

Chem. Ber. 118, 4347–4355 (1985)

Synthesen von *cis*- und *trans*-Bis(X-phenyl)-bis(tributylphosphan)platin(II)-Verbindungen mit Substituenten von π -Akzeptor-Charakter in den platin-gebundenen Phenyl-Ringen

Wolf-Dieter Müller^a und Hans Albert Brune^{*b}

Abteilung für Theoretische Chemie^a und Abteilung für Organische Chemie I^b der Universität Ulm,
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm/Donau

Eingegangen am 21. Januar 1985

Ein neues Verfahren zur Synthese der Titel-Verbindungen über *cis*-Bis(4-bromphenyl)-bis(tributylphosphan)platin(II) (*cis*-**2a**) und *cis*-Bis(4-lithiophenyl)bis(tributylphosphan)platin(II) (*cis*-**3**) wird beschrieben. Mit dieser Methode wurden die Verbindungen *cis*-{Pt[P(*n*-Bu)₃]₂[C₆H₄X-(4)]₂} (X = D, Si(CH₃)₃, CO₂H, CO₂CH₃, CN, COC₆H₅) (*cis*-**2b–g**) und *trans*-{Pt[P(*n*-Bu)₃]₂[C₆H₄I-(4)]₂} (*trans*-**2h**) synthetisiert; aus *cis*-**2a–c**, **e–g** wurden unter Katalyse mit Tetrabutylammoniumiodid die zugehörigen *trans*-Isomeren *trans*-**2a–c**, **e–g** erhalten.

Syntheses of *cis*- and *trans*-Bis(X-phenyl)bis(tributylphosphane)platinum(II) Compounds with Substituents of π -Acceptor Character in the Platinum-Bound Phenyl Rings

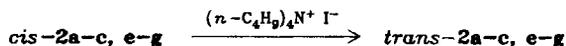
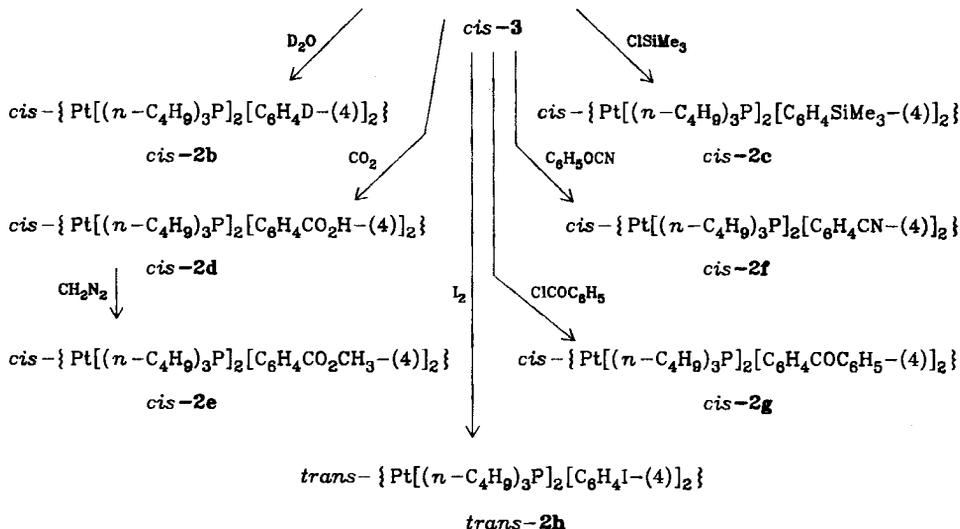
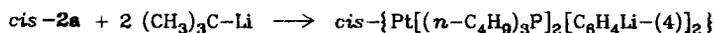
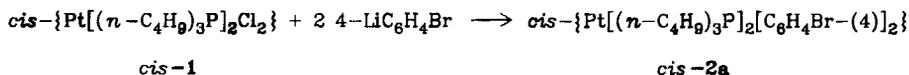
A new synthetic route to the title compounds via *cis*-bis(4-bromophenyl)bis(tributylphosphane)platinum(II) (*cis*-**2a**) and *cis*-bis(4-lithiophenyl)bis(tributylphosphane)platinum(II) (*cis*-**3**) is described. By this method the compounds *cis*-{Pt[P(*n*Bu)₃]₂[C₆H₄X-(4)]₂} (X = D, Si(CH₃)₃, CO₂H, CO₂CH₃, CN, COC₆H₅) (*cis*-**2b–g**) and *trans*-{Pt[P(*n*Bu)₃]₂[C₆H₄I-(4)]₂} (*trans*-**2h**) have been synthesized; *cis*-**2a–c**, **e–g** have been transformed into their *trans*-isomers *trans*-**2a–c**, **e–g** by catalysis with tetrabutylammonium iodide.

In vorausgegangenen Arbeiten^{1–6}) untersuchten wir als Beispiel für eine pericyclische Reaktion an einem Übergangsmetall kinetisch und mechanistisch die thermisch symmetrie-erlaubte regiospezifische Eliminierung des Biphenyl-Systems aus substituierten *cis*-Bis(X-phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II)-Verbindungen. Zu diesem Zweck synthetisierten wir eine große Zahl von Verbindungen dieses Typs, die in den verschiedenen Positionen der unmittelbar an das Platin gebundenen Phenyl-Ringe Substituenten unterschiedlichen elektronischen Charakters trugen. Von besonderem Interesse waren für diese Untersuchungen solche Verbindungen, deren einer Phenyl-Ring einen Substituenten mit Donator-Eigenschaften, der zweite dagegen einen mit Akzeptor-Charakter trug; denn kinetische Daten^{3,4}) schienen anzudeuten, daß die Eliminierung des Biphenyl-Systems durch eine Donator-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen den beiden *cis*-ständigen Phenyl-Ringen eingeleitet wird bzw. im Übergangszustand der Reaktion eine solche Wech-

selwirkung wirksam ist. Die Auswahl unter den in die Phenyl-Ringe einzuführenden Substituenten war durch die Bedingung eingegrenzt, daß sie die metall-organischen Synthesen unverändert überstanden. Daher konnten bisher keine Verbindungen mit π -Akzeptor-Charakter in den Phenyl-Ringen erhalten werden. Wir berichten in dieser Arbeit nun über ein neues Verfahren, mit dem Bis(X-phenyl)-bis(tributylphosphan)platin(II)-Verbindungen mit solchen Substituenten von π -Akzeptor-Charakter in den platin-gebundenen Phenyl-Ringen gezielt dargestellt werden können. Das Prinzip der Methode besteht darin, diese Substituenten erst nach Herstellung der Platin-Phenyl-Bindungen unter solchen Bedingungen einzuführen, unter denen die relativ labile Platin-Kohlenstoff-Bindung nicht gelöst wird.

Synthesen

Aus überschüssigem 4-Bromphenyllithium und *cis*-Dichlorobis(tributylphosphan)platin(II) (*cis*-1)⁷⁾ wurde in Diethylether *cis*-Bis(4-bromphenyl)bis(tributylphosphan)platin(II) (*cis*-2a) erhalten, das durch Substitution der *p*-ständigen Bromatome bei -78°C mit überschüssigem *tert*-Butyllithium in die lithium-organische Verbindung *cis*-Bis(4-lithiophenyl)bis(tributylphosphan)platin(II) (*cis*-3) übergeführt werden konnte.



tert-Butyllithium wurde gewählt, weil es bei der angewendeten Temperatur die Platin-Kohlenstoff-Bindung noch nicht angreift, der — zur vollständigen Substitution erforderliche — erhebliche Überschuß sich jedoch über die bekannte Ether-spaltung mit lithium-organischen Verbindungen durch Reaktion mit dem Lösungsmittel selbst quantitativ vernichtet; als Produkt entsteht hierbei Lithiumethanolat, das jedoch bei den weiteren Umsetzungen nicht stört.

cis-3 reagiert wie normale lithium-organische Verbindungen. An *cis*-3 wurde — weil die Isolierung dieser Verbindung wegen ihrer Reaktivität nicht sinnvoll erschien — zunächst die zweifache Lithium-Substitution durch Reaktion mit Deuteriumoxid bzw. Chlortrimethylsilan zu *cis*-Bis(4-deuteriophenyl)bis(tributylphosphan)platin(II) (*cis*-2b) bzw. *cis*-Bis(tributylphosphan)bis[4-(trimethylsilyl)phenyl]platin(II) (*cis*-2c) nachgewiesen, deren Konstitution durch Spektrenvergleich mit über — in diesen Fällen mögliche — Direkteinführung der 4-Deuteriophenyl- bzw. 4-(Trimethylsilyl)phenyl-Liganden in *cis*-1 dargestellten *cis*-2b, c identifiziert wurde.

Aus *cis*-3 wurde mit Kohlendioxid die Dicarbonsäure *cis*-2d dargestellt, aus der mit Diazomethan der Dimethylester *cis*-2e entstand; mit Phenylcyanat wurde das Dinitril *cis*-2f und mit Benzoylchlorid das Diketon *cis*-2g erhalten. Die Reaktionen sind im Formelschema zusammengefaßt; alle Umsetzungen verliefen unter Konfigurationserhalt. Dagegen wurde als Produkt der Reaktion von *cis*-3 mit molekularem Iod unter Konfigurationsumkehr *trans*-2h gebildet.

Versuche, ausgehend von *trans*-Dichlorobis(tributylphosphan)platin(II) (*trans*-1)⁸⁾ über *trans*-Bis(4-bromphenyl)bis(tributylphosphan)platin(II) (*trans*-2a) auch *trans*-Bis(4-lithiophenyl)bis(tributylphosphan)platin(II) (*trans*-3) und daraus die *trans*-Isomeren von *cis*-2b—g darzustellen, führte wegen der Schwerlöslichkeit von *trans*-2a zu keinem befriedigenden Erfolg. Daher wurde versucht, die nicht direkt darstellbaren *trans*-2a—g durch Isomerisierung aus ihren *cis*-Isomeren zu gewinnen. Tatsächlich konnten *cis*-2a—c, e—g unter der katalytischen Wirkung von Tetrabutylammoniumiodid in Dichlormethan/Ethanol (2:1) zu *cis* \rightleftharpoons *trans*-Gleichgewichten isomerisiert werden, in denen die *trans*-Konfigurationen jeweils so stark vorherrschten, daß die *trans*-Isomeren *trans*-2a—c, e—g wegen ihrer erheblich geringeren Löslichkeiten im präparativen Maßstab isoliert werden konnten.

Die Positionen der Substituenten in den Phenyl-Ringen von *cis*-2a—g und *trans*-2a—h ergaben sich zunächst aus der Konstitution des für die Synthese von *cis*-2a eingesetzten 1,4-Dibrombenzols. Angesichts der Fähigkeit von Übergangsmetall-Verbindungen zur Katalyse von Umlagerungs-Reaktionen und von Substituenten-Wanderungen wurden diese Positionen jedoch auf unabhängigem Wege aus der Frequenzabhängigkeit der "out-of-plane"-Schwingungen der Wasserstoff-Atome in substituierten Benzolen vom Substitutionstyp⁹⁾ in den IR-Spektren und durch die für unsymmetrisch 1,4-disubstituierte Benzole typischen AA'BB'-Aufspaltungsmuster in den Protonenresonanz-Spektren gesichert.

Die Konfigurationen der Liganden am Zentralatom wurden auf der Grundlage der — in Lit.¹⁰⁾ ausführlich abgeleiteten — kernresonanz-spektroskopischen Kriterien durch die Kopplungskonstanten $^1J[^{195}\text{Pt},^{13}\text{C}]$, $^2J[^{31}\text{P},^{13}\text{C}]$, $^1J[^{195}\text{Pt},^{31}\text{P}]$ (vgl.

Tab. 2 und 3) und durch die Multiplizität der Banden der "out-of-plane"-Schwingungen bestimmt, die in der *cis*-Konfiguration als Dubletts, in der *trans*-Konfiguration dagegen als scharfe Singulets auftreten¹¹⁾.

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

Experimenteller Teil

Verwendete Geräte und Methoden wie in Lit.^{4,12,13)}.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen δ (in ppm gegen Tetramethylsilan intern) und Kopplungskonstanten (in Hz) in den ¹H-NMR-Spektren von *cis*-**2a–c**, *e–g* und *trans*-**2a–c**, *e–h*

	<i>cis</i> - 2a	<i>cis</i> - 2b	<i>cis</i> - 2c	<i>cis</i> - 2e	<i>cis</i> - 2f	<i>cis</i> - 2g	
<i>Phenyl</i>							
H _o	7.13	7.26	7.31	7.40	7.37	} 7.10–8.00 ^{a)}	
H _m	6.95	6.81	6.99	7.06	7.07		
Spektren-Typ	AA'BB' ^{b)}	AA'BB' ^{b)}	AA'BB' ^{b)}	AA'BB' ^{b)}	AA'BB' ^{b)}	a)	
$J[AB] + J[AB']$	9	7	8	8	8	a)	
$^3J[^{195}\text{Pt}, \text{H}_o]$	56 ^{c)}	56 ^{c)}	56 ^{c)}	54 ^{c)}	54 ^{c)}	a)	
<i>Butyl</i> ^{d)}							
H _α + H _β + H _γ	1.42 ^{e)}	1.45 ^{e)}	1.47 ^{e)}	1.43 ^{e)}	1.42 ^{e)}	1.43 ^{e)}	
H _δ	0.91	1.00	1.04 0.13 (CH ₃) ₃ Si	0.99 3.60 CH ₃ O	1.00	0.98	
ber. Int.-Verh.	8:54	8:54	8:54:18	8:6:54	8:54	18:54	
gem. Int.-Verh.	7.9:54.0	8.2:54.0	8.6:17.4 :54.0	7.4:5.6 :54.0	7.6:54.0	17.6:54.0	
	<i>trans</i> - 2a	<i>trans</i> - 2b	<i>trans</i> - 2c	<i>trans</i> - 2e	<i>trans</i> - 2f	<i>trans</i> - 2g	<i>trans</i> - 2h
<i>Phenyl</i>							
H _o	7.27	7.43	7.37	} 7.60 ^{e)}	7.55	} 7.00–8.15 ^{a)}	7.15
H _m	7.11	6.95	7.03		7.23		7.27
Spektren-Typ	AA'BB' ^{b)}	AA'BB' ^{b)}	AA'BB' ^{b)}	e)	AA'BB' ^{b)}	a)	AA'BB' ^{b)}
$J[AB] + J[AB']$	8	8	7	8 ^{f)}	8	a)	8
$^3J[^{195}\text{Pt}, \text{H}_o]$	33 ^{g)}	33 ^{g)}	32 ^{g)}	36 ^{g)}	33 ^{g)}	a)	30 ^{g)}
<i>Butyl</i> ^{d)}							
H _α + H _β + H _γ	1.30 ^{g)}	1.32 ^{g)}	1.32 ^{g)}	1.31 ^{g)}	1.28 ^{g)}	1.34 ^{g)}	1.28 ^{g)}
H _δ	0.93	0.93	0.91 0.21 (CH ₃) ₃ Si	0.93 3.77 CH ₃ O	0.92	0.90	0.91

^{a)} Komplexes m, als Folge der Anwesenheit von zwei Typen von Phenyl-Ringen nicht analysierbar. — ^{b)} Nachweis der 1,4-Disubstitution. — ^{c)} Kriterium für *cis*-Konfiguration. —

^{d)} Die Signale der Butyl-Gruppen sind wegen der mehrfachen Proton-Proton-Kopplungen höherer Ordnung, der weitreichenden ³¹P,H-Kopplungen und der zusätzlichen Kopplungen mit ¹⁹⁵Pt nicht analysierbar. — ^{e)} Verbreitertes Singulett ohne erkennbare Feinstruktur. —

^{f)} An den ¹⁹⁵Pt,H-Satelliten gemessen. — ^{g)} Kriterium für *trans*-Konfiguration.

Tab. 2. ¹³C-chemische Verschiebungen (δ-Werte gegen Tetramethylsilan intern) und Kopplungskonstanten (in Hz) der Kopplungen mit ¹⁹⁵Pt und ³¹P für die Verbindungen *cis-2a–c*, *e, f*^{a)} und *trans-2a–c, e, f, h*^{a)}

	<i>cis-2a</i>	<i>cis-2b</i>	<i>cis-2c</i>	<i>cis-2e</i>	<i>cis-2f</i>	
<i>Phenyl</i>						
C-1	162.0	163.8	165.0	174.1	173.8	
¹ J[¹⁹⁵ Pt,C-1]	813 ^{b)}	815 ^{b)}	817 ^{b)}	804 ^{b)}	804 ^{b)}	
C-2, C-6	137.7	136.5	136.4	136.4	137.0	
² J[¹⁹⁵ Pt,C-2] = ² J[¹⁹⁵ Pt,C-6]	39	33	33	34	33	
C-3, C-5	129.5	126.0	131.7	127.3	129.6	
³ J[¹⁹⁵ Pt,C-3] = ³ J[¹⁹⁵ Pt,C-5]	68	63	66	65	65	
C-4	115.0	^{c)}	129.9	123.0	104.4	
⁴ J[¹⁹⁵ Pt,C-4]	15	^{e)}	11	12	^{d)}	
² J[P _{<i>trans</i>} ,C-1] ^{e)}	111	110	110	107	107	
² J[P _{<i>cis</i>} ,C-1] ^{e)}	13	13	13	13	14	
			−0.8	168.6 C=O	120.8	
			(CH ₃) ₃ Si	51.2 CH ₃ O	C≡N	
<i>Butyl</i>						
C _α + C _γ ⁰⁾	22.8–25.1	22.7–25.1	22.8–25.0	22.8–25.1	22.8–24.8	
C _β	26.4	26.5	26.3	26.4	26.4	
³ J[¹⁹⁵ Pt,C _β]	17	16	16	16	17	
C _δ	13.8	13.8	13.8	13.8	13.8	

	<i>trans-2a</i>	<i>trans-2b</i>	<i>trans-2c</i>	<i>trans-2e</i>	<i>trans-2f</i>	<i>trans-2h</i>
<i>Phenyl</i>						
C-1	159.8	161.9	163.7	174.0	173.2	160.9
¹ J[¹⁹⁵ Pt,C-1]	584 ^{b)}	571 ^{b)}	569 ^{b)}	576 ^{b)}	583 ^{b)}	581 ^{b)}
C-2, C-6	141.2	140.0	140.1	139.8	140.3	142.0
² J[¹⁹⁵ Pt,C-2] = ² J[¹⁹⁵ Pt,C-6]	24	20	18	21	21	26
C-3, C-5	129.5	126.5	131.5	126.8	129.3	135.4
³ J[¹⁹⁵ Pt,C-3] = ³ J[¹⁹⁵ Pt,C-5]	45	42	42	43	44	44
C-4	115.3	^{c)}	130.3	123.1	104.5	86.3
⁴ J[¹⁹⁵ Pt,C-4]	^{d)}	^{e)}	^{d)}	^{d)}	^{d)}	^{d)}
² J[P _{<i>cis</i>} ,C-1] ^{b)}	11	11	11	11	11	11
			−0.8	168.9 C=O	120.9	
			(CH ₃) ₃ Si	51.4 CH ₃ O	C≡N	
<i>Butyl</i>						
C _α	21.8	21.8	22.1	21.6	21.7	21.8
² J[¹⁹⁵ Pt,C _α]	33	33	34	33	33	33
¹ J[P _A ,C _α] + ³ J[P _B ,C _α] ⁰⁾	33	33	34	33	33	33
C _β	26.0	26.1	26.1	26.0	25.9	26.1
³ J[¹⁹⁵ Pt,C _β]	23	24	23	23	22	23
C _γ	24.3	24.3	24.3	24.2	24.2	24.3
³ J[P _A ,C _γ] + ³ J[P _B ,C _γ] ⁰⁾	13	13	13	13	15	13
C _δ	13.8	13.8	13.8	13.8	13.6	13.8

^{a)} Als Folge der Überlagerung der komplexen Signale zweier verschiedener Phenyl-Ringe ist für *cis-2g* und *trans-2g* keine eindeutige Zuordnung möglich. — ^{b)} Kriterium für *cis*-Konfiguration. — ^{c)} Infolge der zusätzlichen Aufspaltung durch Deuterium sind die durch ¹⁹⁵Pt (33,6%) erzeugten Satelliten nicht mehr eindeutig im elektronischen Rauschen zu identifizieren. — ^{d)} Nicht identifizierbar. — ^{e)} Das Auftreten von zwei verschiedenen ²J[P,C-1]-Kopplungskonstanten ist strenger Beweis für die *cis*-Konfiguration; Zuordnung nach Lit.^{10,13)} — ^{f)} Die Signale von C_α und C_γ liegen in den *cis*-Isomeren dicht beieinander; da sie durch ³¹P und zusätzlich durch ¹⁹⁵Pt aufgespalten werden, ist keine sichere Analyse möglich. — ^{g)} Kriterium für *trans*-Konfiguration. — ^{h)} Die Signale werden durch die beiden zu C-1 *cis*-ständigen P-Atome zum Triplett aufgespalten; Multiplizität und Betrag der Kopplungskonstanten sind daher Beweis für die *trans*-Konfiguration. — ⁱ⁾ Als Folge der starken Kopplung zwischen beiden P-Kernen liegen hier keine Spektren erster Ordnung mehr vor.

Tab. 3. ^{31}P -chemische Verschiebungen (in ppm gegen H_3PO_4 extern), ^{195}Pt -chemische Verschiebungen (in ppm gegen H_2PtCl_6 extern) und Platin-Phosphor-Kopplungskonstanten für die Verbindungen *cis-2a–g* und *trans-2a–h*

	<i>cis-2a</i>	<i>cis-2b</i>	<i>cis-2c</i>	<i>cis-2e</i>	<i>cis-2f</i>	<i>cis-2g</i>	
$\delta[^{31}\text{P}]$	-5.38	-4.88	-5.45	-5.65	-6.46	-5.72	
$\delta[^{195}\text{Pt}]$		-45556			-4508		
$^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}] \text{ Hz}^{\text{a}}$	1802 ^{b)}	1758 ^{b)}	1748 ^{b)}	1794 ^{b)}	1819 ^{b)}	1794 ^{b)}	
$^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}] \text{ Hz}^{\text{c}}$					1818		
	<i>trans-2a</i>	<i>trans-2b</i>	<i>trans-2c</i>	<i>trans-2e</i>	<i>trans-2f</i>	<i>trans-2g</i>	<i>trans-2h</i>
$\delta[^{31}\text{P}]$	-0.61	0.13	-0.13	-0.77	-1.25	-0.64	-0.64
$\delta[^{195}\text{Pt}]$		-4443			-4380		
$^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}] \text{ Hz}^{\text{a}}$	2756 ^{a)}	2813 ^{d)}	2815 ^{d)}	2751 ^{d)}	2712 ^{d)}	2747 ^{d)}	2759 ^{d)}
$^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}] \text{ Hz}^{\text{c}}$		2812			2713		

^{a)} Gemessen an den ^{31}P -NMR-Signalen. — ^{b)} Kriterium für *cis*-Konfiguration. — ^{c)} Gemessen an den ^{195}Pt -Signalen. — ^{d)} Kriterium für *trans*-Konfiguration.

Synthesen: Alle metallorganischen Synthesen wurden in extrem getrockneten Gefäßen unter Argon-Schutzgas durchgeführt; die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Absotlierung durch Sättigen mit Argon von Sauerstoff befreit. Die zur Identifizierung bzw. Charakterisierung ermittelten kernresonanz-spektroskopischen Daten sind in Tab. 1–3 zusammengefaßt.

cis-Bis(4-bromphenyl)bis(tributylphosphan)platin(II) (cis-2a): Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 8.25 g (35 mmol) 1,4-Dibrombenzol in 50 ml absol. Diethylether wurden unter Rühren 18.8 ml (30 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan getropft. Es wurde 30 min intensiv weitergerührt. Dann wurden 2.01 g (3.0 mmol) *cis*-Dichlorobis(tributylphosphan)platin(II) (*cis-1*)⁷⁾ in einer Portion zugefügt, und das Gemisch wurde 4 h bei 0°C weitergerührt. Anschließend wurde auf 50 ml Eiswasser gegossen, nach Phasentrennung die wäßrige Phase dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert, und die über Na_2SO_4 getrockneten vereinigten organischen Phasen wurden auf 15 ml eingengt. Nach Zusatz von 40 ml Methanol wurde im Rotationsverdampfer auf 30 ml eingengt; bei -20°C fielen innerhalb 24 h 2.33 g (85%, bezogen auf *cis-1*) dünn-schicht-chromatographisch reines *cis-2a* aus; Schmp. 112°C. — IR (KBr): 799/801 cm^{-1} (1,4-Disubstitution; *cis*-Konfiguration¹¹⁾). — MS (FD): M^+ $m/z = 909$ (ber. 909 für ^{79}Br , ^{195}Pt).

$\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{Br}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (911.8) Ber. C 47.42 H 6.85 Gef. C 47.66 H 6.83

cis-Bis(4-lithiophenyl)bis(tributylphosphan)platin(II) (cis-3): Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.91 g (1.0 mmol) *cis-2a* in 40 ml absol. Diethylether wurden unter Rühren 4.0 ml (6.0 mmol) einer 1.5 M Lösung von *tert*-Butyllithium in Hexan getropft. Das Gemisch wurde dann 30 min bei dieser Temp. weitergerührt, anschließend bei Raumtemp. bis auf 0°C langsam erwärmt und noch 5 min bei dieser Temp. gerührt; dabei wird das überschüssige *tert*-Butyllithium zersetzt. *cis-3* wurde nicht isoliert, sondern über die Abfangprodukte *cis-2b–g* nachgewiesen und identifiziert.

cis-Bis(4-deuteriophenyl)bis(tributylphosphan)platin(II) (cis-2b): Zu der oben hergestellten Lösung von *cis-3* wurden bei 0°C 0.6 ml (30.0 mmol) D_2O getropft, und das Gemisch wurde 15 min intensiv gerührt. Aufarbeitung wie bei *cis-2a*; nach Chromatographie in einer

60-cm-Quarzsäule an SiO₂ mit CHCl₃ Ausb. 0.52 g *cis*-**2b** (70%, bezogen auf *cis*-**2a**). Die Verbindung ist nach IR, ¹H-NMR und MS identisch mit derjenigen, die analog zu *cis*-**2a** direkt aus 1.58 g (10.0 mmol) 4-Deuteriobenzol, 6.3 ml (10.0 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium in Hexan und 0.67 g (1.0 mmol) *cis*-**1** mit 71% Ausb. (0.54 g) dargestellt wurde. Schmp. 86°C. — IR (KBr): 2270 (ν[C—D]); 831/827 cm⁻¹ (1,4-Disubstitution; *cis*-Konfiguration). — MS (EI): M⁺ *m/z* = 755 (ber. 755 für ¹⁹⁵Pt). Sonst Übereinstimmung mit *cis*-{Pt[(*n*-C₄H₉)₃P]₂(C₆H₅)₂}¹⁰.

C₃₆H₆₂D₂P₂Pt (755.9) Ber. C 57.20 H 8.53 (D als H ber.)
Gef. C 57.17 H 8.58 (D als H erfaßt)

cis-Bis(tributylphosphan)bis[4-(trimethylsilyl)phenyl]platin(II) (*cis*-**2c**): Zu der aus 0.73 g (0.80 mmol) *cis*-**2a** und 3.2 ml (4.8 mmol) 1.5 M *tert*-Butyllithium/Hexan hergestellten Lösung von *cis*-**3** wurde bei 0°C unter Rühren eine Lösung von 0.43 g (4.0 mmol) Chlortrimethylsilan in 20 ml absol. Diethylether getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min weitergerührt, dann auf 60 ml 3proz. wäßrige Na₂CO₃-Lösung gegossen und weitere 30 min intensiv gerührt. Nach Phasentrennung wurde die wäßrige Phase mit 50 ml Ether ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen wurden mit 50 ml Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Aufarbeitung analog *cis*-**2a**. Ausb. 0.24 g (33%). Die Verbindung ist nach Schmp., IR-, ¹H-NMR- und Massenspektrum identisch mit der auf direktem Weg analog zu *cis*-**2a** aus 4.58 g (20.0 mmol) 1-Brom-4-(trimethylsilyl)benzol, 12.5 ml (20.0 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium/Hexan und 1.0 g (1.5 mmol) *cis*-**1** hergestellten Verbindung. Ausb. 0.86 g (64%); Schmp. 113°C. — IR (KBr): 801/796 cm⁻¹ (1,4-Disubstitution; *cis*-Konfiguration). — MS (FD): M⁺ *m/z* = 897 (ber. 897 für ¹⁹⁵Pt, ²⁸Si).

C₄₂H₈₀P₂PtSi₂ (898.3) Ber. C 56.16 H 8.98 Gef. C 56.16 H 9.08

cis-Bis(4-carboxyphenyl)bis(tributylphosphan)platin(II) (*cis*-**2d**) und *cis*-Bis[4-(methoxycarbonyl)phenyl]bis(tributylphosphan)platin(II) (*cis*-**2e**): In die aus 1.00 g (1.1 mmol) *cis*-**2a** und 4.4 ml (6.6 mmol) 1.5 M *tert*-Butyllithium/Hexan hergestellte Lösung von *cis*-**3** wurde bei -78°C bis zur erkennbaren Sättigung trocknes CO₂ geleitet, anschließend das Kältebad entfernt und 15 min gerührt. Dann wurde mit 100 ml Salzsäure (pH = 1) hydrolysiert, nach Phasentrennung die organische Phase mit 50 ml Wasser und die wäßrige Phase mit 50 ml Ether gewaschen. Die nach Abziehen des Lösungsmittels von den über Na₂SO₄ getrockneten vereinigten organischen Phasen isolierte Dicarbonsäure *cis*-**2d** kristallisierte nicht und wurde daher in den Dimethylester übergeführt. Dazu wurde die Säure in 100 ml Methanol/Diethylether (1:1) gelöst und eine etherische Diazomethan-Lösung portionsweise zugegeben, bis sich bei weiterer Zugabe kein N₂ mehr entwickelte. Die Lösung wurde dann auf 15 ml eingengt (hierbei begann der Ester bereits auszufallen) und über Nacht bei -20°C aufbewahrt. Das abgesaugte Rohprodukt wurde in dem gerade erforderlichen Volumen CHCl₃ gelöst und über Al₂O₃ (neutral, Aktivität III) mit CHCl₃ chromatographiert. Der nach Abziehen des Lösungsmittels vom Eluat verbliebene Rückstand wurde in 20 ml Ether gelöst und die Lösung mit 60 ml Methanol versetzt. Durch Einengen im Rotationsverdampfer auf 40 ml wurde der (als Lösungsvermittler erforderliche) Ether wieder entfernt. Bei -20°C kristallisierten innerhalb von 24 h 0.56 g (60%) *cis*-**2e** aus; Schmp. 156°C (Zers.). — IR (KBr): 1705 (ν[C=O]); 1280 (ν[C—O]); 761/757 cm⁻¹ (1,4-Disubstitution; *cis*-Konfiguration). — MS (FD): M⁺ *m/z* = 869 (ber. 869 für ¹⁹⁵Pt).

C₄₀H₆₈O₄P₂Pt (870.0) Ber. C 55.22 H 7.88 Gef. C 55.31 H 7.91

cis-Bis(4-cyanphenyl)bis(tributylphosphan)platin(II) (*cis*-**2f**): Zu der aus 0.91 g (1.0 mmol) *cis*-**2a** und 4.0 ml (6.0 mmol) 1.5 M *tert*-Butyllithium/Hexan hergestellten Lösung von *cis*-**3** wurde bei -90°C eine auf -78°C gekühlte Lösung von 0.72 g (6.0 mmol) Phenylcyanat in

5 ml Diethylether getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min bei -90°C und nach Entfernen des Kältebades weitere 30 min gerührt. Aufarbeitung wie *cis-2c*; Reinigung über 60 cm $\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, Ausb. 0.48 g (60%); Schmp. 140°C . — IR (KBr): 2215 ($\nu[\text{C}\equiv\text{N}]$); 819/810 cm^{-1} (1,4-Disubstitution; *cis*-Konfiguration). — MS (FD): $\text{M}^+ m/z = 803$ (ber. 803 für ^{195}Pt).

$\text{C}_{38}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (804.0) Ber. C 56.77 H 7.77 N 3.48 Gef. C 56.78 H 7.73 N 3.46

cis-Bis(4-benzoylphenyl)bis(tributylphosphan)platin(II) (*cis-2g*): Zu der aus 1.37 g (1.5 mmol) *cis-2a* und 6.0 ml (9.0 mmol) 1.5 M *tert*-Butyllithium/Hexan hergestellten Lösung von *cis-3* wurde bei -78°C eine Lösung von 4.20 g (30.0 mmol) Benzoylchlorid in 15 ml absol. Ether in einer Portion gegeben. Das Gemisch wurde 30 min bei dieser Temp. gerührt und anschließend tropfenweise mit einer Lösung von 2.24 g (40.0 mmol) KOH in 60 ml Methanol versetzt. Es wurde weitere 15 min bei dieser Temp. gerührt und dann unter Entfernen des Kältebades bis zum Erreichen von Raumtemp. gerührt. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbliebene Rückstand wurde in einem Gemisch aus je 100 ml Ether und Wasser aufgenommen und nach Phasentrennung die wäßrige Phase zweimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 50 ml 2proz. Natronlauge, dann zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der ölige Rückstand wurde in dem gerade erforderlichen Volumen CHCl_3 gelöst und an SiO_2 in CHCl_3 chromatographiert, das Eluat auf 5 ml eingengt und mit 50 ml Methanol versetzt. Wegen der geringen Kristallisationsneigung wurde die Lösung 3 Monate bei -20°C aufbewahrt; dann konnten 0.35 g (24%) *cis-2g* isoliert werden; Schmp. 109°C . — IR (KBr): 1636 ($\nu[\text{C}=\text{O}]$); 834/831 cm^{-1} (1,4-Disubstitution; *cis*-Konfiguration). — MS (FD): $\text{M}^+ m/z = 961$ (ber. 961 für ^{195}Pt).

$\text{C}_{50}\text{H}_{72}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (962.2) Ber. C 62.42 H 7.54 Gef. C 63.11 H 7.44

trans-Bis(4-iodphenyl)bis(tributylphosphan)platin(II) (*trans-2h*): Zu einer aus 0.91 g (1.0 mmol) *cis-2a* und 4.0 ml (6.0 mmol) 1.5 M *tert*-Butyllithium/Hexan hergestellten Lösung von *cis-3* wurde bei -78°C eine Lösung von 0.51 g (2.0 mmol) Iod in 50 ml Diethylether in einer Portion gegeben, das Gemisch noch 5 min gerührt und dann auf Raumtemp. erwärmt. Aufarbeitung wie *cis-2a*; Reinigung über 60 cm SiO_2 in CCl_4 , Ausb. 0.52 g (52%); Schmp. 197°C . — IR (KBr): 800 cm^{-1} (1,4-Disubstitution; *trans*-Konfiguration). — MS (EI): $\text{M}^+ m/z = 1005$ (ber. 1005 für ^{195}Pt).

$\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{I}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (1005.7) Ber. C 43.00 H 6.21 Gef. C 43.16 H 6.23

trans-Bis(4-bromphenyl)bis(tributylphosphan)platin(II) (*trans-2a*): 1.82 g (2.0 mmol) *cis-2a* wurden in 100 ml CH_2Cl_2 /Methanol (2:1) unter Ar gelöst. Nach Zugabe von 74 mg (0.2 mmol) Tetrabutylammoniumiodid wurde 6 h bei Raumtemp. gerührt. Der nach Entfernen des Lösungsmittels verbliebene Rückstand wurde in 100 ml Diethylether aufgenommen, die Lösung zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet; nach Einengen auf 15 ml wurden 40 ml Methanol zugesetzt. Im Rotationsverdampfer wurde dann der Ether solange abgezogen, bis gerade eine Trübung einsetzte. Über Nacht kristallisierte das Rohprodukt bei -20°C aus; es wurde in CCl_4 über 60 cm SiO_2 chromatographiert. Ausb. 1.53 g (84%); Schmp. 204°C . — IR (KBr): 802 cm^{-1} (1,4-Disubstitution; *trans*-Konfiguration). — MS (EI): $\text{M}^+ m/z = 909$ (ber. 909 für ^{79}Br , ^{195}Pt).

$\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{Br}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (911.8) Ber. C 47.42 H 6.85 Gef. C 47.45 H 6.66

trans-Bis(4-deuteriophenyl)bis(tributylphosphan)platin(II) (*trans-2b*): Analog zu *trans-2a* aus 0.76 g (1.0 mmol) *cis-2b* und 37 mg (0.10 mmol) Tetrabutylammoniumiodid. Ausb. 0.40 g

(53%); Schmp. 139°C. — IR (KBr): 2265 ($\nu[\text{C}=\text{D}]$); 835 cm^{-1} (1,4-Disubstitution; *trans*-Konfiguration). — MS (EI): $\text{M}^+ m/z = 755$ (ber. 755 für ^{195}Pt).

$\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{D}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (755.9) Ber. C 57.20 H 8.53 (D als H ber.)
Gef. C 57.21 H 8.52 (D als H gemessen)

trans-Bis(tributylphosphan)bis[4-(trimethylsilyl)phenyl]platin(II) (*trans-2c*): Analog zu *trans-2a* aus 0.90 g (1.0 mmol) *cis-2c* und 37 mg (0.10 mmol) Tetrabutylammoniumiodid. Ausb. 0.62 g (69%); Schmp. 145°C. — IR (KBr): 802 cm^{-1} (1,4-Disubstitution; *trans*-Konfiguration). — MS (EI): $\text{M}^+ m/z = 897$ (ber. 897 für ^{195}Pt).

$\text{C}_{42}\text{H}_{80}\text{P}_2\text{PtSi}_2$ (898.3) Ber. C 56.16 H 8.98 Gef. C 56.22 H 8.93

trans-Bis[4-(methoxycarbonyl)phenyl]bis(tributylphosphan)platin(II) (*trans-2e*): Analog zu *trans-2a* aus 0.87 g (1.0 mmol) *cis-2e* und 37 mg (0.10 mmol) Tetrabutylammoniumiodid. Reinigung in CH_2Cl_2 über 60 cm SiO_2 (mit 6% Wasser). Ausb. 0.41 g (47%); Schmp. 190°C. — IR (KBr): 1708 ($\nu[\text{C}=\text{O}]$); 1279 ($\nu[\text{C}-\text{O}]$); 763 cm^{-1} (1,4-Disubstitution; *trans*-Konfiguration). — MS (EI): $\text{M}^+ m/z = 869$ (ber. 869 für ^{195}Pt).

$\text{C}_{40}\text{H}_{68}\text{O}_4\text{P}_2\text{Pt}$ (870.0) Ber. C 55.22 H 7.88 Gef. C 55.22 H 7.87

trans-Bis(4-cyanphenyl)bis(tributylphosphan)platin(II) (*trans-2f*): Analog zu *trans-2a* aus 0.40 g (0.50 mmol) *cis-2f* und 18 mg (0.050 mmol) Tetrabutylammoniumiodid. Ausb. 0.37 g (93%); Schmp. 222°C. — IR (KBr): 2217 ($\nu[\text{C}\equiv\text{N}]$); 824 cm^{-1} (1,4-Disubstitution; *trans*-Konfiguration). — MS (EI): $\text{M}^+ m/z = 803$ (ber. 803 für ^{195}Pt).

$\text{C}_{38}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (804.0) Ber. C 56.77 H 7.77 N 3.48 Gef. C 56.81 H 7.74 N 3.45

trans-Bis(4-benzoylphenyl)bis(tributylphosphan)platin(II) (*trans-2g*): Analog zu *trans-2a* aus 0.91 g (1.0 mmol) *cis-2g* (Rohprodukt) und 37 mg (0.10 mmol) Tetrabutylammoniumiodid. Reinigung in $\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:1) über eine 60-cm-Säule an SiO_2 (mit 6% Wasser). Ausb. 0.37 g (38%); Schmp. 126°C. — IR (KBr): 1640 ($\nu[\text{C}=\text{O}]$); 837 cm^{-1} (1,4-Disubstitution; *trans*-Konfiguration). — MS (EI): $\text{M}^+ m/z = 961$ (ber. 961 für ^{195}Pt).

$\text{C}_{50}\text{H}_{72}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (962.2) Ber. C 62.42 H 7.54 Gef. C 62.52 H 7.56

¹⁾ H. A. Brune und J. Ertl, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 928.

²⁾ H. A. Brune, J. Ertl, D. Grafl und G. Schmidtberg, Chem. Ber. **115**, 1141 (1982).

³⁾ U. Bayer und H. A. Brune, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 226 (1983).

⁴⁾ U. Bayer und H. A. Brune, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 621 (1983).

⁵⁾ H. A. Brune, R. Heß und G. Schmidtberg, Z. Naturforsch., Teil B **39**, 1772 (1984).

⁶⁾ H. A. Brune, R. Heß und G. Schmidtberg, Chem. Ber. **118**, 2011 (1985).

⁷⁾ G.-B. Kauffman und L. A. Tetter, Inorg. Synth. **7**, 245 (1963).

⁸⁾ W.-D. Müller, Dissertation, Univ. Ulm 1984.

⁹⁾ 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.

¹⁰⁾ H. A. Brune, J. Unsin, H. G. Alt, G. Schmidtberg und K.-H. Spohn, Chem. Ber. **117**, 1606 (1984).

¹¹⁾ W.-D. Müller und H. A. Brune, Z. Naturforsch., Teil B **40** (1985), im Druck.

¹²⁾ H. A. Brune, M. Falck, R. Hemmer, G. Schmidtberg und H. G. Alt, Chem. Ber. **117**, 2791 (1984).

¹³⁾ H. A. Brune, M. Falck, R. Hemmer und H. G. Alt, Chem. Ber. **117**, 2803 (1984).