

Kernspin-Kopplungskonstanten mit Platin-195 als Kriterien für die Konfigurations-Bestimmung platin-organischer Verbindungen des zweiwertigen Platins

Hans Albert Brune*^a, Josef Unsin^a, Helmut G. Alt^b, Günter Schmidtberg^c und Karl-Heinz Spohn^d

Lehrstuhl für Organische Chemie I^a, Sektion Massenspektrometrie^c, Sektion Kernresonanz-Spektrometrie^d der Universität Ulm, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm, und Institut für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth^b, D-8580 Bayreuth

Eingegangen am 11. Juli 1983

Die platin-organischen Verbindungen $[\text{Pt}(\eta^4\text{-}1,5\text{-cyclooctadien})(\text{XC}_6\text{H}_4)_2]$ und $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{P}(n\text{-Bu})_3)_2(\text{XC}_6\text{H}_4)_2]$ ($\text{X} = \text{H}, 4\text{-CH}_3, 4\text{-(CH}_3)_3\text{C}, 4\text{-(CH}_3)_2\text{N}, 3\text{-F}, 4\text{-F}, 4\text{-CH}_3\text{O}, 4\text{-CF}_3$; **3a–h**, cis-4a–h) sowie $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{P}(n\text{-Bu})_3)_2(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_2]$ (trans-4g) und $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{P}(n\text{-Bu})_3)_2(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ (trans-4h) wurden ^{31}P -, ^{13}C - und ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht. Die Kopplungskonstanten $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}]$, $^nJ[^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}]$, $^nJ[^{195}\text{Pt}, \text{H}]$ und $^2J[^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}]$ zeigen eine eindeutige Abhängigkeit von der Konfiguration der Liganden am dsp^2 -hybridisierten Platin; sie können daher zur sicheren Konfigurations-Bestimmung verwendet werden.

Spin-Spin Coupling Constants by Platinum-195 as Criteria for a Configuration Determination in Platinum Organic Compounds

The platinum organic compounds $[\text{Pt}(\eta^4\text{-}1,5\text{-cyclooctadiene})(\text{XC}_6\text{H}_4)_2]$ and $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{P}(n\text{-Bu})_3)_2(\text{XC}_6\text{H}_4)_2]$ ($\text{X} = \text{H}, 4\text{-CH}_3, 4\text{-(CH}_3)_3\text{C}, 4\text{-(CH}_3)_2\text{N}, 3\text{-F}, 4\text{-F}, 4\text{-CH}_3\text{O}, 4\text{-CF}_3$; **3a–h**, cis-4a–h) as well as $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{P}(n\text{-Bu})_3)_2(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_2]$ (trans-4g) and $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{P}(n\text{-Bu})_3)_2(4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2]$ (trans-4h) have been studied by ^{31}P -, ^{13}C -, and ^1H NMR spectroscopy. The coupling constants $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}]$, $^nJ[^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}]$, $^nJ[^{195}\text{Pt}, \text{H}]$, and $^2J[^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}]$ show a clear correlation to the ligand configuration at the dsp^2 -hybridized platinum and can therefore be used as basis for configuration determination.

Verbindungen vom Typ *cis*-Bis(phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) eliminieren unter relativ milden Bedingungen in einer thermisch symmetrie-erlaubten pericyclischen Reaktion am Übergangsmetall stereospezifisch das Biphenyl-System^{1–6}. Durch kinetische Untersuchungen an solchen Vertretern dieses Verbindungstyps, deren unmittelbar an das Platin gebundene Phenyl-Ringe in den verschiedenen Positionen mit Substituenten unterschiedlichen elektronischen Charakters besetzt waren, konnten wir nachweisen, daß die Aktivierungs-Enthalpien und -Entropien dieser Eliminierung in sehr empfindlicher Weise vom elektronischen Charakter der eingeführten Substituenten und ihren Positionen in den Ringen abhängig sind^{4–6}. Wir haben uns daraufhin die Frage gestellt, in welchem Ausmaß der Charakter der Platin-Kohlenstoff-Bindungen, in de-

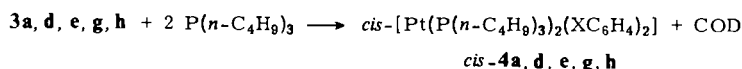
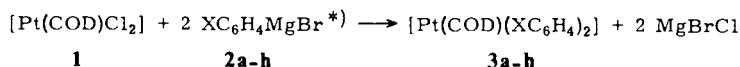
nen zusätzlich zur σ -Bindung auch dative $d_{\pi} \rightarrow p_{\pi}$ -Bindungsanteile nachweisbar sind⁷⁾, diese Aktivierungs-Parameter mitbestimmen. Zu diesem Zweck haben wir an platinorganischen Modell-Verbindungen versucht, durch Messung und bindungs-theoretische Analyse der Kernspin-Kopplungskonstanten mit dem magnetisch aktiven Isotop ^{195}Pt ($I = \frac{1}{2}$) Einblicke in die Bindungsverhältnisse der vom Platin ausgehenden Bindungen zu gewinnen. Nun wurde zwar das eigentliche Ziel dieser Untersuchungen vorerst nicht erreicht; denn es gelang bisher nicht, die gemessenen Kopplungskonstanten widerspruchsfrei im Hinblick auf die Bindungsverhältnisse zu interpretieren. Dagegen resultierte aus diesen Untersuchungen eine sehr klare Abhängigkeit dieser Kopplungskonstanten von der Konfiguration der Liganden am dsp^2 -hybridisierten Platin; sie kann daher als sicheres Kriterium für die Konfigurations-Bestimmung platinorganischer Verbindungen verwendet werden. Wir berichten in dieser Arbeit über die Synthesen der Modell-Verbindungen und die Konfigurations-Abhängigkeit der vermessenen Kernspin-Kopplungskonstanten.

Unser Interesse galt insbesondere den Bindungsverhältnissen zwischen Platin und Phenyl-Ringen. Daher sollten – um eindeutige Signal-Zuordnungen in den ^{13}C -NMR-Spektren zu gewährleisten – in den übrigen an das Platin gebundenen Liganden keine weiteren Phenyl-Ringe mehr vorhanden sein. Aus diesem Grunde wählten wir Tri-*n*-butylphosphan als Co-Liganden, dessen Phosphor-Atom einen weiteren magnetisch aktiven Kern für die Analyse der Bindungsverhältnisse bot, und durch dessen längere Alkylketten gleichzeitig eine – für die kernresonanzspektroskopische Untersuchung erforderliche – ausreichende Löslichkeit erreicht werden konnte.

Synthesen substituierter *cis*- und *trans*-Bis(phenyl)bis(tributylphosphan)-platin(II)-Verbindungen

a) Über η^4 -1,5-Cyclooctadien-Komplexe

Das Problem bei der Synthese von quadratisch ebenen^{8,9)} Bis(phenyl)platin(II)-Verbindungen besteht in der Herstellung einer definierten *cis*- bzw. *trans*-Konfiguration. Aus diesem Grunde gingen wir nach den Erfahrungen früherer Untersuchungen⁹⁾ zunächst von Dichloro(η^4 -1,5-cyclooctadien)platin(II) (**1**) aus und tauschten dessen Chloro-Liganden mit substituiertem Phenylmagnesiumbromid bzw. substituiertem



COD = η^4 -1,5-Cyclooctadien

	a	b	c	d	e	f	g	h
X	H	4-CH ₃	4-(CH ₃) ₃ C	4-(CH ₃) ₂ N	3-F	4-F	4-CH ₃ O	4-CF ₃

*¹⁾ Durch Einsatz substituierter Phenyllithium-Verbindungen an Stelle der Grignard-Verbindungen konnten – mit Ausnahme von **3b** – keine Ausbeute-Verbesserungen erzielt werden. Im experimentellen Teil sind daher die Synthesen mit den besten Ausbeuten beschrieben.

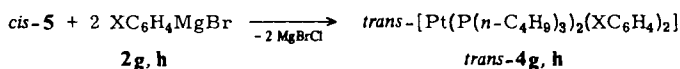
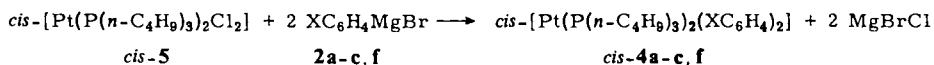
Phenyllithium durch entsprechend substituierte Phenyl-Liganden aus; die Substituenten wurden dabei so gewählt, daß ein möglichst breiter Bereich unterschiedlichen Substituenten-Charakters erfaßt wurde (**3a–h**).

Durch Ligandenaustausch mit überschüssigem Tributylphosphan in Methylenchlorid wurden aus **3a, d, e, g** und **h** unter Konfigurationserhalt die entsprechend substituierten *cis*-Bis(phenyl)bis(tributylphosphan)platin(II)-Verbindungen *cis*-**4a, d, e, g** und **h** erhalten.

An **3b, c** und **f** wurde der Ligandenaustausch nicht mehr durchgeführt, weil inzwischen *cis*-**4b, c** und **f** durch direkte Synthese (s. u.) dargestellt werden konnten.

b) Direkte Synthese aus *cis*-[Pt(P(*n*-C₄H₉)₃)₂Cl₂]

Bei der direkten Synthese aus den substituierten Phenylmagnesiumbromiden **2a–c, f–h** und *cis*-Dichlorobis(tributylphosphan)platin(II) (*cis*-**5**) wurden dagegen nur aus den Reaktionen mit **2a–c, f** die *cis*-Isomeren *cis*-[Pt(P(*n*-C₄H₉)₃)₂(XC₆H₄)₂] (*cis*-**4a–c, f**) isoliert, während mit **2g** und **h** jeweils die *trans*-Konfigurationen erhalten wurden.



	a	b	c	f	g	h
X	H	4-CH ₃	4-(CH ₃) ₃ C	4-F	4-CH ₃ O	4-CF ₃

Die Verbindungen **3a–h, cis-4a–h, trans-4g** und **h** wurden – außer durch Elementaranalysen – durch ihre IR-, ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR- sowie ihre Massenspektren identifiziert und charakterisiert (s. spektroskopischen und exp. Teil).

Die *cis*-Konfigurationen am Platin sind für die Verbindungen **3a–h** durch den Chelat-Charakter des Liganden 1,5-Cyclooctadien festgelegt. Für *cis*-**4a–h, trans-4g** und **h** wurden die Konfigurationen zunächst aus den ¹J[¹⁹⁵Pt, ³¹P]-Kopplungskonstanten (Tab. 1) abgeleitet und durch die ¹J[¹⁹⁵Pt, ¹³C]-Kopplungskonstanten (Tab. 2) bestätigt.

Kernresonanz-spektroskopische Untersuchungen

a) ³¹P-NMR-Spektren

Platin enthält in seiner natürlichen Isotopenzusammensetzung zu 33.7% das magnetisch aktive Isotop ¹⁹⁵Pt (*I* = $\frac{1}{2}$). Das Signal eines an Platin gebundenen Phosphoratoms erscheint daher als Singulett (66.3%) für die an magnetisch inaktives Platin gebundenen ³¹P, begleitet von zwei symmetrisch dazu angeordneten – aus der Kernspin-Kopplung mit ¹⁹⁵Pt resultierenden – Satelliten (je 16.8% der Gesamtintensität). Die Kopplungskonstante ¹J[¹⁹⁵Pt, ³¹P] ist in sehr empfindlicher Weise von den Bindungsverhältnissen am Platin abhängig; so nimmt sie zum Beispiel in den quadratisch-ebenen

Tab. 1. ^{31}P -chemische Verschiebungen δ (in ppm gegen H_3PO_4) und Kopplungskonstanten $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}]$ (in Hz) der Verbindungen *cis*- und *trans*- $[\text{Pt}(\text{P}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2)(\text{XC}_6\text{H}_4)_2]$ (*cis*-4a–h, *trans*-4g und h)

	<i>cis</i> -4a	<i>cis</i> -4b	<i>cis</i> -4c	<i>cis</i> -4d	<i>cis</i> -4e
X =	H	4-CH ₃	4-(CH ₃) ₃ C	4-(CH ₃) ₂ N	3-F
$\delta(^{31}\text{P})$	-4.88	-5.01	-5.15	-3.67	-*)
$^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}]$	1758	1745	1742	1736	-
	<i>cis</i> -4f	<i>cis</i> -4g	<i>cis</i> -4h	<i>trans</i> -4g	<i>trans</i> -4h
X =	4-F	4-CH ₃ O	4-CF ₃	4-CH ₃ O	4-CF ₃
$\delta(^{31}\text{P})$	-5.05	-4.41	-6.09	+0.61	-2.20
$^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}]$	1792	1771	1797	2803	2823

*) Konnte wegen zu geringer Substanzmengen nicht mehr vermessen werden.

Tab. 2. ^{13}C -chemische Verschiebungen δ (in ppm gegen Tetramethylsilan) und Kopplungskonstanten $^nJ[^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}]$ in Hz für die Phenyl-Ringe in $[\text{Pt}(\text{COD})(\text{XC}_6\text{H}_4)_2]$ (3a–h)

	3a	3b	3c	3d
X =	H	4-CH ₃ ^{a)}	4-(CH ₃) ₃ C ^{b)}	4-(CH ₃) ₂ N ^{c)}
C-1 δ	155.6	151.8	151.4	143.0
$^1J[\text{Pt}, \text{C}]$	1092	1102	1102	1130
C-2 δ	134.7	134.4	134.2	135.4
C-6 $^2J[\text{Pt}, \text{C}]$	34	37	37	40
C-3 δ	127.5	128.4	124.4	113.3
C-5 $^3J[\text{Pt}, \text{C}]$	77	78	77	77
C-4 δ	122.9	131.7	145.0	147.1
$^4J[\text{Pt}, \text{C}]$	13	13	13	13
	3e	3f	3g	3h
X =	3-F ^{d)}	4-F ^{e)}	4-CH ₃ O ^{f)}	4-CF ₃ ^{g)}
C-1 δ	157.1	149.1	145.9	160.1
$^1J[\text{Pt}, \text{C}]$	1068	1102	1116	1084
C-2 δ	120.8	135.0	135.0	134.5
C-6 $^2J[\text{Pt}, \text{C}]$	34 31	43	42	36
C-3 δ	162.4	114.3	113.3	123.9
C-5 $^3J[\text{Pt}, \text{C}]$	106 89	83	81	77
C-4 δ	109.5	160.0	155.8	125.2
$^4J[\text{Pt}, \text{C}]$	12	17	12	- ^{h)}

a) $\delta[\text{CH}_3] = 20.9$. - b) $\delta[\text{C}(\text{CH}_3)_3] = 33.9$; $\delta[\text{C}(\text{CH}_3)_2] = 31.4$. - c) $\delta[(\text{CH}_3)_2\text{N}] = 41.0$. - d) $^1J[\text{F}, \text{C}-3] = 247$; $^2J[\text{F}, \text{C}-2] = 17$; $^2J[\text{F}, \text{C}-4] = 21$; $^3J[\text{F}, \text{C}-1] = 4$; $^3J[\text{F}, \text{C}-5] = 7$; $^4J[\text{F}, \text{C}-6] = 2$. - e) $^1J[\text{F}, \text{C}-4] = 241$; $^2J[\text{F}, \text{C}-3] = 2$; $^2J[\text{F}, \text{C}-5] = 18$; $^3J[\text{F}, \text{C}-2] = 3$; $^3J[\text{F}, \text{C}-6] = 6$; $^4J[\text{F}, \text{C}-1] = 3$. - f) $\delta[\text{CH}_3\text{O}] = 55.0$. - g) $\delta[\text{CF}_3] = 125.0$. - h) Nicht mehr beobachtbar als Folge zusätzlicher Aufspaltung durch CF₃.

Tab. 3. ^{13}C -chemische Verschiebungen δ (in ppm gegen TMS) und Platin-Kohlenstoff-Kopplungskonstanten in Hz der 1,5-Cyclooctadien-Liganden in $[\text{Pt}(\text{COD})(\text{XC}_6\text{H}_4)_2]$ (3a–h)

		3a	3b	3c	3d
X =		H	4-CH ₃	4-(CH ₃) ₃ C	4-(CH ₃) ₂ N
CH	δ	104.5	104.2	104.1	103.1
	$^1J[\text{Pt}, \text{C}]$	48	48	48	50
CH ₂ ^{a)}	δ	29.9	29.8	29.9	29.8
		3e	3f	3g	3h
X =		3-F	4-F	4-CH ₃ O	4-CF ₃
CH	δ	105.2	104.7	103.9	105.6
	$^1J[\text{Pt}, \text{C}]$	49	50	50	48
CH ₂ ^{a)}	δ	29.8	29.9	29.8	29.8

*) Keine Platin-Kohlenstoff-Kopplung mehr beobachtbar.

Tab. 4. ^{13}C -chemische Verschiebungen δ (in ppm gegen TMS) und Kopplungskonstanten $^nJ[^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}]$ in Hz für die Phenyl-Liganden in *cis*- bzw. *trans*- $[\text{Pt}(\text{P}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2)(\text{XC}_6\text{H}_4)_2]$ (*cis*-4a–h, *trans*-4g, h)

		<i>cis</i> -4a	<i>cis</i> -4b	<i>cis</i> -4c	<i>cis</i> -4d	<i>cis</i> -4e
X =		H	4-CH ₃ ^{a)}	4-(CH ₃) ₃ C ^{b)}	4-(CH ₃) ₂ N ^{c)}	3-F ^{d)}
C-1	δ	163.9	159.3	158.9	149.9	166.3
	$^1J[\text{Pt}, \text{C}]$	817	821	824	835	814
C-2	δ	136.5	136.0	135.7	136.6	122.1
C-6	δ					131.9
	$^2J[\text{Pt}, \text{C}]$	33	35	35	36	32
						32
C-3	δ	126.7	127.7	123.6	114.5	162.3
C-5	δ					127.3
	$^3J[\text{Pt}, \text{C}]$	65	65	61	68	98
						70
C-4	δ	120.6	129.1	142.6	146.6	107.3
	$^4J[\text{Pt}, \text{C}]$	12	12	12	12	–*)
		<i>cis</i> -4f	<i>cis</i> -4g	<i>cis</i> -4h	<i>trans</i> -4g	<i>trans</i> -4h
X =		4-F	4-CH ₃ O ^{e)}	4-CF ₃ ^{f)}	4-CH ₃ O ^{g)}	4-CF ₃ ^{h)}
C-1	δ	157.1	153.4	169.9	150.4	168.7
	$^1J[\text{Pt}, \text{C}]$	–*)	826	809	583	583
C-2	δ	136.1	136.0	136.3	139.5	139.7
C-6	δ					
	$^2J[\text{Pt}, \text{C}]$	45	39	34	23	21
C-3	δ	113.4	112.9	122.9	112.9	122.7
C-5	δ					
	$^3J[\text{Pt}, \text{C}]$	68	68	64	44	44
C-4	δ	159.2	154.5	123.2	155.0	122.7
	$^4J[\text{Pt}, \text{C}]$	–*)	13	–*)	–*)	–*)

*) Infolge zu geringer Intensität nicht mehr beobachtbar.

a) $\delta[\text{CH}_3] = 20.9$. – b) $\delta[\text{C}(\text{CH}_3)_3] = 33.7$; $\delta[\text{C}(\text{CH}_3)_3] = 31.6$. – c) $\delta[(\text{CH}_3)_2\text{N}] = 41.4$. – d) $^1J[\text{F}, \text{C}-3] = 249$; $^2J[\text{F}, \text{C}-2] = 16$; $^2J[\text{F}, \text{C}-4] = 21$. – e) $\delta[\text{CH}_3\text{O}] = 54.9$. – f) $^1J[\text{F}, \text{C}] = 271$; $^2J[\text{F}, \text{C}-4] = 32$. – g) $\delta[\text{CH}_3\text{O}] = 55.1$. – h) $^1J[\text{F}, \text{C}] = 272$.

cis-Diarylbis(triphenyl- bzw. trialkylphosphan)platin(II)-Komplexen Werte zwischen 1700 und 1800 Hz an, während sie bei *trans*-Konfiguration 2800 Hz übersteigt^{1,2,10,11}. Tab. 1 bestätigt die Gültigkeit dieser Konfigurations-Abhängigkeit der Platin-Phosphor-Kopplungskonstanten auch für den in dieser Arbeit untersuchten Verbindungstyp platin-organischer Verbindungen. $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}]$ kann daher als sicheres Kriterium für die Konfigurations-Bestimmung verwendet werden.

b) ^{13}C -NMR-Spektren

Auch die ^{13}C -NMR-Spektren der platin-organischen Verbindungen sind durch das Auftreten von Satelliten beiderseits der Hauptsignale als Folge von Kernspin-Kopplungen mit Platin-195 gekennzeichnet und entsprechend kompliziert.

Tab. 5. Kopplungskonstanten $^2J[^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}]$ in Hz zwischen C-1 der Phenyl-Ringe und den *trans*- bzw. *cis*-ständigen Phosphor-Atomen in *cis*-4a – h

	<i>cis</i> -4a	<i>cis</i> -4b	<i>cis</i> -4c	<i>cis</i> -4d
X =	H	4-CH ₃	4-(CH ₃) ₃ C	4-(CH ₃) ₂ N
$^2J[\text{P}_{tr}, \text{C}-1]$	112	112	112	115
$^2J[\text{P}_{cis}, \text{C}-1]$	14	13	13	13
	<i>cis</i> -4e	<i>cis</i> -4f	<i>cis</i> -4g	<i>cis</i> -4h
X =	3-F	4-F	4-CH ₃ O	4-CF ₃
$^2J[\text{P}_{tr}, \text{C}-1]$	112	114	116	108
$^2J[\text{P}_{cis}, \text{C}-1]$	13	13	13	13

Tab. 6. ^{13}C -chemische Verschiebungen δ und ^{31}P , ^{13}C -Kopplungskonstanten für die Tributylphosphan-Liganden in *cis*-4a – h, *trans*-4g, h

	<i>cis</i> -4a	<i>cis</i> -4b	<i>cis</i> -4c	<i>cis</i> -4d	<i>cis</i> -4e
X =	H	4-CH ₃	4-(CH ₃) ₃ C	4-(CH ₃) ₂ N	3-F
C _{α} δ^*)	24.8 – 22.7	24.8 – 22.7	24.7 – 23.0	25.5 – 23.7	24.8 – 23.0
C _{γ} δ)	26.5	26.5	26.4	27.0	26.5
C _{β} $^3J[\text{P}, \text{C}]$)	16	17	16	16	16
C _{δ} $\delta^{**})$	13.9	13.9	13.8	14.0	13.8
	<i>cis</i> -4f	<i>cis</i> -4g	<i>cis</i> -4h	<i>trans</i> -4g	<i>trans</i> -4h
X =	4-F	4-CH ₃ O	4-CF ₃	4-CH ₃ O	4-CF ₃
C _{α} δ^*)	24.8 – 22.6	24.8 – 22.7	25.1 – 22.5	24.3 – 21.9	24.2 – 21.8
C _{γ} δ)	26.5	26.5	26.4	26.0	25.9
C _{β} $^3J[\text{P}, \text{C}]$)	17	17	16	23	23
C _{δ} $\delta^{**})$	13.9	13.9	13.8	13.8	13.6

*) Komplexe Signalgruppe ohne identifizierbare Feinstruktur. – **) Keine Kopplung mehr nachweisbar.

In den Tab. 2–4 sind die ^{13}C -chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten $^nJ[^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}]$ der C-Atome der Phenyl-Ringe und 1,5-Cyclooctadien-Liganden zusammengefaßt.

Bei *cis*-4a–h wurden zusätzlich Kernspin-Kopplungen zwischen den unmittelbar an das Platin gebundenen Kohlenstoff-Atomen der Phenyl-Ringe und den jeweils *cis*- bzw. *trans*-ständigen Phosphor-Atomen der Tributylphosphan-Liganden beobachtet (Tab. 5).

In den Teilspektren der Tributyl-Gruppen der Verbindungen *cis*-4a–h und *trans*-4g, h überlagern sich die – durch Kopplungen mit ^{31}P und ^{195}Pt als komplizierte Multipletts erscheinenden – ^{13}C -Signale von C_α und C_γ ; eine vollständige Analyse dieser Subspektren ist daher nicht möglich. Die eindeutig identifizierbaren ^{13}C -spektroskopischen Daten der Tributyl-Gruppen sind in Tab. 6 zusammengefaßt.

c) ^1H -NMR-Spektren

Selbst in den ^1H -NMR-Spektren von 3 und 4 konnten noch Kernspin-Kopplungen mit Platin-195 vermessen werden. Für die Phenyl-Liganden war dies jedoch nur für die zum Platin *ortho*-ständigen Protonen möglich, weil deren Signale durch den elektroni-

Tab. 7. ^1H -chemische Verschiebungen δ (in ppm gegen TMS) und Kopplungskonstanten (Hz) in $[\text{Pt}(\text{COD})(\text{XC}_6\text{H}_4)_2]$ (3a–h)

	3a	3b	3c	3d
X =	H	4-CH ₃ ^{a)}	4-(CH ₃) ₃ C ^{b)}	4-(CH ₃) ₂ N ^{c)}
<i>COD</i> -Liganden				
H _{olefin.} δ	5.03	5.05	5.13	5.15
$^2J[\text{Pt}, \text{H}]$	39.8	39.4	40.2	38.4
H _{aliph.} δ	2.39	2.43	2.47	2.47
$^3J[\text{Pt}, \text{H}]$	16.8	16.0	16.2	16.2
<i>Phenyl</i> -Liganden				
Spektren-Typ	AA'BB'C	AA'BB'	AA'BB'	AA'BB'
δ -Bereich	7.38–6.40	7.30–6.36	7.47–6.83	7.37–6.41
$J[\text{AB}]/J[\text{A'B'}]$	8.3	7.9	8.6	8.7
$^3J[\text{Pt}, \text{H}_o]$	69.8	68.1	69.8	67.7
	3e	3f	3g	3h
X =	3-F	4-F ^{d)}	4-CH ₃ O ^{e)}	4-CF ₃
<i>COD</i> -Liganden				
H _{olefin.} δ	5.08	5.08	5.10	5.06
$^2J[\text{Pt}, \text{H}]$	38.6	39.8	39.6	39.8
H _{aliph.} δ	2.50	2.52	2.47	2.50
$^3J[\text{Pt}, \text{H}]$	16.2	17.6	16.8	15.6
<i>Phenyl</i> -Liganden				
Spektren-Typ	komplex	AA'BB'	AA'BB'	AA'BB'
δ -Bereich	7.33–6.10	7.41–6.41	7.37–6.47	7.62–6.99
$J[\text{AB}]/J[\text{A'B'}]$	nicht identif.	8.8	8.2	8.0
$^3J[\text{Pt}, \text{H}_o]$	nicht identif.	67.1	67.1	70.2

a) $\delta[\text{CH}_3] = 2.14$; $^6J[\text{Pt}, \text{CH}_3] = 4.2$. – b) $\delta[\text{C}(\text{CH}_3)_3] = 1.23$. – c) $\delta[(\text{CH}_3)_2\text{N}] = 2.81$. – d) $^3J[\text{F}, \text{H}] = 7$; $^4J[\text{F}, \text{H}] = 5$. – e) $\delta[\text{CH}_3\text{O}] = 3.70$.

schen Effekt des Platins so weit zu höheren Feldstärken verschoben werden, daß sie und ihre intensitäts-schwachen ^{195}Pt -Satelliten sicher identifiziert und vermessen werden konnten. Für die *meta*- und *para*-ständigen Protonen werden die ^{195}Pt -Satelliten dagegen durch die komplexen Multipletts der Hauptsignale überdeckt. Tab. 7 und 8 enthalten die Daten.

Tab. 8. ^1H -chemische Verschiebungen δ (in ppm gegen TMS) und Kopplungskonstanten (Hz) in *cis*- bzw. *trans*-[Pt($P(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$) $_2$ (XC_6H_4) $_2$] (4)

	<i>cis</i> -4a	<i>cis</i> -4b	<i>cis</i> -4c	<i>cis</i> -4d	<i>cis</i> -4e
X =	H	4-CH $_3$ ^{b)}	4-(CH $_3$) $_3$ C ^{c)}	4-(CH $_3$) $_2$ N ^{d)}	3-F
<i>P(n-Bu)</i> $_3$ -Liganden ^{a)}					
C $_{\alpha}$ δ	2.74 – 0.50	1.74 – 0.57	2.31 – 0.64	2.20 – 0.53	2.53 – 0.70
C $_{\gamma}$ δ	1.45	1.50	1.39	1.42	1.64
C $_{\beta}$ δ	0.87	0.96	0.97	0.93	1.02
<i>Phenyl</i> -Liganden					
Spektren-Typ	AA'BB'C	AA'BB'	AA'BB'	AA'BB'	kompl.
δ -Bereich	7.38 – 6.27	7.40 – 6.37	7.40 – 6.60	7.28 – 6.10	7.31 – 6.00
$J[\text{AB}](J[\text{A}'\text{B}'])$	als Folge der zusätzlichen Kopplung mit zwei ^{31}P nicht meßbar				
$^3J[\text{Pt},\text{H}]$	50.0	53.5	52.0	52.0	nicht identif.
	<i>cis</i> -4f	<i>cis</i> -4g	<i>cis</i> -4h	<i>trans</i> -4g	<i>trans</i> -4h
X =	4-F	4-CH $_3$ O ^{e)}	4-CF $_3$	4-CH $_3$ O ^{f)}	4-CF $_3$
<i>P(n-Bu)</i> $_3$ -Liganden ^{a)}					
C $_{\alpha}$ δ	2.37 – 0.50	2.73 – 0.67	2.90 – 0.50	2.10 – 0.53	2.09 – 0.46
C $_{\gamma}$ δ	1.47	1.47	1.47	1.34	1.31
C $_{\beta}$ δ	0.94	0.91	0.98	0.91	0.89
<i>Phenyl</i> -Liganden					
Spektren-Typ	AA'BB'	AA'BB'	AA'BB'	AA'BB'	AA'BB'
δ -Bereich	7.36 – 6.30	7.36 – 6.10	7.66 – 6.77	7.29 – 6.53	7.5 – 7.0
$^3J[\text{Pt},\text{H}]$	56.2	54.0	55.0	33.2	33.0

a) Durch zusätzliche Kopplungen mit ^{31}P und ^{195}Pt entstehen komplexe Multipletts, deren Feinstruktur nicht analysiert werden kann. – b) $\delta[\text{CH}_3] = 2.09$. – c) $\delta[(\text{CH}_3)_3\text{C}] = 1.19$. – d) $\delta[(\text{CH}_3)_2\text{N}] = 2.69$. – e) $\delta[\text{CH}_3\text{O}] = 3.60$. – f) $\delta[\text{CH}_3\text{O}] = 3.72$.

Zusammenfassung der Meßergebnisse

Die Meßergebnisse demonstrieren, daß in den untersuchten platin-organischen Verbindungen durch das Zentralatom Platin-195 sehr weitreichende Kernspin-Kopplungen zu den Atomen der organischen Liganden ausgeübt werden. So wurde in **3b** noch über sechs Bindungen hinweg eine Kopplung eindeutig nachgewiesen. Nun werden zwar alle NMR-Spektren durch diese zusätzlichen Kopplungen mit Platin-195 teilweise recht kompliziert; andererseits sind die Beträge dieser Kopplungskonstanten jedoch in sehr empfindlicher Weise konfigurationsabhängig. Sie eignen sich daher als eindeutige Kriterien für eine Konfigurations-Bestimmung an quadratisch-ebenen platin-organischen Verbindungen. Insgesamt ergaben sich folgende Zusammenhänge:

1. In den Verbindungen vom Typ $[\text{Pt}(\text{P}(n\text{-Bu})_3)_2(\text{XC}_6\text{H}_4)_2]$ ist in den ^{31}P -NMR-Spektren die leicht bestimmbare Kopplungskonstante $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}]$ bei *trans*-Konfiguration mit Werten um 2800 Hz wesentlich größer als bei *cis*-Anordnung der Phosphan-Liganden (1700 – 1800 Hz). Die früher an Triphenylphosphan-Liganden abgeleitete Beziehung zwischen Konfiguration und Kopplungskonstanten^{1,2,10,11)} wird damit auch für aliphatische Phosphan-Liganden überzeugend bestätigt und kann damit als allgemeingültige Grundlage für die Konfigurations-Bestimmung verwendet werden.

2. Auch die Kopplungskonstanten zwischen Platin-195 und dem unmittelbar mit ihm verbundenen Kohlenstoff zeigen eine eindeutige Konfigurations-Abhängigkeit. Allerdings ist hier beim Verbindungstyp $4^1J[^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}]$ für die *cis*-Konfiguration mit Werten zwischen 800 und 850 Hz erheblich größer als für die *trans*-Konfiguration (um 580 Hz). Damit kann auch diese Kopplungskonstante als sicheres Kriterium für die Konfigurations-Bestimmung platin-organischer Verbindungen verwendet werden. Dies gilt jedoch immer nur innerhalb eines Verbindungstyps, in dem – in *cis*- bzw. *trans*-Konfiguration – Liganden gleichen Charakters das Platin koordinieren. Ändert man die Liganden, so können – vgl. dazu die Kopplungskonstanten in den Verbindungen mit 1,5-Cyclooctadien – starke Liganden-bedingte Änderungen eintreten.

3. Auch die Kopplungen zwischen Platin-195 und C-2 (C-6) bzw. C-3 (C-5) der Phenyl-Ringe zeigen die gleichen Abstufungen in der Konfigurations-Abhängigkeit: $^2J[^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}]$ und $^3J[^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}]$ sind bei *cis*-Stellung der Phenyl-Ringe ausnahmslos größer als in der *trans*-Konfiguration. Doch wird die Differenz zwischen *cis*- und *trans*-Kopplungskonstanten in diesen Fällen – bei etwa gleichem relativen Unterschied – dem Betrage nach wesentlich geringer, so daß diese Kopplungskonstanten nicht mehr die gleiche Sicherheit für die Konfigurations-Bestimmung bieten wie $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}]$.

4. Eine besonders ausgeprägte und daher für die Konfigurations-Bestimmung wieder hervorragend geeignete Kopplungskonstante wird zwischen ^{31}P und C-1 der Phenyl-Ringe in den Verbindungen *cis*-4a – h beobachtet: In diesen Fällen ist die Kopplungskonstante zwischen C-1 und dem *trans*-ständig zu ihm angeordneten Phosphor nahezu eine Zehnerpotenz größer als die Kopplungskonstante zum *cis*-ständigen Phosphor (Tab. 5).

5. Selbst in den Protonenresonanz-Spektren kann man an Hand der Kopplungskonstanten $^3J[^{195}\text{Pt}, 2\text{-H}]$ zwischen Platin-195 und den *o*-ständigen Protonen der Phenyl-Ringe die vorliegende Konfiguration sicher identifizieren; ihre Werte liegen bei *trans*-Stellung der Phenyl-Ringe um 33 Hz und steigen für die *cis*-Konfiguration auf etwa 55 Hz an.

Warum sich beim Übergang von der Platin-Phosphor- zur Platin-Kohlenstoff-Kopplung die Relation zwischen *cis*- und *trans*-Kopplungskonstanten umkehrt, kann bisher angesichts der noch geringen Zahl systematisch untersuchter Verbindungen nur vermutet werden. Phosphane wirken bekanntlich Platin gegenüber vorwiegend als π -Akzeptoren; Phenyl-Ringe sind dagegen starke σ -Donatoren mit ausgeprägtem *trans*-Effekt. Es ist daher wahrscheinlich, daß in der *trans*-Konfiguration der starke *trans*-Effekt zweier Phenyl-Ringe aufeinander zu einer Verlängerung beider Platin-Kohlenstoff-Bindungen führt und damit – angesichts der überwiegenden Wirksamkeit des Fermi-Kontaktterms für die diskutierte Platin-Kohlenstoff-Kernspinkopplung – eine Verringerung der Kopplungskonstanten erzeugt. – Stehen dagegen die beiden Phenyl-Ringe

in *cis*-Konfiguration, so befindet sich *trans*-ständig zu ihnen jeweils ein Phosphan-Ligand, dessen labilisierende Wirkung – im Vergleich zu derjenigen des Phenyl-Ringes – relativ gering ist; folglich ist die Platin-Kohlenstoff-Kopplungskonstante in diesem Fall größer als bei *trans*-Konfiguration. Dafür wird nun aber durch den starken *trans*-labilisierenden Effekt des Phenyl-Ringes die Platin-Phosphor-Bindung geschwächt, und die Platin-Phosphor-Kopplungskonstante fällt entsprechend geringer aus als bei *trans*-Stellung der Phosphan-Liganden. – Diese Hypothese wird zur Zeit an weiteren Verbindungen geprüft.

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

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$: Varian EM 360 L und Perkin-Elmer R 32, δ -Skala in ppm, gegen Tetramethylsilan ($\delta_{\text{TMS}} = 0.00$) als internen Standard; Lösungsmittel CDCl_3 . – $^{13}\text{C-NMR}$: Bruker HX 90 mit FT-Einheit, breitband-entkoppelt bei 22.625 MHz; δ -Skala in ppm gegen TMS int. Standard; Lösungsmittel CDCl_3 , für *cis*-**4d** C_6D_6 . – $^{31}\text{P-NMR}$: JEOL FX-90; δ in ppm gegen H_3PO_4 ext. Standard; Lösungsmittel CDCl_3 , für *cis*-**4d** C_6D_6 ; die Spektren wurden im Institut für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth aufgenommen. – Massenspektren: Varian MAT 711; Elektronenstoß-Ionisation (EI) mit 70 eV Anregungsenergie. – IR: Perkin-Elmer IR-Grating-Spektrometer 577; KBr-Preßlinge. – Dünnschicht- bzw. Säulenchromatographie: Merck DC-Fertigplatten Kieselgel 60 F_{254} bzw. Kieselgel 60 (70–230 mesh ASTM) Fluka.

Synthesen

Alle präparativen Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff in scharf getrockneten Reaktionsgefäßen durchgeführt.

(η^4 -1,5-Cyclooctadien)diphenylplatin(II) (**3a**): Zu einer Lösung der Grignard-Verbindung aus 0.20 g (8.2 mmol) Magnesium-Spänen und 0.90 g (8.6 mmol) Brombenzol in 25 ml absol. Diethylether wurden bei Raumtemp. unter intensivem Rühren portionsweise 0.75 g (2.0 mmol) Dichloro(η^4 -1,5-cyclooctadien)platin(II) (**1**)¹² so gegeben, daß die nächstfolgende Zugabe erst dann erfolgte, nachdem die Lösung wieder vollständig klar geworden war. Gegen Ende der Reaktion bildete sich ein grauer Niederschlag. Nach beendeter Zugabe wurde noch 3.5 h bei Raumtemp. weitergerührt, das überschüssige Grignard-Reagenz mit 30 ml Eiswasser hydrolysiert und anschließend das entstandene Zweiphasensystem mit soviel Chloroform versetzt, daß sich der gebildete Niederschlag gerade löste. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wäßrige viermal mit je 30 ml Chloroform ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in der gerade erforderlichen Menge Chloroform aufgenommen, an Kieselgel (Laufmittel CHCl_3) chromatographiert, das Eluat auf ca. 5 ml eingengt und mit 20 ml Ether überschichtet. Bei -20°C kristallisierten innerhalb einiger Tage 0.54 g **3a** (59%) aus. Schmp. 160°C (Zers.). – MS (EI): M^+ $m/e = 457$ (ber. 457, bezogen auf ^{195}Pt).

$\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{Pt}$ (457.5) Ber. C 52.51 H 4.85 Gef. C 52.45 H 4.77

(η^4 -1,5-Cyclooctadien)bis(4-methylphenyl)platin(II) (**3b**): Zu einer Lösung von 1.37 g (8.0 mmol) 4-Bromtoluol in einem Gemisch aus je 10 ml absol. *n*-Hexan und Toluol wurden 5.0 ml (8.0 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan getropft. Man ließ über Nacht stehen, wobei sich das 4-Methylphenyllithium als gelber Niederschlag abschied. Die überstehende Lösung wurde abpipettiert, der Niederschlag zweimal mit je 20 ml *n*-Hexan gewaschen und schließlich in 30 ml absol. Ether gelöst. Zu der auf -15°C abgekühlten und intensiv gerührten Lösung wurden

dann – wie für **3a** beschrieben – portionsweise 0.75 g (2.0 mmol) **1** gegeben; nach Zugabe von ca. 3/4 dieser Menge entstand ein farbloser Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wurde 15 h bei Raumtemp. weitergerührt, mit Eis/Wasser hydrolysiert und solange mit Dichlormethan versetzt, bis sich der entstandene Niederschlag vollständig gelöst hatte. Nach Phasentrennung wurde die wäßrige Phase dreimal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden mit reichlich Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und bei Raumtemp. auf 5 ml eingeeengt. Die Lösung wurde an Kieselgel (Dichlormethan) chromatographiert und das auf 5 ml eingeeengte Eluat mit 25 ml *n*-Hexan versetzt. Nach 3 Tagen bei $-20^\circ C$ waren 0.36 g **3b** (37%) auskristallisiert; Schmp. $162^\circ C$ (Zers.). – MS (EI): $M^+ m/e = 485$ (ber. 485 für ^{195}Pt).

$C_{22}H_{26}Pt$ (485.5) Ber. C 54.42 H 5.40 Gef. C 54.43 H 5.18

Bis(4-tert-butylphenyl)(η^4 -1,5-cyclooctadien)platin(II) (**3c**): Analog zu **3b** aus 1.75 ml (10.1 mmol) 1-Brom-4-*tert*-butylbenzol und 6.0 ml (9.6 mmol) einer 1.6 M *n*-Butyllithium-Lösung in 25 ml absol. Toluol/Hexan (1:1). Da das gebildete 4-*tert*-Butylphenyllithium gelöst blieb, wurde die Lösung nach Zugabe von 20 ml absol. Ether zu einer auf $-15^\circ C$ gekühlten und intensiv gerührten Suspension von 0.75 g (2.0 mmol) **1** in 30 ml Ether getropft. Anschließend wurde 1 h bei $0^\circ C$ gerührt, dann mit Eis/Wasser hydrolysiert und die wäßrige Phase dreimal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Das verbliebene schwarze Öl wurde in dem gerade erforderlichen Volumen Chloroform gelöst, an Kieselgel (Chloroform) chromatographiert und vom Eluat das Lösungsmittel abgezogen. Aus dem öligen Rückstand kristallisierten nach Zugabe von tiefsiedendem Petrolether farblose Kristalle aus, die abgesaugt und mit Petrolether gewaschen wurden. Ausb. 0.51 g (45%); Schmp. $171^\circ C$ (Zers.). – MS (EI): $M^+ m/e = 569$ (ber. 569 für ^{195}Pt).

$C_{28}H_{38}Pt$ (569.7) Ber. C 59.03 H 6.72 Gef. C 59.12 H 6.71

(η^4 -1,5-Cyclooctadien)bis[4-(dimethylamino)phenyl]platin(II) (**3d**): Analog zu **3a** aus 0.36 g (14.8 mmol) Magnesium und 3.20 g (16.0 mmol) 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin in 10 ml Ether. Das Grignard-Reagenz wurde mit 25 ml Benzol verdünnt und auf $0^\circ C$ abgekühlt. Innerhalb von 40 min wurden – wie bei **3a** – 0.94 g (2.5 mmol) **1** zugefügt, 3.5 h wurde bei Raumtemp. weitergerührt und das Reaktionsgemisch mit Eis/Wasser hydrolysiert. Die wäßrige Phase wurde dreimal mit je 30 ml Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden sechsmal (bis zur Farblosigkeit des Waschwassers) mit je 50 ml Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und im Rotationsverdampfer zur Trockne gebracht. Das verbliebene rote Öl wurde in dem gerade erforderlichen Volumen Dichlormethan gelöst und die Lösung mit 30 ml Ether versetzt. Innerhalb einer Woche schieden sich bei $-15^\circ C$ gelbliche Kristalle ab, die nochmals in Dichlormethan gelöst und nach Zusatz von Ether wieder innerhalb einer Woche bei $-15^\circ C$ kristallisiert wurden. Ausb. 0.70 g (52%); Schmp. $165^\circ C$ (Zers.). – MS (EI): $M^+ m/e = 543$ (ber. 543 für ^{195}Pt).

$C_{24}H_{32}N_2Pt$ (543.6) Ber. C 53.03 H 5.93 N 5.15 Gef. C 53.15 H 5.88 N 5.02

(η^4 -1,5-Cyclooctadien)bis(3-fluorphenyl)platin(II) (**3e**): Analog zu **3a** aus 1.2 ml (10.7 mmol) 1-Brom-3-fluorbenzol, 0.24 g (9.9 mmol) Magnesium und 0.75 g (2.0 mmol) **1**. Nach Hydrolyse wurde die wäßrige Phase dreimal mit je 30 ml Dichlormethan ausgeschüttelt; die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit je 50 ml Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und 30 min bei Raumtemp. mit Aktivkohle gerührt. Nach Filtrieren wurde zur Trockne eingeeengt, der Rückstand in der gerade erforderlichen Menge Chloroform aufgenommen und die Lösung mit dem fünffachen Volumen Petrolether ($30-40^\circ C$) versetzt. Bei $-20^\circ C$ kristallisierten innerhalb einer Woche bräunliche Kristalle aus. Sie wurden in Chloroform an Kieselgel chromatographiert. Ausb. 0.62 g (63%); Schmp. $176^\circ C$ (Zers.). – MS (EI): $M^+ m/e = 493$ (ber. 493 für ^{195}Pt).

$C_{20}H_{20}F_2Pt$ (493.5) Ber. C 48.68 H 4.09 3e: Gef. C 48.72 H 3.98

3f: Gef. C 48.68 H 4.04

(η^4 -1,5-Cyclooctadien)bis(4-fluorphenyl)platin(II) (3f): Analog zu 3e aus 1.1 ml (10.0 mmol) 1-Brom-4-fluorbenzol, 0.24 g (9.9 mmol) Magnesium und 0.75 g (2.0 mmol) 1. Ausb. 0.40 g (41%); Schmp. 162 °C (Zers.). – MS (EI): $M^+ m/e = 493$ (ber. 493 für ^{195}Pt).

(η^4 -1,5-Cyclooctadien)bis(4-methoxyphenyl)platin(II) (3g): Eine aus 0.19 g (7.8 mmol) Magnesium und 1.0 ml (7.8 mmol) 4-Bromanisol in 15 ml absol. Tetrahydrofuran hergestellte Lösung von 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid wurde bei Raumtemp. zu einer intensiv gerührten Suspension von 0.75 g (2.0 mmol) 1 in 35 ml absol. Benzol getropft. Anschließend wurde 2 h gerührt und mit Eis/Wasser hydrolysiert; nach Phasentrennung wurden zunächst die wäßrige Phase mit 25 ml Benzol, dann zweimal mit je 25 ml Dichlormethan und schließlich die vereinigten organischen Phasen zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bei Raumtemp. im Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in dem gerade erforderlichen Volumen Dichlormethan gelöst und über eine Kieselgelsäule (Laufmittel Dichlormethan) chromatographiert. Vom Eluat wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand wieder in dem gerade erforderlichen Volumen Dichlormethan gelöst und mit dem fünffachen Volumen Ether versetzt. Bei –20 °C kristallisierten innerhalb von 72 h 0.58 g 3g (56%) aus; Schmp. 152 °C (Zers.). – MS (EI): $M^+ m/e = 517$ (ber. 517 für ^{195}Pt).

$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Pt}$ (517.5) Ber. C 51.06 H 5.06 Gef. C 51.07 H 5.09

(η^4 -1,5-Cyclooctadien)bis[4-(trifluormethyl)phenyl]platin(II) (3h): Analog zu 3a aus 0.20 g (8.2 mmol) Magnesium, 1.2 ml (8.6 mmol) 1-Brom-4-(trifluormethyl)benzol in 25 ml absol. Ether und 0.75 g (2.0 mmol) 1. Aufarbeitung wie bei 3a, jedoch mit 40 ml Methanol (statt Ether) überschichtet. Ausb. 0.72 g (61%); Schmp. 182 °C. – MS (EI): $M^+ m/e = 593$ (ber. 593 für ^{195}Pt).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{Pt}$ (593.5) Ber. C 44.52 H 3.40 Gef. C 44.54 H 3.35

Direkte Synthese der substituierten *cis*- bzw. *trans*-Bis(phenyl)bis(tributylphosphan)platin(II)-Verbindungen:

cis-Diphenylbis(tributylphosphan)platin(II) (*cis*-4a): Zu einer Lösung von 0.47 g (0.7 mmol) *cis*-[Pt(P(*n*-C₄H₉)₃)₂Cl₂] (*cis*-5)¹³ in 20 ml absol. Benzol wurden langsam unter intensivem Rühren und Eiskühlung 1.5 ml (3.0 mmol) 2 M Phenyllithium in Benzol/Ether (3:1) getropft; anschließend wurde 45 min bei dieser Temp. (wobei sich ein farbloser Niederschlag bildete) und schließlich 2 h bei Raumtemp. (Wiederauflösung des Niederschlages) gerührt. Nach Hydrolyse mit 25 ml Eiswasser und Phasentrennung wurden zunächst die wäßrige Phase zweimal mit je 20 ml Benzol und zweimal mit je 20 ml Chloroform und anschließend die vereinigten organischen Phasen zweimal mit je 30 ml Wasser gewaschen und mit einem Phasentrennfilter getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abgezogen, der Rückstand in Ether aufgenommen und die Lösung mit 50 ml Methanol versetzt. Dann wurde bis gerade zur Sättigungskonzentration eingengt und auf –20 °C abgekühlt; die nach einigen Tagen ausgefallenen Kristalle wurden nochmals auf gleiche Weise gereinigt. Ausb. 0.35 g (66%); Schmp. 86 °C¹⁴. – MS (EI): $M^+ m/e = 753$ (ber. 753 für ^{195}Pt).

$\text{C}_{36}\text{H}_{64}\text{P}_2\text{Pt}$ (753.9) Ber. C 57.35 H 8.56 Gef. C 57.68 H 8.59

cis-Bis(4-methylphenyl)bis(tributylphosphan)platin(II) (*cis*-4b): Zu dem aus 0.15 g (6.2 mmol) Magnesium und 1.10 g (6.4 mmol) 4-Bromtoluol in 25 ml absol. Ether hergestellten Grignard-Reagenz wurde bei Raumtemp. unter intensivem Rühren innerhalb 30 min eine Lösung von 1.00 g (1.5 mmol) *cis*-5 in 30 ml absol. Benzol getropft und das Reaktionsgemisch 20 h weitergerührt. Nach Hydrolyse mit Eiswasser wurden zunächst die wäßrige Phase dreimal mit je 30 ml Ether, anschließend die vereinigten organischen Phasen zweimal mit je 50 ml Wasser ausgeschüttelt, über MgSO_4 getrocknet und auf 5 ml eingengt. Dann wurden 10 ml *n*-Hexan und 40 ml Methanol zugefügt, und bis zum Erreichen der Sättigungskonzentration wurde eingengt. Bei –20 °C kri-

stallisierten innerhalb einer Woche 0.97 g *cis-4b* (83%) aus; Schmp. 97.5 °C. – MS (EI): $M^+ m/e = 781$ (ber. 781 für ^{195}Pt).

$\text{C}_{38}\text{H}_{68}\text{P}_2\text{Pt}$ (782.0) Ber. C 58.37 H 8.77 Gef. C 58.35 H 8.61

cis-Bis(4-tert-butylphenyl)bis(tributylphosphan)platin(II) (*cis-4c*): Analog zu *cis-4b* aus 0.15 g (6.2 mmol) Magnesium, 1.1 ml (6.3 mmol) 1-Brom-4-tert-butylbenzol und 0.80 g (1.2 mmol) *cis-5*. Ausb. 0.79 g (76%); Schmp. 116.5 °C. – MS (EI): $M^+ m/e = 865$ (ber. 865 für ^{195}Pt).

$\text{C}_{44}\text{H}_{80}\text{P}_2\text{Pt}$ (866.2) Ber. C 61.01 H 9.31 Gef. C 61.08 H 9.39

cis-Bis(4-fluorphenyl)bis(tributylphosphan)platin(II) (*cis-4f*): Analog zu *cis-4b* aus 0.15 g (6.2 mmol) Magnesium, 0.7 ml (6.4 mmol) 1-Brom-4-fluorbenzol und 1.00 g (1.5 mmol) *cis-5*. Modifizierte Aufarbeitung: Die vereinigten, gewaschenen und getrockneten organischen Phasen wurden zur Trockne eingengt, der Rückstand in 20 ml tiefsiedendem Petrolether suspendiert und die Suspension mit der erforderlichen Menge Dichlormethan versetzt, damit gerade eine klare Lösung entstand. Dann wurden 80 ml Methanol zugefügt, und die Lösung wurde bis zum Erreichen der Sättigungskonzentration eingengt. Innerhalb einiger Tage schieden sich bei –20 °C farblose Kristalle ab. Ausb. 0.82 g (69%); Schmp. 79 °C. – MS (EI): $M^+ m/e = 789$ (ber. 789 für ^{195}Pt).

$\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{F}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (789.9) Ber. C 54.74 H 7.91 Gef. C 54.53 H 7.99

trans-Bis(4-methoxyphenyl)bis(tributylphosphan)platin(II) (*trans-4g*): Analog zu *cis-4b* aus 0.15 g (6.2 mmol) Magnesium, 0.8 ml (6.4 mmol) 4-Bromanisol und 1.00 g (1.5 mmol) *cis-5*. Das erhaltene Produkt wurde ein zweites Mal gereinigt, indem es in der gerade erforderlichen Menge Chloroform gelöst und die Lösung mit dem fünffachen Volumen Methanol überschichtet wurde; bei –20 °C kristallisierten 0.73 g *trans-4g* (60%) aus; Schmp. 165 °C. – MS (EI): $M^+ m/e = 813$ (ber. 813 für ^{195}Pt).

$\text{C}_{38}\text{H}_{68}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (814.0) Ber. C 56.07 H 8.42 Gef. C 55.27 H 8.22

trans-Bis(tributylphosphan)bis[4-(trifluormethyl)phenyl]platin(II) (*trans-4h*): Analog zu *cis-4b* aus 0.15 g (6.2 mmol) Magnesium, 0.9 ml (6.4 mmol) 1-Brom-4-(trifluormethyl)benzol und 1.00 g (1.5 mmol) *cis-5*. Aufarbeitung: Die gewaschenen und getrockneten organischen Phasen wurden im Rotationsverdampfer zur Trockne gebracht und der ölige Rückstand in 5 ml Dichlormethan gelöst; innerhalb von einigen Tagen bei –20 °C kristallisierten 0.45 g *trans-4h* (34%) aus; Schmp. 152 °C. – MS (EI): $M^+ m/e = 889$ (ber. 889 für ^{195}Pt).

$\text{C}_{38}\text{H}_{62}\text{F}_6\text{P}_2\text{Pt}$ (889.9) Ber. C 51.29 H 7.02 Gef. C 50.86 H 7.26

Darstellung der Verbindungen *cis-4* durch Ligandenaustausch an **3a**–**h**:

cis-4a: Zu einer Lösung von 0.06 g (0.13 mmol) **3a** in 20 ml N_2 -gesättigtem Dichlormethan wurde bei Raumtemp. unter intensivem Rühren 0.1 ml (0.4 mmol) Tributylphosphan tropfenweise mit einer Injektionsspritze gegeben und das Gemisch 2 h weitergerührt. Die Lösung wurde auf 3 ml eingengt und auf einer Kieselgelsäule (Laufmittel Chloroform) gereinigt. Die zweite Fraktion enthielt reines *cis-4a*. Ausb. 0.09 g (92%, bezogen auf **3a**); Schmp. 86 °C.

cis-Bis[4-(dimethylamino)phenyl]bis(tributylphosphan)platin(II) (*cis-4d*): Analog zu *cis-4a* aus 0.35 g (0.60 mmol) **3d** in 50 ml Dichlormethan und 0.4 ml (1.6 mmol) Tributylphosphan. Aus dem nach Abziehen des Lösungsmittels verbliebenen Öl schieden sich bei 0 °C farblose Kristalle ab, die mit Methanol gewaschen und i. Vak. getrocknet wurden. Ausb. 0.43 g (85%); Schmp. 106–108 °C. Die Verbindung verfärbt sich am Licht. – MS (EI): $M^+ m/e = 839$ (ber. 839 für ^{195}Pt).

$\text{C}_{40}\text{H}_{74}\text{N}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (840.1) Ber. C 57.19 H 8.88 N 3.33 Gef. C 57.28 H 8.96 N 3.30

cis-Bis(3-fluorphenyl)bis(tributylphosphan)platin(II) (*cis-4e*): Analog zu *cis-4a* aus 0.32 g (0.65 mmol) **3e** in 50 ml Dichlormethan und 0.35 ml (1.40 mmol) Tributylphosphan. Nach 3 h Rühren

bei Raumtemp. wurde auf 3 ml eingengt, mit 40 ml Ether und 80 ml Methanol versetzt und die nun klare Lösung bis zum Einsetzen der Trübung wieder eingengt. Bei -20°C kristallisierten innerhalb einiger Tage 0.40 g *cis-4e* (79%) aus; Schmp. 98°C . – MS (EI): M^+ $m/e = 789$ (ber. 789 für ^{195}Pt).

$\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{F}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (789.9) Ber. C 54.74 H 7.91 Gef. C 54.89 H 8.03

cis-Bis(4-methoxyphenyl)bis(tributylphosphan)platin(II) (*cis-4g*): Analog zu *cis-4e* aus 0.50 g (0.97 mmol) **3g** in 70 ml Dichlormethan und 0.5 ml (2.01 mmol) Tributylphosphan. Ausb. 0.70 g (89%); Schmp. 104.5°C . – MS (EI): M^+ $m/e = 813$ (ber. 813 für ^{195}Pt).

$\text{C}_{38}\text{H}_{68}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (814.0) Ber. C 56.07 H 8.42 Gef. C 56.03 H 8.85

cis-Bis(tributylphosphan)bis[4-(trifluormethyl)phenyl]platin(II) (*cis-4h*): Aus 0.60 g (1.01 mmol) **3h** in 70 ml Dichlormethan und 0.55 ml (2.21 mmol) Tributylphosphan; Aufarbeitung wie bei *cis-4e*. Ausb. 0.72 g (80%); Schmp. 115°C . – MS (EI): M^+ $m/e = 889$ (ber. 889 für ^{195}Pt).

$\text{C}_{38}\text{H}_{62}\text{F}_6\text{P}_2\text{Pt}$ (889.9) Ber. C 51.29 H 7.02 Gef. C 50.88 H 7.16

-
- ¹⁾ P. S. Braterman, R. J. Cross und B. B. Young, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 1306; **1977**, 1892.
 - ²⁾ H. A. Brune und J. Ertl, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 928.
 - ³⁾ H. A. Brune, J. Ertl, D. Grafl und G. Schmidtberg, Chem. Ber. **115**, 1141 (1982).
 - ⁴⁾ U. Bayer und H. A. Brune, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 226 (1983).
 - ⁵⁾ U. Bayer und H. A. Brune, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 621 (1983).
 - ⁶⁾ J. Ertl, Dissertation, Univ. Ulm 1982.
 - ⁷⁾ U. Bayer und H. A. Brune, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 632 (1983).
 - ⁸⁾ T. Debaerdemaeker, H.-P. Klein, M. Wiege und H. A. Brune, Z. Naturforsch., Teil B **36**, 958 (1981).
 - ⁹⁾ M. Wiege, H. A. Brune, H.-P. Klein und U. Thewalt, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 718 (1982).
 - ¹⁰⁾ B. T. Heaton und A. Pidcock, J. Organomet. Chem. **14**, 235 (1968).
 - ¹¹⁾ H. Ertl, T. Debaerdemaeker und H. A. Brune, Chem. Ber. **115**, 3860 (1982).
 - ¹²⁾ H. C. Clark und L. E. Manzer, J. Organomet. Chem. **59**, 411 (1973).
 - ¹³⁾ G. B. Kaufmann und L. A. Teter, Inorg. Synth. **7**, 245 (1963).
 - ¹⁴⁾ In der Literatur wird eine Verbindung gleicher Zusammensetzung mit dem Schmp. $135 - 140^{\circ}\text{C}$ beschrieben¹⁵⁾; da für die in dieser Untersuchung dargestellte Verbindung *cis-4a* die *cis*-Konfiguration gesichert ist (vgl. Tab. 1, 2 und 5), handelt es sich bei der in Lit.¹⁵⁾ beschriebenen Verbindung offenbar um die *trans*-Konfiguration.
 - ¹⁵⁾ R. Uson, J. Fornies, P. Espinet und J. Gartin, Synth. React. Inorg. Metalorg. Chem. **7**, 211 (1977).

[233/83]