Cryst.*, A24 (1968) 321.
- 18 D.T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem., Phys.*, 53 (1970) 189.
- 19 G. Sheldrick, SHELX-76-Programm für Kristallstrukturbestimmung, Univ. Cambridge, United Kingdom, 1976.
- 20 Ng. Ph. Buu-Hoi, *Liebigs Ann. Chem.*, 556 (1944) 1.