

Synthesen und thermisches Verhalten substituierter *cis*-Bis(aryl)bis(triphenylphosphan)platin(II)-Verbindungen

Hans Albert Brune^{*a}, Josef Ertl^b, Dieter Grafl^b und Günter Schmidtberg^c

Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität Ulm^a,
Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Ulm^b und
Sektion Massenspektrometrie der Universität Ulm^c,
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

Eingegangen am 20. Juli 1981

Die Verbindungen *cis*-[Pt(PPh₃)₂(3-XC₆H₄)₂] (X = H, CH₃, OCH₃, N(CH₃)₂) (**3a–d**) und *cis*-[Pt(PPh₃)₂(3-XC₆H₄)(3-YC₆H₄)] (X = H, CH₃, OCH₃; Y = CH₃, OCH₃, N(CH₃)₂) (**5a–f**) wurden synthetisiert; bei Temperaturen unterhalb 150°C wird aus ihnen in einer reduktiven Eliminierung stereospezifisch das Biphenyl-System gebildet. Aus den differential-kalorimetrisch gemessenen Zersetzungstemperaturen und den Konstitutionen der gebildeten substituierten Biphenyle werden Aussagen über den Reaktionsablauf abgeleitet.

Syntheses and Thermal Behaviour of Substituted *cis*-Bis(aryl)bis(triphenylphosphane)-platinum(II) Compounds

The compounds *cis*-[Pt(PPh₃)₂(3-XC₆H₄)₂] (X = H, CH₃, OCH₃, N(CH₃)₂) (**3a–d**) and *cis*-[Pt(PPh₃)₂(3-XC₆H₄)(3-YC₆H₄)] (X = H, CH₃, OCH₃; Y = CH₃, OCH₃, N(CH₃)₂) (**5a–f**) have been synthesized; they eliminate at temperatures beneath 150°C in a stereospecific reaction the biphenyl system. The differential-calorimetrically measured elimination temperatures and the constitutions of the formed substituted biphenyls are discussed with respect to the reaction path.

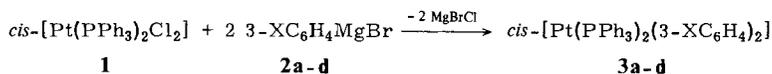
Aus *cis*-Bis(aryl)bis(triphenylphosphan)platin(II)-Verbindungen können unter relativ milden Bedingungen thermisch Biaryle eliminiert werden, während die zugehörigen *trans*-Isomeren unter gleichen Bedingungen beständig sind^{1–3}). An Hand von *cis*-Bis(phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II)-Komplexen, deren unmittelbar an das Platin gebundene Phenyl-Ringe in 4-Stellung substituiert waren, konnte durch die ausschließliche Entstehung von 4,4'-disubstituierten Biphenylen nachgewiesen werden, daß die Verknüpfung der beiden Phenyl-Ringe zwischen ihren unmittelbar an das Platin gebundenen Kohlenstoff-Atomen erfolgt, und daß es sich bei dieser Eliminierung um eine pericyclische Synchron-Reaktion handelt; das Auftreten von – durch homolytische Dissoziation der Platin-Kohlenstoff-Bindungen entstehenden – freien Phenyl-Radikalen konnte mit Sicherheit ausgeschlossen werden³). Gleichzeitig zeigte sich, daß die Aktivierungsenergien dieser Biphenyl-Eliminierung in empfindlicher Weise von den Elektronendichte-Verteilungen in den Phenyl-Ringen abhängen und mit steigender π -Elektronendichte auf den unmittelbar an das Platin gebundenen Kohlenstoff-Atomen abnehmen.

Wir haben uns nun die Frage gestellt, ob diese stereospezifische Eliminierung definiert substituierter Biphenyle aus *cis*-Bis(aryl)bis(triphenylphosphan)platin(II)-Kom-

plexen zu einer allgemein anwendbaren – mit möglichst hoher Ausbeute verlaufenden und möglicherweise sogar in Form einer katalytischen Reaktion steuerbaren – Synthese-Methode substituierter Biaryle ausgearbeitet werden kann. Dazu haben wir zunächst untersucht, ob diese an den *para*-substituierten Komplexen beobachtete Verknüpfung zwischen den unmittelbar an das Platin gebundenen Kohlenstoff-Atomen^{2,3)} auch dann eintritt, wenn in anderen Positionen der Phenyl-Ringe Substituenten verschiedenen Charakters eingeführt werden. In diesem Zusammenhang berichten wir in dieser Arbeit über die Synthesen und das thermische Verhalten von *cis*-Bis(phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II)-Komplexen, deren direkt an das Platin gebundene Phenyl-Ringe in den 3-Positionen zum Zentralatom substituiert sind.

A. Synthesen und Konstitutions-Bestimmungen der *cis*-Bis(phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II)-Verbindungen mit gleichartigen *meta*-ständigen Substituenten

cis-Bis(3-methylphenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (**3b**), *cis*-Bis(3-methoxyphenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (**3c**) und *cis*-Bis[3-(dimethylamino)phenyl]bis(triphenylphosphan)platin(II) (**3d**) wurden – analog zur Synthese des *cis*-Bis(phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (**3a**)⁴⁾ – aus den 3-substituierten Phenylmagnesiumbromiden (**2a–d**) und *cis*-Dichlorobis(triphenylphosphan)platin(II) (**1**) in absolutem Tetrahydrofuran/Benzol dargestellt.



3	a	b	c	d
X	H ²⁻⁴⁾	CH ₃	OCH ₃	N(CH ₃) ₂

Es ist hierbei von Bedeutung, daß **1** jeweils in kleinen Portionen zu einem etwa 5molaren Überschuß der Lösungen von **2a–d** zugefügt wird. Gibt man nämlich umgekehrt die jeweiligen Lösungen von **2a–d** zur vorgelegten Lösung von **1** im gleichen Lösungsmittel, so erhält man – durch nur partielle metallorganische Synthese mit anschließendem Liganden-Austausch – in etwa 80% Ausbeute *cis*-Bromo(aryl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (neben geringen Mengen des *trans*-Isomeren), das jedoch – selbst nach 20stündiger Reaktionszeit – mit überschüssigem **2a–d** nur sehr geringe Anteile an **3a–d** bildet; dieser zweite – in der praktischen Durchführung etwas einfachere – Weg eignet sich daher nicht für eine gezielte Synthese des Verbindungstyps **3**. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu den Vorgängen bei der Synthese der zu **3b–d** isomeren Verbindungen mit den gleichen Substituenten in 4-Stellung; diese lassen sich optimal durch Zugabe der jeweiligen Grignard-Verbindung zur Lösung von **1** gewinnen³⁾. Über die Ursache dieses gegensätzlichen Verhaltens wird in einer nachfolgenden Arbeit über Synthese und Eigenschaften der in den an das Platin gebundenen

Phenyl-Ringen in 3- bzw. 4-Stellung substituierten *cis*- und *trans*-Halogeno(aryl)bis(triphenylphosphan)platin(II)-Verbindungen berichtet⁵⁾.

Die Konstitutionen von **3a–d** wurden – außer durch Elementaranalysen – durch die IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren und im Fall von **3d** zusätzlich durch das ³¹P-NMR-Spektrum gesichert.

Nach *Mastin*⁶⁾ und eigenen Untersuchungen³⁾ läßt sich die *cis*- bzw. *trans*-Konfiguration der Triphenylphosphan-Liganden in quadratisch-ebenen Bis(triphenylphosphan)platin(II)-Komplexen sicher aus den relativen Intensitäten innerhalb einer zwischen 490 und 550 cm⁻¹ im IR-Spektrum auftretenden – aus vier Einzelsignalen bestehenden – Bandengruppe ableiten: besitzt die Bande höchster Frequenz (um 535–550 cm⁻¹) dieser Bandengruppe eine mit den übrigen drei vergleichbare Intensität, so liegt die *cis*-Konfiguration vor; bei den Isomeren mit *trans*-Konfiguration zeigt sie dagegen entweder eine Intensität von weniger als 10% derjenigen der drei anderen Banden – sie ist dann lediglich als schwache Schulter zu erkennen – oder fehlt sogar vollständig. Auf der Grundlage dieser Abhängigkeit ergab sich aus den Intensitäts-Verhältnissen der Signale in den entsprechenden Bandengruppen der IR-Spektren von **3a–d** die *cis*-Konfiguration dieser Komplexe (s. exp. Teil). – Diese Konstitutions-Aussage wurde für **3d** auf unabhängigem Wege durch das ³¹P-NMR-Spektrum bestätigt: Platin enthält in seiner natürlichen Isotopen-Zusammensetzung zu 33.8% das Isotop ¹⁹⁵Pt mit dem Kernspin *I* = 1/2; das ³¹P-NMR-Spektrum eines an Platin gebundenen Phosphor-Atoms besteht daher aus einem Singulett der an die magnetisch inaktiven Isotope des Platins gebundenen Phosphor-Atome und einem symmetrisch dazu angeordneten Dublett, das aus der Kernspin-Kopplung zwischen Phosphor und dem Isotop ¹⁹⁵Pt resultiert. Die Kopplungskonstante ¹*J*[¹⁹⁵Pt, ³¹P] ist in sehr empfindlicher Weise von den Bindungs-Verhältnissen am Platin abhängig. So nimmt sie in Bis(aryl)bis(triphenylphosphan)platin(II)- bzw. Bis(alkyl)bis(triphenylphosphan)platin(II)-Komplexen bei *cis*-ständigen Triphenylphosphan-Liganden Werte zwischen 1700 und 1800 Hz an^{2,3,7)}, während sie bei *trans*-Stellung der Liganden 2950 bis 3150 Hz erreicht⁸⁾. Die an **3d** gemessene Kopplungskonstante ¹*J*[¹⁹⁵Pt, ³¹P] = 1732 Hz bestätigt damit die *cis*-Stellung der Triphenylphosphan- und damit auch der Aryl-Liganden; die ³¹P-NMR-Spektren von **3b** und **3c** konnten wegen zu geringer Löslichkeiten dieser Verbindungen mit der uns zur Verfügung stehenden apparativen Ausrüstung nicht erhalten werden.

Die *meta*-Positionen der Substituenten in **3b–d** bezüglich des Platins ergaben sich – außer aus der Konstitution des Ausgangsmaterials für die eingesetzten Grignard-Verbindungen **2b–d**⁹⁾ – aus den Konstitutionen der aus **3b–d** entstehenden substituierten Biphenyle (vgl. Abschnitt C) und unabhängig davon aus den IR-Spektren: die 1,3-Disubstitution des Benzol-Ringes erzeugt erfahrungsgemäß¹⁰⁾ im Deformations-schwingungs-Bereich durch die „out-of-plane“-Schwingungen der noch vorhandenen – von den Substituenten flankierten – isolierten C–H-Bindung und der gegenüberliegenden drei benachbarten C–H-Bindungen zwei intensive Absorptionsbanden um 900–840 und 810–750 cm⁻¹. Die in den IR-Spektren von **3b–d** in diesen Bereichen auftretenden Banden (neben den für die an Phosphor gebundenen – in diesem Fall monosubstituierten – Phenyl-Ringe charakteristischen zwei Absorptionen zwischen 680 und 750 cm⁻¹) belegen die *meta*-Positionen der Substituenten in den an das Platin gebundenen Phenyl-Ringen.

B. Synthesen und Konstitutions-Bestimmungen der *cis*-(Aryl)(aryl')bis-(triphenylphosphan)platin(II)-Verbindungen mit verschiedenartig *meta*-substituierten Phenyl-Ringen

Zur Synthese der *cis*-(Aryl)(aryl')bis(triphenylphosphan)platin(II)-Komplexe **5a–f** bot sich zunächst das einfach erscheinende Verfahren an, zuerst nur einen Chloro-Liganden in **1** mit einer äquimolekularen Menge einer Grignard-Verbindung $3\text{-XC}_6\text{H}_4\text{MgBr}$ zu substituieren und in dem so entstanden *cis*-[Pt(PPh₃)₂(3-XC₆H₄)Cl] (**4a–d**) schließlich den zweiten Chloro-Liganden mit einer zweiten Grignard-Verbindung $3\text{-YC}_6\text{H}_4\text{MgBr}$ unter Bildung von *cis*-[Pt(PPh₃)₂(3-XC₆H₄)(3-YC₆H₄)] (**5a–f**) zu ersetzen. Dieses Verfahren ist zwar – im Gegensatz zur Synthese der *para*-substituierten Verbindungen, bei denen es weitgehend versagt³⁾ – bei den 3-substituierten Komplexen grundsätzlich anwendbar, führt jedoch nur zu sehr unbefriedigenden Ausbeuten, weil

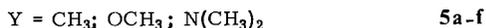
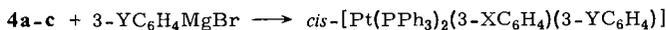
1. die Substitution des Chloro-Liganden im Verbindungstyp **4** mit vergleichbarer Geschwindigkeit wie der erste Substitutionsschritt in **1** abläuft, und
2. in dem tatsächlich gebildeten Anteil an **4a–d** der Chloro- durch den Bromo-Liganden substituiert wird.

Man erhält daher bei der Reaktion von **1** mit einer äquimolekularen Menge einer Grignard-Verbindung neben nur geringen Anteilen des angestrebten **4a–d** unvermeidbar **3a–d** und beträchtliche Mengen des Verbindungstyps *cis*-[Pt(PPh₃)₂(3-XC₆H₄)-Br], dessen Halogen sich mit magnesiumorganischen Verbindungen unter diesen Bedingungen nicht mehr in nennenswertem Ausmaß substituieren läßt (s. o.).

Aus diesem Grunde wurde – in Analogie zur Synthese der *cis*-(Aryl)(aryl')bis(triphenylphosphan)platin(II)-Verbindungen mit verschiedenartig *para*-substituierten Phenyl-Ringen am Platin³⁾ – in den Verbindungen **3a–c** mit einer äquimolekularen Menge etherischem Chlorwasserstoff jeweils ein an das Platin gebundener Phenyl-Rest protolytisch abgespalten, wobei die frei werdende Koordinationsstelle durch einen Chloro-Liganden besetzt wurde und *cis*-[Pt(PPh₃)₂(C₆H₅)Cl] (**4a**)³⁾, *cis*-[Pt(PPh₃)₂(3-CH₃C₆H₄)Cl] (**4b**) bzw. *cis*-[Pt(PPh₃)₂(3-CH₃OC₆H₄)Cl] (**4c**) entstanden. Aus **3d** konnte auf diesem Wege kein *N,N*-Dimethylanilin eliminiert werden, weil bei der Zugabe einer äquimolekularen Menge von Chlorwasserstoff lediglich Protonierung am



4	a	b	c
X	H ³⁾	CH ₃	OCH ₃



5	a	b	c	d	e	f
X	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	H	H	H
Y	N(CH ₃) ₂	N(CH ₃) ₂	CH ₃	N(CH ₃) ₂	OCH ₃	CH ₃

Stickstoff unter Bildung eines unlöslichen Salzes eintrat; mit einem Überschuß an Chlorwasserstoff wurde jedoch ausschließlich **1** zurückerhalten.

Mit einem zweiten 3-substituierten Phenylmagnesiumbromid 3-YC₆H₄MgBr (Y = CH₃, OCH₃, N(CH₃)₂) konnte dann in den Verbindungen **4a–c** der Chloro-Ligand durch einen weiteren Aryl-Liganden unter Bildung der angestrebten *cis*-(Aryl)(aryl')bis-(triphenylphosphan)platin(II)-Verbindungen **5a–f** substituiert werden.

Die Konstitutionen der Verbindungen **4a–c** und **5a–f** wurden wiederum durch Elementaranalysen, IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren gesichert; diejenigen von **5a–f** zusätzlich durch die Konstitutionen der bei der Thermolyse stereospezifisch entstehenden substituierten Biphenyle (s. Abschnitt C).

C. Untersuchungen über das thermische Verhalten der Verbindungen **3a–d** und **5a–f**

Zunächst wurde das thermische Verhalten der Verbindungen **3a–d** und **5a–f** in geschlossenen Gefäßen in einem Differential-Kalorimeter im Temperaturbereich 30–170°C bei einem Temperatur-Gradienten von 10°C/min und einer Empfindlichkeit von 41.9 mJ/s untersucht. Dabei wurde bei allen Verbindungen unterhalb von 150°C ein Peak beobachtet, der eine exotherme Umwandlung anzeigt*). Die am Peak-Maximum gemessenen Temperaturen waren:

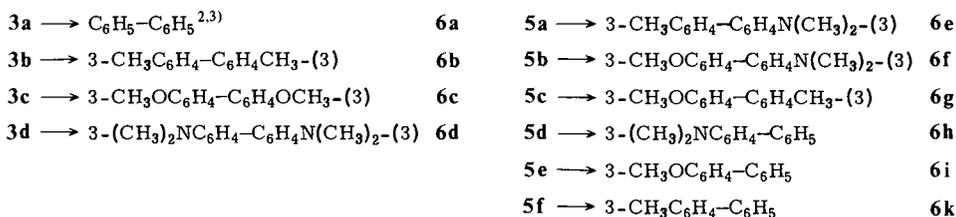
	3a	3b	3c	3d	5a	5b	5c	5d	5e	5f
T [°C]	144	137	147	135	118	125	138	126	138	150

Anschließend wurden die Verbindungen **3a–d** und **5a–f** in einer Sublimations-Apparatur unter Vakuum auf eine um etwa 5–10°C über den oben angegebenen Werten liegende Temperatur erhitzt. Dabei schieden sich am Kühlfinger farblose Substanzen ab; sie enthielten – neben einer geringen Verunreinigung durch unsubstituiertes Biphenyl (s. u.) – ausschließlich die unten zusammengefaßten substituierten Biphenyle. Zur einwandfreien Charakterisierung wurden sie mittels HPLC gereinigt und an Hand ihrer IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren sowie ihrer Schmelz- bzw. Siedepunkte und chromatographischer Daten als die Biaryle **6a–k** identifiziert; soweit die Verbindungen bereits beschrieben waren, wurden sie durch Vergleich mit den Literatur-Daten bzw. – sofern vorhanden – durch Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert (Einzelheiten im exp. Teil).

Anzeichen für das Auftreten von Biarylen, in denen die Substituenten andere als die 3-Positionen der Phenyl-Ringe besetzen, konnten trotz intensiver Nachforschungen nicht aufgefunden werden.

Die oben erwähnten – durch HPLC abgetrennten – Verunreinigungen wurden als unsubstituiertes Biphenyl identifiziert. Es entstand offenbar in einem sich an die redu-

*) Aus einer schwachen Einbuchtung auf der der steigenden Temperatur entsprechenden Flanke des Peaks muß man ableiten, daß diese exotherme Umwandlung von einer schwach endothermen Umwandlung überlagert wird. Diese Schlußfolgerung wird durch die Beobachtung gestützt, daß bei dieser Temperatur – angesichts der chemischen Veränderungen erwartungsgemäß – die Kristallstruktur zusammenbricht und eine flüssige Phase entsteht.



tive Eliminierung der substituierten Biphenyle bei höherer Temperatur anschließenden Zersetzungsprozeß der Bis(triphenylphosphan)platin(0)-Fragmente (vgl. dazu Lit.^{2,3)}). Diese Annahme über die Entstehung des Biphenyls wurde durch die Beobachtung gestützt, daß der Anteil dieser Verunreinigung um so geringer ausfiel, je tiefer die angewendete Zersetzungstemperatur lag und je kürzer die Zersetzungsdauer gehalten wurde.

Schließlich wurden drei „Kreuzungs-Experimente“ durchgeführt: jeweils zwei der Platin-Verbindungen **3b**, **3c** bzw. **3d** – also jede Komponente mit gleichartig substituierten Phenyl-Ringen – wurden innig vermischt und unter den oben genannten Bedingungen erhitzt; schließlich wurde das Produktgemisch der thermischen Eliminierung durch HPLC in die Einzelkomponenten getrennt und die Konstitution der entstandenen Biaryle bestimmt. Dabei konnte nachgewiesen werden, daß ausschließlich Biaryle mit gleichartigen Substituenten – wiederum neben geringen Anteilen an Biphenyl – entstanden waren. Trotz intensiver Nachforschungen wurden keine Anzeichen für die Entstehung „gemischter“ Biaryle, d. h. mit verschiedenartig substituierten Molekülhälften, aufgefunden.



Das Ausbleiben der Bildung gemischt-substituierter Biaryle beweist schlüssig, daß unter den hier angewendeten Bedingungen der thermischen reduktiven Eliminierung mit Sicherheit keine freien Phenyl-Radikale auftreten.

D. Diskussion der Ergebnisse

Aus dem thermischen Verhalten der hier untersuchten *cis*-Bis(aryl)bis(triphenylphosphan)platin(II)-Verbindungen mit gleichartig (**3a** – **d**) oder unterschiedlich (**5a** – **f**) in den *meta*-Positionen zum Platin substituierten Phenyl-Ringen lassen sich folgende Aussagen über die thermische reduktive Eliminierung von Biarylen ableiten:

1. Die bereits früher am *cis*-Bis(phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II)¹⁻³⁾ und an den in den *para*-Positionen der – unmittelbar an das Platin gebundenen – Phenyl-Ringe substituierten Verbindungen dieses Typs³⁾ beobachtete, unter relativ milden Bedingungen ablaufende thermische reduktive Eliminierung des Biphenyl-Systems läuft auch in den *meta*-substituierten Derivaten der Stammverbindung stereospezifisch als einzige Primär-Reaktion ab und erweist sich damit offensichtlich als allgemeingültige thermische Reaktionsweise dieses Typs platinorganischer Verbindungen.

2. Die Verknüpfung der beiden Phenyl-Liganden erfolgt – wie bei den in den *para*-Positionen substituierten Verbindungen³⁾ – auch bei den *meta*-substituierten Verbindungen ausnahmslos innermolekular und zwischen den beiden unmittelbar an das Platin gebundenen Kohlenstoff-Atomen beider Phenyl-Ringe¹¹⁾. Darüber hinaus kann aus dem Ergebnis der Kreuzungs-Experimente die Beteiligung freier Radikale am Reaktionsablauf mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

Aus diesen Tatsachen kann abgeleitet werden, daß diese reduktive Eliminierung offenbar in Form einer konzertierten Reaktion mit cyclischem Übergangszustand abläuft, in dem sich die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung bereits partiell ausgebildet hat, während die Platin-Kohlenstoff-Bindungen noch partiell intakt sind. Auf einen solchen pericyclischen Reaktionsverlauf weisen auch die milden Reaktionsbedingungen (d. h. niedrige Aktivierungsenthalpie) und die Beobachtung hin, daß die isomeren Verbindungen mit *trans*-Stellung der Phenyl-Ringe am Platin unter diesen Bedingungen beständig sind¹²⁾.

3. An den *cis*-Bis(aryl)bis(triphenylphosphan)platin(II)-Verbindungen mit *para*-ständigen Substituenten in den an das Platin gebundenen Phenyl-Ringen wurde beobachtet, daß die differential-kalorimetrisch gemessenen Temperaturen für die Biaryl-Eliminierung mit steigendem mesomer elektronen-spendendem Effekt der Substituenten abnehmen³⁾. Hieraus wurde gefolgert, daß wachsende π -Elektronendichte auf den unmittelbar an das Platin gebundenen Kohlenstoff-Atomen der Phenyl-Ringe die Aktivierungsenthalpie der Eliminierung senkt. Diese Schlußfolgerung wird durch die Substituenten-Abhängigkeit der in dieser Arbeit gemessenen Zersetzungstemperaturen der Verbindungen **3a–d** zunächst bestätigt; man erkennt deutlich eine – wenn auch grobe – Korrelation zwischen den Zersetzungstemperaturen von **3a–d** und den σ_{meta} -Konstanten¹³⁾ der Substituenten (Tab. 1).

Tab. 1. Korrelation zwischen den Zersetzungstemperaturen von **3a–d** und den σ_{meta} -Konstanten¹³⁾ der Substituenten

	3c	3a	3b	3d
<i>T</i> [°C]	147	144	137	135
σ_{meta}	+0.115	0.000	-0.069	-0.211

Steigende (verringerte) Elektronendichte senkt (erhöht) die Zersetzungstemperatur im Vergleich zur Stammverbindung **3a**. Nun muß allerdings betont werden, daß die Zersetzungstemperatur eine komplexe kinetische Größe darstellt, die keinen *einfachen* Zusammenhang mit den Elektronendichten bzw. den sie beschreibenden σ -Konstanten erwarten läßt. Eine Gegenüberstellung der Konstitution der Bis(aryl)-Platin-Verbindungen mit „gemischt“-substituierten Phenyl-Ringen (**5a–f**) mit ihren – teilweise unerwartet niedrigen – Zersetzungstemperaturen läßt nun allerdings auch klar erkennen, daß die Elektronendichte nicht den allein bestimmenden Parameter der Aktivierungsenthalpie darstellen kann; hier läßt sich keinerlei Korrelation zwischen den σ -Konstanten der Substituenten beider Ringe und den Eliminierungs-Bedingungen erkennen. Es hat vielmehr den Anschein, als ob gleichzeitig gewisse Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen zwischen beiden Phenyl-Ringen für die Auslösung der Eliminierung mitbestim-

mend sein können. Um diese Problemstellung auf einer einwandfreien quantitativen Grundlage weiter verfolgen zu können, sind wir zur Zeit dabei, durch kinetische Messungen die Aktivierungs-Parameter der Eliminierungs-Reaktion zu bestimmen und mit geeignet erscheinenden molekularen Parametern zu korrelieren.

Dem *Verband der Chemischen Industrie* danken wir für großzügige Förderung.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Varian EM 360 L; chemische Verschiebungen auf der δ -Skala gegen Tetramethylsilan als inneren Standard; Lösungsmittel CD₂Cl₂ für die platinorganischen Verbindungen, CCl₄ für die Biaryle. – ³¹P-NMR-Spektrum: Bruker WP 80; chemische Verschiebungen in ppm gegen H₃PO₄ als externen Standard; Lösungsmittel CCl₄. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 577; Aufnahme als KBr-Preßlinge bzw. bei flüssigen Verbindungen als Film zwischen KBr-Platten. – Massenspektren: Varian MAT 711; Felddesorption (FD) bzw. Elektronenstoß-Anregung (EI) mit 70 eV Anregungsenergie. – Kalorimetrische Messungen: Differential-Kalorimeter Perkin-Elmer DSC 2; ausgeführt in der Sektion Kalorimetrie der Universität Ulm. – HPLC: Pumpe Latek Constametric II G, Detektor Zeiss PMQ 3 bei 270 nm; stationäre Phase LiChrosorb Si 100 (7 μ m) für analytische Trennungen und LiChroprep Si 60 (5–20 μ m) für semipräparative Trennungen; Eluenten: *n*-Hexan, CCl₄, CHCl₃, CHCl₃ + Ethanol. – Dünnschicht-Chromatographie: Merck DC-Fertigplatten mit Kieselgel 60 F₂₅₄ bzw. Aluminiumoxid 60 F₂₅₄ neutral (Typ E) und HPTLC-Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄; Laufmittel: *n*-Hexan, CCl₄, CH₂Cl₂, CHCl₃ + Ethanol. Alle Arbeiten wurden unter trockenem, sauerstofffreiem Stickstoff in sorgfältig getrockneten Reaktionsgefäßen ausgeführt.

cis-Bis(aryl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (3b–d)

Allgemeines Verfahren: 0.243 g (10.0 mmol) getrocknete und fein zerriebene Mg-Späne wurden mit 10 ml absol. Tetrahydrofuran (THF) überschichtet; dazu wurde unter kräftigem Rühren eine Lösung von jeweils 10.0 mmol 3-XC₆H₄Br (X = CH₃, OCH₃, N(CH₃)₂) bei Raumtemp. zuge tropft (gelegentlich war leichtes Erwärmen zum „Anspringen“ der Reaktion erforderlich). Nach beendetem Zutropfen wurde noch 1 h bei Raumtemp. weitergerührt und die Reaktionslösung dann unter einem leichten N₂-Strom durch einen Glaswollebausch abfiltriert und mit 25 ml absol. Toluol versetzt. Zu dieser klaren – meist grünlich gefärbten – Lösung wurden dann bei Raumtemp. unter fortgesetztem Rühren 0.791 g (1.00 mmol) *cis*-[Pt(PPh₃)₂Cl₂] (1) in kleinen Portionen derart zugegeben, daß die folgende Zugabe erst dann erfolgte, nachdem die Lösung wieder völlig klar geworden war. Dann wurde die Reaktionslösung 20 h bei Raumtemp. weitergerührt, das überschüssige Grignard-Reagenz mit Eiswasser hydrolysiert und schließlich das Reaktionsgemisch 5mal mit je 50 ml CH₂Cl₂ ausgeschüttelt. Die – jeweils über ein Phasentrennfilter abgetrennten – vereinigten organischen Phasen wurden im Rotationsverdampfer bis zur Bildung eines zähen, öligen Rückstandes vom Lösungsmittel befreit. Dieser wurde in der gerade erforderlichen Menge CH₂Cl₂ bei Raumtemp. aufgenommen und mit dem 5fachen Volumen Aceton überschichtet. Bei –20 °C kristallisierten dann innerhalb einiger Tage 3b–d aus. Die Verbindungen wurden durch HPLC vom gleichfalls auskristallisierten *trans*-[Pt(PPh₃)₂(3-XC₆H₄)Br] gereinigt.

cis-Bis(3-methylphenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (3b): 1.71 g (10.0 mmol) 3-Bromtoluol; Ausb. 0.74 g (82%, bezogen auf eingesetztes 1); Schmp. 137 °C (Zers.). – IR¹⁴: 540 (*cis*-Konfiguration); 830 und 760 cm⁻¹ (1,3-Disubstitution). – ¹H-NMR: δ = 1.78 (s; 6H, CH₃); 6.0–7.7 (kompl. m; 38H, H_{aromat.}); ber. Int.-Verh. H_{aliph.}: H_{aromat.} = 6:38. – MS (FD): M⁺ = 901 (ber. 901, bezogen auf ¹⁹⁵Pt).

C₅₀H₄₄P₂Pt (901.9) Ber. C 66.58 H 4.92 P 6.87 Pt 21.63
Gef. C 66.67 H 4.94 P 6.95 Pt 21.50

cis-Bis(3-methoxyphenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (**3c**): 1.87 g (10.0 mmol) 3-Bromanisol; Ausb. 0.831 g (89%); Schmp. 147 °C (Zers.). – IR: 540 (*cis*-Konfiguration); 825 und 770 (1,3-Disubstitution); $\nu(\text{OCH}_3) = 2825 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.40$ (s; 6H, OCH_3); 5.8–7.6 (kompl. m; 38H, $\text{H}_{\text{aromat.}}$); ber. Int.-Verh. $\text{H}_{\text{aliph.}} : \text{H}_{\text{aromat.}} = 6 : 38$. – MS (FD): $\text{M}^+ = 933$ (ber. 933, bezogen auf ^{195}Pt).

$\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (933.9) Ber. C 64.30 H 4.75 P 6.63 Pt 20.89
Gef. C 64.22 H 4.80 P 6.69 Pt 20.69

cis-Bis[3-(dimethylamino)phenyl]bis(triphenylphosphan)platin(II) (**3d**): 2.00 g (10.0 mmol) 3-Brom-*N,N*-dimethylanilin; Ausb. 0.461 g (48%); Schmp. 135 °C (Zers.). – IR: 538 (*cis*-Konfiguration); 835 und 760 (1,3-Disubstitution); $\nu(\text{NCH}_3) = 2780 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.52$ (s; 12H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 5.7–7.6 (kompl. m; 38H, $\text{H}_{\text{aromat.}}$); ber. Int.-Verh. $\text{H}_{\text{aliph.}} : \text{H}_{\text{aromat.}} = 12 : 38$. – $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 19.49$ (gegen H_3PO_4 ext.); $^1J(^{31}\text{P}, ^{195}\text{Pt}) = 1732 \text{ Hz}$. – MS (FD): $\text{M}^+ = 959$ (ber. 959, bezogen auf ^{195}Pt).

$\text{C}_{52}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (960.0) Ber. C 65.06 H 5.25 P 6.45 Pt 20.32
Gef. C 64.91 H 5.28 P 6.62 Pt 20.04

cis-Chloro(aryl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (**4b**, **4c**)

Allgemeine Arbeitsweise: Zu einer intensiv gerührten Suspension von 1.5 mmol **3b** bzw. **3c** in 50 ml absol. Benzol wurde bei Raumtemp. langsam eine äquimolekulare Menge einer Lösung von Chlorwasserstoff in absol. Diethylether (s. u.) zugetropft und das Reaktionsgemisch dann noch 2 h bei Raumtemp. gerührt. Dabei verschwand der Niederschlag von **3b** bzw. **3c**, es entstand kurzfristig eine klare Lösung, aus der schließlich **4b** bzw. **4c** als farbloser kristalliner Niederschlag ausfiel. Das Lösungsmittel wurde auf $\frac{1}{5}$ des Ausgangsvolumens eingengt, der Niederschlag abgesaugt, bei Raumtemp. in der gerade erforderlichen Menge CH_2Cl_2 gelöst und diese Lösung mit dem fünffachen Volumen Aceton überschichtet. Bei -20°C kristallisierten **4b** bzw. **4c** rein aus.

cis-Chloro(3-methylphenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (**4b**): Aus 1.35 g (1.5 mmol) **3b** und 11.5 ml einer 0.13 M Lösung von HCl in Ether, Ausb. an **4b** 1.10 g (87%); Schmp. 269 °C. – IR: 548 (*cis*-Konfiguration); $\nu(\text{Pt}-\text{Cl}) = 302 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.87$ (s; 3H, CH_3); 5.8–7.7 (kompl. m; 34H, $\text{H}_{\text{aromat.}}$); ber. Int.-Verh. $\text{H}_{\text{aliph.}} : \text{H}_{\text{aromat.}} = 3 : 34$. MS (FD): $\text{M}^+ = 845$ (ber. 845, bezogen auf ^{195}Pt , ^{35}Cl).

$\text{C}_{43}\text{H}_{37}\text{ClP}_2\text{Pt}$ (846.3) Ber. C 61.03 H 4.41 Cl 4.19 Gef. C 61.00 H 4.41 Cl 4.37

cis-Chloro(3-methoxyphenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (**4c**): Aus 1.40 g (1.5 mmol) **3c** und 11.5 ml einer 0.13 M Lösung von HCl in Ether; Ausb. an **4c** 1.07 g (83%); Schmp. 234 °C. – IR: 548 (*cis*-Konfiguration); $\nu(\text{Pt}-\text{Cl}) = 305$; $\nu(\text{OCH}_3) = 2825 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.50$ (s; 3H, OCH_3); 5.7–7.7 (kompl. m; 34H, $\text{H}_{\text{aromat.}}$); ber. Int.-Verh. $\text{H}_{\text{aliph.}} : \text{H}_{\text{aromat.}} = 3 : 34$. – MS (FD): $\text{M}^+ = 861$ (ber. 861, bezogen auf ^{195}Pt , ^{35}Cl).

$\text{C}_{43}\text{H}_{37}\text{ClOP}_2\text{Pt}$ (862.3) Ber. C 59.89 H 4.33 Cl 4.11 Gef. C 59.89 H 4.33 Cl 4.27

cis-(Aryl)(aryl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (**5a–f**)

Allgemeine Arbeitsweise: 0.122 g (5.0 mmol) getrocknete und fein zerriebene Mg-Späne wurden mit 5 ml absol. THF überschichtet; dazu wurde unter kräftigem Rühren eine Lösung von 5.0 mmol 3-YC₆H₄Br (Y = H, CH₃, OCH₃, N(CH₃)₂) bei Raumtemp. zugetropft und noch 1 h bei Raumtemp. weitergerührt. Schließlich wurde die Reaktionslösung durch einen Glaswollebausch filtriert und mit 15 ml absol. Toluol versetzt. Zu dieser klaren Lösung wurde dann bei Raumtemp. unter intensivem Rühren 1.0 mmol **4a–c** in kleinen Portionen – wie für **3b–d** beschrieben – zugefügt. Nach einer Reaktionszeit von 20 h wurde die überschüssige Grignard-Verbindung mit Eiswasser zersetzt und das Reaktionsgemisch 5mal mit je 50 ml CH_2Cl_2 ausge-

schüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt, der ölige Rückstand in der gerade erforderlichen Menge CH_2Cl_2 wieder aufgenommen und mit dem fünffachen Volumen Aceton überschichtet. Bei -20°C wurden nach einigen Tagen **5a**–**f** kristallin erhalten und schließlich mittels HPLC gereinigt.

cis-[3-(Dimethylamino)phenyl](3-methylphenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (**5a**): Aus 1.000 g (5.00 mmol) 3-Brom-*N,N*-dimethylanilin und 0.846 g (1.00 mmol) **4b**; Ausb. an **5a** 0.423 g (45%, bezogen auf **4b**); Schmp. 118°C (Zers.). – IR: 540 (*cis*-Konfiguration); 835 und 760 (1,3-Disubstitution); $\nu(\text{NCH}_3) = 2790\text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.78$ (s; 3H, CH_3); 2.50 (s; 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 5.7–7.7 (kompl. m; 38H, $\text{H}_{\text{aromat.}}$); ber. Int.-Verh. $\text{H}_{\text{aliph.}} : \text{H}_{\text{aromat.}} = (3 + 6) : 38$. – MS (FD): $\text{M}^+ = 930$ (ber. 930, bezogen auf ^{193}Pt).

$\text{C}_{51}\text{H}_{47}\text{NP}_2\text{Pt}$ (931.0) Ber. C 65.80 H 5.09 N 1.50 Gef. C 65.68 H 5.21 N 1.37

cis-[3-(Dimethylamino)phenyl](3-methoxyphenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (**5b**): Aus 1.000 g (5.00 mmol) 3-Brom-*N,N*-dimethylanilin und 0.862 g (1.00 mmol) **4c**; Ausb. an **5b** 0.653 g (69%); Schmp. 125°C (Zers.). – IR: 539 (*cis*-Konfiguration); 825 und 765 breite Doppelbande (1,3-Disubstitution); $\nu(\text{OCH}_3) = 2825$; $\nu(\text{NCH}_3) = 2785\text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.53$ (s; 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3.40 (s; 3H, OCH_3); 5.7–7.7 (kompl. m; 38H, $\text{H}_{\text{aromat.}}$); ber. Int.-Verh. $\text{H}_{\text{aliph.}} : \text{H}_{\text{aromat.}} = (6 + 3) : 38$. – MS (FD): $\text{M}^+ = 946$ (ber. 946, bezogen auf ^{195}Pt).

$\text{C}_{51}\text{H}_{47}\text{NOP}_2\text{Pt}$ (947.0) Ber. C 64.69 H 5.00 N 1.48 Pt 20.60
Gef. C 64.82 H 5.04 N 1.33 Pt 20.68

cis-[3-Methoxyphenyl](3-methylphenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (**5c**): Aus 0.940 g (5.00 mmol) 3-Bromanisol und 0.846 g (1.00 mmol) **4b**. Ausb. an **5c** 0.568 g (62%); Schmp. 138°C (Zers.). – IR: 540 (*cis*-Konfiguration); 825 und 765 breit (1,3-Disubstitution); $\nu(\text{OCH}_3) = 2825\text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.78$ (s; 3H, CH_3); 3.40 (s; 3H, OCH_3); 5.7–7.7 (kompl. m; 38H, $\text{H}_{\text{aromat.}}$); ber. Int.-Verh. $\text{H}_{\text{aliph.}} : \text{H}_{\text{aromat.}} = (3 + 3) : 38$. – MS (FD): $\text{M}^+ = 917$ (ber. 917, bezogen auf ^{195}Pt).

$\text{C}_{50}\text{H}_{44}\text{OP}_2\text{Pt}$ (917.9) Ber. C 65.42 H 4.83 P 6.75 Pt 21.26
Gef. C 65.29 H 4.88 P 6.92 Pt 21.17

cis-[3-(Dimethylamino)phenyl](phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (**5d**): Aus 1.000 g (5.00 mmol) 3-Brom-*N,N*-dimethylanilin und 0.832 g (1.00 mmol) **4a**³. Ausb. an **5d** 0.440 g (48%); Schmp. 126°C (Zers.). – IR: 540 (*cis*-Konfiguration); 835 und 770 (1,3-Disubstitution); $\nu(\text{NCH}_3) = 2795\text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.50$ (s; 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 5.7–7.8 (kompl. m; 39H, $\text{H}_{\text{aromat.}}$); ber. Int.-Verh. $\text{H}_{\text{aliph.}} : \text{H}_{\text{aromat.}} = 6 : 39$. – MS (FD): $\text{M}^+ = 916$ (ber. 916, bezogen auf ^{195}Pt).

$\text{C}_{50}\text{H}_{45}\text{NP}_2\text{Pt}$ (917.0) Ber. C 65.49 H 4.95 P 6.76 Pt 21.28
Gef. C 65.29 H 4.90 P 6.83 Pt 21.15

cis-[3-Methoxyphenyl](phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (**5e**): Aus 0.940 g (5.00 mmol) 3-Bromanisol und 0.832 g (1.00 mmol) **4a**³. Ausb. an **5e** 0.696 g (77%); Schmp. 138°C (Zers.). – IR: 542 (*cis*-Konfiguration); 827 und 780 (1,3-Disubstitution); $\nu(\text{OCH}_3) = 2830\text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.40$ (s; 3H, OCH_3); 5.7–7.7 (kompl. m; 39H, $\text{H}_{\text{aromat.}}$); ber. Int.-Verh. $\text{H}_{\text{aliph.}} : \text{H}_{\text{aromat.}} = 3 : 39$. – MS (FD): $\text{M}^+ = 903$ (ber. 903, bezogen auf ^{195}Pt).

$\text{C}_{49}\text{H}_{42}\text{OP}_2\text{Pt}$ (903.9) Ber. C 65.11 H 4.69 P 6.85 Gef. C 65.22 H 4.80 P 7.01

cis-[3-Methylphenyl](phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (**5f**): Aus 0.860 g (5.00 mmol) 3-Bromtoluol und 0.832 g (1.00 mmol) **4a**³. Ausb. an **5f** 0.639 g (72%); Schmp. 150°C (Zers.). – IR: 540 (*cis*-Konfiguration); 830 und 760 cm^{-1} (1,3-Disubstitution). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.77$ (s;

3 H, CH₃); 6.0–7.7 (kompl. m; 39 H, H_{aromat.}); ber. Int.-Verh. H_{aliph.}: H_{aromat.} = 3:39. – MS (FD): M⁺ = 887 (ber. 887, bezogen auf ¹⁹⁵Pt).

C₄₉H₄₂P₂Pt (887.9) Ber. C 66.28 H 4.77 P 6.98 Pt 21.97
Gef. C 66.15 H 4.71 P 7.08 Pt 22.06

Thermische Eliminierung substituierter Biphenyle und ihre Identifizierung

Zur thermischen Zersetzung wurden die Verbindungen **3a–d** und **5a–f** in einer Sublimationsapparatur eine definierte Zeit auf eine bestimmte Temperatur erhitzt (s. Tab. 2), die i. Vak. abdestillierenden bzw. absublimerenden Biaryle am Kühlfinger aufgefangen und mittels HPLC von dem in geringem Anteil mitgebildeten unsubstituierten Biphenyl (vgl. S. 1145) abgetrennt. Reaktionsbedingungen und Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Die Identifizierung der isolierten Biaryle wurde – soweit vorhanden – durch Vergleich ihrer IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren, der chromatographischen Daten (HPLC, DC, HPTLC) sowie durch Vergleich von Siedepunkt (**6b**) bzw. Schmp. (**6a**, **6c**) mit den entsprechenden Spektren und Daten authentischer – vorher aus Ethanol umkristallisierter – Proben oder mit den Literatur-Daten durchgeführt. Sofern ein solcher Vergleich nicht möglich war, werden die zur Charakterisierung verwendeten Daten hier beschrieben.

Tab. 2. Bedingungen und Ergebnisse der Feststoff-Thermolysen der Verbindungen **3a–d**, **5a–f**

Edukt	Zers.-Temp. [°C]	Druck [Torr]	Zers.-Zeit [min]	Produkt*)	Eluent für HPLC
3a	155	0.1	20	6a	<i>n</i> -Hexan
3b	140	0.2	20	6b	<i>n</i> -Hexan
3c	155	0.1	20	6c	CCl ₄
3d	140	0.05	20	6d	CHCl ₃
5a	120	0.2	30	6e	CHCl ₃
5b	120	0.2	30	6f	CHCl ₃
5c	145	0.25	30	6g	CCl ₄
5d	125	0.4	30	6h	CHCl ₃
5e	140	0.15	30	6i	CCl ₄
5f	150	0.1	30	6k	<i>n</i> -Hexan

*) Bei jeder Reaktion entstehen stets geringe Anteile des unsubstituierten Biphenyls, dessen Entstehung – in einer Folgereaktion am Rückstand der Eliminierung – auf S. 1145 diskutiert wird.

6a: Schmp. 69–70°C, authentische Probe (Merck Nr. 803090) Schmp. 68–70°C. – Übereinstimmung zwischen IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren von **6a** und authentischer Probe.

6b: Sdp. 55°C/0.2 Torr, authentische Probe (EGA D 15, 100-9) Sdp. 55°C/0.2 Torr. – Übereinstimmung zwischen IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren von **6b** und authentischer Probe.

6c: Schmp. 36–38°C, authentische Probe (EGA D 13 320-5) Schmp. 36°C. – Übereinstimmung zwischen IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren von **6c** und authentischer Probe.

6d: Das bei stereospezifischem Reaktionsverlauf durch thermische Eliminierung aus **3d** erwartete 3,3'-Bis(dimethylamino)biphenyl war zwar bereits in der Literatur¹⁵⁾ beschrieben, doch konnte der dort angegebene Schmp. von 126–128°C von uns (ölige Substanz ohne Kristallisationstendenz) mit **6d** nicht reproduziert werden; spektroskopische Vergleichsdaten standen angesichts des Publikationsjahres 1926 nicht zur Verfügung. Daraufhin wurde das 3,3'-Bis(dimethylamino)biphenyl gezielt durch Verknüpfung zweier Moleküle 3-(Dimethylamino)phenylmagnesiumbromid mittels Thallium(I)-bromid analog zu einem für die Synthese 4,4'-disubstituierter Biphenyle beschriebenen Verfahren¹⁶⁾ synthetisiert. Die spektroskopischen Daten der so gewonnenen Verbindung belegen klar ihre Konstitution als 3,3'-Bis(dimethylamino)biphenyl: IR: 842 und 770 cm⁻¹ (1,3-Disubstitution). – ¹H-NMR: δ = 3.00 (s; 12H, N(CH₃)₂); 6.5–7.3 (kompl. m; 8H,

$H_{\text{aromat.}}$); der Habitus des Aufspaltungsmusters der aromatischen Protonen gleicht demjenigen anderer 1,3-disubstituierter Benzole; 1,2- und 1,4-Disubstitution können durch das Aufspaltungsmuster ausgeschlossen werden. – MS (EI): $M^+ = 240$ (ber. 240). – Dieses 3,3'-Bis(dimethylamino)biphenyl kristallisierte – auch nach Anwendung der in Lit.¹⁵⁾ beschriebenen Methode – nicht. – IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren der Verbindung **6d** stimmten vollständig mit denen der gezielt synthetisierten Vergleichssubstanz überein.

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (240.4) Ber. C 79.96 ·H 8.39 N 11.66 Gef. C 79.84 H 8.47 N 11.68

6e: IR: 880, 847 und 768 breite Doppelbande (1,3-Disubstitution); $\nu(\text{NCH}_3) = 2800 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.38$ (s; 3H, CH_3); 2.98 (s; 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 6.5–7.4 (kompl. m; 8H, $H_{\text{aromat.}}$); durch den Habitus des Aufspaltungsmusters der aromatischen Protonen kann die 1,4-Disubstitution eines bzw. beider Ringe sicher ausgeschlossen werden. – MS (EI): $M^+ = 211$ (ber. 211). – Durch Vergleich zwischen IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und Fragmentierungsmuster im Massenspektrum von **6e** und $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{(4)}$ kann zusätzlich belegt werden, daß **6e** keinen Substituenten in 4-Stellung trägt³⁾.

6f: IR: 885, 870, 845 und 770 (1,3-Disubstitution); $\nu(\text{OCH}_3) = 2836$; $\nu(\text{NCH}_3) = 2800 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.00$ (s; 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3.80 (s; 3H, OCH_3); 6.5–7.4 (kompl. m; 8H, $H_{\text{aromat.}}$). – MS (EI): $M^+ = 227$ (ber. 227). – Durch Vergleich zwischen IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und Fragmentierungsmuster im Massenspektrum von **6f** und $4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{(4)}$ ³⁾ kann zusätzlich belegt werden, daß **6f** keinen Substituenten in 4-Stellung trägt.

6g: IR: 870, 855 und 770 breit (1,3-Disubstitution); $\nu(\text{OCH}_3) = 2830 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.38$ (s; 3H, CH_3); 3.80 (s; 3H, OCH_3); 6.7–7.4 (kompl. m; 8H, $H_{\text{aromat.}}$); das Aufspaltungsmuster schließt 1,4-Disubstitution aus. – MS (EI): $M^+ = 198$ (ber. 198). – Durch Vergleich zwischen IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und dem Fragmentierungsmuster im Massenspektrum von **6g** und $4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{(4)}$ ³⁾ kann zusätzlich belegt werden, daß **6g** keinen Substituenten in 4-Stellung trägt.

6h: IR: 850 und 785 (1,3-Disubstitution); $\nu(\text{NCH}_3) = 2810 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.00$ (s; 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 6.5–7.7 (kompl. m; 9H, $H_{\text{aromat.}}$); das Aufspaltungsmuster schließt 1,4-Disubstitution aus. – MS (EI): $M^+ = 197$ (ber. 197). – Durch Vergleich zwischen IR-, $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und Fragmentierungsmuster im Massenspektrum von **6h** und $4\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_5$ ³⁾ kann zusätzlich belegt werden, daß der Substituent in **6h** nicht die 4-Stellung besetzt.

6i: IR: 860 und 785 (1,3-Disubstitution); $\nu(\text{OCH}_3) = 2830 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.85$ (s; 3H, OCH_3); 6.7–7.8 (kompl. m; 9H, $H_{\text{aromat.}}$); das Aufspaltungsmuster schließt 1,4-Disubstitution aus. – MS (EI): $M^+ = 184$ (ber. 184). – Durch Vergleich zwischen IR-, $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und Fragmentierungsmuster im Massenspektrum von **6i** und $4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_5$ ³⁾ kann zusätzlich belegt werden, daß der Substituent in **6i** nicht die 4-Stellung besetzt.

6k: Authentische Probe Fluka Nr. 65930. Übereinstimmung zwischen IR-, $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und Fragmentierungsmuster im Massenspektrum von **6k** und authentischer Probe.

Tab. 3. Bedingungen und Ergebnisse der Kreuzungs-Experimente

Verb.	Zers.-Temp. [°C]	Druck [Torr]	Zers.-Zeit [min]	Pro- dukte*)
3b + 3c	150	0.03	12	6b + 6c
3b + 3d	125	0.03	12	6b + 6d
3c + 3d	125	0.03	12	6c + 6d

*) Vgl. zu Tab. 2.

„Kreuzungs“-Experimente

Je 0.100 g **3b**, **3c** bzw. **3d** wurden zu binären Mischungen (**3b** + **3c**), (**3b** + **3d**) und (**3c** + **3d**) vereinigt, in jeweils 10 ml CH₂Cl₂ gelöst und von jeder Probe in einer Sublimationsapparatur zunächst das Lösungsmittel wieder abgezogen. Dann wurden die Substanzgemische thermisch unter den in Tab. 3 zusammengefaßten Bedingungen zersetzt. Das am Kühlfinger kondensierte Biaryl-Gemisch wurde über HPLC getrennt und die Einzelkomponenten durch chromatographische Daten, IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren identifiziert.

- ¹⁾ W. Böse, Diplomarbeit, Univ. Ulm 1977.
- ²⁾ P. S. Braterman, R. J. Cross und G. B. Young, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 1306; **1977**, 1892.
- ³⁾ H. A. Brune und J. Ertl, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 928.
- ⁴⁾ J. Chatt und B. L. Shaw, J. Chem. Soc. **1959**, 4020.
- ⁵⁾ J. Ertl und H. A. Brune, in Vorbereitung.
- ⁶⁾ S. Mastin, Inorg. Chem. **13**, 1003 (1974).
- ⁷⁾ D. A. Slack und M. C. Baird, Inorg. Chim. Acta **24**, 277 (1977).
- ⁸⁾ N. Kawata, T. Mizoroko und A. Ozaki, Bull. Chem. Soc. Jpn. **47**, 1807 (1974).
- ⁹⁾ Für diese Verbindungen halten wir eine von der Konstitution der Ausgangs-Verbindungen unabhängige Bestimmung der Positionen der Substituenten für erforderlich; denn im Bereich der übergangsmetallorganischen Chemie kann – bedingt durch die Fähigkeit der Übergangsmetalle zur Katalyse von Molekümlagerungen – nicht mit Sicherheit davon ausgegangen werden, daß der eintretende Substituent – in diesem Fall das Platin – ausnahmslos die Position des austretenden einnimmt.
- ¹⁰⁾ D. H. Williams und I. Fleming, Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung, 3. Aufl., S. 69, Thieme, Stuttgart 1975; E. Steger, B. Adler, J. Brunn, K. Doerffel, W. Höbold, J. Krause, A. Melhorn, E. Müller und D. Treibmann, Fachstudium Chemie, Arbeitsbuch 3: Strukturaufklärung – Spektroskopie und Röntgenbeugung, Verlag Chemie, S. 227, Weinheim 1973.
- ¹¹⁾ Streng gilt diese Aussage selbstverständlich nur für **3b** – **d** und **5a** – **c**; für **5d** – **f** läßt sich – weil der zweite Phenyl-Ring unsubstituiert ist – mit Sicherheit natürlich nur bestimmen, daß auch in diesen Verbindungen der unmittelbar an das Platin gebundene Kohlenstoff des substituierten Phenyl-Ringes die Bindung zum benachbarten Ring ausbildet.
- ¹²⁾ J. Ertl und H. A. Brune, in Vorbereitung.
- ¹³⁾ H. A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, 4. Aufl., Verlag Chemie, S. 584, Weinheim 1970.
- ¹⁴⁾ Hier werden nur diejenigen spektroskopischen Daten mitgeteilt, aus denen Konstitutions-Aussagen abgeleitet wurden; vollständige Daten bzw. Kopien der Spektren zu Vergleichszwecken können von den Autoren angefordert werden.
- ¹⁵⁾ S. Dutt, J. Chem. Soc. **1926**, 1181.
- ¹⁶⁾ A. McKillop, L. F. Elsom und E. C. Taylor, Tetrahedron **26**, 4041 (1970).

[268/81]