

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

117. JAHRGANG · HEFT 9 · SEITE 2791 – 2998

Dieses Heft wurde am 4. September 1984 ausgegeben.

Synthesen und spektroskopische Untersuchungen substituierter *cis*- und *trans*-Dichlorobis(triphenylphosphan)platin(II)-Verbindungen

Hans Albert Brune^{*a}, *Manfred Falck*^a, *Reinhard Hemmer*^a,
Günter Schmidtberg^b und *Helmut G. Alt*^c

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

Eingegangen am 3. November 1983

Verbindungen des Typs *cis*- und *trans*-Dichlorobis(triphenylphosphan)platin(II) (**3**), deren an den Phosphor gebundene Phenyl-Ringe in verschiedenen Positionen mit Substituenten unterschiedlichen elektronischen Charakters substituiert sind, werden dargestellt. Mit den Kopplungskonstanten $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}]$ und den Platin-Chlor-Valenzschwingungsfrequenzen werden Kriterien für die sichere Unterscheidung zwischen *cis*- und *trans*-Konfiguration am Platin aufgezeigt; es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Summe der Substituenten-Konstanten der in das Triphenylphosphan eingeführten Substituenten und den Kopplungskonstanten $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}]$.

Syntheses and Spectroscopic Investigations of Substituted *cis*- and *trans*-Dichlorobis-(triphenylphosphane)platinum(II) Compounds

Compounds of the type *cis*- and *trans*-dichlorobis(triphenylphosphane)platinum(II) (**3**) with substituents of different electronic character in the phenyl rings bonded to phosphorus have been synthesized. The coupling constants $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}]$ and the chloro-platinum valence vibrational frequencies are demonstrated to be criteria for unambiguous discrimination between *cis*- and *trans*-configurations at platinum; a linear correlation exists between the sum of the σ -constants of the substituents at the triphenylphosphane and the coupling constants $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}]$.

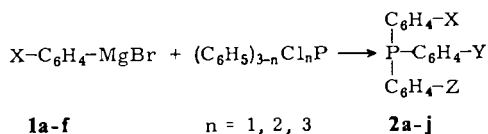
Chem. Ber. 117, 2791 – 2802 (1984)

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1984
0009 – 2940/84/0909 – 2791 \$ 02.50/0

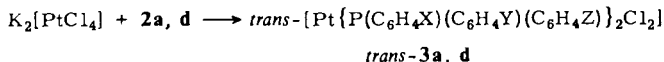
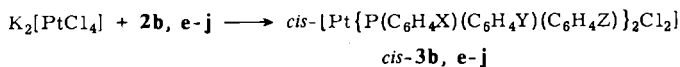
Im Verlaufe kinetischer Untersuchungen über den Mechanismus der thermischen reduktiven Eliminierung des Biphenyl-Systems aus *cis*-Diphenylbis(triphenylphosphan)platin(II)-Verbindungen benötigten wir für die Synthese von Modellverbindungen¹⁾ Platin-Komplexe vom Typ *cis*-Dichlorobis(triphenylphosphan)platin(II), deren Phenyl-Ringe zur Modifizierung der Elektronendichten am Phosphor und am Platin mit elektronen-spendenden bzw. -ziehenden funktionellen Gruppen substituiert waren. Über die Synthese dieser Verbindungen und ihrer *trans*-Isomeren sowie über die Konstitutions- und Konfigurations-Abhängigkeit ihrer ³¹P-NMR- und IR-spektroskopischen Daten wird in dieser Arbeit berichtet.

Synthesen

Zunächst wurden die an den Phenyl-Ringen substituierten Triphenylphosphane **2a–j** durch Reaktion der substituierten Phenylmagnesiumbromide **1a–f** mit Chlor-diphenylphosphan, Dichlorphenylphosphan bzw. Trichlorphosphan dargestellt. Anschließend wurden **2a–j** – analog zur Darstellung von *cis*-Dichlorobis(triphenylphosphan)platin(II)²⁾ – in Ethanol/Wasser bei Raumtemperatur mit Dikalium-tetrachloroplatinat(II) umgesetzt. Aus diesen Reaktionen konnten mit **2b, e–j** die an den Phenyl-Ringen substituierten *cis*-Dichlorobis(triphenylphosphan)platin(II)-Verbindungen *cis*-**3b, e–j** isoliert werden.



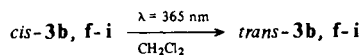
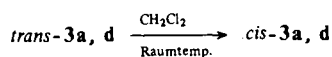
	1a	b	c	d	e	f
X	4-(CH ₃) ₃ C	4-(CH ₃) ₂ N	4-CH ₃ O	3-F	4-CF ₃	3-CF ₃
	2a	b	c	d	e	
X	4-(CH ₃) ₃ C	4-(CH ₃) ₃ C	4-(CH ₃) ₂ N	4-(CH ₃) ₂ N	4-CH ₃ O	
Y	4-(CH ₃) ₃ C	H	4-(CH ₃) ₂ N	H	4-CH ₃ O	
Z	4-(CH ₃) ₃ C	H	4-(CH ₃) ₂ N	H	4-CH ₃ O	
	2f	g	h	i	j	
X	3-F	4-CF ₃	3-CF ₃	3-CF ₃	3-CF ₃	
Y	3-F	4-CF ₃	3-CF ₃	3-CF ₃	H	
Z	3-F	4-CF ₃	3-CF ₃	H	H	



Bei den Reaktionen von **2a**, **c** bzw. **d** mit $K_2[PtCl_4]$ trat dagegen unter den angewendeten Reaktionsbedingungen Reduktion zu metallischem Platin ein. Daher wurden diese Phosphate nach einer von *Malatesta*³⁾ beschriebenen Methode in einer heterogenen Reaktion mit *kristallinem* $K_2[PtCl_4]$ in siedendem Xylol umgesetzt. Dabei wurden mit **2a** und **d** statt der erwarteten *cis*-Konfigurationen jedoch die *trans*-Isomeren *trans-3a*, **d** isoliert.

Dagegen konnten mit **2c** nach keiner der angewendeten Methoden *cis*- oder *trans-3c* erhalten werden; vielmehr entstanden hierbei stets schwarze, nicht identifizierte Produkte, in denen massenspektrometrisch kein **3c** nachweisbar war.

Überraschenderweise – angesichts ihrer Entstehung – isomerisierten *trans-3a* bzw. *trans-3d* in Lösung in Methylenchlorid bei Raumtemperatur in die *cis*-Konfigurationen und konnten hieraus als *cis-3a* bzw. *cis-3d* isoliert werden. Umgekehrt wurden die *cis*-Isomeren *cis-3b*, **f** – **i** durch Belichtung mit langwelliger UV-Strahlung ($\lambda = 365$ nm) in die entsprechenden *trans*-Konfigurationen **3b**, **f** – **i** umgelagert.



Alle synthetisierten Verbindungen **2**, *cis*- und *trans-3* wurden durch ihre IR-, ¹H- und ³¹P-NMR- sowie Massenspektren identifiziert und charakterisiert.

Die Positionen der Substituenten in den Phenyl-Ringen ergaben sich zunächst aus den für die Synthese von **2a** – **j** eingesetzten Grignard-Verbindungen; sie wurden für *cis-3a* – **j** und *trans-3a* – **i** – angesichts der Fähigkeit von Übergangsmetall-Komplexen zur Katalyse von Umlagerungs-Reaktionen – auf unabhängigem Wege IR-spektroskopisch über die Frequenzabhängigkeit der „out-of-plane“-Schwingungen der an die Phenyl-Ringe gebundenen Wasserstoff-Atome vom Substitutionstyp⁴⁾ sowie für die Verbindungen mit *p*-ständigen Substituenten aus dem Auftreten des für 1,4-disubstituierte Benzol-Ringe typischen AA'BB'-Subspektrums im ¹H-NMR-Spektrum nachgewiesen.

Die Konfigurationen der Liganden am dsp^2 -hybridisierten Platin konnten zunächst aus den IR-Spektren bestimmt werden: Nach umfangreichen Untersuchungen^{5–8)} läßt sich die Konfiguration von zwei Triphenylphosphan-Liganden in quadratisch-ebenen Bis(triphenylphosphan)platin(II)-Komplexen aus den relativen Intensitäten einer zwischen 470 und 565 cm^{-1} auftretenden – aus vier Einzelsignalen bestehenden – Bandengruppe ableiten. Besitzt die Bande höchster Frequenz (um 535 – 565 cm^{-1}) annähernd gleiche Intensität wie die übrigen drei, so liegt die *cis*-Konfiguration vor; dagegen fehlt sie bei *trans*-Konfiguration der Triphenylphosphan-Liganden oder zeigt – in wenigen Ausnahmefällen bei Verbindungen niedriger Symmetrie⁹⁾ – eine Intensität von weniger als 10% der übrigen drei und ist dann lediglich als schwache Schulter zu erkennen. Auf der Grundlage dieses Kriteriums¹⁰⁾ ergaben sich die angegebenen Konfigurationen. Sie wurden IR- und NMR-spektroskopisch bestätigt.

Spektroskopische Untersuchungen

In Tab. 1 sind die an den *IR-Spektren* von *cis*- und *trans*-**3** gemessenen Platin-Chlor-Valenzschwingungsfrequenzen zusammengefaßt, deren Frequenzbereiche bekannt waren^{9,13}.

Tab. 1. Platin-Chlor-IR-Valenzschwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) der Verbindungen *cis*-**3a-j**^{*} und *trans*-**3a-i**^{*}

	3a	3b	3d	3e	3f
<i>cis</i>	297	300	295	295	297
	322	325	322	318	325
<i>trans</i>	350	349	349		352
	3g	3h	3i	3j	
<i>cis</i>	305	305	301	298	
	325	325	327	323	
<i>trans</i>	348	340	350		

*¹ *cis*- und *trans*-**3c**, *trans*-**3e** und *trans*-**3j** konnten nicht synthetisiert werden (vgl. S. 2793).

Da in der *cis*-Konfiguration die symmetrische *und* die antisymmetrische, in der *trans*-Konfiguration dagegen nur die antisymmetrische Platin-Chlor-Valenzschwingung infrarot-aktiv sind, ergibt sich aus Tab. 1 widerspruchsfrei die Richtigkeit der Konfigurations-Zuordnungen.

³¹P-NMR-Spektren: In Tab. 2 sind für die Verbindungen *cis*- und *trans*-**3** – soweit sie aus apparativen Gründen registriert werden konnten – die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}]$ zusammengefaßt; die fehlenden Verbindungen konnten wegen unzureichender Löslichkeiten nicht vermessen werden.

Tab. 2. ³¹P-chemische Verschiebungen δ (in ppm, H_3PO_4 externer Standard) und $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}]$ -Kopplungskonstanten (in Hz) für Verbindungen vom Typ *cis*-**3**^{*} und *trans*-**3**

	<i>cis</i> - 3a	<i>cis</i> - 3d	<i>cis</i> - 3e	<i>cis</i> - 3h
$\delta(^{31}\text{P})$	9.1	11.0	9.4	14.6
$^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}]$	3721	3696	3707	3608
	<i>trans</i> - 3f	<i>trans</i> - 3h	<i>trans</i> - 3i	
$\delta(^{31}\text{P})$	19.6	20.7	20.4	
$^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}]$	2703	2720	2690	

*¹ Für die unsubstituierte Stammverbindung wurden $\delta = 13.9$ und $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}] = 3676$ Hz gemessen¹⁶.

Man erkennt, daß die $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}]$ -Kopplungskonstanten ein weiteres sicheres Kriterium für die Konfigurations-Zuordnung liefern: Sie erreichen bei *cis*-Konfiguration Werte zwischen 3600 und 3720 Hz, während bei *trans*-Konfiguration 2750 Hz nicht

überschritten werden. – Auch die ^{31}P -chemischen Verschiebungen sind für beide Konfigurationen deutlich verschieden, doch ist ihre Differenz nicht ausreichend groß, um als sicheres Kriterium für die Konfigurations-Bestimmung verwendbar zu sein.

Wir führen den geringeren Wert der Kopplungskonstanten in der *trans*-Konfiguration auf die labilisierende Wirkung des *trans*-Effektes zurück, der bekanntlich in der Reihenfolge $\text{Cl} < \text{PPh}_3$ ansteigt (vgl. dazu Lit.¹⁴).

Diese Auswirkung des *trans*-labilisierenden Effektes deutet sich offenbar auch in den Platin-Chlor-Valenzschwingungsfrequenzen (Tab. 1) an. Steht dem Chloro- nämlich ein Phosphan-Ligand gegenüber (*cis*-Konfiguration), so ist selbst die höherfrequente (vermutlich antisymmetrische) Valenzschwingung immer noch niederfrequenter als die antisymmetrische Valenzschwingung der *trans*-Konfiguration.

Vergleicht man die Kopplungskonstanten $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}]$ der *cis*-Isomeren untereinander, so stellt man eine – angesichts des relativ großen Abstandes der funktionellen Gruppen in den Phenyl-Ringen von den Platin-Phosphor-Bindungen – überraschend ausgeprägte Strukturabhängigkeit fest. Die Kopplungskonstanten solcher Verbindungen, deren Phenyl-Ringe mit elektronen-ziehenden Substituenten besetzt sind, fallen größer als in der unsubstituierten Stammverbindung ($^1J[\text{Pt}, \text{P}] = 3676 \text{ Hz}^{15}$) aus, während sie bei Anwesenheit elektronen-spendender Substituenten niedriger als der Vergleichswert sind. Diese zunächst mehr qualitativen Zusammenhänge veranlaßten uns, die Pt,P-Kopplungskonstanten der *cis*-Isomeren den elektronischen Einflüssen der Substituenten gegenüberzustellen. Dazu wurden die von Jaffé¹⁶) zusammengestellten σ_m - bzw. σ_p -Substituenten-Konstanten der einzelnen in den drei jeweils an den Phosphor gebundenen Phenyl-Ringen vorhandenen Substituenten addiert und diese Summen mit den Kopplungskonstanten in Tab. 3 korreliert.

Tab. 3. Substituenten-Konstanten σ und Kopplungskonstanten $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}]$ für Verbindungen vom Typ *cis*- und *trans*-3

	X σ_x	Y σ_y	Z σ_z	$\Sigma\sigma$	$^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}]$
<i>cis</i> -3a	4-(CH ₃) ₃ C – 0.197	4-(CH ₃) ₃ C – 0.197	4-(CH ₃) ₃ C – 0.197	– 0.591	3721 Hz
<i>cis</i> -3d	4-(CH ₃) ₂ N – 0.600	H 0.000	H 0.000	– 0.600	3696
<i>cis</i> -3e	4-CH ₃ O – 0.268	4-CH ₃ O – 0.268	4-CH ₃ O – 0.268	– 0.804	3707
<i>cis</i> -3h	3-CF ₃ + 0.415	3-CF ₃ + 0.415	3-CF ₃ + 0.415	+ 1.245	3608
unsubstit. Stammverb.	H 0.000	H 0.000	H 0.000	0.000	3676
<i>trans</i> -3f	3-F + 0.337	3-F + 0.337	3-F + 0.337	+ 1.011	2702
<i>trans</i> -3h	3-CF ₃ + 0.415	3-CF ₃ + 0.415	3-CF ₃ + 0.415	+ 1.245	2720
<i>trans</i> -3i	3-CF ₃ + 0.415	3-CF ₃ + 0.415	H 0.000	+ 0.830	2690

Diese Korrelation ist in Abb. 1 wiedergegeben.

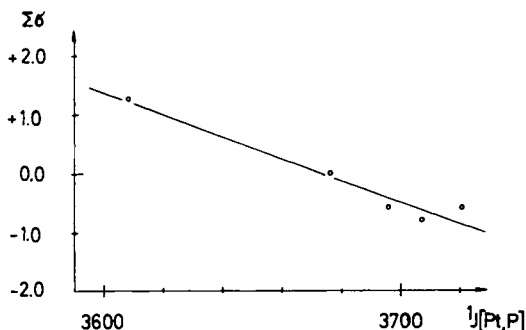


Abb. 1. Zusammenhang zwischen Kopplungskonstanten $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}]$ (in Hz) und Substituenten-Konstanten $\Sigma\sigma$ für die Verbindungen *cis-3*

Man erkennt – trotz der noch geringen Zahl einbezogener Verbindungen – eine angenähert lineare Korrelation zwischen elektronischen Parametern und Kopplungskonstanten; die Korrelation wird durch analoge Untersuchungen an verwandten Verbindungen (vgl. nachfolgende Arbeit¹⁾) überzeugend untermauert.

Es soll nicht übersehen werden, daß sich *cis-3a* nicht vollkommen in diese Korrelation einpaßt. Dies ist jedoch nicht überraschend; denn die drei *tert*-Butylgruppen an jedem der beiden Triphenylphosphan-Liganden vergrößern – wie Modelle deutlich zeigen – den Cone-Winkel¹⁷⁾ dieser Liganden beträchtlich und weiten damit auch den P–Pt–P-Valenzwinkel auf. Damit wird durch diesen sterischen Einfluß auch die Hybridisierung am Platin und folglich der Charakter der Platin-Phosphor-Bindung zusätzlich modifiziert.

Auch in den drei vermessenen Verbindungen vom Typ *trans-3* (Tab. 3) erkennt man eine Korrelation zwischen der Summe der Substituenten-Konstanten und den Kopplungskonstanten. Überraschend ist die hier zu beobachtende Abhängigkeit invers zu der bei den *cis*-Isomeren nachgewiesenen: während nämlich bei den Verbindungen *cis-3* die Kopplungskonstanten $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}]$ mit wachsenden $\Sigma\sigma$ kleiner werden, steigen sie in der Reihe *trans-3* mit positiver werdendem $\Sigma\sigma$ an.

Eine bindungs-theoretische Deutung dieser inversen Korrelationen erscheint angesichts der geringen Zahl einbezogener Verbindungen verfrüht; die Beobachtung wird zur Zeit durch Synthese und Untersuchung weiterer Modellverbindungen auf eine breitere experimentelle Basis gebracht.

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

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$: Varian A 60 A und EM 360 L; δ -Skala in ppm, Tetramethylsilan interner Standard; Lösungsmittel CDCl_3 . – $^{31}\text{P-NMR}$: Jeol FX-90 Q (Institut für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth); δ -Skala in ppm, H_3PO_4 externer Standard; Lösungsmittel CDCl_3 . – IR-

Spektren: Perkin-Elmer IR-Grating Spectrometer 225 und 577; KBr- bzw. CsI-Preßlinge. – Massenspektren: Varian MAT 711; Felddesorption (FD). – Im folgenden werden aus Raumgründen nur diejenigen spektroskopischen Daten mitgeteilt, die – neben den Daten der Tab. 1 und 2 – als Basis für Konstitutions- bzw. Konfigurations-Bestimmungen dienen. Vollständige Daten bzw. Spektren-Kopien können für Vergleichszwecke angefordert werden. – Schmelzpunkte: Schmelzpunktmikroskop Leitz SM-LUX mit Heiztisch 350°C. – Photoisomerisierungen: Karussell-Bestrahlungsapparatur 125 der Fa. DEMA; Tauchlampe Hanau TQ 150 (150 W); Filter: Solidex-Farbfilter UVW-55.

Synthesen

Alle Arbeiten wurden unter nachgereinigtem Stickstoff unter Anwendung der Schlenk-Technik (alle Gefäße mit seitlichem Hahn, Inertgas-Gegenstrom) in scharf getrockneten Reaktionsgefäßen durchgeführt.

Die Triarylphosphane **2a** – **j** sind teilweise bereits beschrieben. Die von verschiedenen Autoren mitgeteilten Schmelzpunkte weichen jedoch teilweise beträchtlich voneinander und von den von uns gemessenen ab; dies ist möglicherweise auf Beimengungen der sich leicht bildenden Phosphanoxide zurückzuführen. Außerdem fehlt bei den älteren Literaturangaben die spektroskopische Charakterisierung und Reinheitsprüfung. Wir haben daher die Darstellung und vollständige Charakterisierung der von uns für die Synthesen von *cis*- und *trans*-**3** eingesetzten Phosphane kurz beschrieben, um ihre Identität zu sichern. Dabei wurden besonders eingehende Reinigungsoperationen wiederholt durchgeführt, und die Abwesenheit der Phosphanoxide wurde massenspektroskopisch – durch Anwendung entsprechender Verstärkungstechniken – gesichert.

Triarylphosphane (Allgemeine Arbeitsvorschrift): Zu einer aus den – bei den einzelnen Verbindungen – angegebenen Mengen des substituierten Brombenzol und Magnesium in absol. Ether oder Tetrahydrofuran hergestellten Lösung des jeweiligen substituierten Phenylmagnesiumbromids wurde bei festgelegter Temperatur eine Lösung des Phosphorhalogenids in absol. Ether getropft. Die überschüssige Grignard-Verbindung wurde dann bei 0°C mit einer 17proz. wäßrigen Ammoniumchlorid-Lösung hydrolysiert und die wäßrige Phase dreimal mit Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen und das verbliebene Öl in der bei den einzelnen Verbindungen beschriebenen Weise gereinigt. Die Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes Phosphorhalogenid.

Tris(4-*tert*-butylphenyl)phosphan (2a): Aus 128.0 g (0.600 mol) 4-*tert*-Butylbrombenzol und 14.4 g (0.600 mol) Mg in 350 ml Ether; 17.0 g (0.125 mol) Phosphortrichlorid in 100 ml Ether bei –12°C; dreimalige Umkristallisation aus Toluol/Ethanol (1:1). Ausb. 25.5 g (49%), Schmp. 116–117°C (116–120°C^{18,19}). – IR (KBr): 1390, 1364 (*tert*-Butyl); 838 cm⁻¹ (1,4-Disubstitution). – ¹H-NMR: 1.30 (s; 9H; C(CH₃)₃); 7.40 (kompl. m durch zusätzliche Kopplung mit ³¹P; 4H; H_{aromat.}). – MS (FD): M⁺ = 430 (ber. 430).

C₃₀H₃₉P (430.6) Ber. C 83.66 H 9.15 Gef. C 83.89 H 9.25

(4-*tert*-Butylphenyl)diphenylphosphan (2b): Aus 71.4 g (0.200 mol) 4-*tert*-Butylbrombenzol und 4.8 g (0.200 mol) Mg in 120 ml Ether; 20.8 g (0.10 mol) Chlordiphenylphosphan in 100 ml Ether bei –12°C; Aufarbeitung wie bei **2a**; Ausb. 22.0 g (61%), Schmp. 98°C. – IR (KBr): 1392, 1362 (*tert*-Butyl); 825 (1,4-Disubstitution); 730, 695 cm⁻¹ (Monosubstitution). – ¹H-NMR: δ = 1.30 (s; 9H; C(CH₃)₃); um 7.35 (kompl. m; 14H, H_{aromat.}). – MS (FD): M⁺ = 318 (ber. 318).

Tris[4-(dimethylamino)phenyl]phosphan (2c): Aus 3.4 g (140 mmol) Mg und 27.1 g (135 mmol) 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin in 80 ml THF; 5.5 g (40 mmol) PCl₃ in 40 ml THF bei 0°C; Waschen

auf G3-Fritte mit 800 ml heißem Ethanol. Ausb. 3.0 g (19%), farblose Kristalle; Schmp. 265–275 °C (250–273 °C²⁰; 282–287 °C²¹). – IR (KBr): 2800 ($\nu[(\text{CH}_3)_2\text{N}]$); 1350 ($\delta[(\text{CH}_3)_2\text{N}]$); 805 cm^{-1} (1,4-Disubstitution). – ¹H-NMR: δ = 2.95 (s; 18H; N(CH₃)₂); 6.67 (Mittelpunkt des AA'-Teils des AA'BB'-Subspektrums, J = 8.5 Hz; 6H; zu N(CH₃)₂ *o*-ständiges H); 7.06–7.70 (kompl. m; 6H; restl. H_{aromat}). – MS (FD): M^+ = 391 (ber. 391).

C₂₄H₃₀N₃P (391.5) Ber. C 73.63 H 7.72 N 10.73 Gef. C 73.93 H 7.69 N 10.61

[4-(Dimethylamino)phenyl]diphenylphosphan (2d): Aus 1.1 g (45 mmol) Mg und 9.0 g (45 mmol) 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin in 25 ml THF; 7.2 ml (40 mmol) Chlordiphenylphosphan in 20 ml THF bei 0 °C. Umkristallisation aus Ether/Ethanol (1 : 1). Ausb. 7.0 g (57%), farblose Kristalle, Schmp. 147 °C (149 °C²²; 152–153 °C²³). – IR (KBr): 690 und 745 (Monosubstitution); 815 (1,4-Disubstitution); 1360 ($\delta[(\text{CH}_3)_2\text{N}]$); 2800 cm^{-1} ($\nu[(\text{CH}_3)_2\text{N}]$). – ¹H-NMR: 2.95 (s; 6H; (CH₃)₂N); 6.69 (AA'-Teil des AA'BB'-Subspektrums, J = 9 Hz; 2H; zu 4-(CH₃)₂N *o*-ständige H); 7.1–7.5 (kompl. m; 12H; restl. H_{aromat}). – MS (FD): M^+ = 305 (ber. 305).

C₂₀H₂₀NP (305.4) Ber. C 78.66 H 6.61 N 4.58 Gef. C 78.72 H 6.63 N 4.63

Tris(4-methoxyphenyl)phosphan (2e): Aus 197.0 g (1.05 mol) 4-Methoxybrombenzol und 25.5 g (1.05 mol) Mg in 500 ml Ether; 28.0 g (0.20 mol) PCl₃ in 200 ml Ether bei –12 °C; dreimal aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 41.5 g (59%), Schmp. 127–130 °C (130–131 °C²⁴). – IR (KBr): 835 (1,4-Disubstitution); 2840 cm^{-1} ($\nu[\text{CH}_3\text{O}]$). – ¹H-NMR: δ = 3.77 (s; 9H; CH₃O); 6.75–7.40 (kompl. m als Folge zusätzlicher Kopplung mit ³¹P; 12H; H_{aromat}). – MS (FD): M^+ = 352 (ber. 352).

C₂₁H₂₁O₃P (352.4) Ber. C 71.58 H 6.02 Gef. C 71.24 H 6.04

Tris(3-fluorphenyl)phosphan (2f): Aus 12.0 g (0.50 mol) Mg und 82.0 g (0.469 mol) 3-Bromfluorbenzol in 400 ml Ether; 11.0 ml (0.124 mol) PCl₃ in 60 ml Ether bei –12 °C; das Produkt wurde säulenchromatographisch (Al₂O₃, neutral Cyclohexan/Benzol 4 : 1) gereinigt und anschließend zweimal aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 15.0 g (40%), farblose Kristalle, Schmp. 62 °C (62 °C²⁵). – IR (KBr): 683, 784, 875 (1,3-Disubstitution); 1260 cm^{-1} ($\nu[\text{C}-\text{F}]$). – ¹H-NMR: δ = 6.7–7.6 (kompl. m; H_{aromat}). – MS (FD): M^+ = 316 (ber. 316).

C₁₈H₁₂F₃P (316.3) Ber. C 68.35 H 3.83 Gef. C 68.43 H 3.91

Tris[4-(trifluormethyl)phenyl]phosphan (2g): Aus 5.0 g (0.208 mol) Mg und 48.9 g (0.220 mol) 4-(Trifluormethyl)brombenzol in 120 ml Ether; 3.8 ml (42.8 mmol) PCl₃ in 60 ml Ether bei –10 °C; Reinigung wie 2f. Ausb. 0.80 g (19%), farblose Kristalle, Schmp. 72 °C (78–80 °C²⁵). – IR (KBr): 830 (1,4-Disubstitution); 1330 cm^{-1} ($\nu[\text{CF}_3]$). – ¹H-NMR: δ = 7.2–7.8 (kompl. m; H_{aromat}). – MS (FD): M^+ = 466 (ber. 466).

C₂₁H₁₂F₉P (466.3) Ber. C 54.09 H 2.59 2g: Gef. C 54.11 H 2.57

2h: Gef. C 53.77 H 2.29

Tris[3-(trifluormethyl)phenyl]phosphan (2h): Aus 10.0 g (0.412 mol) Mg und 98.0 g (0.430 mol) 3-(Trifluormethyl)brombenzol in 260 ml Ether; 7.6 ml (0.090 mol) PCl₃ in 80 ml Ether bei –10 °C; Reinigung wie 2f. Ausb. 29.0 g (69%), farbloses Öl. – IR (Film zwischen CsI-Platten): 702 und 800 (1,3-Disubstitution); 1320 cm^{-1} ($\nu[\text{CF}_3]$). – ¹H-NMR: δ = 7.2–8.0 (kompl. m; H_{aromat}).

Phenylbis[3-(trifluormethyl)phenyl]phosphan (2i): Aus 2.0 g (82 mmol) Mg und 10.9 ml (82 mmol) 3-(Trifluormethyl)brombenzol in 50 ml Ether; 4.6 ml (34 mmol) Dichlorphenylphosphan in 30 ml Ether bei –14 °C. Reinigung wie 2f. Ausb. 12.4 g (92%), farbloses Öl. – IR (Film zwischen CsI): 700, 745 (Monosubstitution); 800 (1,3-Disubstitution); 1320 cm^{-1} ($\nu[\text{CF}_3]$). – ¹H-NMR: δ = 6.8–7.6 (kompl. m; H_{aromat}).

C₂₀H₁₃F₆P (398.3) Ber. C 60.31 H 3.29 Gef. C 59.85 H 3.17

Diphenyl[3-(trifluormethyl)phenyl]phosphan (2j): Aus 1.0 g (42 mmol) Mg und 9.0 g (41 mmol) 3-(Trifluormethyl)brombenzol in 25 ml Ether; 7.2 ml (40 mmol) Chlordiphenylphosphan in 20 ml Ether bei -10°C . Reinigung wie **2f**. Ausb. 5.2 g (39%), farbloses Öl. – IR (Film zwischen CsI): 695, 740 (Monosubstitution); 702, 800 (1,3-Disubstitution); 1325 cm^{-1} ($\nu(\text{CF}_3)$). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.1 - 7.8$ (kompl. m; H_{aromat}).

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{P}$ (330.3) Ber. C 69.09 H 4.28 Gef. C 69.27 H 3.88

Dichlorobis(triarylphosphan)platin(II)-Verbindungen, allgemeine Arbeitsvorschriften

Methode A (analog zu *Jensen*²⁾): Die Lösung von 2.1 g (5.0 mmol) $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ in 25 ml Wasser wurde mit einer heißen Lösung von jeweils 10.0 mmol der Phosphane **2** in 25–85 ml Ethanol (je nach Löslichkeit des Phosphans) vereinigt und anschließend so lange bei Raumtemp. gerührt, bis sich eine vollständig farblose Suspension gebildet hatte. Diese wurde über eine Glasfritte G3 langsam abgesaugt, der Niederschlag mit Wasser, Ethanol und schließlich Ether gewaschen und bei Raumtemp. i. Vak. getrocknet.

Methode B (analog zu *Malatesta*³⁾): Zur Lösung von jeweils 1.5 mmol der Phosphane **2** in 15–20 ml Xylol wurden 0.50 mmol $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ (feinst zertrieben) in einer Portion gegeben. Die rote Suspension wurde unter N_2 solange unter Rückfluß erhitzt, bis die rote Färbung vollständig verschwunden und in hellgelb umgeschlagen war. Der entstandene Kristallbrei wurde über eine Glasfritte G3 abfiltriert, mit Ether (*trans*-**3a**) oder Ethanol/Wasser (1:1) (*trans*-**3d**) gewaschen und schließlich im Exsiccator über Kieselgel getrocknet.

trans-Dichlorobis[tris(4-tert-butylphenyl)phosphan]platin(II) (trans-3a): Methode B; 0.20 g (0.50 mmol) $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ und 0.65 g (1.5 mmol) **2a**; Reaktionsdauer 3 Tage; Ausb. 0.45 g (81%), gelbe Kristalle, Schmp. $>300^{\circ}\text{C}$. – IR (KBr): 350 ($\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$); *trans*-Konfiguration); 824 (1,4-Disubstitution); 1363, 1390 cm^{-1} ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$\text{C}_{60}\text{H}_{78}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (1127.2) Ber. C 63.92 H 6.99 *trans*: Gef. C 63.78 H 7.09
cis: Gef. C 63.92 H 6.96

cis-Dichlorobis[tris(4-tert-butylphenyl)phosphan]platin(II) (cis-3a): Die Lösung von 4.0 g (3.5 mmol) *trans*-**3a** in 15 ml CH_2Cl_2 wurde 2.5 Tage bei Raumtemp. gerührt; anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen. Ausb. 3.6 g (90%), farblose Kristalle, Schmp. $>300^{\circ}\text{C}$. – IR (KBr): 297, 322 ($\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$); *cis*-Konfiguration); 550 (*cis*-Konfiguration^{6–9)}); 822 (1,4-Disubstitution); 1362, 1392 cm^{-1} ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$). – $^1\text{H-NMR}$: δ 1.26 (s; 54H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 6.9–7.6 (kompl. m; 24H; H_{aromat}). – $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 9.1$; $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}] = 3721$. – MS (FD): $\text{M}^+ = 1125$ (ber. 1125 für $^{195}\text{Pt}, ^{35}\text{Cl}$).

cis-[(4-tert-Butylphenyl)diphenylphosphan]dichloroplatin(II) (cis-3b): Methode A; 2.1 g (5.0 mmol) $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ und 3.22 g (10.0 mmol) **2b**; Reaktionsdauer 26 h; Ausb. 4.4 g (97.5%), farblose Kristalle, Schmp. 299°C . – IR (KBr): 300, 325 ($\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$); *cis*-Konfiguration); 545 (*cis*-Konfiguration); 695, 742 (Monosubstitution); 830 (1,4-Disubstitution); 1365, 1393 cm^{-1} ($\delta[\text{C}(\text{CH}_3)_3]$). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.26$ (s; 18H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 7.0–7.9 (kompl. m; 28H; H_{aromat}). – MS (FD): $\text{M}^+ = 901$ (ber. 901 für $^{195}\text{Pt}, ^{35}\text{Cl}$).

$\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (902.8) Ber. C 58.54 H 5.14 *cis*: Gef. C 58.45 H 5.15
trans: Gef. C 58.51 H 5.06

trans-[(4-tert-Butylphenyl)diphenylphosphan]dichloroplatin(II) (trans-3b): 0.100 g (0.11 mmol) *cis*-**3b** wurden in 8 ml CH_2Cl_2 gelöst und 143 h mit $\lambda = 365\text{ nm}$ bei Raumtemp. angeregt; dabei färbte sich die Reaktionslösung hellgelb. Sie wurde auf die Hälfte des Ausgangsvolumens eingengt, und die dabei ausgefallenen Kristalle wurden abgetrennt und mit 2 ml Benzol gewaschen. Ausb. 0.010 g *trans*-**3b** (10%, kann durch Verlängerung der Belichtungsdauer entsprechend erhöht werden), hellgelbe Kristalle, Schmp. $>300^{\circ}\text{C}$. – IR (KBr): 349 ($\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$); *trans*-

Konfiguration); 695, 741 (Monosubstitution); 827 (1,4-Disubstitution); 1363, 1392 cm^{-1} ($\delta[(\text{CH}_3)_3\text{C}]$).

trans-Dichlorobis[*[4*-(dimethylamino)phenyl]diphenylphosphan]platin(II) (*trans*-3d): Methode B; 2.1 g (5.0 mmol) $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ und 4.7 g (15.0 mmol) 2d; Reaktionsdauer 25 h; Ausb. 3.2 g (73%), gelbe Kristalle, Schmp. $>300^\circ\text{C}$.

Photochemische Methode: Die Lösung von 0.100 g (0.11 mmol) *cis*-3d (s. u.) in 8 ml CH_2Cl_2 wurde 40 h bei Raumtemp. mit $\lambda = 365 \text{ nm}$ belichtet; der dabei entstandene hellgelbe Niederschlag wurde abfiltriert und mit 2 ml Benzol gewaschen. Ausb. 0.020 g (20%). – IR (KBr): 349 ($\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$); *trans*-Konfiguration); 695, 742 (Monosubstitution); 811 (1,4-Disubstitution); 2800 cm^{-1} ($\nu[(\text{CH}_3)_2\text{N}]$).

$\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (876.7) Ber. C 54.80 H 4.61 N 3.20 *trans*: Gef. C 54.15 H 3.97 N 3.23
cis: Gef. C 54.69 H 4.54 N 3.17

cis-Dichlorobis[*[4*-(dimethylamino)phenyl]diphenylphosphan]platin(II) (*cis*-3d): Die Lösung von 3.2 g (3.6 mmol) *trans*-3d in 20 ml CH_2Cl_2 wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde bis zur Sättigungskonzentration eingeeengt, mit Petrolether (leichtesied.) überschichtet und 3 Tage bei -24°C gehalten. Ausb. 2.8 g (87.5%), farblose Kristalle, Schmp. 272°C . – IR (KBr): 295, 322 ($\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$); *cis*-Konfiguration); 552 (*cis*-Konfiguration); 695, 745 (Monosubstitution); 812 (1,4-Disubstitution); 1365 (phenyl-gebundenes $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 2810 cm^{-1} ($\nu[(\text{CH}_3)_2\text{N}]$). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.93$ (s; 12H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 6.42 (AA'-Teil des AA'BB'-Subspektrums, $J = 8 \text{ Hz}$; 4 H; zu $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ *o*-ständige Protonen); 7.0–7.7 (kompl. m; 24H; übrige H_{aromat}). – $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 11.0$; $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}] = 3696 \text{ Hz}$. – MS (FD): $\text{M}^+ = 876$ (ber. 876 für $^{195}\text{Pt}, ^{35}\text{Cl}$).

cis-Dichlorobis[*tris*(4-methoxyphenyl)phosphan]platin(II) (*cis*-3e): Methode A; 2.1 g (5.0 mmol) $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ und 3.8 g (10.7 mmol) 2e; Reaktionsdauer 66 h; Ausb. 4.2 g (86%), farblose Kristalle, Schmp. 287°C . – IR (KBr): 295, 318 ($\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$); *cis*-Konfiguration); 562 (*cis*-Konfiguration); 800, 822 (1,4-Disubstitution); 1252 (phenyl-gebundene OCH_3); 2830 cm^{-1} ($\nu(\text{CH}_3\text{O})$). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 3.75$ (s; 18H; OCH_3); 6.66 (AA'-Teil des AA'BB'-Subspektrums, $J = 8 \text{ Hz}$; 12 H; zu CH_3O *m*-ständige Protonen); 7.2–7.7 (kompl. m; 12H; übrige H_{aromat}). – $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 9.4$; $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}] = 3707 \text{ Hz}$ (*cis*-Konfiguration). – MS (FD): $\text{M}^+ = 970$ (ber. 970 für $^{195}\text{Pt}, ^{35}\text{Cl}$).

$\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{Pt}$ (970.7) Ber. C 51.97 H 4.36 Gef. C 51.52 H 4.35

cis-Dichlorobis[*tris*(3-fluorphenyl)phosphan]platin(II) (*cis*-3f): Methode A; 2.1 g (5.0 mmol) $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ und 3.2 g (10.0 mmol) 2f; Reaktionsdauer 72 h; Ausb. 4.0 g, farblose Kristalle, Schmp. 259°C . – IR (KBr): 297, 325 ($\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$); *cis*-Konfiguration); 680, 795, 880 (1,3-Disubstitution); 1267 cm^{-1} ($\nu(\text{C}-\text{F})$). MS (FD): $\text{M}^+ = 898$ (ber. 898 für $^{195}\text{Pt}, ^{35}\text{Cl}$).

$\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{F}_6\text{P}_2\text{Pt}$ (898.5) Ber. C 48.12 H 2.69 *cis*: Gef. C 48.26 H 2.78
trans: Gef. C 48.22 H 2.21

trans-Dichlorobis[*tris*(3-fluorphenyl)phosphan]platin(II) (*trans*-3f): Die Lösung von 0.110 g (1.2 mmol) *cis*-3f in 9 ml CH_2Cl_2 wurde 40 h bei Raumtemp. mit $\lambda = 365 \text{ nm}$ belichtet. Die hellgelbe Lösung wurde zur Trockne eingeeengt, der Rückstand in 5 ml Benzol (30°C) aufgenommen; dabei blieb ein farbloser Rückstand, von dem abfiltriert wurde. Aus der hellgelben Lösung fielen bei 5°C innerhalb von 3 Tagen Kristalle aus, die in der gerade erforderlichen Menge CHCl_3 gelöst wurden. Nach Überschichtung mit *n*-Hexan wurden im Kühlschrank innerhalb von 3 Tagen 0.026 g *trans*-3f (24%) als gelbe Nadeln erhalten, Schmp. $>300^\circ\text{C}$. – IR (KBr): 352 ($\nu(\text{Pt}-\text{Cl})$); *trans*-Konfiguration); 685, 782, 887 (1,3-Disubstitution); 1267 cm^{-1} ($\nu(\text{C}-\text{F})$). – $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 19.6$; $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}] = 2703 \text{ Hz}$.

cis-Dichlorobis[tris[4-(trifluormethyl)phenyl]phosphan]platin(II) (*cis*-3g): Methode A; 2.1 g (5.0 mmol) $K_2[PtCl_4]$ und 4.7 g (10.0 mmol) **2g**; Reaktionsdauer 25 h; Ausb. 5.5 g (91%), farblose Kristalle, Schmp. 173 °C. – IR (KBr): 305, 325 ($\nu(Pt-Cl)$); *cis*-Konfiguration); 560 (*cis*-Konfiguration); 832 (1,4-Disubstitution); 1330 cm^{-1} ($\nu(CF_3)$). – MS (FD): $M^+ = 1197$ (ber. 1197 für $^{195}Pt, ^{35}Cl$).

$C_{42}H_{24}Cl_2F_{18}P_2Pt$ (1198.6) Ber. C 42.09 H 2.02 *cis*: Gef. C 42.01 H 2.05
trans: Gef. C 42.11 H 2.01

trans-Dichlorobis[tris[4-(trifluormethyl)phenyl]phosphan]platin(II) (*trans*-3g): Die Lösung von 0.102 g *cis*-3g in 8 ml CH_2Cl_2 wurde 40 h bei Raumtemp. mit $\lambda = 365$ nm belichtet. Die hellgelbe Lösung wurde zur Trockne eingengt, der Rückstand in 2 ml Benzol aufgenommen und wie bei *trans*-3f aufgearbeitet. Ausb. 0.060 g (59%), zitronengelbe Kristalle, Schmp. > 300 °C. – IR (KBr): 348 ($\nu(Pt-Cl)$); *trans*-Konfiguration); 827 (1,4-Disubstitution); 1320 cm^{-1} ($\nu(C-F)$).

cis-Dichlorobis[tris[3-(trifluormethyl)phenyl]phosphan]platin(II) (*cis*-3h): Methode A; 2.1 g (5.0 mmol) $K_2[PtCl_4]$ und 6.0 g (12.8 mmol) **2h**; Reaktionsdauer 24 h; Ausb. 5.4 g (90%), farblose Kristalle, Schmp. 196 °C. – IR (KBr): 305, 325 ($\nu(Pt-Cl)$); *cis*-Konfiguration); 550 (*cis*-Konfiguration); 698, 798 (1,4-Disubstitution); 1325 cm^{-1} ($\nu(CF_3)$). – 1H -NMR: $\delta = 7.3-8.2$ (kompl. m; $H_{aromat.}$). – ^{31}P -NMR: $\delta = 14.6$; $^1J[^{195}Pt, ^{31}P] = 3608$ Hz. – MS (FD): $M^+ = 1197$ (ber. 1197 für $^{195}Pt, ^{35}Cl$).

$C_{42}H_{24}Cl_2F_{18}P_2Pt$ (1198.6) Ber. C 42.09 H 2.02 *cis*: Gef. C 42.37 H 2.02
trans: Gef. C 42.54 H 1.99

trans-Dichlorobis[tris[3-(trifluormethyl)phenyl]phosphan]platin(II) (*trans*-3h): Die Lösung von 0.100 g (0.80 mmol) *cis*-3h in 3 ml CH_2Cl_2 wurde 24 h bei Raumtemp. mit $\lambda = 313$ nm belichtet. Aufarbeitung wie vorstehend; Ausb. 0.020 g (20%), gelbe Kristalle, Schmp. > 300 °C. – IR (KBr): 340 ($\nu(Pt-Cl)$); *trans*-Konfiguration); 550 von *cis*-3h fehlt (*trans*-Konfiguration); 690, 800 (1,3-Disubstitution); 1320 cm^{-1} ($\nu(CF_3)$). – ^{31}P -NMR: $\delta = 20.7$; $^1J[^{195}Pt, ^{31}P] = 2720$ Hz.

cis-Dichlorobis[phenylbis[3-(trifluormethyl)phenyl]phosphan]platin(II) (*cis*-3i): Methode A; 1.9 g (4.5 mmol) $K_2[PtCl_4]$ und 3.6 g (9.0 mmol) **2i**; Reaktionsdauer 24 h; Ausb. 4.5 g (94%), farblose Kristalle, Schmp. 203 °C. – IR (KBr): 301, 327 ($\nu(Pt-Cl)$); *cis*-Konfiguration); 552 (*cis*-Konfiguration); 695, 805 (1,3-Disubstitution); 690, 750 (Monosubstitution); 1325 ($\nu(CF_3)$). – 1H -NMR: 7.1–7.9 (kompl. m; $H_{aromat.}$). – MS (FD): $M^+ = 1062$ (ber. 1062 für $^{195}Pt, ^{35}Cl$).

$C_{40}H_{26}Cl_2F_{12}P_2Pt$ (1062.6) Ber. C 45.21 H 2.47 *cis*: Gef. C 45.35 H 2.51
trans: Gef. C 45.20 H 2.35

trans-Dichlorobis[phenylbis[3-(trifluormethyl)phenyl]phosphan]platin(II) (*trans*-3i): Die Lösung von 0.100 g (0.90 mmol) *cis*-3i in 6 ml CH_2Cl_2 wurde 40 h bei Raumtemp. mit $\lambda = 365$ nm belichtet. Aufarbeitung wie bei *trans*-3g; Ausb. 0.050 g (50%), hellgelbe Kristalle, Schmp. > 300 °C. – IR (KBr): 350 ($\nu(Pt-Cl)$); *trans*-Konfiguration); 552 von *cis*-3i fehlt (*trans*-Konfiguration); 695, 747 (Monosubstitution); 700, 802 (1,3-Disubstitution); 1327 cm^{-1} ($\nu(CF_3)$). – ^{31}P -NMR: $\delta = 20.4$; $^1J[^{195}Pt, ^{31}P] = 2690$ Hz.

cis-Dichlorobis[diphenyl[3-(trifluormethyl)phenyl]phosphan]platin(II) (*cis*-3j): Methode A; 0.42 g (1.0 mmol) $K_2[PtCl_4]$ und 0.75 g (2.26 mmol) **2j**; Reaktionsdauer 2 h; Ausb. 0.81 g (87%), farblose Kristalle, Schmp. 203 °C. – IR (KBr): 298, 323 ($\nu(Pt-Cl)$); *cis*-Konfiguration); 550 (*cis*-Konfiguration); 690, 745 (Monosubstitution); 695, 805 (1,3-Disubstitution); 1325 cm^{-1} ($\nu(CF_3)$). – MS (FD): $M^+ = 926$ (ber. 926 für $^{195}Pt, ^{35}Cl$).

$C_{38}H_{28}Cl_2F_6P_2Pt$ (926.6) Ber. C 49.25 H 3.05 Gef. C 49.41 H 2.94

- 1) H. A. Brune, M. Falck, R. Hemmer und H. G. Alt, Chem. Ber. **117**, 2803 (1984), nachstehend.
- 2) K. A. Jensen, Z. Anorg. Allg. Chem. **229**, 298 (1936).
- 3) L. Malatesta und C. Cariello, J. Chem. Soc. **1958**, 2323.
- 4) 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.
- 5) S. H. Mastin, Inorg. Chem. **13**, 1003 (1974).
- 6) H. A. Brune und J. Ertl, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 928.
- 7) H. A. Brune, J. Ertl, D. Grafl und G. Schmidtberg, Chem. Ber. **115**, 1141 (1982).
- 8) J. Ertl, T. Debaerdemaeker und H. A. Brune, Chem. Ber. **115**, 3860 (1982).
- 9) J. Ertl, D. Grafl und H. A. Brune, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 1082 (1982).
- 10) Dieses Kriterium zur Konfigurations-Bestimmung ist bisher lediglich empirisch begründet; es ist jedoch auf unabhängigem Wege durch ^{31}P -NMR-spektroskopische^{8,11)} und röntgenographische^{8,12,13)} Untersuchungen gesichert. Eine Studie über die Ursache bzw. Zuordnung dieser Banden ist in Arbeit.
- 11) M. Falck, Dissertation, Univ. Ulm 1983.
- 12) T. Debaerdemaeker, H.-P. Klein, M. Wiege und H. A. Brune, Z. Naturforsch., Teil B **36**, 958 (1981).
- 13) M. Wiege, H. A. Brune, H.-P. Klein und U. Thewalt, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 718 (1982).
- 14) H. A. Brune, J. Unsin, H. G. Alt, G. Schmidtberg und K.-H. Spohn, Chem. Ber. **117**, 1606 (1984).
- 15) R. G. Goel, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **15**, 437 (1979).
- 16) H. H. Jaffé, Chem. Rev. **53**, 191 (1953).
- 17) C. A. Tolman, J. Am. Chem. Soc. **92**, 2953 (1970).
- 18) S. O. Grim, W. J. Bailey, E. F. Davidoff und J. T. Marks, J. Chem. Eng. Data **1970**, 497.
- 19) A. Michaelis und A. Schenk, Liebigs Ann. Chem. **260**, 1 (1980).
- 20) G. P. Schiemenz, Chem. Ber. **98**, 65 (1965).
- 21) I. N. Zhurova und A. V. Kirsanov, J. Gen. Chem. **36**, 1265 (1966).
- 22) S. Triplett, J. Chem. Soc. **1961**, 2130.
- 23) A. E. Senear, W. Valient und J. Wirth, J. Org. Chem. **25**, 2001 (1960).
- 24) R. de Ketelaere, E. Muylle, W. Vanermen, E. Cla eys und G. P. van der Kelen, Bull. Soc. Chim. Belg. **78**, 219 (1969).
- 25) K. C. Eapen und C. Tamborsky, J. Fluorine Chem. **15**, 239 (1980).

[351/83]