

## Synthesen von Bis(naphthyl)platin(II)-Verbindungen

Claus Weisemann <sup>a</sup>, Günther Schmidtberg <sup>b</sup> und Hans-Albert Brune <sup>\*a</sup>

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

(Eingegangen den 27. Juni 1988)

### Abstract

The bis(naphthyl)platinum(II) compounds with substituents in the 2- or 4-positions of the naphthyl ligands, (1,2,5,6- $\eta^4$ -cycloocta-1,5-diene)bis(naphth-1-yl)platinum(II), (1,2,5,6- $\eta^4$ -hexa-1,5-diene)bis(naphth-1-yl)platinum(II) (2,3,5,6- $\eta^4$ -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene)bis(naphth-1-yl)platinum(II), *cis*-bis(dimethylsulfoxide)bis(naphth-1-yl)platinum(II) and *cis*-bis(naphth-1-yl)bis(triphenylphosphane)platinum(II), have been synthesized from the organo-tin compounds trimethyl(naphth-1-yl)stannane or tri(*n*-butyl)(naphth-1-yl)stannane with substituents in analogous positions.

### Zusammenfassung

Ausgehend von den zinn-organischen Verbindungen Trimethyl(naphth-1-yl)stannan bzw. Tri(*n*-butyl)(naphth-1-yl)stannan mit Substituenten in der 2- bzw. 4-Position der Naphthyl-Liganden wurden die entsprechend substituierten Bis(naphth-1-yl)platin(II)-Verbindungen (1,2,5,6- $\eta^4$ -Cycloocta-1,5-dien)bis(naphth-1-yl)platin(II), (1,2,5,6- $\eta^4$ -Hexa-1,5-dien)bis(naphth-1-yl)platin(II), (2,3,5,6- $\eta^4$ -Bicyclo[2.2.1]hepta-1,5-dien)-bis(naphth-1-yl)platin(II), *cis*-Bis(dimethylsulfoxid)bis(naphth-1-yl)platin(II) und *cis*-Bis(naphth-1-yl)bis(triphenylphosphan)platin(II) dargestellt.

### Einleitung

Verbindungen vom Typ *cis*-Bis(phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (**1**) eliminieren thermisch unter relativ milden Bedingungen [1] und photochemisch [2] sogar bei tiefen Temperaturen das Biphenyl-System:



Die zugehörigen *trans*-Konfigurationen sind dagegen unter vergleichbaren Bedingungen stabil. Durch Untersuchung von Derivaten von **1**, die in den verschiedenen

Positionen der platin-gebundenen Phenyl-Ringe Substituenten trugen, und durch Vergleich mit den Substituenten-Positionen in den aus **1** durch die reduktive Eliminierung (Gl. 1) gebildeten substituierten Biphenylen und insbesondere durch "Kreuzungs-Experimente" [3–9] wurde nachgewiesen, daß diese Eliminierung ein Beispiel für eine konzertierte, stereospezifische pericyclische Reaktion an einem Übergangsmetall ist. Für den Verlauf der Eliminierung sind zwei Mechanismen denkbar: (a) Die von den beiden Kohlenstoff-Atomen C(1) und C(1') und vom Platin zur Ausbildung der Platin-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindungen in **1** beigesteuerten Hybrid-Orbitale erzeugen im Übergangszustand der Reaktion (Gl. 1) ein 3-Zentren-4-Elektronen-Bindungssystem, das anschließend unter Ausbildung einer  $\sigma$ -Bindung zwischen C(1) und C(1') zum Biphenyl und unter Entstehung eines nicht-bindenden Elektronen-Zustandes an dem – dadurch von der oxidativen Wertigkeit +2 zu 0 reduzierten – Platin zerfällt. An diesem Reaktionsverlauf wären ausschließlich Wechselwirkungen von  $\sigma$ -Symmetrie beteiligt (" $\sigma$ -Mechanismus"); nach dem Prinzip von der Erhaltung der Orbital-Symmetrie erweist er sich als symmetrie-erlaubt [10]. (b) Aus den beiden  $2p_z$ -Orbitalen von C(1) und C(1') beginnt sich – unter partieller Aufhebung des aromatischen Charakters in den beiden Phenyl-Ringen – eine  $\sigma$ -Bindung unter Verknüpfung beider Ringe auszubilden; die bei der konzertierten Lösung der beiden Platin-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindungsbeziehungen frei werdenden Elektronenpaare stellen dann – unter Umhybridisierung der von C(1) und C(1') zu den Bindungen zum Platin beigesteuerten  $sp^2$ -Hybrid-Orbitale zu reinen  $2p_z$ -Orbitalen – den aromatischen Charakter im entstehenden Biphenyl und einen nicht-bindenden Elektronen-Zustand am Platin her [11] (" $\pi$ -Mechanismus").

Die Beobachtung, daß die reduktive Eliminierung (Gl. 1) stets dann durch eine besonders niedrige Aktivierungs-Enthalpie und eine stark negative Aktivierungs-Entropie gekennzeichnet ist [5–7,12–14], wenn in einem der beiden Phenyl-Ringe durch Substituenten mit Donor-Funktion die  $\pi$ -Elektronendichte auf C(1) erhöht, im zweiten Phenyl-Ring dagegen durch Substituenten mit Akzeptor-Funktion auf C(1') erniedrigt ist, wurde als Einleitung der Reaktion und energetische Absenkung des Übergangszustandes durch eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen beiden Phenyl-Ringen und damit als Hinweis auf die unmittelbare Beteiligung der  $\pi$ -Elektronen-Systeme im Sinne von Mechanismus (b) gedeutet. Der Reaktionsverlauf nach (b) setzt jedoch voraus, daß die Ebenen der beiden Phenyl-Ringe angenähert parallel zueinander und weitgehend senkrecht zu derjenigen Ebene angeordnet sind, die durch die vom  $dsp^2$ -hybridisierten Platin ausgehenden Valenzen bestimmt wird. Röntgen-Strukturanalysen [15–22] und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen [23–27] belegen zwar, daß diese Voraussetzung erfüllt ist, doch schließt die nachgewiesene Molekülstruktur den Reaktionsverlauf über den  $\sigma$ -Mechanismus (a) nicht aus.

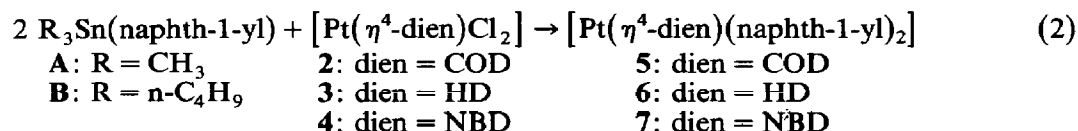
Bindet man nun statt der Phenyl-Ringe Naphthyl-Systeme an das Platin, so ist ebenfalls die angenäherte Senkrechtstellung beider Naphthyl-Liganden zur Platin-Ebene vorgegeben [21,22]. Der Naphthyl-Ring läßt sich jedoch entweder über die 1- oder über die 2-Position an das Zentralmetall binden. Die Aktivierungs-Enthalpien der reduktiven Binaphthyl-Eliminierung lassen beim Ablauf über den  $\sigma$ -Mechanismus nur geringfügige Unterschiede zwischen 1- bzw. 2-Naphthyl-Verbindungen voraussehen. Dagegen ist für den  $\pi$ -Mechanismus ein wesentlicher Unterschied in den Aktivierungs-Enthalpien der reduktiven Eliminierung in Abhängigkeit von der

Bindung über C(1) oder über C(2) der Naphthalin-Systeme an das Platin zu erwarten; denn bei der Bindung der Naphthyl-Liganden über C(1) ist eine wesentlich ausgeprägtere Resonanz-Stabilisierung des Übergangs-Zustandes als bei Bindung über C(2) an das Platin zu erwarten. Wir vermuten daher, daß durch Vergleich der Aktivierungs-Parameter der reduktiven Eliminierung des Binaphthyl-Systems aus *cis*-Bis(naphth-1-yl)platin(II)- bzw. *cis*-Bis(naphth-2-yl)platin(II)-Verbindungen eine sichere Entscheidung über den Mechanismus der reduktiven Eliminierung möglich sein sollte. Auf der Grundlage dieser Überlegungen haben wir eine Reihe systematisch durch Substituenten und Coliganden modifizierter *cis*-Bis(naphthyl)platin(II)-Verbindungen synthetisiert und kinetisch untersucht.

## Synthesen

*cis*-Bis(phenyl)bis(ligand)platin(II)-Verbindungen können auf besonders sicherem Wege und mit guten Ausbeuten durch Reaktion von Dichloro(1,2,5,6- $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)platin(II) [28] mit Trimethyl(phenyl)zinn-Verbindungen zu Bis(phenyl)-(1,2,5,6- $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)platin(II)-Verbindungen dargestellt werden [29,30], in denen dann der COD-Ligand durch andere zweizählige oder – dann im allgemeinen unter Erhaltung der *cis*-Konfiguration der Phenyl-Ringe – einzählige Neutralliganden ausgetauscht werden. Wir haben den Anwendungsbereich dieser Methode, die gegenüber den klassischen Verfahren der Einführung von Phenyl-Liganden an Übergangsmetallhalogenide über Phenyllithium- bzw. Phenyl-Grignard-Verbindungen wesentliche Vorteile bietet, durch Verwendung der Aryltri(n-butyl)stannane [31,32] erweitert und in dieser Arbeit auf die Synthese sterisch behinderter Bis(naphthyl)platin(II)-Verbindungen angewendet. Über die für diese Synthesen erforderlichen Trialkyl(naphthyl)stannan-Edukte wurde bereits berichtet [33]. Sind allerdings – wie bei den 2-substituierten Naphth-1-yl-Liganden – die eingeführten Aryl-Gruppen sterisch anspruchsvoll, so kann der COD-Ligand nicht mehr oder nur unter so drastischen Bedingungen ausgetauscht werden, daß dabei weitgehende Zersetzung der Komplexe resultiert. Daher haben wir bei den Synthesen der Bis(naphthyl)platin(II)-Verbindungen als  $\eta^4$ -Dien-Liganden neben dem Cycloocta-1,5-dien (COD) auch das flexiblere Hexa-1,5-dien (HD) und das im Vergleich zum COD kompaktere Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (Norbornadien; NBD) als neutrale Coliganden in den Dichloro( $\eta^4$ -dien)platin(II)-Edukten eingesetzt.

Der Synthesegang wird durch Gleichung (2) beschrieben:



Die dargestellten ( $\eta^4$ -Dien)bis(naphth-1-yl)platin(II)-Verbindungen 5, 6 und 7 sind mit den jeweils erzielten Ausbeuten und den eingesetzten Stannanen A bzw. B in der Tabelle 1 zusammengestellt.

Außerdem wurden analog aus Tri(n-butyl)(naphth-2-yl)stannan und [Pt(COD)Cl<sub>2</sub>] (2) bzw. [Pt(NBD)Cl<sub>2</sub>] (4) (1,2,5,6- $\eta^4$ -Cycloocta-1,5-dien)bis(naphth-2-yl)platin(II) (8; 84%) und (2,3,5,6- $\eta^4$ -Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)bis(naphth-2-yl)platin(II)

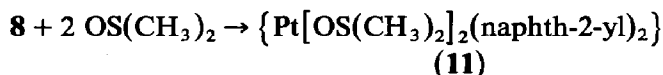
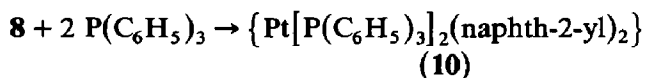
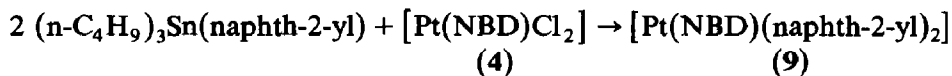
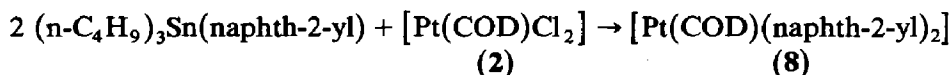
Tabelle 1

Synthetisierte ( $\eta^4$ -Dien)bis(naphth-1-yl)platin(II)-Verbindungen

	$(\eta^4\text{-Dien})\text{Pt} \left[ \begin{array}{c} \text{X} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \right]_2$			
	5a <sup>a</sup> [34]	5b	6a	6b
$\eta^4$ -Dien =	COD	COD	HD	HD
X =	H-	2-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	H-	2-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-
Stannan	A	B	A	B
Ausbeute (%)	87	21	89	39
	7a <sup>b</sup> [34]	7b	7c	7d
$\eta^4$ -Dien =	NBD	NBD	NBD	NBD
X =	H-	2-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O-	2-CH <sub>3</sub> O-	2-CH <sub>3</sub> -
Stannan	B	B	B	A B
Ausbeute (%)	93	75	73	15 <sup>c</sup> 16
	8e	8f	8g	8h
$\eta^4$ -Dien =	NBD	NBD	NBD	NBD
X =	4-CH <sub>3</sub> O-	4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N-	4-Br	4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (HO)C-
Stannan	B	B	B	B
Ausbeute (%)	88	51	58	70
	8i	8j		
$\eta^4$ -Dien =	NBD	NBD		
X =	4-(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(CH <sub>3</sub> )(HO)C-	4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Sn-O-CO-		
Stannan	B	A		
Ausbeute (%)	73	83		

<sup>a</sup> Die Vergleichssynthesen mit 1-Lithionaphthalin bzw. Naphth-1-yl-magnesiumbromid lieferten nur Ausbeuten unter 5%. <sup>b</sup> In [34] auf direktem Wege dargestellt. <sup>c</sup> Hauptprodukt war [Pt(NBD)(2-CH<sub>3</sub>-naphth-1-yl)Cl].

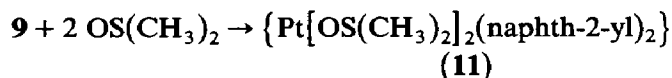
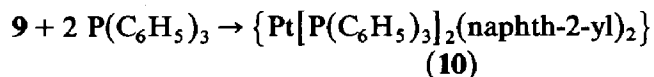
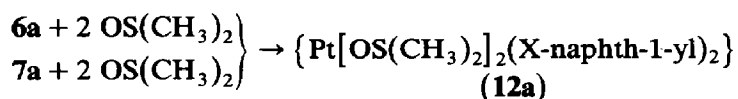
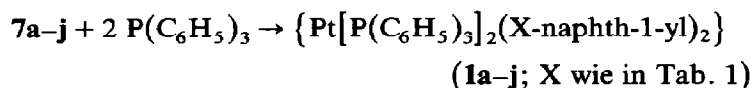
(9; 78%) synthetisiert:



Auch in diesen Reaktionen lieferte der zinn-organische Weg wesentlich höhere Ausbeuten als die Direktmethode über 2-Lithionaphthalin bzw. Naphth-2-yl-magnesiumbromid [34]. Die – für die einzelnen Verbindungen teilweise stark differierenden – Darstellungsbedingungen werden im experimentellen Teil referiert.

Alle Verbindungen der Typen 5, 6, 7, 8 und 9 sind bei Raumtemperatur sauerstoff- und wasser-beständig. Die Bis(naphth-1-yl)platin-Komplexe 5a,b mit

dem Cycloocta-1,5-dien-Liganden waren gegenüber Ligandenaustausch mit Triphenylphosphan und Dimethylsulfoxid inert; aus diesem Grunde wurde die Verbindungsreihe **5** nicht – wie bei **7a–j** – weiter fortgesetzt. Lediglich an der Naphth-2-yl-Verbindung [Pt(COD)(naphth-2-yl)<sub>2</sub>] (**8**) gelang – unter Konfigurationserhalt – der Ligandenaustausch zum *cis*-Bis(naphth-2-yl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (**10**) und *cis*-Bis(dimethylsulfoxid)bis(naphth-2-yl)platin(II) (**11**). Dieses Ergebnis deutete bereits auf einen zum sterischen Einfluß des Naphth-1-yl-Liganden zusätzlich wirkenden abschirmenden Beitrag des relativ großen COD-Liganden auf den Ligandenaustausch hin. Diese Vermutung wurde durch den glatten Verlauf der Austauschreaktionen an den Hexa-1,5-dien- (**6a**, **6b**) und Norbornadien-naphth-1-yl-Komplexen (**7a–j**) mit Triphenylphosphan zu den *cis*-Bis(naphth-1-yl)bis(triphenylphosphan)platin(II)-Verbindungen **1a–j** und durch den Ligandenaustausch an **6a** und **7a** mit Dimethylsulfoxid zu **12a** bestätigt. Dabei darf allerdings die glatte Austauschbarkeit des Norbornadiens nicht ausschließlich sterisch begründet werden; denn durch den fixierten spezifischen Abstand seiner beiden Doppelbindungen und durch die starre, nicht parallele Orientierung der sie erzeugenden *2p*-Orbitale besitzt es vermutlich auch eine geringere Koordinationsfähigkeit gegenüber Platin als Cycloocta-1,5-dien.



Schließlich wurde – mit besseren Ausbeuten als an **8** – der Norbornadien-Ligand in **9** glatt mit Triphenylphosphan zu **10** und mit Dimethylsulfoxid zu **11** ausgetauscht.

Über die zur Aufklärung des Mechanismus der Reaktion (1) durchgeführten kinetischen Untersuchungen wird gesondert berichtet.

## Experimenteller Teil

Verwendete Geräte und Methoden wie in Lit. [23].

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

*Synthesen* (Mit Ausnahme der Ligandenaustausch-Reaktionen mit Triphenylphosphan erforderten die Synthesen keine Schutzgas-Atmosphäre):

(1,2,5,6-η<sup>4</sup>-Cycloocta-1,5-dien)bis(naphth-1-yl)platin(II) (**5a**). A: Eine Lösung von 0.61 g (1.63 mmol) [Pt(COD)Cl<sub>2</sub>] [28] und 1.22 g (4.20 mmol) Trimethyl(naphth-1-

yl)stannan [33] in 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde 17 h unter Rückfluß erhitzt; mit der zur Kontrolle des Reaktionsverlaufs eingesetzten DC konnte nach dieser Zeit kein  $[\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2]$  und  $[\text{Pt}(\text{COD})(\text{naphth-1-yl})\text{Cl}]$  mehr nachgewiesen werden. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit der Hälfte ihres Volumens an Methanol versetzt. Dann wurden im Rotationsverdampfer (die dem ursprünglichen Volumen  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  entsprechenden) 50 ml abgezogen, wobei bereits ein Teil des Produktes ausfiel. Nach 24 h bei  $-20^\circ\text{C}$  wurde der Niederschlag isoliert und mit je 20 ml Methanol und Diethylether gewaschen. Das Produkt war DC-rein. Ausb. 0.87 g (87%, bezogen auf eingesetztes  $[\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ ). **B**: Analog zu **A** aus 0.52 g (1.39 mmol)  $[\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2]$  und 2.15 g (5.16 mmol) Tri(n-butyl)(naphth-1-yl)stannan [33] in 80 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; 21 h unter Rückfluß. Ausb. 0.69 g (88%). Nach DSC-Untersuchung bis  $227^\circ\text{C}$  kein Phasenübergang; ab  $227^\circ\text{C}$  Zersetzung (Schmp. lt. [34]  $175\text{--}195^\circ\text{C}$ , Zers.). Infolge Schwerlöslichkeit kein NMR-Spektrum. IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1580, 1550, 1495 (aromat. Gerüstschwingungen); 1480, 1425 ( $\delta[\text{CH}_3]$ ,  $\delta[\text{CH}_2]$ ); 805, 792, 785, 775, 765 ( $\gamma[\text{C-H}_{\text{aromat}}]$ ); 665 ( $\gamma[\text{C-H}_{\text{COD}}]$ ); 560, 548 ( $\nu_{\text{as}}$ ,  $\nu_{\text{s}}[\text{Pt-C}]$ ). MS (EI, 70 eV):  $M^+ m/e = 557$  (ber. 557 für  $^{195}\text{Pt}$ ). Analyse: Gef.: C, 60.06; H, 4.68.  $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{Pt}$  (557.59) ber.: C, 60.31; H, 4.70%.

(1,2,5,6- $\eta^4$ -Cycloocta-1,5-dien)bis[2-(ethoxy)naphth-1-yl]platin(II) (**5b**). Zunächst analog zu **5a** aus 0.84 g (2.24 mmol)  $[\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2]$  und 2.55 g (5.52 mmol) Tri(n-butyl)[2-(ethoxy)naphth-1-yl]stannan [33] in 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; 22 h unter Rückfluß. Dann wurde das Reaktionssystem auf  $0^\circ\text{C}$  abgekühlt und bei dieser Temp. eine Lösung von 3.0 g (18 mmol)  $\text{AgNO}_3$  in 60 ml Methanol hinzugefügt. Nach 3-stündigem Rühren bei  $0^\circ\text{C}$  wurde die Reaktionsmischung mit 300 g Eiswasser hydrolysiert und anschließend wie bei **5a** aufgearbeitet. Ausb. 0.31 g (21%), farbl. Krist., Schmp.  $248^\circ\text{C}$  (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 300 MHz):  $\delta$  1.76 (t;  $^3J$  6.9 Hz;  $\text{OCH}_2\text{-CH}_3$ ); 2.38–2.77 (kompl. m der  $\text{CH}_2$  aus COD); 4.14, 4.22 (nicht-aufgel. m der nicht-äquivalenten  $\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$ ); 5.20, 5.33 (nicht-äquival.  $\text{H}_{\text{olefin}}$  aus COD); 6.91–7.65 (kompl. m von  $10\text{H}_{\text{aromat}}$ ); 9.11 (m der 2 *peri*- $\text{H}_{\text{aromat}}$ ); gem. Int.-Verh. 6.4/8.1/4.0/3.6/10.1/1.9 (ber. 6/8/4/4/10/2). IR (KBr): 1610, 1580, 1500 (Gerüstschw.); 1475, 1470 ( $\delta_{\text{as}}[\text{CH}_3]$ ;  $\delta_{\text{as}}[\text{CH}_2]$ ); 1430 ( $\delta_{\text{s}}[\text{CH}_2]$ ); 1385 ( $\delta_{\text{s}}[\text{CH}_3]$ ); 1225 ( $\nu[\text{C}(\text{sp}^2)\text{-O}]$ ); 1060 ( $\nu[\text{C}(\text{sp}^3)\text{-O}]$ ); 800, 785, 775, 745 ( $\gamma[\text{C-H}_{\text{aromat}}]$ ); 665, 645 ( $\gamma[\text{C-H}_{\text{COD}}]$ ); 550, 535 ( $\nu_{\text{as}}$ ,  $\nu_{\text{s}}[\text{Pt-C}]$ ). MS (FD):  $M^+ m/e = 645$  (ber. 645 für  $^{195}\text{Pt}$ ). Analyse: Gef.: C, 59.61; H, 5.28.  $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Pt}$  (645.70) ber.: C, 59.52; H, 5.31%.

(1,2,5,6- $\eta^4$ -Hexa-1,5-dien)bis(naphth-1-yl)platin(II) (**6a**). Analog zu **5a** aus 0.74 g (2.53 mmol) Trimethyl(naphth-1-yl)stannan [33] und 0.38 g (1.09 mmol) Dichloro(1,2,5,6-hexa-1,5-dien)platin(II) [35] in 24 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; 25 h bei Raumtemp.; Ausb. 0.52 g (89%); Schmp.  $170^\circ\text{C}$  (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 60 MHz): 2.2–3.2 (kompl. m der  $4\text{H}_{\text{aliph}}$  aus HD); 3.9–5.9 (kompl. m der  $6\text{H}_{\text{olefin}}$  aus HD); 6.9–8.5 (kompl. m von  $12\text{H}_{\text{aromat}}$ ); 8.7–9.3 (kompl. m der 2 *peri*- $\text{H}_{\text{aromat}}$ ); gem. Int.-Verh. 4.0/5.8/12.2/2.0 (ber. 4/6/12/2). IR (KBr): 1580, 1550, 1495 (Gerüstschw.); 1455, 1435 ( $\delta_{\text{s}}$ ,  $\delta_{\text{as}}[\text{CH}_2]$ ); 795, 785, 780 ( $\gamma[\text{C-H}_{\text{naphth}}]$ ); 645 ( $\gamma[\text{C-H}_{\text{olefin}}]$ ). MS (FD):  $M^+ m/e = 531$  (ber. 531 für  $^{195}\text{Pt}$ ). Analyse: Gef.: C, 55.32; H, 4.46.  $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{Pt} \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (547.02) ber.: C, 55.45; H, 4.39%.

(1,2,5,6- $\eta^4$ -Hexa-1,5-dien)bis[2-(ethoxy)naphth-1-yl]platin(II) (**6b**). 0.19 g (0.54 mmol)  $[\text{Pt}(\eta^4\text{-HD})\text{Cl}_2]$  [35] und 0.92 g (2.00 mmol) Tri(n-butyl)[2-(ethoxy)naphth-1-yl]stannan [33] in 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden zunächst 5 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde zu dem auf  $0^\circ\text{C}$  abgekühlten Reaktionsgemisch eine Lösung

von 0.80 g (4.71 mmol)  $\text{AgNO}_3$  in 20 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  getropft. Die entstandene Suspension wurde 2 h bei  $0^\circ\text{C}$  gerührt und dann mit je 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  geschüttelt. Nach der Phasentrennung wurde die wässrige Schicht dreimal mit je 100 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Von den über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrockneten vereinigten organischen Phasen wurde das Lösungsmittel abgezogen; der braune Rückstand wurde säulenchromatographisch in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  an Kieselgel gereinigt. Ausb. 0.13 g (39%); Schmp.  $148^\circ\text{C}$  (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 60 MHz): 1.70 (t;  $^3J$  7 Hz;  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{O}$ ); 1.75 (t;  $^3J$  7 Hz;  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ; aus dem Auftreten von 2 t folgt die *E*-Konformation); 2.00–3.10 (kompl. m der 2  $\text{CH}_2$  aus HD); 3.60–6.25 (kompl. m der  $6\text{H}_{\text{olefin}}$  aus HD und 4H aus  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$ ); 6.70–7.75 (kompl. m von  $10\text{H}_{\text{aromat}}$ ); 8.90–9.25 (kompl. m der 2 *peri*- $\text{H}_{\text{aromat}}$ ); gem. Int.-Verh. 5.7/3.5/10.4/10.5/2.0 (ber. 6/4/10/10/2). ( $\text{CDCl}_3$ ; 300 MHz): 1.68 (t;  $^3J = 6.95$  Hz;  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$ ); 1.72 (t;  $^3J$  6.94 Hz;  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$ ); 2.17–2.80 (kompl. m der 2  $\text{CH}_2$  aus HD); 4.04–4.25 (kompl. m von  $2\text{H}_{\text{olefin}}$  und 4H aus  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$ ); 4.58 (d, flankiert von dd,  $^3J_{\text{cis}}$  8.5 Hz;  $^2J[^{195}\text{Pt,H}]$  38.3 Hz;  $1\text{H}_{\text{olefin}}$ , *exo* an C(1) od. C(6) von HD); 4.66 (d, flankiert von dd,  $^3J_{\text{cis}}$  8.3 Hz;  $^2J[^{195}\text{Pt,H}]$  40.9 Hz;  $1\text{H}_{\text{olefin}}$  *exo* an C(6) od. C(1) von HD); 5.13–5.40 und 5.63–5.69 (m,m; jeweils 1  $\text{H}_{\text{olefin}}$  an C(2) bzw. C(5) von HD); 6.87–7.54 (kompl. m von  $10\text{H}_{\text{aromat}}$ ); 9.08–9.13 (m; 2 *peri*- $\text{H}_{\text{aromat}}$ ); gem. Int.-Verh. 6.0/3.3/6.0/1.8/1.1/0.9/10.9/2.1 (ber. 6/4/6/2/1/1/10/2). IR (KBr): 1615, 1580, 1500 (Gerüstschw.); 1450, 1440 ( $\delta_{\text{as}}[\text{CH}_3]$ ;  $\delta_{\text{s}}[\text{CH}_2]$ ); 1390 ( $\delta_{\text{s}}[\text{CH}_3]$ ); 1225 ( $\nu[\text{C}(\text{sp}^2)\text{-O}]$ ); 1060 ( $\nu[\text{C}(\text{sp}^3)\text{-O}]$ ); 795, 745 ( $\gamma[\text{C-H}_{\text{aromat}}]$ ). MS (FD):  $M^+ m/e = 619$  (ber. 619 für  $^{195}\text{Pt}$ ). Analyse: Gef.: C, 58.13; H, 5.44.  $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{Pt}$  (619.66) ber.: C, 58.15; H, 5.21%.

(2,3,5,6- $\eta^4$ -Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)bis(naphth-1-yl)platin(II) (7a). 0.40 g (1.1 mmol)  $[\text{Pt}(\text{NBD})\text{Cl}_2]$  [36] wurden zunächst 5 h mit 0.70 g (2.4 mmol) Trimethyl(naphth-1-yl)stannan [33] in 30 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemp. gerührt (bis sich mittels DC kein weiterer Reaktionsfortschritt mehr nachweisen ließ). Nach Zugabe von 20 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  wurde das gesamte Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  an  $\text{SiO}_2$  (mit 1%  $\text{H}_2\text{O}$ ) chromatographiert. Ausb. 0.56 g (93%); Schmp.  $210^\circ\text{C}$  (Zers.) ( $170\text{--}190^\circ\text{C}$  nach [34], Darstellung über 1-Lithionaphthalin).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; 60 MHz): 1.70 (kompl. m;  $\text{CH}_2$  aus NBD); 4.3 (m;  $\text{H}_{\text{Brückenkopf}}$  aus NBD); 5.45 (m;  $^2J[^{195}\text{Pt,H}]$  40 Hz;  $\text{H}_{\text{olefin}}$  aus NBD); 6.9–8.0 (m;  $12\text{H}_{\text{aromat}}$ ); 8.6–9.0 (m; 2 *peri*- $\text{H}_{\text{aromat}}$ ); gem. Int.-Verh. 1.9/1.8/4.2/12.0/1.8 (ber. 2/2/4/12/2).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 50.8 ( $\text{C}_{\text{Brückenkopf}}$  aus NBD;  $^2J[^{195}\text{Pt,C}]$  37.0 Hz); 75.2 ( $\text{CH}_2$  aus NBD); 97.2 ( $\text{C}_{\text{olefin}}$ ;  $^1J[^{195}\text{Pt,C}]$  42.5 Hz); 122.9, 123.7, 124.4, 125.9, 128.3, 129.9, 132.2, 134.7, 138.2 ( $\text{C}_{\text{naphth}}$ ; C(2) bis C(10)); 156.3 (C(1)). IR (KBr): 1600, 1580, 1496 (Gerüstschw.); 1310 ( $\delta[\text{C-H}_{\text{Brückenk.}}]$ ); 795, 780, 760 ( $\gamma[\text{C-H}_{\text{aromat}}]$ ). MS (EI):  $M^+ m/e = 541$  (ber. 541 für  $^{195}\text{Pt}$ ). Analyse: Gef.: C, 59.72; H, 3.97.  $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{Pt}$  (541.55) ber.: C, 59.88; H, 4.09%.

(2,3,5,6- $\eta^4$ -Bicyclo[2.2.1]hepta-1,5-dien)bis[2-(ethoxy)naphth-1-yl]platin(II) (7b). 0.50 g (1.40 mmol)  $[\text{Pt}(\text{NBD})\text{Cl}_2]$  und 1.69 g (3.66 mmol) Tri(n-butyl)[2-(ethoxy)naphth-1-yl]stannan [33] wurden 2 h unter Rückfluß in 80 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  erhitzt. Dann wurde bei  $0^\circ\text{C}$  eine Lösung von 1.00 g (5.90 mmol)  $\text{AgNO}_3$  in 40 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  zugetropft, das Reaktionsgemisch 2 h bei  $0^\circ\text{C}$  weitergerührt und schließlich mit je 40 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  verdünnt. Nach Filtration, Phasentrennung und Extraktion der wässrigen Phase mit dreimal je 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurden die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und nach Zugabe von 40 ml

CH<sub>3</sub>OH bis zur Trockne vom Lösungsmittel befreit. Reinigung wie bei 7a. Ausb. 0.60 g (75%); Schmp. 220 °C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 300 MHz): 1.62 (m; CH<sub>2</sub> aus NBD); 1.81 (t; <sup>3</sup>J 7 Hz; CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 4.22–4.35 (m; H<sub>Brückenk.</sub> aus NBD und CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 5.41 (m; <sup>2</sup>J[<sup>195</sup>Pt,H] 41.9 Hz; 2H<sub>olefin</sub> aus NBD); 6.19 (m; <sup>2</sup>J[<sup>195</sup>Pt,H] 42.6 Hz; 2H<sub>olefin</sub> aus NBD); 6.93–7.53 (m; 10H<sub>aromat</sub>); 9.10–0.12 (m; 2 *peri*-H<sub>aromat</sub>); gem. Int.-Verh. 8.0/5.8/4.2/10.2/1.8 (ber. (2 + 6)/(2 + 4)/(2 + 2)/(10/2)). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 15.7 (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 50.1 (C<sub>Brückenk.</sub> aus NBD; <sup>2</sup>J[<sup>195</sup>Pt,C] 41.7 Hz); 62.8 (CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-O-); 73.5 (CH<sub>2</sub> aus NBD; <sup>3</sup>J[<sup>195</sup>Pt,C] 48.0 Hz); 91.4 (C<sub>olefin</sub>; <sup>1</sup>J[<sup>195</sup>Pt,C] 50.7 Hz); 92.6 (C<sub>olefin</sub>; <sup>1</sup>J[<sup>195</sup>Pt,C] 51.3 Hz); Naphth-1-yl-Ligand: 113.0 (J[<sup>195</sup>Pt,C] 46.2 Hz); 122.3, 122.8, 125.1, 127.1, 130.0 (J[<sup>195</sup>Pt,C] 56.9 Hz), 132.6 (J[<sup>195</sup>Pt,C] 92.4 Hz), 137.9, 140.4 (J[<sup>195</sup>Pt,C] 26.5 Hz), 155.4 (J[<sup>195</sup>Pt,C] 26.5 Hz). IR (KBr): 1615, 1585, 1500 (Gerüstschw.); 1450, 1440 (δ<sub>s</sub>[CH<sub>2</sub>], δ<sub>as</sub>[CH<sub>3</sub>]); 1390 (δ<sub>s</sub>[CH<sub>3</sub>]); 1315 (δ[C-H<sub>Brückenk.</sub>]); 1230 (ν[C(sp<sup>2</sup>)-O]); 1060 (ν[C(sp<sup>3</sup>)-O]); 800, 755, 750 (γ[C-H<sub>aromat</sub>]). MS (EI): M<sup>+</sup> m/e = 629 (ber. 629 für <sup>195</sup>Pt). Analyse: Gef.: C, 59.11; H, 4.68. C<sub>31</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>Pt (629.67) ber.: C, 59.17; H, 4.81%. Röntgen-Strukturanalyse [22].

(2,3,5,6-η<sup>4</sup>-Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)bis[2-(methoxy)naphth-1-yl]platin(II) (7c). Analog zu 7b aus 0.37 g (1.04 mmol) [Pt(NBD)Cl<sub>2</sub>], 1.40 g (3.14 mmol) Tri(n-butyl)[2-(methoxy)naphth-1-yl]stannan [33] in 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 h bei Raumtemp.) und 0.80 g (4.71 mmol) AgNO<sub>3</sub> in 20 ml CH<sub>3</sub>OH (0 °C; 3 h). Ausb. 0.46 g (73%); Schmp. 207–208 °C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 300 MHz): 1.65 (m; CH<sub>2</sub> aus NBD); 3.94 (s; CH<sub>3</sub>O-); 4.31 (m; H<sub>Brückenk.</sub> aus NBD); 5.51 (m; <sup>2</sup>J[<sup>195</sup>Pt,H] 41 Hz; 2H<sub>olefin</sub> aus NBD); 6.02 (m; <sup>2</sup>J[<sup>195</sup>Pt,H] 41 Hz; 2H<sub>olefin</sub> aus NBD); 6.91–7.65 (m von 10H<sub>aromat</sub>); 9.07–9.09 (m der 2 *peri*-H<sub>aromat</sub>); gem. Int.-Verh. 1.8/6.1/1.9/4.1/10.0/2.2 (ber. 2/6/2/(2 + 2)/10/2). <sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>): 50.3 (C<sub>Brückenk.</sub>); 55.6 (CH<sub>3</sub>O-); 73.5 (CH<sub>2</sub> aus NBD); 91.3, 93.0 (C<sub>olefin</sub> aus NBD); Naphth-1-yl-Ligand: 113.0, 122.4, 123.1, 125.2, 127.1, 130.3, 132.6, 142.0 (C(2) bis C(10)), 156.4 (C(1)); <sup>195</sup>Pt,C-Satelliten im Rauschpegel nicht identifizierbar. IR (KBr): 2820 (ν[CH<sub>3</sub>O]); 1610, 1580, 1500 (Gerüstschw.); 1315 (δ[C-H<sub>Brückenk.</sub>]); 1240 (ν[C(sp<sup>2</sup>)-O]); 1060 (ν[C(sp<sup>3</sup>)-O]); 800, 750, 745 (γ[C-H<sub>aromat</sub>]). MS (FD): M<sup>+</sup> m/e = 601 (ber. 601 für <sup>195</sup>Pt). Analyse: Gef.: C, 57.73; H, 4.30. C<sub>29</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>Pt (601.60) ber.: C, 57.90; H, 4.36%.

(2,3,5,6-η<sup>4</sup>-Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)bis[2-(methyl)naphth-1-yl]platin(II) (7d). Methode B: Analog zu 7b aus 0.16 g (0.44 mmol) [Pt(NBD)Cl<sub>2</sub>], 0.54 g (1.26 mmol) Tri(n-butyl)[2-(methyl)naphth-1-yl]stannan [33] in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0 °C, 2 h) und 0.22 g (1.60 mmol) AgBF<sub>4</sub> in 5 ml CH<sub>3</sub>OH (6 h bei 0 °C). Ausb. 40.0 mg (16%). Methode A: Analog zu 7b aus 0.16 g (0.44 mmol) [Pt(NBD)Cl<sub>2</sub>], 0.44 g (1.25 mmol) Trimethyl[2-(methyl)naphth-1-yl]stannan [33] in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 h, 0 °C) und 0.22 g (1.60 mmol) AgBF<sub>4</sub> (6 h, 0 °C). Ausb. 30 mg (15%). Schmp. 186 °C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 300 MHz; infolge Schwerlöslichkeit und durch hohe Verstärkung verursachtes Rauschen keine sichere Identifizierung und Zuordnung folgender Signale möglich): 1.55, 1.70, 2.52, 2.62, 2.87; 4.44 (m; H<sub>Brückenkopf</sub> aus NBD); 5.62–5.80 (m; H<sub>olefin</sub> aus NBD); 6.91–7.66 (m; H<sub>naphthyl</sub>); 9.04–9.07 (2 *peri*-H<sub>naphthyl</sub>). IR (KBr): 1540, 1500 (Gerüstschw.); 1450, 1430 (δ<sub>s</sub>[CH<sub>2</sub>]; δ<sub>as</sub>[CH<sub>3</sub>]); 1370 (δ<sub>s</sub>[CH<sub>3</sub>]); 1310 (δ[C-H<sub>Brückenk.</sub>]); 810, 800, 750, 740 (γ[C-H<sub>aromat</sub>]). MS (FD): M<sup>+</sup> m/e = 569 (ber. 569 für <sup>195</sup>Pt). Analyse: Gef.: C, 60.85; H, 4.95. C<sub>29</sub>H<sub>26</sub>Pt (569.61) ber.: C, 61.16; H, 4.60%.

(2,3,5,6-η<sup>4</sup>-Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)bis[4-(methoxy)naphth-1-yl]platin(II) (7e).



Analog zu 7a aus 0.33 g (0.92 mmol) [Pt(NBD)Cl<sub>2</sub>], 1.17 g (2.60 mmol) Tri(n-butyl)[4-(methoxy)naphth-1-yl]stannan [33] in 48 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (8 h, 0 °C). Ausb. 0.56 g (88%); Schmp. 146–148 °C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 60 MHz): 1.70 (m; CH<sub>2</sub> aus NBD); 3.81 (s; CH<sub>3</sub>O); 4.41 (m; H<sub>Brücken.</sub> aus NBD); 5.70 (m; <sup>2</sup>J[<sup>195</sup>Pt,H] 45 Hz; H<sub>olefin</sub>); 6.3–8.4 (m; 10H<sub>naphthyl</sub>); 8.5–9.0 (m; 2 *peri*-H<sub>naphthyl</sub>); gem. Int.-Verh. 1.9/5.6/2.4/9.9/2.1 (ber. 2/6/2/4/10/2). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 50.6 (C<sub>Brücken.</sub> aus NBD; <sup>2</sup>J[<sup>195</sup>Pt,C] 37.7 Hz); 55.3 (CH<sub>3</sub>O); 75.0 (CH<sub>2</sub> aus NBD; <sup>3</sup>J[<sup>195</sup>Pt,C] 49.0 Hz); 96.6 (C<sub>olefin</sub>; <sup>1</sup>J[<sup>195</sup>Pt,C] 44.4 Hz); Naphthyl-C: 105.2 (J[<sup>195</sup>Pt,C] 93.5 Hz); 122.1, 123.9, 124.2, 126.7 (J[<sup>195</sup>Pt,C] 56.6 Hz), 126.8 (J[<sup>195</sup>Pt,C] 41.5 Hz), 131.7 (J[<sup>195</sup>Pt,C] 80.8 Hz), 138.4 (J[<sup>195</sup>Pt,C] 46.8 Hz), 146.0, 152.1. IR (KBr): 2820 (ν(CH<sub>3</sub>O)); 1610, 1580, 1500 (Gerüstschw.); 1460, 1440 (δ<sub>s</sub>[CH<sub>2</sub>], δ<sub>as</sub>[CH<sub>3</sub>]); 1305 (δ[C–H<sub>Brücken.</sub>]); 1250 (ν[C(sp<sup>2</sup>)–O]); 1080 (ν[C(sp<sup>3</sup>)–O]); 815, 805, 750, 730 (γ[C–H<sub>aromat</sub>]). MS (FD): M<sup>+</sup> m/e = 601 (ber. 601 für <sup>195</sup>Pt). Analyse: Gef.: C, 52.03; H, 4.30. C<sub>29</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub>Pt · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (686.53) ber.: C, 52.49; H, 4.11%.

(2,3,5,6-η<sup>4</sup>-Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)bis[4-(dimethylamino)naphth-1-yl]platin(II) (7f). Analog zu 7a aus 0.16 g (0.46 mmol) [Pt(NBD)Cl<sub>2</sub>] und 0.44 g (0.95 mmol) Tri(n-butyl)[4-(dimethylamino)naphth-1-yl]stannan [33] in 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4 h, 0 °C). Ausb. 0.17 g (51%). Schmp. 155 °C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 60 MHz): 1.72 (m; CH<sub>2</sub> aus NBD); 2.70 (s; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 4.30 (m; H<sub>Brücken.</sub> aus NBD); 5.61 (m; H<sub>olefin</sub> aus NBD; <sup>2</sup>J[<sup>195</sup>Pt,H] 40 Hz); 6.6–8.3 (m; 10H<sub>naphthyl</sub>); 8.6–9.0 (m; 2 *peri*-H<sub>naphthyl</sub>); gem. Int.-Verh. 2.2/11.5/2.2/4.2/9.5/2.3 (ber. 2/12/2/4/10/2). IR (KBr): 2820, 2770 (ν<sub>as</sub>, ν<sub>s</sub>[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N]); 1575, 1550, 1500 (Gerüstschw.); 1370 (δ[CH<sub>3</sub>]); 1315 (ν[C(sp<sup>2</sup>)–N]); 1310 (δ[C–H<sub>Brücken.</sub>]); 820, 770, 755 (γ[C–H<sub>naphthyl</sub>]). MS (FD): M<sup>+</sup> m/e = 627 (ber. 627 für <sup>195</sup>Pt). Analyse: Gef.: C, 53.90; H, 4.55; N, 3.90. C<sub>31</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>Pt · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (712.62) ber.: C, 53.93; H, 4.85; N, 3.93%.

(2,3,5,6-η<sup>4</sup>-Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)bis(4-bromnaphth-1-yl)platin(II) (7g). Analog zu 7a aus 0.57 g (1.59 mmol) [Pt(NBD)Cl<sub>2</sub>] und 1.97 g (4.00 mmol) Tri(n-butyl)(4-bromnaphth-1-yl)stannan [33] in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 h; Raumtemp.). Ausb. 0.72 g (58%). Schmp. 204–206 °C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 60 MHz): 1.6 (m; CH<sub>2</sub> aus NBD); 4.3 (m; H<sub>Brücken.</sub> aus NBD); 5.6 (m; H<sub>olefin</sub> aus NBD; <sup>2</sup>J[<sup>195</sup>Pt,H] 43 Hz); 7.3–8.5 (m; 10 H<sub>naphthyl</sub>); 8.7–9.3 (m; 2 *peri*-H<sub>naphthyl</sub>); gem. Int.-Verh. 2.1/2.0/3.8/10.0/2.1 (ber. 2/2/4/10/2). IR (KBr): 1560, 1550, 1485 (Gerüstschw.); 1310 (δ[C–H<sub>Brücken.</sub>]); 820, 750 (γ[C–H<sub>naphthyl</sub>]). MS (FD): M<sup>+</sup> m/e = 697 (ber. 697 für <sup>195</sup>Pt, <sup>79</sup>Br). Analyse: Gef.: C, 42.59; H, 2.99. C<sub>27</sub>H<sub>20</sub>Br<sub>2</sub>Pt · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (784.28) ber.: C, 42.88; H, 2.83%.

(2,3,5,6-η<sup>4</sup>-Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)bis[4-(2-hydroxyprop-2-yl)naphth-1-yl]platin(II) (7h). Analog zu 7a aus 0.27 g (0.75 mmol) [Pt(NBD)Cl<sub>2</sub>] und 1.68 g (3.50 mmol) Tri(n-butyl)[4-(2-hydroxyprop-2-yl)naphth-1-yl]stannan [33] in 40 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (6 h; Raumtemp.). Ausb. 0.34 g (70%). Schmp. 180–182 °C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (Aceton-d<sub>6</sub>; 60 MHz): 1.5–1.9 (nicht aufgel. m; 2 CH<sub>3</sub> und CH<sub>2</sub> aus NBD, 2 OH); 4.5 (m; H<sub>Brücken.</sub> aus NBD); 5.8 (H<sub>olefin</sub> aus NBD; <sup>2</sup>J[<sup>195</sup>Pt,H] 39 Hz); 6.8–7.6 (10H<sub>naphthyl</sub>); 8.5–9.2 (2 *peri*-H<sub>naphthyl</sub>); gem. Int.-Verh. 15.8/1.9/3.9/12.0 (ber. 16/2/4/(10 + 2)). IR (KBr): 3560 (ν[O–H]); 3450 (breit, ν[O–H<sub>Brücke</sub>]); 1550, 1500 (Gerüstschw.); 1370, 1365 (δ[CH<sub>3</sub>]); 1310 (δ[C–H<sub>Brücken.</sub>]); 1150 (ν[C–O]); 830, 740 (γ[C–H<sub>naphthyl</sub>]). MS (FD): M<sup>+</sup> m/e = 657 (ber. 657 für <sup>195</sup>Pt). Analyse: Gef.: C, 59.87; H, 5.38. C<sub>33</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>Pt (657.71) ber.: C, 60.26; H, 5.21%.

(2,3,5,6-η<sup>4</sup>-Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)bis[4-(1-hydroxy-1-phenyl-ethyl)naphth-1-

yl]platin(II) (7i). Analog zu 7a aus 0.17 g (0.47 mmol) [Pt(NBD)Cl<sub>2</sub>] und 0.71 g (1.32 mmol) Tri(n-butyl)[4-(1-hydroxy-1-phenyl-ethyl)naphth-1-yl]stannan [33] in 35 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (23 h; Raumtemp.). Ausb. 0.28 g (73%); Schmp. 169–171 °C (Zers.). Infolge Schwerlöslichkeit kein <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum registrierbar. IR (KBr): 3550 (ν[O–H]); 3450 (breit, ν[O–H<sub>H-Brücke</sub>]); 1600, 1550 (Gerüstschw.); 1450 (δ<sub>s</sub>[CH<sub>2</sub>] bzw. δ<sub>as</sub>[CH<sub>3</sub>]); 1365 (δ<sub>s</sub>[CH<sub>3</sub>]); 1310 (δ[C–H<sub>Brücken</sub>]); 1190 (ν[C–O]); 830, 790, 760, 700 (γ[C–H<sub>naphthyl</sub>]). MS (FD): M<sup>+</sup> m/e = 781 (ber. 781 für <sup>195</sup>Pt). Analyse: Gef.: C, 66.33; H, 4.87. C<sub>43</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Pt (781.86) ber.: C, 66.06; H, 4.90%.

(2,3,5,6-η<sup>4</sup>-Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)bis[4-(trimethylstannyloxycarbonyl)naphth-1-yl]platin(II) (7j). Analog zu 7a aus 0.36 g (1.01 mmol) [Pt(NBD)Cl<sub>2</sub>] und 1.10 g (2.20 mmol) Tri(n-butyl)[4-(trimethylstannyloxycarbonyl)naphth-1-yl]stannan [33] in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (22 h; Raumtemp.). Ausb. 0.79 g (83%). Zers. ab 170 °C. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 60 MHz): 0.51 (s, flankiert von d; <sup>2</sup>J[<sup>117</sup>Sn,H] = <sup>2</sup>J[<sup>119</sup>Sn,H] = 58 Hz; (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Sn); 1.7 (m; CH<sub>2</sub> aus NBD); 4.4 (m; H<sub>Brücken</sub> aus NBD); 5.7 (m; <sup>2</sup>J[<sup>195</sup>Pt,H] 40 Hz; H<sub>olefin</sub> aus NBD); 7.3–8.3 (m; 8H<sub>naphthyl</sub>); 8.9–9.3 (m; 2 peri-H<sub>naphthyl</sub> und 2 H<sub>naphthyl</sub> peri-ständ. zu CO-O-Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); gem. Int.-Verh. 19.7/2.0/1.9/3.8/8.6/3.8 (ber. 18/2/4/8/4). IR (KBr): 1625 (ν[C=O]); 1550, 1500 (Gerüstschw.); 1300 (ν[C–O]); 540 (ν[Sn–C]). MS (FD): M<sup>+</sup> m/e = 957 (ber. 957 für <sup>120</sup>Sn, <sup>195</sup>Pt). Analyse: Gef.: C, 44.03; H, 4.00. C<sub>35</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>Pt (955.18) ber.: C, 44.01; H, 4.01%.

(1,2,5,6-η<sup>4</sup>-Cycloocta-1,5-dien)bis(naphth-2-yl)platin(II) (8). Analog zu 7a aus 0.54 g (1.44 mmol) [Pt(COD)Cl<sub>2</sub>] und 1.28 g (3.06 mmol) Tri(n-butyl)(naphth-2-yl)stannan [33] in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (6 h; Raumtemp.). Ausb. 0.67 g (84%); Schmp. 173 °C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 60 MHz): 2.50 (kompl. m der 8H<sub>aliph</sub> aus COD); 5.10 (kompl. m der 4H<sub>olefin</sub> aus COD; <sup>1</sup>J[<sup>195</sup>Pt,H] 40 Hz); 6.8–8.4 (kompl. m der 14H<sub>naphthyl</sub>); gem. Int.-Verh. 7.8/3.9/14.3 (ber. 8/4/14). IR (KBr): 1620, 1580, 1500 (ν[C=C] und Gerüstschw.); 1480, 1430 (δ[CH<sub>2</sub>]); 850, 812, 760, 750 (γ[C–H<sub>naphthyl</sub>]); 630 (γ[C–H<sub>olefin</sub>]); 480 (ν[Pt–C]). MS (FD): M<sup>+</sup> m/e = 557 (ber. 557 für <sup>195</sup>Pt). Analyse: Gef.: C, 60.41; H, 4.72. C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>Pt (557.59) ber.: C, 60.31; H, 4.70%.

(2,3,5,6-η<sup>4</sup>-Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)bis(naphth-2-yl)platin(II) (9). Analog zu 7a aus 0.43 g (1.19 mmol) [Pt(NBD)Cl<sub>2</sub>] und 1.05 g (2.53 mmol) Tri(n-butyl)(naphth-2-yl)stannan [33] in 50 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 h; Raumtemp.). Ausb. 0.50 g (78%); Schmp. 154–156 °C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 60 MHz): 1.73 (m; CH<sub>2</sub> aus NBD); 4.17 (m; H<sub>Brücken</sub> aus NBD); 5.61 (m; H<sub>olefin</sub> aus NBD; <sup>2</sup>J[<sup>195</sup>Pt,H] 40 Hz); 6.57–8.40 (m der 14H<sub>naphthyl</sub>); gem. Int.-Verh. 2.0/1.9/4.0/14.1 (ber. 2/2/4/14). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 50.0 (C<sub>Brücken</sub>; <sup>2</sup>J[<sup>195</sup>Pt,C] 36.0 Hz); 74.2 (CH<sub>2</sub> aus NBD); 95.2 (C<sub>olefin</sub> aus NBD; <sup>1</sup>J[<sup>195</sup>Pt,C] 47.8 Hz); Naphthyl-Ligand: 124.3, 124.9, 125.6, 127.5, 131.7, 132.5, 133.9, 151.9. IR(KBr): 1620, 1575, 1490 (ν[C=C] und Gerüstschw.); 1435 (δ[CH<sub>2</sub>]); 1305 (δ[C–H<sub>Brücken</sub>]); 815, 805, 800, 740 (γ[C–H<sub>naphthyl</sub>]). MS (FD): M<sup>+</sup> m/e = 541 (ber. 541 für <sup>195</sup>Pt). Analyse: Gef.: C, 60.20; H, 4.07. C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>Pt (541.55) ber.: C, 59.88; H, 4.09%.

cis-Bis(naphth-2-yl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (10). 40.0 mg (0.06 mmol) 9 wurden 1 h bei Raumtemp. in 8 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter Ar-Schutzgas und unter Lichtausschluß mit 0.52 g (0.20 mmol) P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in dem gerade erforderlichen Volumen CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wieder gelöst und diese Lösung dann mit 20 ml CH<sub>3</sub>OH überschichtet. Die nach 24 h bei –20 °C ausgefallenen Kristalle wurden isoliert und im Vakuum getrocknet. Ausb. 40.0 mg (75%); Schmp. 150 °C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 60 MHz): 6.7–8.2

(kompl. m).  $^{31}\text{P}$ -NMR (Bruker MSL 300;  $\text{H}_3\text{PO}_4$  extern. Stand.):  $\delta$  16.88;  $^1J[^{195}\text{Pt},^{31}\text{P}]$  1772 Hz (*cis*-Konfiguration [37–39]). IR (KBr): 1620, 1590, 1570 (Gerüstschw.); 1435, 1100, 1000 (typisch für  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ); 850, 810, 750, 740 ( $\gamma[\text{C}-\text{H}_{\text{aromat}}]$ ); 540, 525, 515, 500 (*cis*-Konfiguration [13]). MS (FD):  $M^+ m/e = 973$  (ber. 973 für  $^{195}\text{Pt}$ ).

Analyse: Gef.: C, 68.70; H, 4.50.  $\text{C}_{56}\text{H}_{44}\text{P}_2\text{Pt}$  (973.99) ber.: C, 69.06; H, 4.55%.

*cis*-Bis(dimethylsulfoxid)bis(naphth-2-yl)platin(II) (**II**). 0.23 g (0.41 mmol) **9** wurden mit 29.28 g (375 mmol) DMSO 195 h unter Lichtausschluß in 60 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei Raumtemp. gerührt. Der nach vollständiger Entfernung des Lösungsmittels und des überschüssigen DMSO verbliebene ölige Rückstand wurde mit 5 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  digeriert und im Ultraschallbad zur Kristallisation gebracht. Ausb. 0.19 g (77%); farblose Kristalle, Schmp.  $155^\circ\text{C}$  (Zers.).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ; 60 MHz); 2.80 (s;  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ ; mit  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten,  $^4J[^{195}\text{Pt},\text{H}]$  15 Hz); 7.0–7.9 (kompl. m der  $14\text{H}_{\text{aromat}}$ ); gem. Int.-Verh. 12.0/14.1 (ber. 12/14). IR (KBr): 2910 ( $\nu[\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H}]$ ); 1610, 1570, 1550 (Gerüstschw.); 1480 ( $\delta_{\text{as}}[\text{CH}_3]$ ); 1105, 1090 (typ. für DMSO); 820, 810, 745, 735 ( $\gamma[\text{C}-\text{H}_{\text{aromat}}]$ ); 465, 460, 420, 405, 355, 343 (keine sichere Zuordnung möglich). MS (FD):  $M^+ m/e = 605$  (ber. 605 für  $^{195}\text{Pt}$ ). Analyse: Gef.: C, 47.54; H, 4.50.  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{PtS}_2$  (605.68) ber.: C, 47.59; H, 4.33%.

*cis*-Bis(naphth-1-yl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (**1a**). 0.25 g (0.46 mmol) **7a** wurden 4 h bei Raumtemp. in 45 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit 0.32 g (1.22 mmol)  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  unter Sauerstoff- und Lichtausschluß gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde aus dem Rückstand durch dreimaliges Digerieren mit je 5 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  im Ultraschallbad überschüssiges  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  entfernt. Ausb. 0.42 g (94%); Schmp.  $170^\circ\text{C}$  (Zers.). Infolge Schwerlöslichkeit kein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (im CW-Betrieb, 60 MHz) erhalten.  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext. Std.): 14.30, 15.00 (*E*- und *Z*-Diastereomeren-Gemisch);  $^1J[^{195}\text{Pt},^{31}\text{P}]$  1780 Hz (*cis*-Konfiguration). IR (KBr): 1585, 1550 (Gerüstschw.); 1430, 1100, 1000 (typ. für  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ); 790, 775, 750 ( $\gamma[\text{C}-\text{H}_{\text{aromat}}]$ ); 700 ( $\delta[\text{Ringschw.}]$ ); 540, 525, 515, 490 (*cis*-Konfiguration). MS (FD):  $M^+ m/e = 973$  (ber. 973 für  $^{195}\text{Pt}$ ). Analyse: Gef.: C, 69.63; H, 4.48.  $\text{C}_{56}\text{H}_{44}\text{P}_2\text{Pt}$  (973.99) ber.: C, 69.06; H, 4.55%.

*cis*-Bis[2-(ethoxy)naphth-1-yl]bis(triphenylphosphan)platin(II) (**1b**). Analog zu **1a** aus 0.12 g (0.19 mmol) **7b** und 0.40 g (1.51 mmol)  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  in 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (80 h; Raumtemp.). Ausb. 0.15 g (73%); Schmp.  $187^\circ\text{C}$  (Zers.).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ; 300 MHz): 1.47, 1.99 (t,t;  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ , Diastereomere;  $^3J$  6.95 Hz); 3.41–3.44 und 3.97–4.00 (m;  $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ); 6.82–7.31 (m; 40  $\text{H}_{\text{aromat}}$ ); 9.23–9.26 (m; 2 *peri*- $\text{H}_{\text{naphthyl}}$ ); gem. Int.-Verh. 5.54/3.65/40.79/2.01 (ber. 6/4/40/2); Diastereomeren-Verhältnis (ermittelt aus den Triplets) 1/3.  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext. Std.): 13.77, 12.84  $^1J[^{195}\text{Pt},^{31}\text{P}]$  1984 Hz (*cis*-Konfiguration [37–39]). IR (KBr): 1620, 1585, 1550 (Gerüstschw.); 1440, 1100, 1000 (typ. für  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ); 1225 ( $\nu[\text{C}(\text{sp}^2)-\text{O}]$ ); 1065 ( $\nu[\text{C}(\text{sp}^3)-\text{O}]$ ); 795, 740, 700 ( $\gamma[\text{C}-\text{H}_{\text{aromat}}]$ ;  $\delta[\text{Ring}]$ ); 545, 530, 520, 495 (*cis*-Konfiguration [13]). MS (FD):  $M^+ m/e = 1061$  (ber. 1061 für  $^{195}\text{Pt}$ ). Analyse: Gef.: C, 67.88; H, 4.72.  $\text{C}_{60}\text{H}_{52}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$  (1062.10) ber.: C, 67.85; H, 4.94%.

*cis*-Bis[2-(methoxy)naphth-1-yl]bis(triphenylphosphan)platin(II) (**1c**). Analog zu **1a** aus 0.21 g (0.35 mmol) **7c** und 0.32 g (1.21 mmol)  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  in 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (67 h; Raumtemp.). Ausb. 0.33 g (92%); Zers. ab  $175^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ; 300 MHz): 3.54, 3.86 (s, s;  $\text{CH}_3\text{O}$  von *E* + *Z*); 6.81–7.33 (m; 40  $\text{H}_{\text{aromat}}$ ); 8.79–8.81 (m; 2 *peri*- $\text{H}_{\text{naphthyl}}$ ); gem. Int.-Verh. 5.76/40.50/1.75 (ber. 6/40/2); *E/Z* = 4.5/1.0.  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext. Stand.):  $\delta$  13.12, 12.83;  $^1J[^{195}\text{Pt},^{31}\text{P}]$  2030 Hz (für *E*

und *Z* im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich; *cis*-Konfiguration [37–39]). IR (KBr): 2820 ( $\nu$ [CH<sub>3</sub>O]); 1620, 1585, 1550 (Gerüstschw.); 1440, 1100, 1000 (typ. für P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>); 1240 ( $\nu$ [C(*sp*<sup>2</sup>)-O]); 1070 ( $\nu$ [C(*sp*<sup>3</sup>)-O]); 790, 740 ( $\gamma$ [C-H<sub>aromat</sub>]); 695 ( $\delta$ [Ring]); 545, 530, 525, 500 (*cis*-Konfiguration [13]). MS (FD):  $M^+$   $m/e$  = 1033 (ber. 1033 für <sup>195</sup>Pt). Analyse: Gef.: C, 66.63; H, 4.62. C<sub>58</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt (1034.55) ber.: C, 67.37; H, 4.69%.

*cis*-Bis[2-methylnaphth-1-yl]bis(triphenylphosphan)platin(II) (*Id*). Analog zu **1a** aus 40 mg (0.07 mmol) **7d** und 440 mg (1.68 mmol) P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (40 h; Raumtemp.). Ausb. 60 mg (76%); Schmp. 178–181 °C (Zers.). Infolge Schwerlöslichkeit kein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum im CW-Betrieb erhalten. <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>; H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext. Stand.):  $\delta$  = 11.92, 11.98 (*E* + *Z*);  $^1J$ [<sup>195</sup>Pt, <sup>31</sup>P] 1714 Hz (aus Intens.-Gründen nur für *E* beobachtbar); *cis*-Konfiguration [37–39]. IR (KBr): 1620, 1583, 1480 (Gerüstschw.); 1430, 1095, 1000 (typ. für P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>); 820, 745, 735 ( $\gamma$ [C-H<sub>aromat</sub>]); 695 ( $\delta$ [Ring]); 538, 525, 515, 490 (*cis*-Konfiguration [13]). MS (FD):  $M^+$   $m/e$  = 1001 (ber. 1001 für <sup>195</sup>Pt). Analyse: Gef. C, 62.62; H, 4.69. C<sub>58</sub>H<sub>48</sub>P<sub>2</sub>Pt · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1086.96) ber.: C, 62.50; H, 4.64%.

*cis*-Bis[4-(methoxy)naphth-1-yl]bis(triphenylphosphan)platin(II) (*Ie*). Analog zu **1a** aus 0.48 g (0.80 mmol) **7e** und 0.54 g (2.06 mmol) P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> in 100 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4 h; 0 °C). Ausb. 0.73 g (82%); Schmp. 195 °C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 60 MHz, CAT, 32 Scans): 3.3 (s; CH<sub>3</sub>O); 6.7–8.0 (kompl. m von 40H<sub>aromat</sub>); 8.8–9.2 (m der 2 *peri*-H<sub>naphthyl</sub>). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>; H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext. Stand.): 16.37, 17.03 (*E* + *Z*);  $^1J$ [<sup>195</sup>Pt, <sup>31</sup>P] 1784 Hz (nur für *E* beobachtbar); *cis*-Konfiguration [37–39]. IR (KBr): 2830 ( $\nu$ [CH<sub>3</sub>O]); 1620, 1590 (Gerüstschw.); 1435, 1100, 1000 (typ. für P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>); 1230 ( $\nu$ [C(*sp*<sup>2</sup>)-O]); 1090 ( $\nu$ [C(*sp*<sup>3</sup>)-O]); 805, 760, 750, 735 ( $\gamma$ [C-H<sub>aromat</sub>]); 700 ( $\delta$ [Ring]); 542, 530, 520, 500 (*cis*-Konfiguration [13]). MS (FD):  $M^+$   $m/e$  = 1033 (ber. 1033 für <sup>195</sup>Pt). Analyse: Gef.: C, 63.34; H, 4.10. C<sub>58</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1118.98) ber.: C, 63.33; H, 4.50%.

*cis*-Bis[4-(dimethylamino)naphth-1-yl]bis(triphenylphosphan)platin(II) (*If*). Analog zu **1a** aus 90 mg (0.14 mmol) **7f** und 120 mg (0.46 mmol) P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> in 15 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4 h; -5 °C). Ausb. 90 mg (56%); Schmp. 124–126 °C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 60 MHz): 2.53 (s; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N); 6.8–7.8 (kompl. m von 40H<sub>aromat</sub>); 9.0–9.3 (m der 2 *peri*-H<sub>naphthyl</sub>); gem. Int.-Verh. 10.7/41.1/2.1 (ber. 12/40/2). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>; H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext. Stand.): 14.02, 14.51 (*E* + *Z*);  $^1J$ [<sup>195</sup>Pt, <sup>31</sup>P] 1774 Hz (für *E*, *Z* gleich), *cis*-Konfiguration [37–39]. IR (KBr): 2770, 2820 (typ. für N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1575, 1550 (Gerüstschw.); 1435, 1100, 1000 (typ. für P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>); 820, 760, 745, 735 ( $\gamma$ [C-H<sub>aromat</sub>]); 695 ( $\delta$ [Ring]); 542, 530, 520, 499 (*cis*-Konfiguration [13]). MS (FD):  $M^+$   $m/e$  = 1059 (ber. 1059 für <sup>195</sup>Pt). Analyse Gef.: C, 64.99; H, 4.92; N, 2.22. C<sub>60</sub>N<sub>54</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt ·  $\frac{1}{2}$ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1101.60) ber.: C, 65.90; H, 5.03; N, 2.54%.

*cis*-Bis[4-bromnaphth-1-yl]bis(triphenylphosphan)platin(II) (*Ig*). Analog zu **1a** aus 0.37 g (0.53 mmol) **7g** und 0.48 g (1.83 mmol) P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> in 40 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 h; 0 °C). Ausb. 0.49 g (82%); Schmp. 180–181 °C (Zers.). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>; 60 MHz): 6.4–8.0 (kompl. m von 40H<sub>aromat</sub>); 8.9–9.3 (m der 2 *peri*-H<sub>naphthyl</sub>). <sup>31</sup>P-NMR (CHCl<sub>3</sub>; H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext. Stand.): 15.99, 16.55 (*E* + *Z*);  $^1J$ [<sup>195</sup>Pt, <sup>31</sup>P] 1826 Hz (für *E*, *Z* übereinstimmend), *cis*-Konfiguration [37–39]. IR (KBr): 1590, 1570 (Gerüstschw.); 1430, 1095, 1000 (typ. für P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>); 855, 845, 840, 815 ( $\gamma$ [C-H<sub>aromat</sub>]); 538, 525, 515, 490 (*cis*-Konfiguration [13]). MS (FD):  $M^+$   $m/e$  = 1129 (ber. 1129 für <sup>79</sup>Br, <sup>195</sup>Pt). Analyse: Gef. C, 58.99; H, 4.16. C<sub>56</sub>H<sub>42</sub>Br<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt (1131.79) ber.: C, 59.43; H, 3.47%.

*cis-Bis[4-(2-hydroxy-prop-2-yl)naphth-1-yl]bis(triphenylphosphan)platin(II)* (**1h**). Analog zu **1a** aus 0.15 g (0.23 mmol) **7h** und 0.18 g (0.69 mmol)  $P(C_6H_5)_3$  in 30 ml  $CH_2Cl_2$  (6 h; Raumtemp.); Ausb. 0.25 g (98%); Schmp. 138–143 °C (Zers.). IR (KBr): 3560 ( $\nu[O-H]$ ); 3440 (breit,  $\nu[O-H_{H-Brücke}]$ ); 1590, 1570, 1540 (Gerüstschw.); 1435, 1100, 1000 (typ. für  $P(C_6H_5)_3$ ); 1470, 1355 ( $\delta_{as}[CH_3]$ ,  $\delta_s[CH_3]$ ); 1140 ( $\nu[C-O]$ ); 820, 760, 750 ( $\gamma[C-H_{aromat}]$ ); 700 ( $\delta[Ring]$ ); 538, 525, 525, 500 (*cis*-Konfiguration [13]). MS (FD):  $M^+ m/e = 1089$  (ber. 1089 für  $^{195}Pt$ ). Analyse: Gef.: C, 67.90; H, 5.26.  $C_{62}H_{56}O_2P_2Pt$  (1090.15) ber.: C, 68.31; H, 5.18%.

*cis-Bis[4-(1-hydroxy-1-phenyl-ethyl)naphth-1-yl]bis(triphenylphosphan)platin(II)* (**1i**). Analog zu **1a** aus 0.16 g (0.21 mmol) **7i** und 0.14 g (0.53 mmol)  $P(C_6H_5)_3$  in 40 ml  $CH_2Cl_2$  (4 h; Raumtemp.). Ausb. 0.14 g (54%); Schmp. 182–185 °C (Zers.). Infolge Schwerlöslichkeit kein NMR-Spektrum registrierbar. IR (KBr): 3570 ( $\nu[O-H]$ ); 3440 (breit,  $\nu[O-H_{H-Brücke}]$ ); 1450 (Gerüstschw.); 1440, 1100, 1000 (typ. für  $P(C_6H_5)_3$ ); 1470, 1350 ( $\delta_{as}[CH_3]$ ;  $\delta_s[CH_3]$ ); 1090 ( $\nu[C-O]$ ); 830, 790, 765, 755, 750 ( $\gamma[C-H_{aromat}]$ ); 700 ( $\delta[Ring]$ ); 538, 525, 515, 495 (*cis*-Konfiguration [13]). MS (FD):  $M^+ m/e = 1213$  (ber. 1213 für  $^{195}Pt$ ). Analyse: Gef.: C, 70.74; H, 5.25.  $C_{72}H_{60}O_2P_2Pt$  (1214.29) ber.: C, 71.22; H, 4.98%.

*cis-Bis[4-(trimethylstannoxycarbonyl)naphth-1-yl]bis(triphenylphosphan)platin(II)* (**1j**). Analog zu **1a** aus 0.33 g (0.34 mmol) **7j** und 0.28 g (1.07 mmol)  $P(C_6H_5)_3$  in 40 ml  $CH_2Cl_2$  (7 h; Raumtemp.). Ausb. 0.40 g (80%); Zers. ab 128 °C.  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ; 60 MHz): 0.60 (s;  $(CH_3)_3Sn$ ;  $^2J[^{117}Sn,H] = ^2J[^{119}Sn,H] = 56$  Hz); 6.7–7.8 (kompl. m von  $38H_{aromat}$ ); 8.4–9.4 (kompl. m von  $4H_{naphthyl}$ , davon 2 *peri* zu Pt und 2 *peri* zu  $4-(CH_3)_3Sn-CO-O-$ ); gem. Int. Verh. 17.8/37.9/4.3 (ber. 18/38/4). IR (KBr) 1620 ( $\nu[C=O]$ ); 1535, 1300 ( $\nu_s, \nu_{as}[COO]$ ); 1435, 1100, 1000 (typ. für  $P(C_6H_5)_3$ ); 700 ( $\delta[Ring]$ ); 538, 525, 515, 495 (*cis*-Konfiguration [13]). MS (FD):  $M^+ m/e = 1389$  (ber. 1389 für  $^{120}Sn$ ,  $^{195}Pt$ ). Analyse: Gef.: C, 55.43; H, 4.94.  $C_{64}H_{60}O_4P_2PtSn_2$  (1387.63) ber.: C, 55.40; H, 4.36%.

*cis-Bis(dimethylsulfoxid)bis(naphth-1-yl)platin(II)* (**12a**). 0.15 g (0.28 mmol) **7a** wurden in 40 ml  $CH_2Cl_2$  22 h bei Raumtemp. mit 2.80 g (36 mmol) DMSO gerührt. Aufarbeitung analog zu **11**; Ausb. 0.15 g (88%); Schmp. 181 °C (Zers.).  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ; 60 MHz): 2.50 (s; 1  $CH_3$ ; mit Satelliten:  $^3J[^{195}Pt,H]$  16 Hz); 2.81 (s; 1  $CH_3$ ; mit Satelliten:  $^3J[^{195}Pt,H]$  14 Hz); das Auftreten von 2  $CH_2$ -Signalen des DMSO mit unterschiedlichen Kopplungskonstanten zu  $^{195}Pt$  zeigt – im Rahmen der Zeitskala der NMR-Spektroskopie – die Aufhebung der Rotation von DMSO- und Naphthyl-Liganden an); 6.7–7.9 (kompl. m von  $12H_{naphthyl}$ ); 8.7–9.2 (m von 2 *peri*- $H_{naphthyl}$ ); gem. Int.-Verh. 11.8/12.3/1.9 (ber. 12/12/2). IR (KBr): 2910 ( $\nu[CH_3]$ ); 1575, 1540 (Gerüstschw.); 1485 ( $\delta_{as}[CH_3]$ ); 1100 ( $\nu[S=O]$ ); 795, 790, 775 ( $\gamma[C-H_{aromat}]$ ); 420, 405, 395, 355, 350 (noch keine sichere Zuordnung möglich). MS (FD):  $M^+ m/e = 605$  (ber. 605 für  $^{195}Pt$ ). Analyse: Gef.: C, 46.85; H, 3.91.  $C_{24}H_{26}O_2PtS_2$  (605.68) ber.: C, 47.59; H, 4.33%.

## Dank

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

**Literatur**

- 1 R. Hohenadel und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, (1988), im Druck, und dort zitierte Literatur.
- 2 H. Palkovits, U. Ziegler, G. Schmidtberg und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 338 (1988) 119 und dort zitierte Literatur.
- 3 H.-A. Brune und J. Ertl, *Liebigs Ann. Chem.*, (1980) 928.
- 4 H.-A. Brune, J. Ertl, D. Grafl und G. Schmidtberg, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1141.
- 5 U. Bayer und H.-A. Brune, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 226.
- 6 U. Bayer und H.-A. Brune, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 621.
- 7 H.-A. Brune, R. Hess und G. Schmidtberg, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 1772.
- 8 R. Klotzbücher und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) 399.
- 9 U. Mayr und H.-A. Brune, *Z. Naturforsch. B*, 41 (1986) 1281.
- 10 P.S. Braterman, *Top. Curr. Chem.*, 92 (1980) 149.
- 11 P.S. Braterman, R.J. Cross und G.B. Young, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 1306; (1977) 1982.
- 12 H.-A. Brune, R. Hess und G. Schmidtberg, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 2011.
- 13 H.-A. Brune, R. Hess und G. Schmidtberg, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) 429.
- 14 H.-A. Brune, B. Stapp und G. Schmidtberg, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 1845; *J. Organomet. Chem.*, 307 (1986) 129.
- 15 J. Ertl, T. Debaerdemaeker und H.-A. Brune, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3860.
- 16 H.-A. Brune, M. Wiege und T. Debaerdemaeker, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 359.
- 17 H.-A. Brune, M. Wiege und T. Debaerdemaeker, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 907.
- 18 T. Debaerdemaeker, B. Stapp und H.-A. Brune, *Acta Cryst.*, C 43 (1987) 473.
- 19 T. Debaerdemaeker, R. Baumgärtner und H.-A. Brune, *Z. Kristallogr.*, 180 (1987) 171.
- 20 R. Baumgärtner, H.-A. Brune und T. Debaerdemaeker, *Acta Cryst.*, im Druck.
- 21 T. Debaerdemaeker, K. Berhalter, C. Weisemann und H.-A. Brune, *Acta Cryst.*, C 43 (1987) 1253.
- 22 T. Debaerdemaeker, C. Weisemann und H.-A. Brune, *Acta Cryst.*, C 43 (1987) 432.
- 23 R. Baumgärtner, G. Laube, G. Schmidtberg und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 221.
- 24 R. Baumgärtner und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 379.
- 25 R. Baumgärtner, G. Schmidtberg und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 345 (1988) 221.
- 26 C. Weisemann und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- 27 H.-A. Brune, W. Schäfer, K.-H. Spohn und C. Weisemann, *J. Organomet. Chem.*, 316 (1986) 367.
- 28 H.C. Clark und L.E. Manzer, *J. Organomet. Chem.*, 59 (1973) 411.
- 29 C. Eaborn, H.L. Hornfeld und D.R.M. Walton, *J. Chem. Soc. B*, (1967) 1036; *J. Organomet. Chem.*, 10 (1967) 529.
- 30 C. Eaborn, K.J. Odell und A. Pidcock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1978) 357.
- 31 C. Weisemann und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 316 (1986) 367.
- 32 C. Weisemann, Dissertation, Universität Ulm, 1987.
- 33 C. Weisemann, G. Schmidtberg und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 361 (1989) 299.
- 34 C.R. Kistner, J.H. Hutchinson, J.R. Doyle und J.C. Storie, *Inorg. Chem.*, 2 (1963) 1255.
- 35 K.A. Jensen, *Acta Chem. Scand.*, 7 (1953) 866.
- 36 D.W. Wertz und M.A. Moseley, *Spectrochim. Acta*, 36A (1980) 467.
- 37 H.-A. Brune, J. Unsin, H.G. Alt, G. Schmidtberg und K.-H. Spohn, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 1606.
- 38 H.G. Alt, W.-D. Müller, J. Unsin und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 307 (1986) 121.
- 39 H.A. Brune, M. Falck, R. Hemmer und H.G. Alt, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 2803.