

## Über die reduktive Eliminierung des Biphenyl-Systems aus substituierten *trans*-Diphenylbis(triphenylphosphan)platin(II)-Verbindungen

Josef Ertl<sup>a</sup>, Tony Debaerdemaeker<sup>b</sup> und Hans Albert Brune<sup>\*c</sup>

Lehrstuhl für Theoretische Chemie<sup>a</sup>,

Sektion Röntgen- und Elektronenbeugung<sup>b</sup> und

Lehrstuhl für Organische Chemie I<sup>c</sup> der Universität Ulm,

Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm/Donau

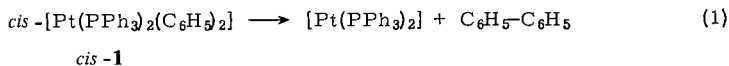
Eingegangen am 18. März 1982

Die Verbindungen *trans*-Diarylbis(triphenylphosphan)platin(II) (Aryl = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 3-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3-(H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) (*trans*-**1a**–**f**) wurden synthetisiert. Die *trans*-Konfiguration dieses Verbindungstyps wurde zusätzlich durch eine Röntgenstrukturanalyse der Stammverbindung *trans*-[Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>] belegt. Bei der Thermolyse von *trans*-**1a**–**f** wurde – trotz der *trans*-Stellung der Phenyl-Ringe – in einer konzertierten Reaktion stereospezifisch das Biphenyl-System eliminiert. Der Mechanismus dieser reduktiven Eliminierung wird diskutiert.

### The Reductive Elimination of the Biphenyl System from Substituted *trans*-Diphenylbis(triphenylphosphane)platinum(II) Compounds

*trans*-Diarylbis(triphenylphosphane)platinum(II) (aryl = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 3-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 3-(H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) (*trans*-**1a**–**f**) have been synthesized. The *trans*-configuration in this type of compounds is demonstrated by an X-ray analysis of the parent compound *trans*-[Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]. The thermolysis of *trans*-**1a**–**f** yields – despite the *trans*-position of the phenyl rings – stereospecific reductive elimination of the biphenyl system in a concerted reaction.

*cis*-Diphenylbis(triphenylphosphan)platin(II) (*cis*-**1**) eliminiert thermisch unter relativ milden Bedingungen Biphenyl<sup>1–4</sup>:



An Verbindungen vom Typ *cis*-**1**, deren unmittelbar an das Platin gebundene Phenyl-Ringe in 2-<sup>5</sup>), 3-<sup>4</sup>) bzw. 4-Stellung<sup>1–3</sup>) zum Zentral-Atom substituiert waren, konnte durch Bestimmung der Konstitutionen der dabei jeweils ausschließlich gebildeten substituierten Biphenyle nachgewiesen werden, daß die Verknüpfung zum Biphenyl-System streng stereospezifisch zwischen den unmittelbar an das Platin gebundenen Kohlenstoff-Atomen beider Phenyl-Ringe verläuft; das Auftreten freier Phenyl-Radikale konnte sicher ausgeschlossen werden<sup>3–5</sup>). Aus diesem Ergebnis wurde gefolgert,



duktes; dieses isomerisiert dadurch teilweise zu *trans*-[Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(X-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)Cl], in dem zu einem erheblichen Teil anschließend der Chloro-Ligand durch den aus dem Grignard-Reagenz stammenden Bromo-Liganden substituiert wird. Fügt man nun weitere Lösung von **2** zu, so entsteht der Typ *trans*-**1**. Da jedoch der *trans*-ständig zur Phenyl-Gruppe gebundene Bromo-Ligand reaktionsträge ist, bedarf es hierzu einer Erhöhung der Reaktions-Temperatur, wodurch rückwirkend wieder die Isomerisierungsgeschwindigkeit erhöht wird.

Auf Grund dieser Überlegungen wurde bei der Darstellung von *trans*-**1a-f** aus *cis*-**3** nach Methode b) die Lösung von **2a-f** über einen Zeitraum von 4–6 Stunden zu einer Suspension von *cis*-**3** in siedendem Benzol getropft. Methode b) war bei vergleichbaren Ausbeuten weniger aufwendig als a).

Die Konstitutionen von *trans*-**1a-f** wurden – außer durch Elementar-Analyse – durch ihre IR-, <sup>1</sup>H-NMR-, <sup>31</sup>P-NMR- und Massenspektren gesichert. Zum Vergleich wurden die Verbindungen *cis*-**1a-f** herangezogen, die bereits früher charakterisiert worden waren<sup>3,4,10</sup>.

Die *trans*-Konfiguration wurde zunächst aus den IR-Spektren abgeleitet: Nach Mastin<sup>11</sup>) und eigenen Untersuchungen<sup>3</sup>) läßt sich die Konfiguration der Triphenylphosphan-Liganden in quadratisch-ebenen Bis(triphenylphosphan)platin(II)-Komplexen aus den relativen Intensitäten innerhalb einer zwischen 480 und 550 cm<sup>-1</sup> auftretenden – aus vier Einzelsignalen bestehenden – Bandengruppe ableiten.

Besitzt die Bande höchster Frequenz um 535–550 cm<sup>-1</sup> dieser Bandengruppe gleiche Intensität wie die übrigen drei, so liegt die *cis*-Konfiguration vor; dagegen beträgt ihre Intensität bei *trans*-Konfiguration der Triphenylphosphan-Liganden weniger als 10% der Intensität der stets etwa intensitäts-gleichen drei anderen Absorptionsbanden – sie ist dann lediglich als schwache Schulter zu erkennen – oder fehlt sogar vollständig.

Auf dieser Grundlage<sup>12</sup>) ergab sich für *trans*-**1a-f** die *trans*-Konfiguration (exp. Teil).

Diese Aussage wurde <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopisch bestätigt. Die Kopplungskonstante <sup>1</sup>J[<sup>195</sup>Pt, <sup>31</sup>P] ist in sehr empfindlicher Weise von den Bindungs-Verhältnissen am Platin abhängig. So nimmt sie in den quadratisch-ebenen Diarylbis(triphenylphosphan)platin(II)- bzw. Dialkylbis(triphenylphosphan)platin(II)-Komplexen bei *cis*-ständigen Triphenylphosphan-Liganden Werte zwischen 1700 und 1800 Hz<sup>1,3,13</sup>) an, bei *trans*-Stellung dagegen 2950–3250 Hz<sup>14</sup>). In Tab. 1 sind – soweit vermessen – die diskutierten Kopplungskonstanten für *trans*-**1a-f** und *cis*-**1a-g** einander gegenübergestellt.

Tab. 1. Kopplungskonstanten <sup>1</sup>J[<sup>195</sup>Pt, <sup>31</sup>P] in Hz in den Verbindungen *trans*-**1a-f** und *cis*-**1a-g**

	a	b	c	d	e	f	g <sup>a)</sup>
<i>trans</i> - <b>1</b>	3197	– d)	– d)	– d)	– d)	3243	
<i>cis</i> - <b>1</b>	1748 <sup>b)</sup>		1742 <sup>b)</sup>		1770	1732	1740
	1763 <sup>c)</sup>		1758 <sup>c)</sup>		1792 <sup>c)</sup>		

a) X = 4-(H<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>N. – b) P. S. Braterman, R. J. Cross und G. B. Young, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1977, 1892. – c) C. Eaborn, K. J. Odell und A. Pidcock, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1978, 357. – d) Konnten wegen zu geringer Löslichkeit nicht vermessen werden.

Die für *trans*-1a – f gemessenen Werte belegen die Richtigkeit der Konstitutions-Aussage.

Die Positionen der Substituenten in den unmittelbar an das Platin gebundenen Phenyl-Ringen folgten zunächst aus den Konstitutionen der eingesetzten Grignard-Verbindungen 2b – f; sie wurden auf unabhängigem<sup>15)</sup> Wege IR-spektroskopisch über die Abhängigkeit der „out-of-plane“-Schwingungen der Phenyl-Wasserstoffe vom Substitutionstyp<sup>16)</sup> sowie für die Verbindungen *trans*-1c und *trans*-1e durch die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren gesichert (exp. Teil). Eine indirekte Konstitutions-Aussage über die Positionen der Substituenten an den Phenyl-Ringen folgt aus den thermischen Abbaureaktionen von *trans*-1a – f: Beim Erhitzen wird in einer reduktiven Eliminierung stereospezifisch das Biphenyl-System gebildet (s. u.), in dem die Bindung zwischen den beiden Phenyl-Ringen zwischen denjenigen Kohlenstoff-Atomen ausgebildet ist, über die die Phenyl-Ringe in *trans*-1a – f an das Platin gebunden sind.

Zur endgültigen Sicherung der Struktur dieses Verbindungstyps *trans*-1 haben wir von der Stamm-Verbindung *trans*-1a eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

### Kristall- und Molekülstruktur von *trans*-1a

Die farblosen Kristalle von *trans*-1a mit sehr gut ausgebildeten Flächen besitzen 2/*m*-Punktsymmetrie. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/n$ , die Gitterkonstanten sind  $a = 15.174(5)$ ,  $b = 10.377(4)$ ,  $c = 12.333(5)$  Å,  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  und  $\beta = 102.5(5)^\circ$ ;  $Z = 2$ .

Tab. 2 enthält die Atomkoordinaten und mittleren anisotropen Temperaturfaktoren, in den Tabellen 3 bzw. 4 sind die intramolekularen Atomabstände bzw. Bindungswinkel zusammengefaßt.

Abb. 1 zeigt eine Projektion des Moleküls auf die P(1) – Pt – C(1)-Ebene sowie die Atomnumerierung, in Abb. 2 ist die Projektion der Einheitszelle entlang der *b*-Achse wiedergegeben.

Tab. 2. Atomkoordinaten und mittlere anisotrope Temperaturfaktoren von *trans*-1a, Standardabweichungen in Klammern

Atom	x	y	z	U <sub>11</sub>	U <sub>22</sub>	U <sub>33</sub>	U <sub>23</sub>	U <sub>13</sub>	U <sub>12</sub>
Pt(1)	0.5000	0.0	0.0	0.032	0.024	0.035	-0.001	0.016	-0.0
P(1)	0.3964(11)	0.0770(2)	0.0953(2)	0.034(1)	0.027(1)	0.040(1)	-0.000(1)	0.019(1)	0.002(1)
C(1)	0.5884(6)	-0.0591(8)	0.1447(7)	0.036(4)	0.044(5)	0.038(4)	-0.001(4)	0.019(4)	0.001(4)
C(2)	0.5965(6)	-0.1902(9)	0.1766(8)	0.054(5)	0.041(5)	0.053(5)	0.010(4)	0.025(4)	0.008(4)
C(3)	0.6579(7)	-0.2331(11)	0.2728(8)	0.062(6)	0.069(7)	0.048(6)	0.012(5)	0.024(5)	0.008(5)
C(4)	0.7146(8)	-0.1455(14)	0.3400(9)	0.077(8)	0.098(10)	0.046(6)	0.014(6)	0.024(6)	0.025(7)
C(5)	0.7091(7)	-0.0135(12)	0.3104(8)	0.060(6)	0.084(9)	0.045(5)	-0.010(6)	0.009(5)	0.008(6)
C(6)	0.6466(6)	0.026(10)	0.2140(7)	0.048(5)	0.052(6)	0.045(5)	-0.008(5)	0.013(4)	0.005(5)
C(10)	0.4089(5)	0.2512(8)	0.1135(7)	0.037(4)	0.031(4)	0.036(4)	-0.003(3)	0.008(3)	0.003(3)
C(11)	0.4917(6)	0.3074(9)	0.1089(7)	0.055(5)	0.038(5)	0.038(4)	0.001(4)	0.012(4)	-0.002(4)
C(12)	0.5064(7)	0.4390(9)	0.1283(8)	0.066(6)	0.038(5)	0.054(6)	-0.002(4)	0.014(5)	-0.004(5)
C(13)	0.4377(7)	0.5146(11)	0.1525(8)	0.072(6)	0.039(5)	0.070(6)	-0.004(6)	0.015(5)	0.004(6)
C(14)	0.3539(8)	0.4590(10)	0.1581(10)	0.070(7)	0.048(6)	0.073(7)	-0.016(5)	0.012(6)	0.010(5)
C(15)	0.3402(7)	0.3263(9)	0.1388(8)	0.054(6)	0.043(5)	0.059(6)	-0.010(5)	0.016(5)	0.005(4)
C(20)	0.2772(5)	0.0539(8)	0.0331(7)	0.035(4)	0.034(4)	0.043(4)	-0.008(3)	0.022(3)	0.001(3)
C(21)	0.2341(6)	0.1368(9)	-0.0515(7)	0.039(5)	0.052(5)	0.046(5)	0.004(4)	0.014(4)	0.004(4)
C(22)	0.1435(6)	0.1189(10)	-0.1016(8)	0.050(5)	0.065(7)	0.053(6)	-0.012(5)	0.018(4)	0.003(5)
C(23)	0.0949(6)	0.0173(13)	-0.0692(8)	0.044(5)	0.081(7)	0.063(6)	-0.024(7)	0.019(4)	-0.008(6)
C(24)	0.1366(7)	-0.0646(11)	0.0139(9)	0.046(6)	0.073(7)	0.062(7)	-0.006(6)	0.011(5)	-0.012(5)
C(25)	0.2276(7)	-0.0468(9)	0.0654(9)	0.058(6)	0.042(5)	0.067(7)	-0.005(5)	0.029(5)	-0.012(5)
C(30)	0.4029(5)	0.0145(9)	0.2362(6)	0.031(4)	0.043(4)	0.039(4)	0.008(4)	0.014(3)	0.004(4)
C(31)	0.4107(6)	-0.1170(10)	0.2520(9)	0.047(5)	0.057(6)	0.063(6)	0.021(5)	0.018(5)	0.004(5)
C(32)	0.4078(7)	-0.1715(12)	0.3562(10)	0.047(6)	0.076(8)	0.077(7)	0.035(6)	0.024(5)	0.004(5)
C(33)	0.3969(8)	-0.0900(14)	0.4430(10)	0.056(7)	0.108(11)	0.058(7)	0.023(7)	0.015(5)	-0.021(7)
C(34)	0.3908(7)	0.0412(13)	0.4274(8)	0.070(7)	0.101(10)	0.044(5)	0.000(6)	0.019(5)	-0.022(7)
C(35)	0.3926(6)	0.0960(10)	0.3239(7)	0.056(5)	0.069(7)	0.037(5)	-0.010(5)	0.016(4)	-0.012(5)

Tab. 3. Bindungsabstände in *trans-1a*

Atome	Abstand (Å)	Atome	Abstand (Å)
Pt(1)-P(1)	2.299(2)	C(13)-C(14)	1.411(16)
Pt(1)-C(1)	2.080(8)	C(14)-C(15)	1.406(14)
C(1)-C(2)	1.414(13)	C(20)-C(21)	1.401(11)
C(1)-C(6)	1.405(12)	C(20)-C(25)	1.396(13)
C(2)-C(3)	1.413(13)	C(21)-C(22)	1.393(12)
C(3)-C(4)	1.395(16)	C(22)-C(23)	1.393(16)
C(4)-C(5)	1.416(19)	C(23)-C(24)	1.376(15)
C(5)-C(6)	1.414(12)	C(24)-C(25)	1.401(14)
P(1)-C(10)	1.826(8)	C(30)-C(31)	1.380(14)
P(1)-C(20)	1.822(7)	C(30)-C(35)	1.407(13)
P(1)-C(30)	1.838(8)	C(31)-C(32)	1.413(16)
C(10)-C(11)	1.397(12)	C(32)-C(33)	1.403(18)
C(10)-C(15)	1.390(13)	C(33)-C(34)	1.375(20)
C(11)-C(12)	1.396(13)	C(34)-C(35)	1.403(14)
C(12)-C(13)	1.388(15)		

Tab. 4. Bindungswinkel in *trans-1a*

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
P(1)-Pt(1)-C(1)	92.8(3)	C(11)-C(12)-C(13)	119.3(10)
P(1)-Pt(1)-C(1')	87.2(3)	C(12)-C(13)-C(14)	120.4(10)
Pt(1)-P(1)-C(10)	110.0(3)	C(13)-C(14)-C(15)	119.6(10)
Pt(1)-P(1)-C(20)	117.7(3)	C(14)-C(15)-C(10)	119.7(9)
Pt(1)-P(1)-C(30)	117.2(3)	P(1)-C(20)-C(21)	119.6(6)
C(10)-P(1)-C(20)	104.5(4)	P(1)-C(20)-C(25)	121.8(6)
C(10)-P(1)-C(30)	104.5(4)	C(21)-C(20)-C(25)	118.6(7)
C(20)-P(1)-C(30)	101.4(4)	C(20)-C(21)-C(22)	120.4(9)
Pt(1)-C(1)-C(2)	121.6(6)	C(21)-C(22)-C(23)	120.4(9)
Pt(1)-C(1)-C(6)	122.6(6)	C(22)-C(23)-C(24)	119.6(9)
C(2)-C(1)-C(6)	115.7(7)	C(23)-C(24)-C(25)	120.4(10)
C(1)-C(2)-C(3)	122.6(8)	C(24)-C(25)-C(20)	120.6(9)
C(2)-C(3)-C(4)	120.3(10)	P(1)-C(30)-C(31)	117.9(7)
C(3)-C(4)-C(5)	118.8(9)	P(1)-C(30)-C(35)	121.5(7)
C(4)-C(5)-C(6)	119.5(10)	C(31)-C(30)-C(35)	120.4(8)
C(5)-C(6)-C(1)	123.0(9)	C(30)-C(31)-C(32)	120.4(10)
P(1)-C(10)-C(11)	118.6(6)	C(31)-C(32)-C(33)	119.0(11)
P(1)-C(10)-C(15)	121.2(7)	C(32)-C(33)-C(34)	120.3(11)
C(11)-C(10)-C(15)	120.0(8)	C(33)-C(34)-C(35)	121.0(11)
C(10)-C(11)-C(12)	120.8(9)	C(34)-C(35)-C(30)	118.8(10)

Das Molekül ist zentrosymmetrisch, das Platin-Atom liegt auf einem Inversionszentrum. Die beiden Phosphor-Atome P(1) und P(1') und die Kohlenstoff-Atome C(1) und C(1') sind angenähert quadratisch planar um das Platin-Atom koordiniert; die Winkel C(1)-Pt-P(1) bzw. P(1)-Pt-C(1') betragen 92.8° bzw. 87.2°.

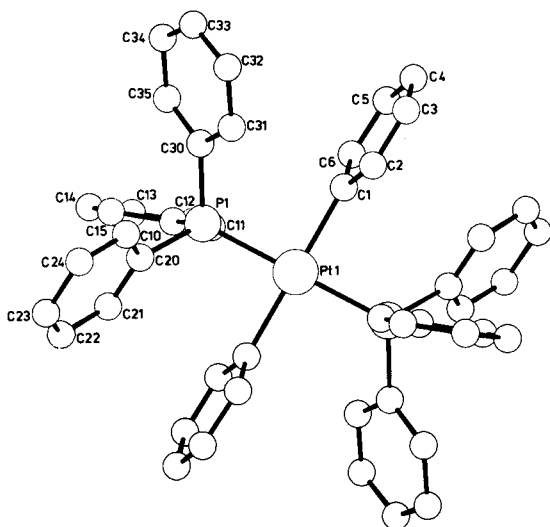


Abb. 1. Projektion eines Moleküls von *trans*-**1a** auf die P(1)–Pt–C(1)-Ebene mit Atomnummerierung

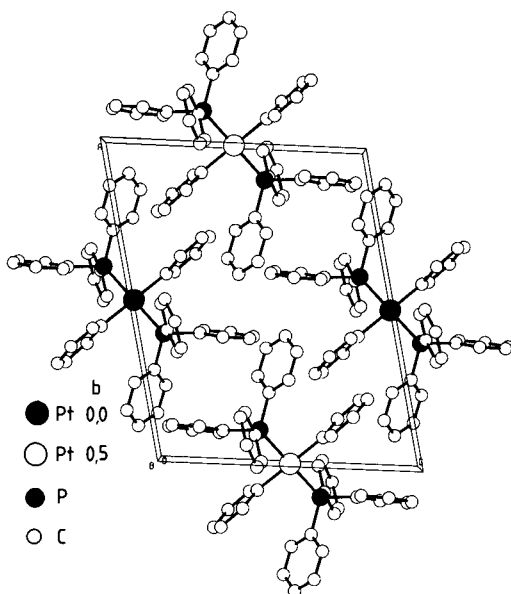


Abb. 2. Projektion der Einheitszelle von *trans*-**1a**, entlang der *b*-Achse

Der Pt–P-Abstand entspricht mit 2.299 Å dem Wert, der auch in ähnlich strukturierten Verbindungen gemessen wurde<sup>5,17</sup>, und spricht für eine partielle Doppelbindung. Der Pt–C-Abstand hat mit 2.080 Å einen Wert, der allgemein für Pt–C(sp<sup>2</sup>)-Bindungen gefunden wird<sup>17</sup>.

Das Phosphor-Atom liegt im Zentrum eines aus Platin und drei Kohlenstoff-Atomen gebildeten verzerrten Tetraeders. Die Verzerrung besteht darin, daß die C – P – C-Winkel kleiner, die Pt – P – C-Winkel größer als der Tetraederwinkel sind, mit der erstaunlichen Ausnahme des Winkels Pt – P(1) – C(10) von 110.0°. Die Phenyl-Ebene am Platin steht nicht völlig senkrecht<sup>5)</sup> auf der C(1) – Pt – P(1) – C(1') – P(1')-Ebene, sondern unter einem Winkel von 78.4°. Die übrigen Abstände und Winkel entsprechen – innerhalb der Fehlergrenze – den für ähnliche Bindungen erwarteten Werten<sup>17)</sup>.

### Thermisches Verhalten der Verbindungen *trans-1a – f*

Zunächst wurden *trans-1a – f* in geschlossenen Gefäßen in einem Differential-Kalorimeter im Temperaturbereich von 400 – 540 K (127 – 267°C) bei einem Temperaturgradienten von 10 K/min und einer Empfindlichkeit von 41.9 mJ/s untersucht. Dabei wurde bei allen Verbindungen im Bereich von etwa 460 – 510 K eine irreversible exotherme Umwandlung beobachtet, die jedoch von einem endothermen Prozeß überlagert war. Im Mikroskop konnte nachgewiesen werden, daß der sich an den Beginn der exothermen Umwandlung unmittelbar anschließende Folgeprozeß im Zusammenbrechen der kristallinen Phase besteht. Darüber hinaus stimmten die mit dem Schmelzpunktmikroskop ermittelten Schmelztemperaturen (s. u.) im Rahmen der Meßgenauigkeit mit denjenigen – differential-kalorimetrisch gemessenen – Temperaturen überein, bei denen die Peaks der endothermen Prozesse ihre Extremwerte erreichten. (Die Schmelztemperaturen sind keine „Schmelzpunkte“ im Sinne der Definition durch das Phasendiagramm, weil – wie im folgenden eingehender belegt – kristalline und flüssige Phase nicht aus Teilchen gleicher Art bestehen.)

In Tab. 5 sind die für *trans-1a – f* gemessenen Temperaturen der Peak-Maxima der endothermen Prozesse (Zersetzungs-Temperaturen  $T_{\text{Zers.}}$ ) den mikroskopisch unter vergleichbaren Aufheizgeschwindigkeiten bestimmten Schmelztemperaturen gegenübergestellt.

Tab. 5. Differential-kalorimetrisch gemessene Zersetzungstemperaturen  $T_{\text{Zers.}}$  und Schmelztemperaturen  $T_{\text{Schm.}}$  in K der Verbindungen *trans-1a – f* (Aufheizgeschwindigkeit 10 K/min)

	<i>trans-1a</i>	<b>-1b</b>	<b>-1c</b>	<b>-1d</b>	<b>-1e</b>	<b>-1f</b>
$T_{\text{Zers.}}$	495	483	503	481	486	466
$T_{\text{Schm.}}$	496	485	503	482	488	467

Mit dieser Übereinstimmung erklärt sich die im Differential-Kalorimeter beobachtete Überlagerung zweier thermischer Prozesse entgegengesetzten Enthalpie-Vorzeichens zwanglos in folgender Weise: der primär einsetzende exotherme Vorgang ist die – unten eingehender analysierte – reduktive Eliminierung des Biphenyl-Systems; hierbei werden die Gitterbausteine in zunehmendem Ausmaß chemisch abgebaut. Die entstehenden Fragmente erzeugen gleichzeitig eine Verunreinigung und damit Störung des Kristallgitters. Dieses Gefüge bricht schließlich als Folge der exothermen Biphenyl-Bildung vollständig zusammen (beobachteter „Schmelzvorgang“; endotherm).

Anschließend wurden die Verbindungen *trans*-**1a** – **f** thermogravimetrisch bei einem Temperatur-Gradienten von 1,25 K/min untersucht. Dabei wurde beobachtet, daß der exotherme Prozeß mit einer Gewichtsabnahme – nämlich der Absublimation des entstehenden Biphenyl-Systems (s. u.) – gekoppelt ist. In Tab. 6 sind die gemessenen prozentualen Gewichtsabnahmen  $\Delta G_{\text{exp}}$  mit den für die Abspaltung des zugehörigen Biphenyl-Systems berechneten ( $\Delta G_{\text{theor}}$ ) und den Temperaturen  $T_{\text{elim}}$  zusammengefaßt, bei denen – unter den nun extrem kleinen Aufheizgeschwindigkeiten – der Gewichtsverlust einsetzte.

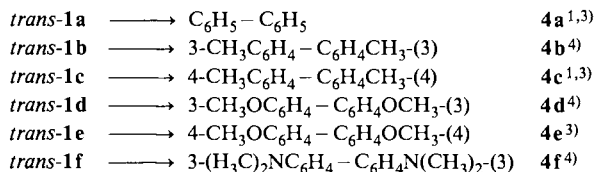
Tab. 6. Gemessene ( $\Delta G_{\text{exp}}$ ) und berechnete ( $\Delta G_{\text{theor}}$ ) prozentuale Gewichtsabnahmen für die Eliminierung des Biphenyl-Systems aus *trans*-**1a** – **f**

	<i>trans</i> - <b>1a</b>	- <b>1b</b>	- <b>1c</b>	- <b>1d</b>	- <b>1e</b>	- <b>1f</b>
$\Delta G_{\text{exp}}$	18	21 – 22	21 – 22	23	24	– a)
$\Delta G_{\text{theor}}$	17.7	20.2	20.2	22.9	22.9	
$T_{\text{elim}}$ K	483	470	486	477	475	– a)

a) TGA-Messung nicht durchführbar, weil das durch Eliminierung gebildete 3,3'-Bis(dimethylamino)biphenyl zu schwerflüchtig ist.

Beim fortgesetzten Aufheizen traten weitere – wesentlich langsamer verlaufende – Gewichtsabnahmen ein, die aus der Abspaltung von Triphenylphosphan, unsubstituiertem Biphenyl und Benzol aus dem beim Primärprozeß entstandenen  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]^{1,3,4}$  resultieren.

Zum Nachweis der Konstitutionen der Zersetzungsprodukte wurden *trans*-**1a** – **f** im Vakuum auf etwa 5 – 10 K über  $T_{\text{Zers.}}$  erhitzt, die absublimierten Zersetzungsprodukte am Kühlfinger aufgefangen und durch HPLC in die reinen Komponenten aufgetrennt. Die Hauptkomponenten (80 – 90%) wurden durch Spektrenvergleich als die bekannten Biphenyle **4a** – **f**<sup>3,4)</sup> identifiziert.



Anzeichen für die Entstehung von disubstituierten Biphenylen, in denen die Substituenten andere Positionen als in den Ausgangs-Verbindungen *trans*-**1a** – **f** einnahmen, konnten nicht aufgefunden werden.

Neben den Hauptkomponenten **4a** – **f** wurden – jeweils nach einer Zersetzungszeit von ca. 10 Minuten – aus dem Sublimat Biphenyl und Benzol (zusammen 10 – 15%), Triphenylphosphan (< 2%) und geringe Anteile (zusammen bis 1%) monosubstituierter Biphenyle X – C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und monosubstituierter Benzole X – C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (X = Substituent aus *trans*-**1a** – **f**) isoliert.

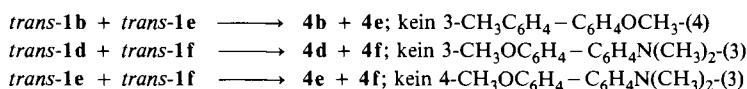
Die Nebenprodukte Biphenyl, Benzol und Triphenylphosphan entstanden offensichtlich – analog zur thermischen Zersetzung von *cis*-**1a** – **f**<sup>1,3,4)</sup> – durch Folgereak-



tionen in dem bei der Eliminierung der Biphenyle **4a** – **f** aus *trans*-**1a** – **f** zurückbleibenden Bis(triphenylphosphan)platin(0)-Fragment. Diese Folgerung wird durch die Beobachtung gestützt, daß die Anteile dieser Verunreinigungen um so stärker ansteigen, je höher die angewendete Zersetzungs-Temperatur und je länger die Zersetzungsdauer war; die Entstehung dieser Nebenprodukte wurde bereits in Lit.<sup>1,3,4)</sup> diskutiert.

Der Nachweis der monosubstituierten Biphenyle und Benzole zeigt an, daß bei den gegenüber *cis*-**1a**<sup>1,3,4)</sup> notwendigen höheren Temperaturen eine Konkurrenz-Reaktion zur reduktiven Eliminierung der beiden unmittelbar an das Platin gebundenen Phenyl-Ringe einzusetzen beginnt. Sie besteht in der – vermutlich ebenfalls unter Beteiligung des Platins ablaufenden (Mechanismus s. u.) – Reaktion eines unmittelbar an das Zentral-Atom gebundenen substituierten Phenyl-Ringes mit einem der Phenyl-Ringe des Triphenylphosphan-Liganden bzw. mit einem seiner Wasserstoff-Atome.

Um schließlich die Frage nach dem intra- oder intermolekularen Charakter der Biphenyl-Bildung und nach der möglichen Beteiligung freier – durch homolytische Spaltung der Platin-Kohlenstoff-Bindungen entstehender – Phenyl-Radikale zu beantworten, wurden drei sog. „Kreuzungs-Experimente“ durchgeführt. Dazu wurden gleiche Anteile von je zwei Verbindungen der Reihe *trans*-**1a** – **f** (*trans*-**1b** + **-1e**; *trans*-**1d** + **-1f**; *trans*-**1e** + **-1f**) vollständig in Methylenchlorid gelöst, mit Petrolether wieder ausgefällt und die so gewonnenen innigen Substanzgemische unter den oben beschriebenen Bedingungen thermisch zersetzt. Die Produkte wurden durch HPLC aufgetrennt. Mit Ausnahme der oben erwähnten Nebenprodukte waren ausschließlich Biphenyle mit gleichartigen Substituenten entstanden. Trotz intensiver Nachforschungen wurden keine Anzeichen für die Entstehung „gemischter“ Biaryle, d. h. mit verschiedenartig substituierten Molekülhälften, aufgefunden:



Das Ausbleiben der Entstehung gemischt-substituierter Biphenyle beweist, daß unter den hier angewendeten Bedingungen an der thermischen reduktiven Eliminierung keine freien Phenyl-Radikale beteiligt sind.

## Diskussion der Ergebnisse

Die Verknüpfung der beiden unmittelbar an das Platin gebundenen Phenyl-Ringe der Verbindungen *trans*-**1a** – **f** zum Biphenyl-System erfolgt ausschließlich zwischen den beiden Kohlenstoff-Atomen, über die die Phenyl-Ringe an das Zentral-Atom gebunden sind. Die Reaktion verläuft – vgl. Kreuzungs-Experimente – darüber hinaus streng intramolekular; freie Fragmente (Ionen bzw. Radikale) sind nicht beteiligt. Aus diesen experimentell belegten Erkenntnissen kann abgeleitet werden, daß auch die reduktive Eliminierung des Biphenyl-Systems aus den *trans*-Diarylbis(triphenylphosphan)platin(II)-Verbindungen als konzertierte Reaktion abläuft, bei der die Ausbildung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung zwischen den beiden Phenyl-Ringen synchron mit der Lösung der Kohlenstoff-Platin-Bindungen einhergeht.

Es entsteht nun die Frage, wie dieser Reaktionsverlauf mit konzertierter Bindungslösung und Bindungsbildung sterisch angesichts der *trans*-Positionen der zu verknüpfen-

den Phenyl-Ringe vom Molekül realisiert wird. Voraussetzung für eine solche Bindungsbildung ist offensichtlich eine unmittelbare Nachbarschaft der beiden Ringe. Es muß mithin der eigentlichen Eliminierung ein Prozeß vorgelagert sein, durch den diese notwendige Nachbarschaft der beiden Phenyl-Ringe ermöglicht wird. Hierfür scheinen prinzipiell drei Vorgänge denkbar:

a) thermische *trans* → *cis*-Isomerisierung mit anschließender Eliminierung aus dem *cis*-Isomeren;

b) thermische Deformation der quasi-quadratisch ebenen Liganden-Anordnung um das Zentral-Atom zu einer quasi-tetraedrischen, wodurch die beiden Phenyl-Ringe bereits in unmittelbare Nachbarschaft – wenn auch mit größerem Abstand als in der stabilen *cis*-Konfiguration – gelangen;

c) Abdissoziation eines Triphenylphosphan-Liganden unter Ausbildung eines quasi-trigonal ebenen oder – weniger wahrscheinlich – trigonal pyramidalen Diaryl(triphenylphosphan)platin(II) mit zeitlich stationärer Nachbarschaft beider Phenyl-Ringe.

Zu a): Dieses – auf der Basis der bisherigen Erkenntnisse besonders einfach erscheinende – Modell des Reaktionsablaufs wurde dadurch experimentell geprüft, daß jeweils mehrere feste Proben von *trans*-**1d** oder *trans*-**1e** auf ihre Zersetzungstemperaturen erhitzt und unmittelbar vor dem Einsetzen bzw. während des Eliminierungs-Prozesses in flüssigem Stickstoff abgeschreckt wurden. Chromatographisch konnten keine Anzeichen für die Bildung von *cis*-**1d** oder *cis*-**1e** gefunden werden. Nun darf jedoch aus dem Nicht-Auftreten der *cis*-Isomeren nicht grundsätzlich gefolgert werden, daß Mechanismus a) nicht zutreffen kann; denn bei einer nach diesem Mechanismus ablaufenden Reaktion wären nur dann nachweisbare Konzentrationen an *cis*-Isomeren zu erwarten, wenn die Eliminierungs-Geschwindigkeit kleiner oder höchstens von gleicher Größenordnung wie die Isomerisierungs-Geschwindigkeit ist. Auf der anderen Seite zeigen Untersuchungen an Verbindungen vom Typ *cis*- oder *trans*-Arylhalogenobis(triphenylphosphan)platin(II)<sup>10</sup>, in denen zwar *cis* ⇌ *trans*-Isomerisierung, nicht jedoch eine nachfolgende Eliminierung (und damit eine Isolierung des jeweils gebildeten Isomeren) möglich ist, daß für die Isomerisierungen in – nicht durch Lösungsmittel beeinflusster – Substanz Temperaturen gleicher Größenordnung wie für die Eliminierung des Biphenyl-Systems aus *trans*-**1a**–**f** anzuwenden sind. Daher ist auf direktem Wege nicht über die Gültigkeit von a) zu entscheiden. Dagegen gibt das bei der thermischen Eliminierung aus *trans*-**1a**–**f** nachgewiesene Auftreten der beiden Nebenprodukte X–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und X–C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> einen indirekten Hinweis über den Verlauf der Reaktion. Diese Nebenprodukte treten bei der thermischen Eliminierung aus *cis*-**1a**–**f**<sup>3,4</sup> nicht auf; daher kann ausgeschlossen werden, daß die Eliminierung aus *trans*-**1a**–**f** ausschließlich über die vorgelagerte Isomerisierung zu *cis*-**1a**–**f** verläuft. Die Entstehung der Nebenprodukte wird unter c) eingehender diskutiert.

Zu b): Die Deformation der quasi-quadratisch ebenen in eine quasi-tetraedrische – nicht stationäre! – Anordnung mit für die Ausbildung einer Bindungswechselwirkung ausreichend geringem Abstand der beiden Phenyl-Ringe läßt angesichts der hohen Liganden-Feldstärken von Phenyl- und Phosphan-Liganden einen relativ hohen Energie-Aufwand voraussehen; er ist – da die unter a) diskutierte Isomerisierung über

eine solche quasi-tetraedrische Struktur als Übergangszustand ablaufen muß – auch die Ursache für die hohe Potentialbarriere der *cis*-  $\rightleftharpoons$  *trans*-Isomerisierung. Darüber hinaus stellt die quasi-tetraedrische Anordnung der Liganden in diesem Fall lediglich einen Umkehrpunkt einer – wegen der erforderlichen Annäherung der Phenyl-Ringe – hochangeregten Deformationsschwingung und damit keinen Zustand mit endlicher Lebensdauer dar. Dies verringert die Wahrscheinlichkeit für das Einsetzen der konzertierten Eliminierung beider Phenyl-Ringe drastisch. Aus diesen Überlegungen kann gefolgert werden, daß auch Mechanismus b) als unrealistisch betrachtet werden muß.

Zu c): Die thermische Abdissoziation eines Phosphan-Liganden aus Phosphan-Übergangsmetall-Verbindungen ist bereits an Beispielen experimentell belegt<sup>18)</sup>. Im Fall der Verbindungen *trans*-**1a** – **f** führt diese Dissoziation zu einer unmittelbaren Nachbarschaft beider Phenyl-Ringe. Da das hierbei entstehende Diaryl(triphenylphosphan)platin(II) eine stationäre – wenn auch koordinativ ungesättigte – molekulare Spezies mit endlicher Lebensdauer ist, sind hierdurch sowohl stereo-elektronische als auch kinetische Voraussetzungen für das Eintreten der konzertierten Eliminierung erfüllt. Wir halten daher Mechanismus c) für wahrscheinlich. Eine unmittelbare experimentelle Prüfung dieser Hypothese steht noch aus (s. u.), doch bildet die Entstehung der Nebenprodukte  $X-C_6H_4-C_6H_5$  und  $X-C_6H_5$  einen indirekten Hinweis auf die Gültigkeit von c). Die Bildung beider Verbindungen läßt sich nämlich als Konsequenz der aus dem koordinativ ungesättigten Charakter resultierenden Reaktivität des durch die Abdissoziation aus *trans*-**1a** – **f** entstehenden Diaryl(triphenylphosphan)platins(II) verstehen. In koordinativ ungesättigten Triphenylphosphan-Platin-Verbindungen tritt bei höheren Temperaturen Insertion des Zentral-Atoms in die *ortho*-C – H-Bindung eines an den Phosphor gebundenen Phenyl-Ringes unter Ausbildung einer Platin-Phenyl- und einer Platin-Wasserstoff-Bindung ein<sup>1,19)</sup>. Setzt dieser Prozeß nun an  $[Pt(PPh_3)(X-C_6H_4)_2]$  ein, so sind dann – zusätzlich zu den beiden  $X-C_6H_4$ -Liganden – ein Phenyl-Ring und ein Wasserstoff als eliminierbare Liganden an das Zentral-Atom gebunden; sie können somit in eine konzertierte reduktive Eliminierung eingreifen. Dabei entsteht durch Eliminierung eines  $X-C_6H_4$  mit einem H-Liganden das monosubstituierte Benzol, während durch reduktive Eliminierung eines  $X-C_6H_4$ -Liganden mit dem ursprünglich aus dem Phosphan stammenden Phenyl-Ring und nachfolgender  $\beta$ -Eliminierung monosubstituiertes Biphenyl gebildet werden kann; für weitere Details in der Entstehung dieser Nebenprodukte sei auf Lit.<sup>1)</sup> und dort zitierte Literatur verwiesen. Da die Entstehung der Nebenprodukte die *ortho*-Metallierung bzw. die „Phenylwanderung“ und damit den koordinativ ungesättigten Charakter des Zentral-Atoms zur Voraussetzung hat, der nur bei c) beteiligt ist, halten wir diesen Mechanismus für real. Durch Einsatz substituierter und markierter Triphenylphosphan-Liganden sind wir zur Zeit dabei, diese Arbeitshypothese zu prüfen.

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

## Experimenteller Teil

$^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Varian EM 360 L;  $\delta$ -Skala in ppm gegen Tetramethylsilan ( $\delta_{\text{TMS}} = 0.00$ ) als internen Standard; Lösungsmittel  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  für die platin-organischen Verbindungen,  $\text{CCl}_4$  für die Biaryle. –  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren: Bruker WP 80;  $\delta$  in ppm gegen  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als externen Standard; Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ . – IR-Spektren: Perkin-Elmer 577; KBr-Preßlinge bzw. bei flüssigen Verbindungen Film zwischen KBr-Platten. – Massenspektren: Varian MAT 711; Felddesorption (FD) bzw. Elektronenstoß-Anregung (EI) mit 70 eV, ausgeführt in der *Sektion Massenspektrometrie der Universität Ulm*.

Es werden nur diejenigen spektroskopischen Daten mitgeteilt, die unmittelbar als Grundlage für Konstitutionsaussagen verwendet wurden; vollständige Angaben bzw. Kopien von Spektren können für eventuelle Vergleichszwecke angefordert werden. – Kalorimetrische und thermogravimetrische Messungen: Differential-Kalorimeter Perkin-Elmer DSC 2; ausgeführt in der *Sektion Kalorimetrie der Universität Ulm*. – HPLC: Pumpe Latek Constametric II G; Detektoren: Zeiss PMQ 3 bei 254 bzw. 270 nm und Knauer Differential-Refraktometer Typ 51.78; LiChrosorb Si 100 (7  $\mu\text{m}$ ) für analytische Trennungen und LiChroprep Si 60 (5–20  $\mu\text{m}$ ) für semipräparative Trennungen; Eluenten *n*-Hexan,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CHCl}_3$  + Ethanol, Toluol. – Dünnschicht-Chromatographie: Merck DC-Fertigplatten mit Kieselgel 60  $\text{F}_{254}$  bzw. Aluminiumoxid 60  $\text{F}_{254}$  neutral (Typ E) und HPTLC-Fertigplatten Kieselgel 60  $\text{F}_{254}$ ; Laufmittel *n*-Hexan,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Toluol.

Alle Arbeiten wurden unter trockenem, sauerstofffreiem Stickstoff in sorgfältig getrockneten Reaktionsgefäßen ausgeführt.

*trans*-Diaryl $\text{bis}(\text{triphenylphosphan})\text{platin(II)}$  (*trans*-1a–f), *Allgemeines Verfahren*: 0.243 g (10.0 mmol) getrocknete und fein zerriebene Mg-Späne wurden mit 10 ml absol. Tetrahydrofuran überschichtet; dazu wurde unter kräftigem Rühren eine Lösung von 10.0 mmol 3- $\text{XC}_6\text{H}_4\text{Br}$  (X = H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) bei Raumtemp. (gelegentlich war leichtes Erwärmen zum „Anspringen“ der Reaktion erforderlich) bzw. eine Lösung von 10.0 mmol 4- $\text{XC}_6\text{H}_4\text{Br}$  (X =  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ ) bei 60 °C in jeweils 5 ml absol. THF getropft. Nach beendetem Zutropfen wurde 1 h bei Raumtemp. für die 3-substituierten bzw. unter Rückfluß für die 4-substituierten Verbindungen weitergerührt und dann die Reaktionslösung unter einem  $\text{N}_2$ -Strom durch einen Glaswollebausch filtriert. Die klaren – meist grünlichen – Lösungen wurden dann bei 80 °C in 5–6 h unter intensivem Rühren zu einer Suspension von 0.791 g (1.0 mmol) *cis*- $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ <sup>20)</sup> in 40 ml thiophenfreiem absol. Benzol getropft. Es wurde 15 h bei 80 °C weitergerührt, das nicht umgesetzte Grignard-Reagenz mit Eiswasser hydrolysiert und schließlich das Reaktionsgemisch 5mal mit je 50 ml Benzol ausgeschüttelt. Von den – jeweils über ein Phasentrennfilter abgetrennten – vereinigten organischen Phasen wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer vollständig abgezogen und der ölige gelbrote Rückstand in der gerade erforderlichen Menge siedendem Benzol gelöst. Bei 6–7 °C kristallisierten innerhalb 24 h Gemische der *trans*- und *cis*-Diaryl $\text{bis}(\text{triphenylphosphan})\text{platin(II)}$ -Verbindungen aus; die gelbten Niederschläge wurden solange mit kleinen Portionen absol. Ether gewaschen, bis sie farblos waren. Durch Einengen der benzolischen Mutterlaugen und Überschichten mit Ether oder Aceton konnten die Ausbeuten erhöht werden. Das – durch *trans*-Arylbromobis(triphenylphosphan)platin(II) verunreinigte – Isomeren-Gemisch wurde durch HPLC in die reinen Komponenten aufgetrennt. Dieses Verfahren lieferte die besten – in der folgenden Beschreibung der Einzelverbindungen angegebenen – Ausbeuten.

Einsatz von *trans*- $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ <sup>8,9)</sup> als Ausgangsverbindung: 0.791 g (1.0 mmol) *trans*-3 wurden portionsweise unter intensivem Rühren bei 80 °C so zu der – in der oben beschriebenen Weise hergestellten – Lösung der Grignard-Verbindung gegeben, daß die weitere Zugabe erst dann erfolgte, nachdem die Lösung wieder klar geworden war. Aufarbeitung wie oben.

*trans*-Diphenylbis(triphenylphosphan)platin(II) (*trans*-1a): Mit 1.57 g (10.0 mmol) Brombenzol; Ausb. 0.30 g (34%), Schmp. 223 °C (Zers.). – IR: Bande bei 540 cm<sup>-1</sup> fehlt (*trans*-Konfiguration<sup>3,11</sup>). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 6.0–6.9 (kompl. m; 10H; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Pt); 6.9–7.5 (kompl. m; 30H; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P); Int.-Verh. 9.2:30.0 (ber. 10:30). – <sup>31</sup>P-NMR: δ = 22.03; <sup>1</sup>J(<sup>195</sup>Pt, <sup>31</sup>P) = 3197 Hz. – MS (FD): M<sup>+</sup> m/z = 873 (ber. 873, bezogen auf <sup>195</sup>Pt).

C<sub>48</sub>H<sub>40</sub>P<sub>2</sub>Pt (873.8) Ber. C 65.97 H 4.61 P 7.09 Pt 22.33  
Gef. C 65.83 H 4.69 P 7.03 Pt 22.43

*trans*-Bis(3-methylphenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (*trans*-1b): Aus 1.71 g (10.0 mmol) 3-Bromtoluol; Ausb. 0.64 g (71%), Schmp. 212 °C (Zers.). – IR: 540 fehlt (*trans*-Konfiguration); 768 und 820 (1,3-Disubstitution<sup>16</sup>); 700 und 745 cm<sup>-1</sup> (Monosubstitution<sup>16,21</sup>). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.63 (s; 6H; CH<sub>3</sub>); 5.8–6.8 (kompl. m; 8H; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Pt); 6.9–7.5 (kompl. m; 30H; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P); Int.-Verh. 5.9:7.9:30.0 (ber. 6:8:30). – MS (FD): M<sup>+</sup> m/z = 901 (ber. 901, bezogen auf <sup>195</sup>Pt).

C<sub>50</sub>H<sub>44</sub>P<sub>2</sub>Pt (901.6) Ber. C 66.58 H 4.92 P 6.87 Pt 21.63  
*trans*-1b: Gef. C 66.41 H 5.05 P 6.85 Pt 21.81  
*trans*-1c: Gef. C 66.36 H 4.87 P 6.75 Pt 21.57

*trans*-Bis(4-methylphenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (*trans*-1c): Mit 1.71 g (10.0 mmol) 4-Bromtoluol; Ausb. 0.54 g (60%), Schmp. 230 °C (Zers.). – IR: 540 fehlt (*trans*-Konfiguration); 792 (1,4-Disubstitution); 695 und 745 cm<sup>-1</sup> (Monosubstitution<sup>21</sup>). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.90 (s; 6H; CH<sub>3</sub>); 6.03 und 6.63 (AA'BB'-Subspektrum; 8H; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Pt); 6.9–7.5 (kompl. m; 30H; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P); Int.-Verh. 5.8:7.8:30.0 (ber. 6:8:30). – MS (FD): M<sup>+</sup> m/z = 901 (ber. 901, bezogen auf <sup>195</sup>Pt).

*trans*-Bis(3-methoxyphenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (*trans*-1d): Mit 1.87 g (10.0 mmol) 3-Bromanisol; Ausb. 0.59 g (63%), Schmp. 205 °C (Zers.). – IR: 540 fehlt (*trans*-Konfiguration); 772 und 818 (1,3-Disubstitution); 690 und 750 cm<sup>-1</sup> (Monosubstitution<sup>21</sup>); ν(OCH<sub>3</sub>) = 2830 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 3.15 (s; 6H; OCH<sub>3</sub>); 5.6–6.8 (kompl. m; 8H; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Pt); 6.9–7.6 (kompl. m; 30H; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P); Int.-Verh. 5.8:7.8:30.0 (ber. 6:8:30). – MS (FD): M<sup>+</sup> m/z = 933 (ber. 933, bezogen auf <sup>195</sup>Pt).

C<sub>50</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt (933.9) Ber. C 64.30 H 4.75 P 6.63 Pt 20.89  
*trans*-1d: Gef. C 64.19 H 4.89 P 6.61 Pt 20.77  
*trans*-1e: Gef. C 64.10 H 4.79 P 6.80 Pt 20.73

*trans*-Bis(4-methoxyphenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (*trans*-1e): Mit 1.87 g (10.0 mmol) 4-Bromanisol; Ausb. 0.63 g (67%), Schmp. 225 °C (Zers.). – IR: 540 fehlt (*trans*-Konfiguration); 810 (1,4-Disubstitution); 695 und 745 (Monosubstitution<sup>21</sup>); ν(OCH<sub>3</sub>) = 2830 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 3.45 (s; 6H; OCH<sub>3</sub>); 5.90 und 6.63 (AA'BB'-Subspektrum; 8H; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Pt); 6.8–7.5 (kompl. m; 30H; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P); Int.-Verh. 5.9:8.0:30.0 (ber. 6:8:30). – MS (FD): M<sup>+</sup> m/z = 933 (ber. 933, bezogen auf <sup>195</sup>Pt).

*trans*-Bis[3-(dimethylamino)phenyl]bis(triphenylphosphan)platin(II) (*trans*-1f): Mit 2.00 g (10.0 mmol) 3-Brom-N,N-dimethylanilin; Ausb. 0.52 g (54%), Schmp. 194 °C (Zers.). – IR: 540 fehlt (*trans*-Konfiguration); 765 und 840 (1,3-Disubstitution); 690 und 745 (Monosubstitution<sup>21</sup>); ν(NCH<sub>3</sub>) = 2785 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 2.37 (s; 12H; N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 5.6–6.8 (kompl. m; 8H; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Pt); 6.9–7.6 (kompl. m; 30H; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>P); Int.-Verh. 11.8:8.0:30.6 (ber. 12:8:30). – <sup>31</sup>P-NMR: δ = 22.55; <sup>1</sup>J(<sup>195</sup>Pt, <sup>31</sup>P) = 3243.6 Hz. – MS (FD): M<sup>+</sup> m/z = 959 (ber. 959, bezogen auf <sup>195</sup>Pt).

C<sub>52</sub>H<sub>50</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt (960.0) Ber. C 65.06 H 5.25 P 6.45 Pt 20.32  
Gef. C 64.99 H 5.23 P 6.49 Pt 20.43

*Thermolyse von trans-1a–f*: Proben von je etwa 0.2 g wurden in einer Sublimations-Apparatur unter vermindertem Druck eine definierte Zeit lang erhitzt, die absublimierten Produkte wur-

den am Kühlfinger aufgefangen und durch HPLC getrennt. Die Zersetzungs-Bedingungen sind in Tab. 7 zusammengefaßt. Die gebildeten Biphenyle wurden spektroskopisch durch Vergleich mit den bekannten Verbindungen<sup>3,4)</sup> identifiziert. Die – nur in geringen Anteilen anfallenden – Nebenprodukte wurden chromatographisch (DC/HPTLC und HPLC) und massenspektrometrisch identifiziert.

Tab. 7. Thermolysen der Verbindungen *trans*-1a – f

Edukt	Zers.-Temp. (K)	Druck (Torr)	Zers.-Zeit (min)	Produkt	Identifizier. nach Lit.
<i>trans</i> -1a	505	0.2	20	<b>4a</b>	a)
<i>trans</i> -1b	490	0.3	25	<b>4b</b>	b)
<i>trans</i> -1c	510	0.5	30	<b>4c</b>	a)
<i>trans</i> -1d	490	0.3	25	<b>4d</b>	b)
<i>trans</i> -1e	498	0.1	30	<b>4e</b>	a)
<i>trans</i> -1f	475	0.3	30	<b>4f</b>	b)

<sup>a)</sup> H. A. Brune und J. Ertl, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 928, und zwar 936. – <sup>b)</sup> H. A. Brune, J. Ertl, D. Grafl und G. Schmidtberg, Chem. Ber. **115**, 1141 (1982).

**Kreuzungs-Experimente:** Je 10 mg von *trans*-1b, -1d, -1e und -1f wurden zu den binären Gemischen (*trans*-1b + -1e), (*trans*-1d + -1f) und (*trans*-1e + -1f) zerrieben, diese in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, mit Petrolether (niedrigsiedend) überschichtet und durch Abkühlen auf –25 °C wieder ausgefällt. Die so gewonnenen Substanzgemische wurden dann wie vorstehend thermolysiert; Ergebnis s. S. 3868.

**Versuche zum Nachweis einer vorgelagerten *trans* → *cis*-Isomerisierung bei der Thermolyse von *trans*-1a – f:** Je 3 Proben von 10 mg *trans*-1d bzw. *trans*-1e wurden in Glasröhrchen eingeschmolzen und im Ölbad auf die jeweilige Zersetzungs-Temperatur erhitzt. Dann wurde jeweils ein Probenröhrchen beim Einsetzen der Zersetzung, unmittelbar nach dem Übergang der festen in die flüssige Phase und schließlich 1 min nach diesem Zeitpunkt entnommen und durch sofortiges Eintauchen in flüssigen Stickstoff abgeschreckt. Die Reaktionsprodukte wurden chromatographisch (DC und HPTLC) unter Verwendung von Vergleichssubstanzen<sup>3,4)</sup> auf die Anwesenheit von *cis*-1d bzw. *cis*-1e untersucht, die nicht nachgewiesen werden konnten.

**Herstellung der Einkristalle von *trans*-1a:** Die Lösung von 0.15 g *trans*-1a in 10 ml siedendem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurde nach Abkühlen mit Petrolether (niedrigsiedend) so vorsichtig überschichtet, daß dabei jede Vermischung vermieden wurde. Es kristallisierten bei 4–5 °C innerhalb von etwa 2 Wochen sehr gut ausgebildete Kristalle aus.

**Röntgenographische Messungen und Auswertung\*):** Philips-PW 1100-Einkristall-Vierkreisdiffraktometer; Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung: 0.7107 Å, Graphit-Monochromator; Θ – 2Θ-Abtastung; 3503 Reflexe (Θ<sub>max</sub> = 25°), davon 2789 mit einer Intensität größer als 1.5 · σ(I<sub>hkl</sub>), die als beobachtet gekennzeichnet wurden. Wegen der starken Absorption wurden die Reflexe korrigiert (μ = 36.45 cm<sup>-1</sup>). Die Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n besitzt vier allgemeine Lagen. Bedingt durch das Volumen passen nur zwei Moleküle in die Einheitszelle, d. h. das Molekül muß auf einem Inversionszen-

\*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50292, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

trum sitzen. Die Strukturbestimmung erfolgte durch die Zuweisung des Platin-Atoms auf die acht möglichen Inversionszentren. Nur die (0.5, 0.0, 0.0)-Lage lieferte den besten *R*-Wert, und in aufeinander folgenden Differenz-Fourier-Synthesen konnten die noch fehlenden Atome gefunden werden. Die Atomlagen des erhaltenen Strukturmodells wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme mit Hilfe des Programms von G. Sheldrick<sup>22)</sup> erst mit isotropen, dann anisotropen Temperaturfaktoren so lange verfeinert, bis die Parameterverschiebungen kleiner als die dazugehörigen Standardabweichungen waren. Der endgültige *R*-Wert mit 2789 Reflexen beträgt 0.0438.

- 
- <sup>1)</sup> P. S. Braterman, R. J. Cross und G. B. Young, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 1306; **1977**, 1892.
- <sup>2)</sup> W. Böse, Diplom-Arbeit, Univ. Ulm 1977.
- <sup>3)</sup> H. A. Brune und J. Ertl, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 928.
- <sup>4)</sup> J. Ertl, D. Graf, H. A. Brune und G. Schmidtberg, Chem. Ber. **115**, 1141 (1982).
- <sup>5)</sup> T. Debaerdemaeker, H.-P. Klein, M. Wiege und H. A. Brune, Z. Naturforsch., Teil B **36**, 958 (1981).
- <sup>6)</sup> P. S. Braterman, Top. Curr. Chem. **92**, 149 (1980).
- <sup>7)</sup> H.-P. Klein, U. Thewalt, H. Zettlmeißl und H. A. Brune, Z. Naturforsch., Teil B **36**, 1125 (1981).
- <sup>8)</sup> R. D. Gillard und M. F. Pilbrow, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1974**, 2320.
- <sup>9)</sup> S. H. Mastin und P. Haake, J. Chem. Soc. D **1970**, 202.
- <sup>10)</sup> J. Ertl, Dissertation, Univ. Ulm 1982.
- <sup>11)</sup> S. H. Mastin, Inorg. Chem. **13**, 1003 (1974).
- <sup>12)</sup> Diese Konstitutions-Aussage ist bisher nur experimentell begründet; eine Untersuchung über die Ursache bzw. Zuordnung dieser Banden ist in Arbeit.
- <sup>13)</sup> D. A. Slack und M. C. Baird, Inorg. Chim. Acta **24**, 277 (1977).
- <sup>14)</sup> N. Kawata, T. Mizoroke und A. Ozaki, Bull. Chem. Soc. Jpn. **47**, 1807 (1974).
- <sup>15)</sup> Für diese Verbindungen halten wir eine von den Konstitutionen der Ausgangs-Verbindungen unabhängige Bestimmung der Positionen der Substituenten für notwendig; denn im Bereich der Übergangsmetall-organischen Chemie kann – bedingt durch die Fähigkeit der Übergangsmetalle zur Katalyse von Molekül-Umlagerungen – nicht mit Sicherheit davon ausgegangen werden, daß der eintretende Substituent – in diesem Fall das Platin – ausnahmslos die Position des austretenden einnimmt.
- <sup>16)</sup> D. H. Williams und I. Fleming, Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung, 3. Aufl., S. 69, Thieme Verlag, 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, S. 227, Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- <sup>17)</sup> J. Rajaram, R. G. Pearson und J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. **96**, 2104 (1974).
- <sup>18)</sup> P. Foley und G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. **101**, 2732 (1979); M. Carthy, T. J. Nuzzo und G. M. Whitesides, ebenda **103**, 1676 (1981); G. M. Whitesides, Pure Appl. Chem. **53**, 287 (1981).
- <sup>19)</sup> U. Belluco, Organometallic and Coordination Chemistry of Platinum, S. 235 ff., Academic Press, London und New York 1974; Ref.<sup>14)</sup> aus Lit.<sup>1)</sup>
- <sup>20)</sup> K. A. Jensen, Z. Anorg. Allg. Chem. **229**, 298 (1936).
- <sup>21)</sup> Die beiden Absorptionen, die für die monosubstituierten Phenyl-Ringe angegeben sind, erscheinen relativ breit (bis zu 30 cm<sup>-1</sup>) und sind häufig sogar in einzelne – jedoch nicht voll aufgelöste – Signale aufgespalten. Angegeben wird jeweils die Mitte der Absorptionsbande.
- <sup>22)</sup> G. Sheldrick, Cambridge, SHELX-System, unveröffentlicht.