

## Untersuchungen über den Mechanismus der reduktiven Eliminierung des Biphenyl-Systems aus *cis*-Diphenylbis-(triphenylphosphan)platin(II)-Verbindungen: Einfluß der Elektronendichten am Platin auf die Aktivierungsparameter

Hans Albert Brune\*<sup>a</sup>, Manfred Falck<sup>a</sup>, Reinhard Hemmer<sup>a</sup> und Helmut G. Alt<sup>b</sup>

Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität Ulm<sup>a</sup>,  
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm, und  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth<sup>b</sup>,  
D-8580 Bayreuth

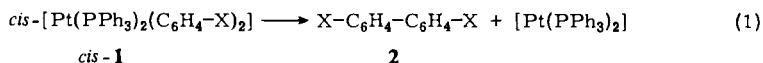
Eingegangen am 3. November 1983

10 durch Einführung von Substituenten verschiedenen Charakters in die Phenyl-Ringe der Triphenylphosphan-Liganden modifizierte Vertreter der Stammverbindung *cis*-Bis(4-methoxyphenyl)-bis(triphenylphosphan)platin(II) wurden synthetisiert. An ihnen wurden die Aktivierungs-Parameter für die reduktive Eliminierung des 4,4'-Dimethoxybiphenyls bestimmt; sie demonstrieren – trotz der großen Entfernung der Substituenten vom Reaktionszentrum – eine ausgeprägte Abhängigkeit vom elektronischen Charakter der Substituenten. Die freie Aktivierungs-Enthalpie kann als lineare Funktion der Substituenten-Konstanten und der Kopplungskonstanten  $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}]$  dargestellt werden.

### Investigations on the Mechanism of the Reductive Biphenyl Elimination from *cis*-Diphenylbis-(triphenylphosphane)platinum(II) Compounds: Influence of Electron Density at Platinum on Activation Parameters

10 examples of the parent compound *cis*-bis(4-methoxyphenyl)bis(triphenylphosphane)platinum(II) modified by introduction of substituents of different character into the phenyl rings of the triphenylphosphane ligands have been synthesized. The activation parameters for the reductive elimination of 4,4'-dimethoxybiphenyl from these compounds have been determined. Despite the large distance between substituents and reaction center, a marked dependence on the electronic character of the substituents is observed. The free activation enthalpy is linearly correlated to the substituent constants and to the coupling constants  $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}]$ .

*cis*-Diphenylbis(triphenylphosphan)platin(II)-Verbindungen (*cis*-1) eliminieren unter relativ milden Bedingungen das Biphenyl-System (2)<sup>1,2</sup>:



Die stereospezifisch verlaufende Eliminierung (1) ist eine konzertierte pericyclische Reaktion an einem Übergangsmetall<sup>1-6</sup>. Aus diesem Grunde ist versucht worden, das Prinzip von der Erhaltung der Orbital-Symmetrie auf (1) anzuwenden<sup>7</sup>. Dabei konnte gezeigt werden, daß sich die bei-

den bindenden und besetzten Platin-Kohlenstoff-Bindungsbeziehungen des Eduktes *cis-1* unter Erhaltung der Orbital-Symmetrie in die Kohlenstoff-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung zwischen den beiden Phenyl-Ringen von **2** und in einen doppelt besetzten nicht-bindenden Zustand am Übergangsmetall (dadurch Reduktion von Pt(II) nach Pt(0)) überführen lassen. (1) kann hiernach als thermisch symmetrie-erlaubte Reaktion verstanden werden. Wenn dieses Modell richtig ist, sollte der Übergangszustand von (1) – im Bild einer einfachen LCAO-MO-Beschreibung – aus einer aus Orbitalen des Platins (die ursprünglich die Bindungen zu den Phenyl-Kohlenstoffatomen bilden) und je einem  $sp^2$ -Hybridorbital der beiden Phenyl-Kohlenstoffatome gebildeten 3-Zentren-4-Elektronen-Bindungswechselwirkung bestehen: am gesamten Reaktionsverlauf wären daher ausschließlich  $\sigma$ -Elektronenzustände beteiligt („ $\sigma$ -Mechanismus“).

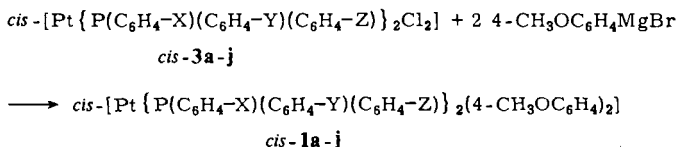
Nun liegen jedoch inzwischen umfangreiche experimentelle Ergebnisse vor, die auf eine unmittelbare Beteiligung der  $\pi$ -Elektronenzustände beider Phenyl-Ringe an der Verknüpfung hinweisen. Insbesondere konnte durch kinetische Untersuchungen an substituierten Verbindungen vom Typ *cis-1* nachgewiesen werden, daß die Aktivierungs-Parameter der Eliminierung (1) in sehr empfindlicher Weise von den – durch die Substituenten mitbestimmten –  $\pi$ -Elektronendichten auf den unmittelbar an das Platin gebundenen Kohlenstoffatomen der beiden Phenyl-Ringe abhängig sind<sup>4–6</sup>. Besonders niedrige Aktivierungs-Enthalpien treten dann auf, wenn an C-1 des einen Phenyl-Ringes eine relativ hohe, an C-1' des anderen dagegen eine relativ niedrige  $\pi$ -Elektronendichte vorhanden ist; diese besonders niedrigen Aktivierungs-Enthalpien sind stets mit ungewöhnlich stark negativen Aktivierungs-Entropien gekoppelt<sup>5,6,8</sup>). Wir haben aus diesen Beobachtungen gefolgert, daß die Eliminierung (1) vermutlich durch eine Donator-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen den beiden Phenyl-Ringen eingeleitet wird; dieses Modell würde gleichzeitig erklären, warum die *cis*-Konfiguration beider Phenyl-Ringe notwendige Voraussetzung für das Eintreten der Eliminierung ist<sup>4–6</sup>. Nach diesen Vorstellungen würde die Eliminierung (1) nun jedoch über einen erheblich komplexeren Mechanismus („ $\pi$ -Mechanismus“) ablaufen, als bei der Anwendung des Prinzips von der Erhaltung der Orbital-Symmetrie zu Grunde gelegt wurde. Es erschien daher erforderlich, weitere experimentell gesicherte Einblicke in den Verlauf von (1) zu erhalten. Aus diesem Grunde haben wir versucht, die Elektronendichten am Platin zu modifizieren und die Auswirkungen dieser Änderungen auf die Aktivierungs-Parameter quantitativ zu erfassen. Die Elektronendichten am Platin wurden durch Einführung von Substituenten in die Phenyl-Ringe der Triphenylphosphan-Liganden modifiziert, die am unmittelbaren Reaktionsgeschehen selbst uneteiligt bleiben.

Wir berichten in dieser Arbeit über die Synthesen von Verbindungen des Typs *cis-1*, deren phosphorgebundene Phenyl-Ringe systematisch durch Substituenten unterschiedlichen elektronischen Charakters modifiziert wurden, über spektroskopische Untersuchungen an ihnen und die Bestimmung der Aktivierungs-Parameter für die Eliminierung (1). Da die geplanten kinetischen Untersuchungen möglichst exakte Konzentrations-Bestimmungen von Edukten und Produkten zur Voraussetzung hatten, wurden in die 4-Stellungen der beiden unmittelbar an das Platin gebundenen Phenyl-Ringe Methoxy-Gruppen eingeführt, deren Methyl-Singulets eine sichere protonenresonanzspektroskopische Konzentrationsbestimmung zuließen.

## Synthesen

Vorstehend<sup>9</sup> wurde die Darstellung der an den phosphorgebundenen Phenyl-Ringen substituierten Verbindungen *cis-3b–j* vom Typ *cis*-Dichlorobis(triphenylphosphan)platin(II) (*cis-3a*) beschrieben. Durch Reaktion von 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid mit Suspensionen von *cis-3a–j* in Benzol bei Raumtemperatur konnten die

entsprechend substituierten *cis*-Bis(4-methoxyphenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II)-Verbindungen *cis*-**1a-j** erhalten werden.

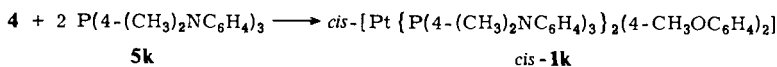
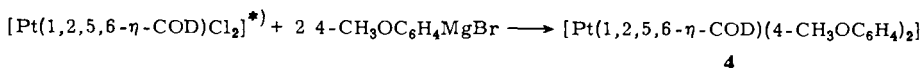


	a	b	c	d	e
X	H	4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	4-CH <sub>3</sub> O
Y	H	4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	H	H	4-CH <sub>3</sub> O
Z	H	4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	H	H	4-CH <sub>3</sub> O

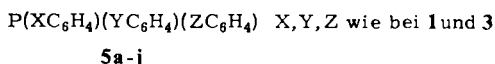
  

	f	g	h	i	j
X	3-F	4-CF <sub>3</sub>	3-CF <sub>3</sub>	3-CF <sub>3</sub>	3-CF <sub>3</sub>
Y	3-F	4-CF <sub>3</sub>	3-CF <sub>3</sub>	3-CF <sub>3</sub>	H
Z	3-F	4-CF <sub>3</sub>	3-CF <sub>3</sub>	H	H

*cis*-Dichlorobis[tris[4-(dimethylamino)phenyl]phosphan]platin(II) konnte mit der für die Synthesen von *cis*-**3a-j** angewendeten Methode<sup>9)</sup> – aus Tris[4-(dimethylamino)phenyl]phosphan und Dikalium-tetrachloroplatinat(II) – nicht dargestellt werden und stand daher für die auf obigem Wege durchzuführende Direktsynthese von *cis*-Bis-(4-methoxyphenyl)bis[tris[4-(dimethylamino)phenyl]phosphan]platin(II) (*cis*-**1k**) nicht zur Verfügung. Aus diesem Grunde wurde *cis*-**1k** auf folgendem Umweg synthetisiert: Aus 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid und Dichloro(1,2,5,6- $\eta$ -1,5-cyclooctadien)platin(II)<sup>9)</sup> wurde (1,2,5,6- $\eta$ -1,5-Cyclooctadien)bis(4-methoxyphenyl)platin(II) (**4**) dargestellt, aus dem durch Liganden-Austausch mit Tris[4-(dimethylamino)phenyl]phosphan (**5k**)<sup>9)</sup> unter Konfigurationserhalt *cis*-**1k** erhalten wurde.



<sup>\*)</sup>COD = 1,5-Cyclooctadien



Diese Synthese von *cis*-**1k** verlief – insbesondere hinsichtlich der erforderlichen Trenn- und Reinigungsoperationen – so glatt, daß anschließend auch *cis*-**1b-j** zur Bereitstellung größerer Substanzmengen für die kinetischen Untersuchungen über **4** dargestellt wurden. Dieser Syntheseweg gab – bei insgesamt geringerem Arbeitsaufwand – teilweise höhere Ausbeuten als der direkte Weg.

Die Konstitutionen der Verbindungen *cis*-**1a-k** wurden durch ihre IR-, <sup>1</sup>H-, <sup>19</sup>F- und <sup>31</sup>P-NMR- sowie Massenspektren gesichert. Die 4-Stellung der Methoxy-Gruppen

ergab sich zunächst aus der Konstitution des für die Synthesen eingesetzten 4-Methoxyphenylmagnesiumbromids. Angesichts der Fähigkeit der Übergangsmetall-Verbindungen der 8. Nebengruppe zur Katalyse von Umlagerungen und zur Wanderung funktioneller Gruppen wurden sie jedoch unabhängig über die Frequenzabhängigkeit der out-of-plane-Schwingungen der an die Phenyl-Ringe gebundenen Wasserstoff-Atome vom Substitutionstyp<sup>10</sup> und über die für die Wasserstoff-Atome 1,4-disubstituierter Benzole typischen AA'BB'-Aufspaltungsmuster in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren gesichert.

Die *cis*-Konfigurationen von *cis*-1a – k wurden zunächst an Hand des in Lit.<sup>9</sup> beschriebenen Kriteriums aus den IR-Spektren abgeleitet (s. exp. Teil). Sie wurden durch die Platin-Phosphor-Kopplungskonstanten in den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren bestätigt: Für <sup>1</sup>J[<sup>195</sup>Pt, <sup>31</sup>P] werden in den quadratisch-ebenen<sup>11,12</sup> Bis(aryl)bis(triphenylphosphan)platin(II)-Verbindungen bei *trans*-Konfiguration Werte zwischen 2950 und 3250 Hz<sup>12–14</sup> gefunden, während sie bei *cis*-Konfiguration 1800 Hz nicht übersteigen<sup>1,6,12,14,15</sup>. Die in Tab. 1 zusammengefaßten <sup>31</sup>P-NMR-Meßergebnisse bestätigen danach widerspruchsfrei die *cis*-Konfigurationen.

Tab. 1. <sup>31</sup>P-chemische Verschiebungen  $\delta$  (in ppm gegen H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> extern) und Kopplungskonstanten <sup>1</sup>J[<sup>195</sup>Pt, <sup>31</sup>P] in Hz der Verbindungen *cis*-1a – k (Lösungsmittel CDCl<sub>3</sub>)

<i>cis</i> -1	a	b	c	d	e	f
$\delta^{31}\text{P}$	17.7	15.1	16.7	16.0	15.9	18.2
<sup>1</sup> J[ <sup>195</sup> Pt, <sup>31</sup> P]	1759	1775	1763	1776	1785	1727
<i>cis</i> -1	g	h	i	j	k	
$\delta^{31}\text{P}$	19.9	19.7	19.2	18.5	14.5	
<sup>1</sup> J[ <sup>195</sup> Pt, <sup>31</sup> P]	1692	1709	1729	1744	1819	

In diesen <sup>1</sup>J[<sup>195</sup>Pt, <sup>31</sup>P]-Kopplungskonstanten offenbart sich eine – angesichts der großen Entfernung zwischen den die Kopplung vermittelnden Elektronen der Platin-

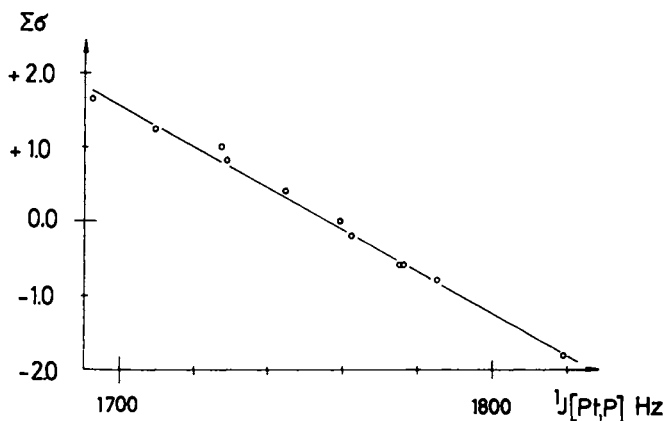


Abb. 1. Zusammenhang zwischen den Substituenten-Konstanten  $\Sigma\sigma$  der Substituenten in den Triphenylphosphanen und den Kopplungskonstanten <sup>1</sup>J[<sup>195</sup>Pt, <sup>31</sup>P] (in Hz) für die Verbindungen *cis*-1a – k

Phosphor-Bindung von den funktionellen Gruppen der substituierten Triphenylphosphan-Liganden – überraschend ausgeprägte Strukturabhängigkeit: trägt man nämlich die  $J$ [ $^{195}\text{Pt}$ ,  $^{31}\text{P}$ ]-Werte gegen die Summe der  $\sigma$ -Konstanten (Definition in Lit.<sup>9)</sup> der in die Triphenylphosphan-Liganden eingeführten Substituenten auf, so erhält man die in Abb. 1 dargestellte lineare Korrelation ( $r = 0.996$ ).

Nun bestimmen die Substituenten an den Phenyl-Ringen der Triphenylphosphane die Nucleophilie des Phosphors. Daher ist mit dieser Korrelation offensichtlich eine Möglichkeit zur quantitativen Einordnung der Phosphor-Atome von substituierten Triphenylphosphanen in eine Nucleophilitäts-Reihe gegeben.

### Thermische und kinetische Untersuchungen an *cis*-1a–k

Kristalline Proben von *cis*-1a–k wurden in einem Differential-Kalorimeter von 30–230 °C in geschlossenen Gefäßen bei einem Temperatur-Gradienten von 5 °C/min aufgeheizt. Dabei wurde bei allen Verbindungen ein irreversibler exothermer Prozeß beobachtet, der von einem sich unmittelbar an dessen Beginn anschließenden endothermen Vorgang überlagert war. Der exotherme Prozeß ist die – unten nachgewiesene – reduktive Eliminierung von 4,4'-Dimethoxybiphenyl; durch sie werden die Gitterbausteine chemisch abgebaut. Die Produkte der Eliminierung bilden in zunehmendem Ausmaß Störungen des ursprünglichen Gitterverbandes, der schließlich – nachfolgender endothermer Vorgang – vollständig zusammenbricht<sup>2–6)</sup>. In Tab. 2 sind die Temperaturen der Peak-Maxima des exothermen Prozesses (sog. „Zersetzungs-Temperaturen“  $T_Z$ ) zusammengefaßt.

Tab. 2. Differential-kalorimetrisch bestimmte Zersetzungs-Temperaturen  $T_Z$  in °C für die Verbindungen *cis*-1a–k

<i>cis</i> -1	a	b	c	d	e	f
$T_Z$ (°C)	153	122	148	150	150	134
<i>cis</i> -1	g	h	i	j	k	
$T_Z$ (°C)	95	93	117	155	150	

Proben von *cis*-1a–k wurden in einer Sublimations-Apparatur unter Vakuum ca. 1–2 Stunden etwa 10 °C über ihren Zersetzungs-Temperaturen gehalten. Dabei schieden sich am Kühlfinger farblose Sublimate ab, die ausschließlich als 4,4'-Dimethoxybiphenyl identifiziert wurden; Anzeichen für Biphenyle, in denen die Methoxy-Gruppen andere als die *p*-Positionen besetzten, konnten nicht aufgefunden werden. Das 4,4'-Dimethoxybiphenyl war gelegentlich durch geringe Anteile anderer substituiertes Biphenyle (<5%) verunreinigt; sie entstanden – erkennbar an den Substituenten – in einer auf die Eliminierung (1) folgenden thermischen Zersetzung der substituierten  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ -Fragmente. Ihre Anteile waren um so geringer, je kürzer die Zersetzungs-dauer und je näher die Badtemperatur zu den jeweiligen Zersetzungs-Temperaturen eingestellt wurde.

Zur Bestimmung der Aktivierungs-Parameter für die Eliminierung (1) wurden Lösungen von *cis*-1a–k in Chloroform in einem Thermostaten bei fünf verschiedenen Temperaturen erhitzt. An den zu definierten Zeitpunkten entnommenen Proben wurden anhand des CH<sub>3</sub>O-Singulets die Konzentrationen der jeweiligen Verbindung *cis*-1 und des daraus entstandenen 4,4'-Dimethoxybiphenyls ermittelt. Aus den zeitlichen Änderungen der Reaktionspartner wurden dann nach bekannten Verfahren<sup>16)</sup> die Geschwindigkeits-Konstanten der Eliminierung (1) für die einzelnen Temperaturen bestimmt; die umfangreichen Meßdaten und berechneten Geschwindigkeits-Konstanten sind in Lit.<sup>17)</sup> enthalten. Aus der Unabhängigkeit der Geschwindigkeits-Konstanten von den Anfangskonzentrationen *c*<sub>0</sub> und dem linearen Verlauf von ln *c/c*<sub>0</sub> als Funktion der Zeit ergab sich die erste Ordnung der Reaktion (1). Dieses Ergebnis steht im vollen Einklang mit dem aus früheren Experimenten<sup>1–6)</sup> abgeleiteten monomolekularen Charakter der Eliminierung. Die berechneten Aktivierungs-Parameter  $\Delta G^*$ ,  $E_a$ ,  $\Delta H^*$  und  $\Delta S^*$  sind in Tab. 3 zusammengefaßt.

Tab. 3. Freie Aktivierungs-Enthalpien  $\Delta G^*$  (kJ/mol), Arrhenius'sche Aktivierungs-Energien  $E_a$  (kJ/mol), Aktivierungs-Enthalpien  $\Delta H^*$  (kJ/mol) und Aktivierungs-Entropien  $\Delta S^*$  (kJ/K·mol) für die reduktive Eliminierung (1) aus den Verbindungen *cis*-1a–k

<i>cis</i> -1	a	b	c	d	e	f
X =	H	4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	4-CH <sub>3</sub> O	3-F
Y =	H	4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	H	H	4-CH <sub>3</sub> O	3-F
Z =	H	4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	H	H	4-CH <sub>3</sub> O	3-F
$\Delta G^*$	109.8 ± 5.1	113.0 ± 8.1	111.2 ± 12.8	112.2 ± 7.0	112.3 ± 13.3	105.5 ± 1.1
$E_a$	106.3 ± 2.5	144.2 ± 9.0	105.9 ± 6.4	112.0 ± 3.5	119.1 ± 6.6	103.9 ± 0.6
$\Delta H^*$	103.6 ± 2.5	141.5 ± 9.0	103.1 ± 6.4	109.2 ± 3.5	116.4 ± 6.6	101.2 ± 0.6
$\Delta S^*$ *)	-19.2 ± 7.9	+87.3 ± 27.8	-24.5 ± 19.4	-8.9 ± 7.4	+12.5 ± 2.0	-13.4 ± 1.8
<i>cis</i> -1	g	h	i	j	k	
X =	4-CF <sub>3</sub>	3-CF <sub>3</sub>	3-CF <sub>3</sub>	3-CF <sub>3</sub>	4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	
Y =	4-CF <sub>3</sub>	3-CF <sub>3</sub>	3-CF <sub>3</sub>	H	4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	
Z =	4-CF <sub>3</sub>	3-CF <sub>3</sub>	H	H	4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	
$\Delta G^*$	103.0 ± 4.0	104.6 ± 3.1	107.2 ± 2.8	108.6 ± 13.3	112.3 ± 0.6	
$E_a$	103.2 ± 2.0	101.3 ± 1.5	111.5 ± 1.4	116.7 ± 11.6	116.9 ± 0.3	
$\Delta H^*$	100.5 ± 2.0	98.6 ± 1.5	108.8 ± 1.4	114.1 ± 11.6	114.2 ± 0.3	
$\Delta S^*$	-7.9 ± 6.2	-18.8 ± 4.8	+5.2 ± 4.4	+16.9 ± 16.1	+5.6 ± 0.9	

\*) Die bei einigen  $\Delta S^*$ -Werten auftretenden relativ großen mittleren Fehler sind eine Konsequenz des angewandten Auswerte-Verfahrens.

Man erkennt an den freien Aktivierungs-Enthalpien, daß Substituenten mit Elektronenakzeptor-Charakter an den Phenyl-Ringen der Phosphan-Liganden die Eliminierung (1) im Vergleich zur unsubstituierten Stammverbindung *cis*-1a beschleunigen, während Elektronen-Donatoren sie erkennbar verlangsamen. Aus diesen Einflüssen muß gefolgert werden, daß die Elektronen-Übernahme durch das Platin (Übergang Pt(II) → Pt(0)) im Übergangszustand von (1) bereits relativ weit fortgeschritten ist; denn elektronen-ziehende Substituenten können nur dann den Übergangszustand stär-

ker als den Ausgangszustand stabilisieren, wenn dort mehr negative Ladung als im Grundzustand vorhanden ist. – Auch bei den hier untersuchten Verbindungen sind – wie bereits früher beobachtet<sup>3,4,8)</sup> – besonders niedrige Aktivierungs-Enthalpien mit negativen Aktivierungs-Entropien gekoppelt (z. B. *cis*-1a, c, f, g, h), doch sinken die  $\Delta S^\ddagger$ -Werte nicht unter  $-25 \text{ kJ/K} \cdot \text{mol}$ . Demgegenüber werden an solchen Verbindungen vom Typ *cis*-1, in denen ein unmittelbar an das Platin gebundener Phenyl-Ring einen Donator-Substituenten, der zweite dagegen einen Akzeptor-Substituenten trägt, bis zu  $-100 \text{ kJ/K} \cdot \text{mol}$ <sup>4,8)</sup> erreicht. In dieser Tatsache, daß die Triphenylphosphan-Liganden offensichtlich nur einen geringen Beitrag zur Aktivierungs-Entropie verursachen, sehen wir – bei aller notwendigen Vorsicht bei Aussagen über Übergangszustände – eine indirekte Bestätigung für das abgeleitete Modell für einen Übergangszustand mit Donator-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen beiden Phenyl-Ringen.

Erfasst man den elektronischen Einfluß der Substituenten auf den Reaktionsablauf quantitativ, indem man – siehe Abb. 2 – die  $\Delta G^\ddagger$ -Werte gegen die Summe der  $\sigma$ -Konstanten (Definition s. vorstehend<sup>9)</sup>) der Substituenten in den Triphenylphosphan-Liganden aufträgt, so erhält man eine lineare Korrelation ( $r = -0.99$ ); sie ermöglicht eine sichere Voraussage für  $\Delta G^\ddagger$ -Werte für die Eliminierung (1) aus bisher nicht untersuchten Verbindungen *cis*-1 und damit über die thermische Stabilität dieser Verbindungen auf der Basis von Substituenten-Konstanten. – Lediglich *cis*-1k ( $X = Y = Z = (\text{CH}_3)_2\text{N}$ ) ordnet sich nicht befriedigend in diese Korrelation ein; die Ursache ist eine Überlagerung der monomolekularen Eliminierung (1) durch direkte Reaktion mit dem Lösungsmittel.

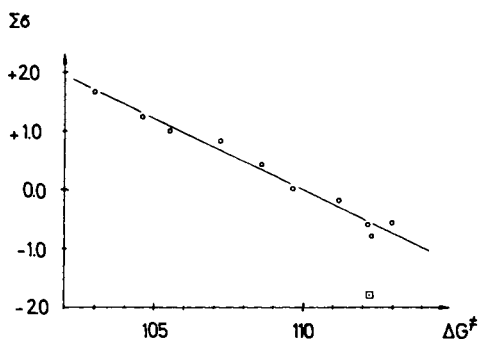


Abb. 2. Zusammenhang zwischen den Substituenten-Konstanten  $\Sigma\sigma$  der Substituenten in den Triphenylphosphanen und den freien Aktivierungs-Enthalpien  $\Delta G^\ddagger$  (kJ/mol)

In Abb. 1 wurde der Einfluß der Substituenten auf die Elektronendichten am Platin durch die  $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}]$ -Kopplungskonstanten erfaßt. Trägt man nun für *cis*-1a–j diese Kopplungskonstanten gegen die  $\Delta G^\ddagger$ -Werte auf, so ergibt sich erwartungsgemäß ebenfalls ein linearer Zusammenhang guter Korrelation ( $r = +0.98$ ) (Abb. 3), der eine Voraussage über die thermische Stabilität auf der Basis leicht meßbarer Kopplungskonstanten ermöglicht.

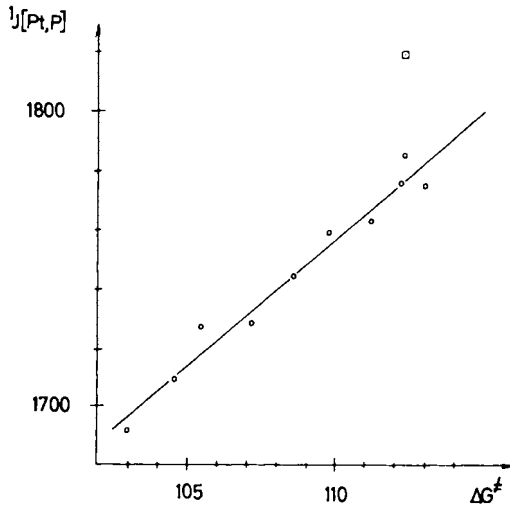


Abb. 3. Zusammenhang zwischen den Kopplungskonstanten  $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}]$  (in Hz) und den freien Aktivierungs-Enthalpien  $\Delta G^\ddagger$  (kJ/mol)

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

## Experimenteller Teil

Die verwendeten Geräte und Methoden sind vorstehend<sup>9)</sup> beschrieben.

### Synthesen

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

### Allgemeine Arbeitsvorschriften

**Methode A:** Eine Lösung von 10.0 mmol 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid [hergestellt aus 1.87 g (10.0 mmol) 4-Bromanisol und 0.36 g (15.0 mmol) Magnesium] in 10 ml Tetrahydrofuran wurde mit einer Injektionsspritze durch ein Septum aus dem Reaktionsgefäß entnommen und zu einer intensiv gerührten Suspension von 2.53 mmol *cis*-3 in 40 ml absol. Benzol bei 0°C getropft. Anschließend wurde solange bei Raumtemp. weitergerührt, bis eine klare Lösung entstanden war. Dann wurde bei 0°C mit 20 ml Eiswasser hydrolysiert, die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase zunächst mit 40 ml Benzol, dann dreimal mit je 40 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und schließlich im Rotationsverdampfer zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in der jeweils angegebenen Lösungsmittelmenge gelöst und mit dem zweiten Lösungsmittel (im folgenden als „Fällungsmittel“ abgekürzt) überschichtet. Bei -20°C fielen innerhalb einiger Tage die Verbindungen *cis*-1 kristallin aus. Diese Reinigungsoperation wurde solange wiederholt, bis die Produkte dünnstschichtchromatographisch rein waren.

**Methode B:** Zu einer Lösung von 0.60 g (1.16 mmol) (1,2,5,6- $\eta$ -1,5-Cyclooctadien)bis(4-methoxyphenyl)platin(II) (4)<sup>18,19)</sup> in 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde eine Lösung von 2.34 mmol des substi-



tuierten Triphenylphosphans **5** in 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> getropft und das Gemisch die jeweils angegebene Zeitspanne bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen und das Produkt analog Methode A gereinigt. Die für die Reinigung der Verbindungen *cis*-**1a**–**k** verwendeten – auf jeweils 1.00 g des eingesetzten Rohproduktes normierten – Volumina von Lösungs- und Fällungsmittel waren:

Verbindung	Lösungsmittel CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Fällungsmittel
<i>cis</i> - <b>1a</b>	5.5 ml	36 ml <i>n</i> -Hexan
<i>cis</i> - <b>1b</b>	10.7 ml	43 ml Methanol
<i>cis</i> - <b>1c</b>	4.0 ml	30 ml Aceton
<i>cis</i> - <b>1d</b>	9.1 ml	73 ml Aceton
<i>cis</i> - <b>1e</b>	3.5 ml	21 ml <i>n</i> -Hexan
<i>cis</i> - <b>1f</b>	4.3 ml	26 ml <i>n</i> -Hexan
<i>cis</i> - <b>1g</b>	4.0 ml	20 ml <i>n</i> -Hexan
<i>cis</i> - <b>1h</b>	3.6 ml	32 ml <i>n</i> -Hexan
<i>cis</i> - <b>1i</b>	3.6 ml	29 ml <i>n</i> -Hexan
<i>cis</i> - <b>1j</b>	15.0 ml	85 ml <i>n</i> -Hexan
<i>cis</i> - <b>1k</b>	4.6 ml	28 ml <i>n</i> -Hexan

*cis*-Bis(4-methoxyphenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (*cis*-**1a**) wurde entsprechend Lit.<sup>2)</sup> dargestellt.

*cis*-Bis(4-methoxyphenyl)bis[tris(4-*tert*-butylphenyl)phosphan]platin(II) (*cis*-**1b**): Nach Methode A aus 2.00 g (2.53 mmol) *cis*-**3b**<sup>9)</sup>; Reaktionsdauer 1 h. Ausb. 1.10 g (33%, bezogen auf eingesetztes *cis*-**3b**); gelbe Kristalle. Nach Methode B aus 0.60 g (1.16 mmol) **4** und 1.01 g (2.34 mmol) **5b**<sup>9)</sup>; Reaktionsdauer 4 h, Ausb. 1.30 g (90%, bezogen auf **4**). Schmp. 118–120 °C (Zers.). – IR (KBr): 530 (*cis*-Konfiguration); 806, 820, 830 (1,4-Disubstitution); 1225 (C(sp<sup>2</sup>)–OCH<sub>3</sub>); 1361, 1390 (δ[(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C]); 2820 cm<sup>-1</sup> (ν(CH<sub>3</sub>O)). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.25 (s; 54H; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 3.48 (s; 6H; CH<sub>3</sub>O); 6.10 (AA'-Teil des AA'BB'-Subspektrums in 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; J = 8 Hz; 4H; 1,4-Disubstitution); 6.8–7.5 (kompl. m; 28H; restl. H<sub>aromat</sub>). – <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 15.1; <sup>1</sup>J[<sup>195</sup>Pt, <sup>31</sup>P] = 1775 Hz (*cis*-Konfiguration). – MS (FD): M<sup>+</sup> = 1269 (ber. 1269 für <sup>195</sup>Pt).

C<sub>74</sub>H<sub>92</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt (1270.7) Ber. C 69.94 H 7.31 Gef. C 69.80 H 7.06

*cis*-Bis[[4-*tert*-butylphenyl)diphenylphosphan]bis(4-methoxyphenyl)platin(II) (*cis*-**1c**): Nach Methode A aus 2.25 g (2.53 mmol) *cis*-**3e**<sup>9)</sup>; Reaktionsdauer 1.4 h, Ausb. 2.29 g (87%), gelbe Kristalle. Nach Methode B aus 0.60 g (1.16 mmol) **4** und 0.75 g (2.34 mmol) **5e**<sup>9)</sup>; Ausb. 0.91 g (71%). – IR (KBr): 536 (*cis*-Konfiguration); 692, 741 (Monosubstitution); 808, 822 (1,4-Disubstitution); 1227 (C(sp<sup>2</sup>)–OCH<sub>3</sub>); 1362, 1390 (δ[(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C]); 2823 cm<sup>-1</sup> (ν(CH<sub>3</sub>O)). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.25 (s; 18H; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 3.48 (s; 6H; CH<sub>3</sub>O); 6.10 (AA'-Teil des AA'BB'-Subspektrums in 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; J = 8 Hz; 4H; 1,4-Disubstitution); 6.8–7.6 (kompl. m; 32H; restl. H<sub>aromat</sub>). – <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 16.7; <sup>1</sup>J[<sup>195</sup>Pt, <sup>31</sup>P] = 1763 Hz (*cis*-Konfiguration). – MS (FD): M<sup>+</sup> = 1045 (ber. 1045 für <sup>195</sup>Pt).

C<sub>58</sub>H<sub>60</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt (1046.2) Ber. C 66.59 H 5.78 Gef. C 66.66 H 5.74

*cis*-Bis[[4-(dimethylamino)phenyl]diphenylphosphan]bis(4-methoxyphenyl)platin(II) (*cis*-**1d**): Nach Methode A aus 2.28 g (2.53 mmol) *cis*-**3d**; Reaktionsdauer 1.5 h, Ausb. 1.20 g (46.5%), farblose Kristalle. Nach Methode B aus 0.60 g (1.16 mmol) **4** und 0.72 g (2.34 mmol) **5d**<sup>9)</sup>; Reaktionsdauer 4 h, Ausb. 1.02 g (84.5%). Schmp. 145 °C (Zers.). – IR (KBr): 696, 747 (Monosubstitution); 812 (1,4-Disubstitution); 1228 (C(sp<sup>2</sup>)–OCH<sub>3</sub>); 1360 (C(sp<sup>2</sup>)–N); 2810 (ν(CH<sub>3</sub>N)); 2825 cm<sup>-1</sup> (ν(CH<sub>3</sub>O)). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.95 (s; 12H; (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N); 3.48 (s; 6H; CH<sub>3</sub>O); 6.11 (AA'-Teil des AA'BB'-Subspektrums in 4-CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; J = 8 Hz; 4H; 1,4-Disubstitution); 6.52 (AA'-Teil des AA'BB'-Subspektrums in 4-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; J = 8 Hz; 4H; 1,4-Disubstitution);

6.7–7.8 (kompl. m; 28 H; restl.  $H_{\text{aromat}}$ ). –  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.0$ ;  $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}] = 1776$  Hz (*cis*-Konfiguration). – MS (FD):  $M^+ = 1019$  (ber. 1019 für  $^{195}\text{Pt}$ ).

$\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$  (1020.1) Ber. C 63.58 H 5.35 N 2.74 Gef. C 63.58 H 5.16 N 2.65

*cis*-Bis(4-methoxyphenyl)bis[tris(4-methoxyphenyl)phosphan]platin(II) (*cis*-1e): Nach Methode A aus 2.46 g (2.53 mmol) *cis*-3e; Reaktionsdauer 2 h; Ausbeute 1.91 g (67%), farblose Kristalle. Nach Methode B aus 0.60 g (1.16 mmol) 4 und 0.83 g (2.34 mmol) 5e<sup>9</sup>; Reaktionsdauer 6 h, Ausbeute 1.30 g (98%). Schmp. 145 °C (Zers.). – IR (KBr): 797, 823 (1,4-Disubstitution); 1229, 1250 ( $\text{C}(\text{sp}^2) - \text{OCH}_3$ ); 2831  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CH}_3\text{O})$ ). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.49$  (s; 6H;  $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{Pt}$ ); 3.72 (s; 18H;  $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{P}$ ), 6.13 (AA'-Teil des AA'BB'-Subspektrums in 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{Pt}$ ;  $J = 8$  Hz; 4H; 1,4-Disubstitution); 6.57 (AA'-Teil des AA'BB'-Subspektrums in 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{P}$ ;  $J = 8.5$  Hz; 12H; 1,4-Disubstitution); 6.8–7.7 (kompl. m; 16H; restl.  $H_{\text{aromat}}$ ). –  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 15.9$ ;  $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}] = 1785$  Hz (*cis*-Konfiguration). – MS (FD):  $M^+ = 1113$  (ber. 1113 für  $^{195}\text{Pt}$ ).

$\text{C}_{56}\text{H}_{56}\text{O}_8\text{P}_2\text{Pt}$  (1114.15) Ber. C 60.37 H 5.08 Gef. C 60.26 H 4.96

*cis*-Bis(4-methoxyphenyl)bis[tris(3-fluorphenyl)phosphan]platin(II) (*cis*-1f): Nach Methode A aus 2.26 g (2.53 mmol) *cis*-3f<sup>9</sup>, Reaktionsdauer 2 h, Ausb. 1.01 g (38%), farblose Kristalle. Nach Methode B aus 0.60 g (1.16 mmol) 4 und 0.74 g (2.34 mmol) 5f; Reaktionsdauer 4 h, Ausb. 1.00 g (83%). Schmp. 132 °C (Zers.). – IR (KBr): 685, 792, 880 (1,3-Disubstitution); 810 (1,4-Disubstitution); 1228 ( $\text{C}(\text{sp}^2) - \text{OCH}_3$ ); 1266 ( $\nu(\text{C}-\text{F})$ ); 2820  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CH}_3\text{O})$ ). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.48$  (s; 6H;  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 6.20 (AA'-Teil des AA'BB'-Subspektrums in 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ;  $J = 8$  Hz; 4H; 1,4-Disubstitution); 6.7–7.4 (kompl. m; 28H; restl.  $H_{\text{aromat}}$ ). –  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 18.2$ ;  $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}] = 1727$  Hz (*cis*-Konfiguration). – MS (FD):  $M^+ = 1041$  (ber. 1041 für  $^{195}\text{Pt}$ ).

$\text{C}_{50}\text{H}_{38}\text{F}_6\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$  (1041.9) Ber. C 57.63 H 3.68 Gef. C 56.93 H 3.71

*cis*-Bis(4-methoxyphenyl)bis[tris(4-(trifluormethyl)phenyl)phosphan]platin(II) (*cis*-1g): Nach Methode A aus 3.02 g (2.53 mmol) *cis*-3g<sup>9</sup>; Reaktionsdauer 2 h, Ausb. 2.02 g (59%), farblose Kristalle. Nach Methode B aus 0.56 g (1.10 mmol) 4 und 1.04 g (2.23 mmol) 5g<sup>9</sup>; Reaktionsdauer 2 h, Ausb. 0.50 g (34%). Schmp. 114.5 °C (Zers.). – IR (KBr): 540 (*cis*-Konfiguration); 800, 850 (1,4-Disubstitution); 1227 ( $\text{C}(\text{sp}^2) - \text{OCH}_3$ ); 1330 ( $\nu(\text{CF}_3)$ ); 2830  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CH}_3\text{O})$ ). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.48$  (s; 6H;  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 6.17, 6.62 (AA'BB'-Subspektrum in 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ;  $J = 8$  Hz; 8H; 1,4-Disubstitution); 7.4 (kompl. m; 24H; restl.  $H_{\text{aromat}}$ ). –  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 19.9$ ;  $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}] = 1692$  Hz (*cis*-Konfiguration). – MS (FD):  $M^+ = 1341$  (ber. 1341 für  $^{195}\text{Pt}$ ).

$\text{C}_{56}\text{H}_{38}\text{F}_{18}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$  (1342.0) Ber. C 50.12 H 2.86 *cis*-1g: Gef. C 50.17 H 2.88

*cis*-1h: Gef. C 49.20 H 2.74

*cis*-Bis(4-methoxyphenyl)bis[tris(3-(trifluormethyl)phenyl)phosphan]platin(II) (*cis*-1h): Nach Methode A aus 3.02 g (2.53 mmol) *cis*-3h; Reaktionsdauer 1 h, Ausb. 1.60 g (47%), farblose Kristalle. Nach Methode B aus 0.60 g (1.16 mmol) 4 und 1.09 g (2.34 mmol) 5h; Reaktionsdauer 3 h, Ausb. 1.02 g (64%). Schmp. 76 °C (Zers.). – IR (KBr): 540 (*cis*-Konfiguration); 695 (1,3-Disubstitution); 800 (1,4-Disubstitution); 1232 ( $\text{C}(\text{sp}^2) - \text{OCH}_3$ ); 1328 ( $\nu(\text{CF}_3)$ ); 2840  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CH}_3\text{O})$ ). –  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.48$  (s; 6H;  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 6.16, 6.73 (AA'BB'-Subspektrum in 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ;  $J = 8$  Hz; 4H; 1,4-Disubstitution); 7.0–7.9 (kompl. m; 24H; restl.  $H_{\text{aromat}}$ ). –  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 19.7$ ;  $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}] = 1709$  Hz (*cis*-Konfiguration). – MS (FD):  $M^+ = 1341$  (ber. 1341 für  $^{195}\text{Pt}$ ).

*cis*-Bis(4-methoxyphenyl)bis[phenylbis[3-(trifluormethyl)phenyl]phosphan]platin(II) (*cis*-1i): Nach Methode A aus 2.68 g (2.53 mmol) *cis*-3i; Reaktionsdauer 1 h; Ausb. 1.30 g (63%), farblose Kristalle. Nach Methode B aus 0.60 g (1.16 mmol) 4 und 0.93 g (2.34 mmol) 5i; Reaktionsdauer 2.5 h, Ausb. 1.31 g (91%). Schmp. 112 °C (Zers.). – IR (KBr): 540 (*cis*-Konfiguration); 697, 747

(Mono- bzw. 1,3-Disubstitution); 800 (1,4-Disubstitution); 1230 ( $C(sp^2) - OCH_3$ ); 1320 ( $\nu(CF_3)$ );  $2830\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(CH_3O)$ ). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 3.48$  (s; 6H;  $CH_3O$ ); 6.10, 6.80 (AA'BB'-Subspektrum in  $4-CH_3OC_6H_4$ ;  $J = 8$  Hz; 8H; 1,4-Disubstitution); 7.0–7.8 (kompl. m; 26H; restl.  $H_{aromat}$ ). –  $^{31}P$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 19.2$ ;  $^1J[^{195}Pt, ^{31}P] = 1729$  Hz (*cis*-Konfiguration). – MS (FD):  $M^+ = 1205$  (ber. 1205 für  $^{195}Pt$ ).

$C_{54}H_{40}F_{12}O_2P_2Pt$  (1206.0) Ber. C 53.78 H 3.35 Gef. C 53.19 H 3.33

*cis*-Bis(diphenyl[3-(trifluormethyl)phenyl]phosphan}bis(4-methoxyphenyl)platin(II) (*cis*-1j): Nach Methode B aus 0.60 g (1.16 mmol) **4** und 0.78 g (2.34 mmol) **5j**; Reaktionsdauer 3 h, Ausb. 0.61 g (51%), farblose Kristalle, Schmp.  $151^\circ C$  (Zers.). – IR (KBr): 691, 706, 737, 750 (Mono- und 1,3-Disubstitution); 793, 806 (1,3- und 1,4-Disubstitution); 1230 ( $C(sp^2) - OCH_3$ ); 1320 ( $\nu(CF_3)$ );  $2830\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(CH_3O)$ ). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 3.48$  (s; 6H;  $CH_3O$ ); 6.12 (AA'-Teil des AA'BB'-Subspektrums in  $4-CH_3OC_6H_4$ ;  $J = 8$  Hz; 4H; 1,4-Disubstitution); 6.7–7.7 (kompl. m; 32H; restl.  $H_{aromat}$ ). –  $^{31}P$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 18.5$ ;  $^1J[^{195}Pt, ^{31}P] = 1744$  Hz (*cis*-Konfiguration). – MS (FD):  $M^+ = 1071$  (ber. 1071 für  $^{195}Pt$ ).

$C_{52}H_{44}F_6O_2P_2Pt$  (1072.0) Ber. C 58.26 H 4.15 Gef. C 58.26 H 4.02

*cis*-Bis(4-methoxyphenyl)bis[tris(4-(dimethylamino)phenyl]phosphan}platin(II) (*cis*-1k): Nach Methode B aus 0.60 g (1.16 mmol) **4** und 0.92 g (2.34 mmol) **5k**; Reaktionsdauer 4.5 h, Ausb. 1.02 g (73%), farblose Nadeln, Schmp.  $161^\circ C$  (Zers.). – IR (KBr): 815 (1,4-Disubstitution); 1228 ( $C(sp^2) - OCH_3$ ); 1360 ( $C(sp^2) - N(CH_3)_2$ ); 2810,  $2825\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(CH_3O)$  bzw.  $\nu(CH_3N)$ ). –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 2.87$  (s; 36H;  $(CH_3)_2N$ ); 3.49 (s; 6H;  $CH_3O$ ); 6.12, 6.37 [AA'-Teile der AA'BB'-Subspektrums von  $4-CH_3OC_6H_4Pt$  ( $J = 8$  Hz) und  $4-(CH_3)_2NC_6H_4P$  ( $J = 8$  Hz); 4H + 12H; 1,4-Disubstitution]; 6.6–7.7 (kompl. m; 16H; restl.  $H_{aromat}$ ). –  $^{31}P$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 14.5$ ;  $^1J[^{195}Pt, ^{31}P] = 1819$  Hz (*cis*-Konfiguration). – MS (FD):  $M^+ = 1992$  (ber. 1192 für  $^{195}Pt$ ).

$C_{62}H_{74}N_6O_2P_2Pt$  (1192.45) Ber. C 62.44 H 6.27 N 7.04 Gef. C 62.54 H 6.41 N 7.06

#### Thermische und kinetische Untersuchungen

In einer Sublimations-Apparatur wurden die Verbindungen *cis*-**1a–k** unter den in Tab. 4 zusammengestellten Bedingungen thermisch zersetzt. Anschließend wurde das Sublimat mit  $CH_2Cl_2$  vom Kühlfinger gelöst, das Lösungsmittel abgedampft und der Rückstand dünnschichtchromatographisch analysiert. Das Sublimat bestand bei *cis*-**1b–e**, **h–k** ausschließlich aus 4,4'-Dimethoxybiphenyl, das an Hand einer authentischen Probe spektroskopisch identifiziert wurde<sup>2)</sup>. Das Sublimat der drei übrigen Verbindungen enthielt – neben dem Eliminierungsprodukt 4,4'-Dimethoxybiphenyl – geringe Verunreinigungen (<5%) Biphenyl (aus *cis*-**1a**) bzw. 3,3'-Difluorbiphenyl (aus *cis*-**1f**) bzw. 4,4'-Bis(trifluormethyl)biphenyl (aus *cis*-**1g**); sie wurden nach chromatographischer Abtrennung ebenfalls durch Spektrenvergleich identifiziert.

Zur Durchführung der kinetischen Messungen wurden die Lösungen von 25–50 mg *cis*-**1a–k** in 0.5–0.8 ml  $CDCl_3$  in Kernresonanzröhrchen eingeschmolzen und in einem Thermostaten bei einer Temperatur-Konstanz von  $\pm 0.1^\circ C$  auf der Reaktionstemperatur gehalten und nach Ablauf der Reaktionszeit bei Magnettemperatur vermessen; dabei waren die Reaktionszeiten (150–350 h) sehr groß gegen die Meßzeiten, so daß der durch den Meßvorgang erzeugte mögliche Fehler nicht ins Gewicht fällt. Für jeden Meßpunkt ( $T, t$ ) wurden drei unabhängige Proben vermessen; die jeweils aus den Signalintensitäten der  $CH_3O$ -Gruppen von Edukt und Produkt ermittelten Konzentrationen sind der Mittelwert aus 10 Integrationen je Probe. Die Ausgleichsgeraden wurden mit einem Rechner HP 9830 ermittelt; das Rechenprogramm (in BASIC) ist ein Programm zur Anpassung empirischer, durch Wertepaare gegebener Funktionen an Polynome  $n$ -ten Grades ( $n \leq 20$ ). Grundlage des Programms sind die Methode der kleinsten Quadrate und der Gaußsche Algorithmus. Diese sind – ebenso wie die Fehlerrechnung – dem Buch von *Zurmühl*<sup>20)</sup> entnommen.

Tab. 4. Reaktionsbedingungen für die Thermolyse von *cis-1a-k*

	Temp. °C	Dauer h	Druck Torr		Temp. °C	Dauer h	Druck Torr
<b>1a</b>	155	2.0	0.15	<b>1g</b>	135	1.5	0.15
<b>b</b>	135	1.5	0.15	<b>h</b>	100	1.5	0.15
<b>c</b>	155	1.5	0.15	<b>i</b>	135	1.0	0.15
<b>d</b>	155	1.5	0.15	<b>j</b>	160	1.5	0.15
<b>e</b>	155	2.0	0.15	<b>k</b>	170	1.5	0.15
<b>f</b>	145	2.0	0.15				

- 1) P. S. Braterman, R. J. Cross und G. 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) P. S. Braterman, Top. Curr. Chem. 92, 150 (1980).
- 8) R. Hess, Dissertation, Univ. Ulm 1982.
- 9) H. A. Brune, M. Falck, R. Hemmer, G. Schmidtberg und H. G. Alt, Chem. Ber. 117, 2791 (1984), vorstehend.
- 10) 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.
- 11) T. Debaerdemaeker, H.-P. Klein, M. Wiege und H. A. Brune, Z. Naturforsch., Teil B 36, 958 (1981).
- 12) J. Ertl, T. Debaerdemaeker und H. A. Brune, Chem. Ber. 115, 3860 (1982).
- 13) N. Kawata, T. Mizoroke und A. Ozaki, Bull. Chem. Soc. Jpn. 47, 1807 (1974).
- 14) H. A. Brune, J. Unsin, H. C. Alt, G. Schmidtberg und K.-H. Spohn, Chem. Ber. 117, 1606 (1983).
- 15) D. A. Slack und M. C. Baird, Inorg. Chim. Acta 24, 277 (1977).
- 16) A. A. Frost und R. G. Pearson, Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, S. 25ff., Verlag Chemie, Weinheim 1964; H. Mauser, Formale Kinetik, S. 31ff., Bertelsmann Universitätsverlag, Düsseldorf 1974.
- 17) M. Falck, Dissertation, Univ. Ulm 1983.
- 18) C. Eaborn, K. J. Odell und A. Pidcock, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1974, 2320.
- 19) C. R. Kistner, J. H. Hutchinson, J. R. Doyle und J. C. Stortle, Inorg. Chem. 2, 1255 (1963).
- 20) R. Zurmühl, Praktische Mathematik, 5. Aufl., S. 336, Springer-Verlag, Berlin 1965.

[352/83]