

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

118. JAHRGANG · HEFT 12 · SEITE 4653 – 5024

Dieses Heft wurde am 10. Dezember 1985 ausgegeben.



Synthesen substituierter *cis*- und *trans*-Bis(phenyl)bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II)-Verbindungen

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

Lehrstuhl für Organische Chemie I^a und
Sektion Massenspektrometrie^b der Universität Ulm,
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm/Donau

Eingegangen am 21. Februar 1985

Synthesen der Verbindungen *cis*- und *trans*-{Pt[P(*n*-C₄H₉)₃]₂(X-C₆H₄)₂} (X = H, 4-CH₃O, 4-(CH₃)₃C, 4-CF₃, 4-Br, 4-Cl, 4-(CH₃)₃Si, 4-C₆H₅, 4-D, 2-D) (*cis*- und *trans*-**3a–j**), *cis*- und *trans*-{Pt[P(*n*-C₄H₉)₃]₂(C₆X₅)₂} (X = D, F) (*cis*- und *trans*-**3k, l**), *trans*-{Pt[P(*n*-C₄H₉)₃]₂(X-C₆H₄)Cl} (X = H, 4-CH₃O, 4-(CH₃)₃C, 4-CF₃) (*trans*-**4a–d**) sowie *trans*-{Pt[P(*n*-C₄H₉)₃]₂(4-X-C₆H₄)-(4-Y-C₆H₄)} (X/Y = Br/(CH₃)₃C, Br/CH₃O, Br/CF₃, Cl/CF₃, CH₃O/CF₃, (CH₃)₃C/CN, CH₃O/CN, CF₃/CN) (*trans*-**5a–h**) werden beschrieben.

Syntheses of Substituted *cis*- and *trans*-Bis(phenyl)bis(tri-*n*-butylphosphane)platinum(II) Compounds

Syntheses of the compounds *cis*- and *trans*-{Pt[P(*n*-C₄H₉)₃]₂(X-C₆H₄)₂} (X = H, 4-CH₃O, 4-(CH₃)₃C, 4-CF₃, 4-Br, 4-Cl, 4-(CH₃)₃Si, 4-C₆H₅, 4-D, 2-D) (*cis*- and *trans*-**3a–j**), *cis*- and *trans*-{Pt[P(*n*-C₄H₉)₃]₂(C₆X₅)₂} (X = D, F) (*cis*- and *trans*-**3k, l**), *trans*-{Pt[P(*n*-C₄H₉)₃]₂(X-C₆H₄)Cl} (X = H, 4-CH₃O, 4-(CH₃)₃C, 4-CF₃) (*trans*-**4a–d**) and *trans*-{Pt[P(*n*-C₄H₉)₃]₂(4-X-C₆H₄)-(4-Y-C₆H₄)} (X/Y = Br/(CH₃)₃C, Br/CH₃O, Br/CF₃, Cl/CF₃, CH₃O/CF₃, (CH₃)₃C/CN, CH₃O/CN, CF₃/CN) (*trans*-**5a–h**) are described.

Im Rahmen einer NMR-spektroskopischen Untersuchung über die Bindungsverhältnisse in an den Phenylringen substituierten Verbindungen vom Typ *cis*- und *trans*-Bis(phenyl)bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) beobachteten wir eine Beziehung zwischen den Kopplungskonstanten ⁿJ[¹⁹⁵Pt, ¹³C] (n = 1–4), ¹J[¹⁹⁵Pt, ³¹P] und ²J[³¹P, ¹³C]

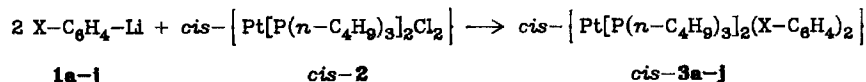
Chem. Ber. 118, 4653–4664 (1985)

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1985

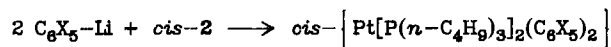
0009–2940/85/1212–4653 \$ 02.50/0

einerseits und den Konfigurationen am Zentralatom andererseits; sie spiegelten den jeweiligen *trans*-Einfluß der an das Zentralatom gebundenen Liganden aufeinander wider¹⁾. Die Eindeutigkeit dieser Beziehung macht sie zu einer sicheren Grundlage für eine kernresonanz-spektroskopische Konfigurationsbestimmung in quasi quadratischen ebenen Bis(phenyl)platin(II)-Verbindungen. Jedoch konnten wir bisher keinen sicheren Zusammenhang zwischen den elektronischen Eigenschaften der in die Phenylringe eingeführten Substituenten und den Beträgen dieser Kopplungskonstanten erkennen. Dies war insofern überraschend, als in Verbindungen vom Typ *cis*- und *trans*-Dichlorobis(triphenylphosphan)platin(II) und *cis*- und *trans*-Bis(phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) strenge lineare Beziehungen zwischen den Kopplungskonstanten $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}]$ und den σ -Konstanten der in die Phosphor-gebundenen Phenylringe eingeführten Substituenten beobachtet worden waren²⁻⁴⁾. Wir haben daher die Auswirkung des elektronischen Charakters der Substituenten auf die Kernresonanz-Parameter systematisch weiter verfolgt und berichten in dieser Arbeit über die Synthesen der in diese Untersuchungen einbezogenen weiteren *cis*- und *trans*-Bis(phenyl)bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II)-Verbindungen mit gleichartig und ungleichartig substituierten Phenylringen und in der folgenden Arbeit⁵⁾ über deren NMR-spektroskopische Untersuchung.

Aus überschüssigem Phenyllithium bzw. substituiertem Phenyllithium (**1a-j**) und *cis*-Dichlorobis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) (*cis*-**2**) wurden bei -78°C in Diethylether unter Konfigurationserhaltung die entsprechend substituierten *cis*-Bis(phenyl)bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II)-Verbindungen *cis*-**3a-j** erhalten.

**1a-j***cis*-**2***cis*-**3a-j**

	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
X	H ¹⁾	4-CH ₃ O	4-(CH ₃) ₃ C	4-CF ₃	4-Br	4-Cl	4-(CH ₃) ₃ Si	4-C ₆ H ₅	4-D	2-D

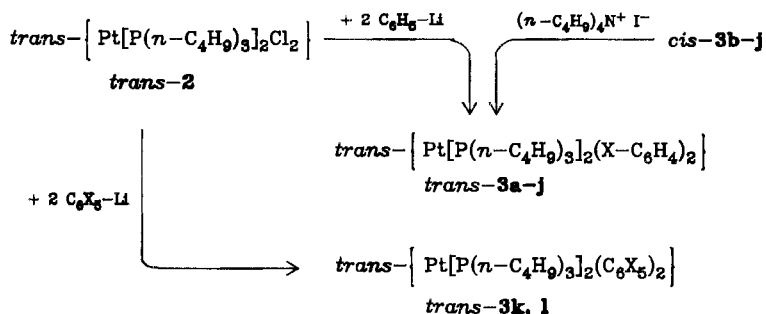
**1k, l***cis*-**3k, l**

	k	l
X	D	F

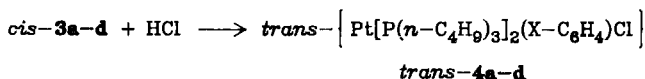
Über gleiche Synthesen entstanden aus Pentadeuteriophenyllithium (**1k**) bzw. Pentafluorphenyllithium (**1l**) und *cis*-**2** *cis*-Bis(pentadeuteriophenyl)bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) (*cis*-**3k**) bzw. *cis*-Bis(pentafluorphenyl)bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) (*cis*-**3l**).

Wurde bei diesen Reaktionen *trans*-Dichlorobis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) (*trans*-**2**) statt *cis*-**2** eingesetzt, so konnten zwar in einigen Fällen die entsprechend substituierten *trans*-Bis(phenyl)bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II)-Verbindungen erhalten werden; jedoch entstanden hierbei stets beträchtliche, häufig sogar überwiegende An-

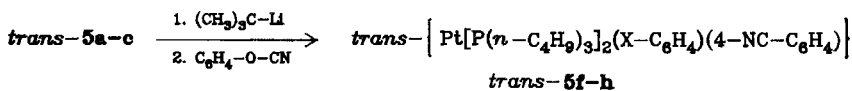
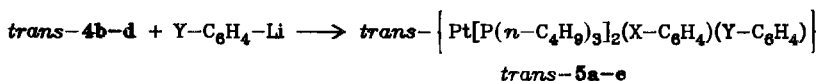
teile der zugehörigen *cis*-Konfigurationen⁶⁾, wodurch – besonders infolge aufwendiger Trenn- und Reinigungsoperationen – meist unbefriedigende Ausbeuten resultierten. Daher versuchten wir, die Verbindungen vom Typ *trans*-**3** durch Konfigurations-Isomerisierung unmittelbar aus *cis*-**3** zu gewinnen; so gelang es schließlich, *cis*-**3b–j** unter der Katalyse von Tetra-*n*-butylammoniumiodid in *trans*-**3b–j** umzulagern. *trans*-**3a**, *trans*-**3k, l** wurden dagegen ausschließlich aus *trans*-**2** und **1a**, bzw. **1k, l** dargestellt.



Aus *cis*-**3a–d** entstanden durch Protolyse mit einer äquimolaren Lösung von trockenem Chlorwasserstoff in Diethylether unter Konfigurationsumkehr die entsprechend substituierten *trans*-Chloro(phenyl)bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II)-Verbindungen *trans*-**4a–d**. Mit andersartig substituiertem Phenyllithium Y-C₆H₄-Li wurden daraus die gemischt-substituierten Verbindungen vom Typ *trans*-{Pt[P(*n*-C₄H₉)₃]₂(X-C₆H₄)(Y-C₆H₄)} (*trans*-**5a–e**) erhalten.



	a	b	c	d
X	H	4-CH ₃ O	4-(CH ₃) ₃ C	4-CF ₃



	a	b	c	d	e	f	g	h
X	4-(CH ₃) ₃ C	4-CH ₃ O	4-CF ₃	4-CF ₃	4-CF ₃	4-(CH ₃) ₃ C	4-CH ₃ O	4-CF ₃
Y	4-Br	4-Br	4-Br	4-Cl	4-CH ₃ O			

Schließlich wurden in *trans*-**5a–c** nach einem in Lit.⁷⁾ beschriebenen Verfahren bei -90°C mit *tert*-Butyllithium die Brom-Substituenten durch Lithium substituiert und die entstandenen lithiumorganischen Verbindungen mit Phenylcyanat in die entsprechend substituierten Verbindungen *trans*-{Pt[P(*n*-C₄H₉)₃]₂(X-C₆H₄)(4-NC-C₆H₄)} (*trans*-**5f–h**) übergeführt.

Die Positionen der Substituenten in den Phenylringen der synthetisierten Verbindungen ergaben sich zunächst aus der Konstitution der eingesetzten substituierten Phenyllithium-Edukte. Angesichts der Fähigkeit von Übergangsmetallverbindungen zur Katalyse von Umlagerungsreaktionen wurden sie jedoch auf unabhängigem Wege aus den IR-Spektren durch die Frequenzabhängigkeit der "out-of-plane"-(γ -)Schwingungen der an die Phenylringe gebundenen Wasserstoffatome vom Substitutionstyp⁸⁾ sowie – mit Ausnahme von *cis*- und *trans*-**3a, i, k, l** – durch die typischen AA'/BB'-Aufspaltungsmuster in den ¹H-NMR-Spektren 1,4-disubstituierter Benzolringe gesichert. – Die Konfiguration der Liganden am Zentralatom wurde für *cis*- und *trans*-**3a–k** und *trans*-**5a–h** aus den Multiplizitäten der oben diskutierten γ -Schwingungen⁹⁾ sowie aus den Kopplungskonstanten $^1J[^{195}\text{Pt},^{13}\text{C}]$, $^1J[^{195}\text{Pt},^{31}\text{P}]$, $^2J[^{31}\text{P},^{13}\text{C}]$ ⁵⁾ und $^3J[^{195}\text{Pt},\text{H}_{ortho}]$ ⁵⁾ widerspruchsfrei bestimmt. Für *trans*-**4a–d** folgte die Konfiguration aus der Pt–Cl-Valenzschwingungsfrequenz.

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

Experimenteller Teil

Verwendete Geräte und Methoden wie in Lit.^{1–3)}. Die zur Charakterisierung und zur Konfigurationsbestimmung dienenden ¹³C-, ³¹P- und ¹⁹⁵Pt-NMR-spektroskopischen Meßergebnisse werden in Lit.⁵⁾ zusammengefaßt.

Synthesen: Alle Arbeiten wurden – soweit erforderlich – nach der Schlenk-Technik in scharf getrockneten Reaktionsgefäßen unter Argon-Schutzgas durchgeführt.

cis-Bis(4-methoxyphenyl)bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) (*cis*-**3b**): Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 1,87 g (10 mmol) 4-Bromanisol in 50 ml absol. Diethylether wurden 6,3 ml (10 mmol) einer 1,6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan getropft; anschließend wurde 30 min bei gleicher Temp. weitergerührt. Danach wurden bei 0°C 0,67 g (1 mmol) *cis*-Dichlorobis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) (*cis*-**2**) in einer Portion zugegeben und das Reaktionsgemisch weitere 4 h bei 0°C gerührt. Dann wurde es auf Eiswasser gegossen und nach Phasentrennung die wässrige Phase dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die über Na₂SO₄ getrockneten vereinigten organischen Phasen wurden auf 15 ml eingeeengt, das Konzentrat wurde mit 40 ml Methanol versetzt und schließlich der leichter flüchtige Ether durch Einengen der Lösung im Rotationsverdampfer bis zur gerade beginnenden Trübung abgezogen. Die nach 24 h bei -20°C ausgefallenen Kristalle wurden in dem gerade erforderlichen Volumen CH₂Cl₂ gelöst und über eine 60-cm-Säule SiO₂ mit CCl₄ + CH₂Cl₂ (4:1) chromatographiert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels vom Eluat wurde der Rückstand in dem gerade erforderlichen Volumen Ether gelöst, mit 40 ml Methanol versetzt und wiederum der als Lösungsvermittler fungierende Ether bis zur beginnenden Trübung abgezogen. Nach 24 h bei -20°C kristallisierten 0,43 g (53%) *cis*-**3b** aus; Schmp. 105°C . – IR (KBr): 2820 (ν [CH₃O]); 809/800 cm^{-1} (1,4-Disubstitution; *cis*-Konfiguration). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 7.09/6.49$ (AA'/BB'; $J[\text{AB}] + J[\text{AB}'] = 9$ Hz; $^3J[^{195}\text{Pt},\text{H}_{ortho}] = 55$ Hz; *cis*-Kon-

figuration; $8H_{\text{aromat.}}$); 3.61 (s; 6H, CH_3O); Tri-*n*-butylphosphan: 1.42 (kompl. m; 36H; H_{α} , H_{β} , H_{γ}); *cis*-Konfiguration; 0.97 (kompl. m; 18H; H_{δ}); gem. Int.-Verh. $H_{\text{aromat.}} : H_{\text{OCH}_3} : H_{\text{Phosphan}} = 7.8 : 5.8 : 54.0$. – MS (EI): $M^+ m/z = 813$ (ber. 813 für ^{195}Pt).

$\text{C}_{38}\text{H}_{68}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (814.1) Ber. C 56.07 H 8.42 Gef. C 56.09 H 8.44

cis-Bis(4-*tert*-butylphenyl)bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) (*cis*-3c): Analog zu *cis*-3b aus 4.26 g (20 mmol) 1-Brom-4-*tert*-butylbenzol, 12.5 ml (20 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium/Hexan und 1.34 g (2 mmol) *cis*-2. Ausb. 1.16 g (67%); Schmp. 126 °C. – IR (KBr): 813/808 cm^{-1} (1,4-Disubstitution; *cis*-Konfiguration). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.20/6.88$ (AA'BB'; $J[\text{AB}] + J[\text{AB}'] = 8$ Hz; $^3J[^{195}\text{Pt}, H_{\text{ortho}}] = 57$ Hz; *cis*-Konfiguration; $8H_{\text{aromat.}}$); 1.17 (s; 18H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); Tri-*n*-butylphosphan: 1.40 (kompl. m; *cis*-Konfiguration; 36H; H_{α} , H_{β} , H_{γ}); 0.98 (kompl. m; 18H; H_{δ}); gem. Int.-Verh. $H_{\text{aromat.}} : H_{\text{aliph.}} = 7.7 : 72.0$. – MS (EI): $M^+ m/z = 865$ (ber. 865 für ^{195}Pt).

$\text{C}_{44}\text{H}_{80}\text{P}_2\text{Pt}$ (866.2) Ber. C 61.01 H 9.31 Gef. C 61.02 H 9.43

cis-Bis(tri-*n*-butylphosphan)bis[4-(trifluormethyl)phenyl]platin(II) (*cis*-3d): Analog zu *cis*-3b, jedoch bei -78°C , aus 4.50 g (20 mmol) 1-Brom-4-(trifluormethyl)benzol, 12.5 ml (20 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium/Hexan und 1.34 g (2 mmol) *cis*-2; Reinigung über 60 cm $\text{SiO}_2/\text{CHCl}_3$. Ausb. 1.35 g (76%); Schmp. 121 °C. – IR (KBr): 1322 ($\nu[\text{CF}_3]$); 823/817 cm^{-1} (1,4-Disubstitution; *cis*-Konfiguration). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.39/7.07$ (AA'BB'; $J[\text{AB}] + J[\text{AB}'] = 8$ Hz; $^3J[^{195}\text{Pt}, H_{\text{ortho}}] = 54$ Hz; *cis*-Konfiguration; $8H_{\text{aromat.}}$); Tri-*n*-butylphosphan: 1.42 (kompl. m; *cis*-Konfiguration; 36H; H_{α} , H_{β} , H_{γ}); 1.00 (kompl. m; 18H; H_{δ}); gem. Int.-Verh. $H_{\text{aromat.}} : H_{\text{aliph.}} = 8.0 : 54.0$. – MS (EI): $M^+ m/z = 889$ (ber. 889 für ^{195}Pt).

$\text{C}_{38}\text{H}_{62}\text{F}_6\text{P}_2\text{Pt}$ (889.9) Ber. C 51.29 H 7.02 Gef. C 51.23 H 6.99

cis-Bis(4-bromphenyl)bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) (*cis*-3e): Analog zu *cis*-3b aus 8.25 g (35 mmol) 1,4-Dibrombenzol, 18.8 ml (30 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium/Hexan und 2.01 g (3 mmol) *cis*-2. Ausb. 2.33 g (85%); Schmp. 112 °C. – IR (KBr): 801/799 cm^{-1} (1,4-Disubstitution; *cis*-Konfiguration). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.13/6.94$ (AA'BB'; $J[\text{AB}] + J[\text{AB}'] = 9$ Hz; $^3J[^{195}\text{Pt}, H_{\text{ortho}}] = 56$ Hz; *cis*-Konfiguration; $8H_{\text{aromat.}}$); Tri-*n*-butylphosphan: 1.42 (kompl. m; *cis*-Konfiguration; 36H; H_{α} , H_{β} , H_{γ}); 0.92 (kompl. m; H_{δ} ; 18H); gem. Int.-Verh. $H_{\text{aromat.}} : H_{\text{aliph.}} = 7.9 : 54.0$.

cis-Bis(4-chlorphenyl)bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) (*cis*-3f): Analog zu *cis*-3b aus 1.92 g (10 mmol) 1-Brom-4-chlorbenzol, 6.3 ml (10 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium/Hexan und 0.67 g (1 mmol) *cis*-2. Ausb. 0.70 g (85%); Schmp. 114 °C. – IR (KBr): 809/801 cm^{-1} (1,4-Disubstitution; *cis*-Konfiguration). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.13/6.48$ (AA'BB'; $J[\text{AB}] + J[\text{AB}'] = 8$ Hz; $^3J[^{195}\text{Pt}, H_{\text{ortho}}] = 55$ Hz; *cis*-Konfiguration; $8H_{\text{aromat.}}$); Tri-*n*-butylphosphan: 1.42 (kompl. m; *cis*-Konfiguration; 36H; H_{α} , H_{β} , H_{γ}); 0.97 (kompl. m; 18H; H_{δ}); gem. Int.-Verh. $H_{\text{aromat.}} : H_{\text{aliph.}} = 8.2 : 54.0$. – MS (EI): $M^+ m/z = 821$ (ber. 821 für ^{35}Cl , ^{195}Pt).

$\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (822.8) Ber. C 52.55 H 7.60 Gef. C 52.69 H 7.68

cis-Bis(tri-*n*-butylphosphan)bis[4-(trimethylsilyl)phenyl]platin(II) (*cis*-3g): Analog zu *cis*-3b aus 4.58 g (20 mmol) 1-Brom-4-(trimethylsilyl)benzol, 12.5 ml (20 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium/Hexan und 1.00 g (1.5 mmol) *cis*-2. Ausb. 0.86 g (64%); Schmp. 113 °C. – IR (KBr): 801/796 cm^{-1} (1,4-Disubstitution; *cis*-Konfiguration). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.31/6.99$ (AA'BB'; $J[\text{AB}] + J[\text{AB}'] = 8$ Hz; $^3J[^{195}\text{Pt}, H_{\text{ortho}}] = 56$ Hz; *cis*-Konfiguration; $8H_{\text{aromat.}}$); 0.13 (s; 18H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); Tri-*n*-butylphosphan: 1.47 (kompl. m; *cis*-Konfiguration; 36H; H_{α} , H_{β} , H_{γ}); 1.04 (kompl. m; 18H; H_{δ}); gem. Int.-Verh. $H_{\text{aromat.}} : H_{\text{Si}(\text{CH}_3)_3} : H_{\text{Phosphan}} = 8.6 : 17.4 : 54.0$. – MS (EI): $M^+ m/z = 897$ (ber. 897 für ^{195}Pt).

$\text{C}_{42}\text{H}_{80}\text{P}_2\text{PtSi}$ (898.3) Ber. C 56.16 H 8.98 Gef. C 56.16 H 9.08

cis-Bis(4-biphenyl)bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) (*cis*-3h): Analog zu *cis*-3b aus 2.33 g (10 mmol) 4-Brombiphenyl, 6.3 ml (10.0 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium/Hexan und 0.67 g (1 mmol) *cis*-2; Reinigung über eine 60-cm-Säule SiO₂ mit CCl₄. Ausb. 0.69 g (76%); Schmp. 148 °C. – IR (KBr): 818/814 cm⁻¹ (1,4-Disubstitution; *cis*-Konfiguration). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.90–7.00 (kompl. m; 18H_{aromat.}); Tri-*n*-butylphosphan: 1.47 (kompl. m; *cis*-Konfiguration; 36H; H_α, H_β, H_γ); 1.01 (kompl. m; 18H; H_δ); gem. Int.-Verh. H_{aromat.}: H_{aliph.} = 18.2:54.0. – MS (FD): M⁺ *m/z* = 905 (ber. 905 für ¹⁹⁵Pt).

C₄₆H₇₂P₂Pt (906.1) Ber. C 63.32 H 8.01 Gef. C 64.01 H 8.08

cis-Bis(4-deuteriophenyl)bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) (*cis*-3i): Analog zu *cis*-3b aus (10 mmol) 1-Brom-4-deuteriobenzol, 6.3 ml (10 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium/Hexan und 0.67 g (1 mmol) *cis*-2. Ausb. 0.54 g (71%); Schmp. 86 °C. – IR (KBr): 2270 (ν[C–D]); 831/827 cm⁻¹ (1,4-Disubstitution; *cis*-Konfiguration). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.28/6.81 (AA'BB'; J[AB] + J[AB'] = 7 Hz; ³J[¹⁹⁵Pt, H_{ortho}] = 56 Hz; *cis*-Konfiguration; 8H_{aromat.}); Tri-*n*-butylphosphan: 1.45 (kompl. m; *cis*-Konfiguration; 36H; H_α, H_β, H_γ); 1.00 (kompl. m; 18H; H_δ); gem. Int.-Verh. H_{aromat.}: H_{aliph.} = 8.0:54.0. – MS (EI): M⁺ *m/z* = 755 (ber. 755 für ¹⁹⁵Pt).

cis-Bis(2-deuteriophenyl)bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) (*cis*-3j): Analog zu *cis*-3b aus 3.16 g (20 mmol) 2-Brom-2-deuteriobenzol, 12.5 ml (20 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium/Hexan und 1.34 g (2 mmol) *cis*-2. Ausb. 1.0 g (66%); Schmp. 87 °C. – IR (KBr): 2238 (ν[C–D]); 731/722 cm⁻¹ (1,2-Disubstitution; *cis*-Konfiguration). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.3–6.8 (kompl. m; 8H_{aromat.}); Tri-*n*-butylphosphan: wie bei *cis*-3i. – MS (EI): M⁺ *m/z* = 755 (ber. 755 für ¹⁹⁵Pt).

C₃₆H₆₂D₂P₂Pt (755.9) Ber. C 57.20 H 8.53 (D als H ber.)

cis-3i: Gef. C 57.17 H 8.58 (D als H gem.)

cis-3j: Gef. C 57.29 H 8.53 (D als H gem.)

cis-Bis(pentadeuteriophenyl)bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) (*cis*-3k): Analog zu *cis*-3b aus 1.62 g (10 mmol) 1-Brompentadeuteriobenzol, 6.3 ml (10 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium/Hexan und 0.67 g (1 mmol) *cis*-2; Reinigung über eine 60-cm-Säule SiO₂ mit CHCl₃. Ausb. 0.48 g (64%); Schmp. 86 °C. – IR (KBr): 2278/2256 (ν[C–D]); 550/545 cm⁻¹ (γ[C–D]; *cis*-Konfiguration). – ¹H-NMR (CDCl₃): Tri-*n*-butylphosphan: δ = 1.44 (kompl. m; H_α, H_β, H_γ; *cis*-Konfiguration); 0.91 (kompl. m; H_δ). – MS (EI): M⁺ *m/z* = 763 (ber. 763 für ¹⁹⁵Pt).

C₃₆H₅₄D₁₀P₂Pt (764.0) Ber. C 56.49 H 8.44 (D als H ber.)

Gef. C 56.61 H 8.37 (D als H gem.)

cis-Bis(pentafluorphenyl)bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) (*cis*-3l): Analog zu *cis*-3b – jedoch bei –78 °C – aus 1.73 g (7 mmol) 1-Brompentafluorbenzol, 4.4 ml (7 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium/Hexan und 0.67 g (1 mmol) *cis*-2; Reinigung über eine 60-cm-Säule SiO₂ mit CCl₄. Ausb. 0.26 g (34%); Schmp. 110 °C. – IR (KBr): 1494, 955 cm⁻¹ (typisch für C₆F₅). – ¹H-NMR (CDCl₃): Tri-*n*-butylphosphan: δ = 1.50 (kompl. m; H_α, H_β, H_γ; *cis*-Konfiguration); 1.00 (kompl. m; H_δ). – MS (EI): M⁺ *m/z* = 933 (ber. 933 für ¹⁹⁵Pt).

C₃₆H₅₄F₁₀P₂Pt (933.9) Ber. C 46.30 H 5.83 Gef. C 46.29 H 5.86

trans-Diphenylbis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) (*trans*-3a): Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 10 ml (20 mmol) 2.0 M Phenyllithium (Benzol/Ether 3:1) in 40 ml absol. Benzol wurden in einer Portion 1.34 g (2 mmol) *trans*-Dichlorobis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) (*trans*-2) gegeben; das Reaktionsgemisch wurde 3 h bei 0 °C gerührt. Aufarbeitung wie bei *cis*-3b; Reinigung über eine 60-cm-Säule SiO₂ mit CHCl₃. Ausb. 0.48 g (32%) *trans*-3a; Schmp. 138 °C; Nebenprodukt 0.29 g (19%) *cis*-3a. – IR (KBr): 741, 708 cm⁻¹ (Monosubstitution; aus dem Singulett-Charakter dieser beiden Absorptionen folgt *trans*-Konfiguration⁹⁾). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.4–7.0 (kompl. m; 10H_{aromat.}; ³J[¹⁹⁵Pt, H_{ortho}] = 33 Hz; *trans*-Konfiguration); Tri-*n*-

butylphosphan: 1.32 (kompl. m; 36H; H_α, H_β, H_γ; *trans*-Konfiguration); 0.93 (kompl. m; 18H; H_δ). – MS (EI): M⁺ *m/z* = 753 (ber. 753 für ¹⁹⁵Pt).

C₃₆H₆₄P₂Pt (754.0) Ber. C 57.74 H 8.56 Gef. C 57.56 H 8.57

trans-Bis(4-methoxyphenyl)bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) (*trans*-3b): Eine Lösung von 0.17 g (0.2 mmol) *cis*-3b und 7 mg (0.02 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumiodid in der gerade erforderlichen Menge eines Gemisches aus CH₂Cl₂/CH₃OH (2:1) wurde 6 h bei Raumtemp. geführt. Dann wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in 100 ml Ether aufgenommen, die etherische Lösung zweimal mit je 50 ml Wasser ausgeschüttelt und über Na₂SO₄ getrocknet. Anschließend wurde die Lösung auf 15 ml eingeeengt und mit 50 ml Methanol versetzt. Im Rotationsverdampfer wurde nun der leichter flüchtige Ether und Methanol bis zur gerade beginnenden Trübung abgezogen. Bei –20°C kristallisierten innerhalb von 24 h 0.14 g (82%) *trans*-3b aus; Schmp. 171°C. – IR (KBr): 2818 (ν[H₃CO]); 813 cm⁻¹ (1,4-Disubstitution; *trans*-Konfiguration). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.26/6.64 (AA'BB'; J[AB] + J[AB'] = 8 Hz; ³J[¹⁹⁵Pt, H_{ortho}] = 33 Hz; *trans*-Konfiguration); 8 H_{aromat.}; 3.73 (s; 6H; OCH₃); Tri-*n*-butylphosphan: 1.32 (kompl. m; *trans*-Konfiguration); 36H; H_α, H_β, H_γ); 0.91 (kompl. m; 18H; H_δ); gem. Int.-Verh. 7.7: 6.0: 54.0. – MS (EI): M⁺ *m/z* = 813 (ber. 813 für ¹⁹⁵Pt).

C₃₈H₆₈O₂P₂Pt (814.1) Ber. C 56.07 H 8.42 Gef. C 56.15 H 8.48

trans-Bis(4-*tert*-butylphenyl)bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) (*trans*-3c): a) Analog zu *trans*-3a aus 2.29 g (10 mmol) 1-Brom-4-*tert*-butylbenzol, 6.3 ml (10 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium/Hexan und 0.67 g (1 mmol) *trans*-2; Reinigung über eine 60-cm-Säule SiO₂ mit CCl₄. Ausb. 0.31 g (36%).

b) Analog zu *trans*-3b aus 0.52 g (0.6 mmol) *cis*-3c und 22 mg (0.06 mmol) (*n*-C₄H₉)₄Ni; Reinigung über eine 60-cm-Säule SiO₂ mit CCl₄. Ausb. 0.20 g (38%); Schmp. 148°C. – IR (KBr): 815 cm⁻¹ (1,4-Disubstitution; *trans*-Konfiguration). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.29/6.95 (AA'BB'; J[AB] + J[AB'] = 7 Hz; ³J[¹⁹⁵Pt, H_{ortho}] = 32 Hz; *trans*-Konfiguration); 8 H_{aromat.}; 1.26 (s; 18H; C(CH₃)₃); Tri-*n*-butylphosphan: 1.30 (kompl. m; *trans*-Konfiguration); 36H; H_α, H_β, H_γ); 0.90 (kompl. m; 18H; H_δ); gem. Int.-Verh. H_{aromat.} : H_{aliph.} = 8.6: 72.0. – MS (EI): M⁺ *m/z* = 865 (ber. 865 für ¹⁹⁵Pt).

C₄₄H₈₀P₂Pt (866.2) Ber. C 61.01 H 9.31 Gef. C 61.19 H 9.49

trans-Bis(tri-*n*-butylphosphan)bis[4-(trifluormethyl)phenyl]platin(II) (*trans*-3d): Analog zu *trans*-3b aus 1.33 g (1.5 mmol) *cis*-3d und 56 mg (0.15 mmol) (*n*-C₄H₉)₄Ni. Ausb. 1.1 g (85%); Schmp. 155°C. – IR (KBr): 1323 (ν[CF₃]); 826 cm⁻¹ (1,4-Disubstitution; *trans*-Konfiguration). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.54/7.20 (AA'BB'; J[AB] + J[AB'] = 8 Hz; ³J[¹⁹⁵Pt, H_{ortho}] = 33 Hz; *trans*-Konfiguration); 8 H_{aromat.}; Tri-*n*-butylphosphan: 1.30 (kompl. m; *trans*-Konfiguration); 36H; H_α, H_β, H_γ); 0.92 (kompl. m; 18H; H_δ); gem. Int.-Verh. 8.0: 54.0. – MS (EI): M⁺ *m/z* = 889 (ber. 889 für ¹⁹⁵Pt).

C₃₈H₆₂F₆P₂Pt (889.9) Ber. C 51.29 H 7.02 Gef. C 51.24 H 7.06

trans-Bis(4-bromphenyl)bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) (*trans*-3e): Analog zu *trans*-3b aus 1.82 g (2 mmol) *cis*-3e und 74 mg (0.2 mmol) (*n*-C₄H₉)₄Ni; zusätzliche Reinigung über eine 60-cm-Säule SiO₂ mit CCl₄. Ausb. 1.53 g (84%); Schmp. 204°C. – IR (KBr): 802 cm⁻¹ (1,4-Disubstitution; *trans*-Konfiguration). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.27/7.11 (AA'BB'; J[AB] + J[AB'] = 9 Hz; ³J[¹⁹⁵Pt, H_{ortho}] = 33 Hz; *trans*-Konfiguration); 8 H_{aromat.}; Tri-*n*-butylphosphan: 1.30 (kompl. m; *trans*-Konfiguration); 46H; H_α, H_β, H_γ); 0.93 (kompl. m; 18H; H_δ); gem. Int.-Verh. H_{aromat.} : H_{aliph.} = 7.9: 54.0. – MS (EI): M⁺ *m/z* = 909 (ber. 909 für ¹⁹⁵Pt, ⁷⁹Br).

C₃₆H₆₂Br₂P₂Pt (911.8) Ber. C 47.42 H 6.85 Gef. C 47.45 H 6.66

trans-Bis(4-chlorphenyl)bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) (*trans*-3f): Analog zu *trans*-3b aus 0.82 g (1 mmol) *cis*-3f und 37 mg (0.1 mmol) (*n*-C₄H₉)₄Ni. Ausb. 0.55 g (67%); Schmp. 191°C. –

IR (KBr): 808 cm^{-1} (1,4-Disubstitution; *trans*-Konfiguration). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.30/6.94$ (AA'BB'; $J[\text{AB}] + J[\text{AB}'] = 8$ Hz; $^3J[^{195}\text{Pt}, \text{H}_{ortho}] = 33$ Hz; *trans*-Konfiguration; $8\text{H}_{aromat.}$); Tri-*n*-butylphosphan: 1.30 (kompl. m; *trans*-Konfiguration; 36H; H_α , H_β , H_γ); 0.92 (kompl. m; 18H; H_δ); gem. Int.-Verh. $\text{H}_{aromat.} : \text{H}_{aliph.} = 8.1 : 54.0$. – MS (EI): $\text{M}^+ m/z = 821$ (ber. 821 für ^{195}Pt , ^{35}Cl).

$\text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (822.8) Ber. C 52.55 H 7.60 Gef. C 52.47 H 7.57

trans-Bis(*tri-n*-butylphosphan)bis[4-(trimethylsilyl)phenyl]platin(II) (*trans*-3g): Analog zu *trans*-3b aus 0.90 g (1 mmol) *cis*-3g und 37 mg (0.1 mmol) (*n*- C_4H_9) $_4\text{NI}$. Ausb. 0.62 g (69%); Schmp. 145°C. – IR (KBr): 802 cm^{-1} (1,4-Disubstitution; *trans*-Konfiguration). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.37/7.03$ (AA'BB'; $J[\text{AB}] + J[\text{AB}'] = 7$ Hz; $^3J[^{195}\text{Pt}, \text{H}_{ortho}] = 32$ Hz; *trans*-Konfiguration; $8\text{H}_{aromat.}$); 0.21 (s; 18H; $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$); Tri-*n*-butylphosphan: 1.32 (kompl. m; *trans*-Konfiguration; 36H; H_α , H_β , H_γ); 0.91 (kompl. m; 18H; H_δ). – MS (EI): $\text{M}^+ m/z = 897$ (ber. 897 für ^{195}Pt , ^{28}Si).

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

trans-Bis(4-biphenyl)bis(*tri-n*-butylphosphan)platin(II) (*trans*-3h): a) Analog zu *trans*-3a aus 2.33 g (10 mmol) 4-Brombiphenyl, 6.3 ml (10 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium/Hexan und 0.67 g (1 mmol) *trans*-2; Reinigung über eine 60-cm-Säule SiO_2 mit CCl_4 . Ausb. 0.35 g (38%).

b) Analog zu *trans*-3b aus 0.54 g (0.6 mmol) *cis*-3h und 22 mg (0.06 mmol) (*n*- C_4H_9) $_4\text{NI}$; Reinigung über eine 80-cm-Säule SiO_2 mit CCl_4 . Ausb. 0.15 g (28%); Schmp. 169°C. – IR (KBr): 821 cm^{-1} (1,4-Disubstitution; *trans*-Konfiguration). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.80/7.05$ (kompl. m; $18\text{H}_{aromat.}$); Tri-*n*-butylphosphan: 1.36 (kompl. m; *trans*-Konfiguration; 36H; H_α , H_β , H_γ); 0.92 (kompl. m; 18H; H_δ); gem. Int.-Verh. $\text{H}_{aromat.} : \text{H}_{aliph.} = 18.4 : 54.0$. – MS (FD): $\text{M}^+ m/z = 905$ (ber. 905 für ^{195}Pt).

$\text{C}_{48}\text{H}_{72}\text{P}_2\text{Pt}$ (906.1) Ber. C 63.62 H 8.01 Gef. C 64.02 H 7.64

trans-Bis(4-deuteriophenyl)bis(*tri-n*-butylphosphan)platin(II) (*trans*-3i): Analog zu *trans*-3b aus 0.76 g (1 mmol) *cis*-3i und 37 mg (0.1 mmol) (*n*- C_4H_9) $_4\text{NI}$; Reinigung über eine 60-cm-Säule SiO_2 mit CCl_4 . Ausb. 0.40 g (53%); Schmp. 139°C. – IR (KBr): 2265 ($\nu[\text{C}-\text{D}]$); 835 cm^{-1} (1,4-Disubstitution; *trans*-Konfiguration). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.43/6.95$ (AA'BB'; $J[\text{AB}] + J[\text{AB}'] = 8$ Hz; $^3J[^{195}\text{Pt}, \text{H}_{ortho}] = 33$ Hz; *trans*-Konfiguration; $8\text{H}_{aromat.}$); Tri-*n*-butylphosphan: 1.32 (kompl. m; *trans*-Konfiguration; 36H; H_α , H_β , H_γ); 0.93 (kompl. m; 18H; H_δ). – MS (EI): $\text{M}^+ m/z = 755$ (ber. 755 für ^{195}Pt).

trans-Bis(2-deuteriophenyl)bis(*tri-n*-butylphosphan)platin(II) (*trans*-3j): Analog zu *trans*-3b aus 0.45 g (0.6 mmol) *cis*-3j und 22 mg (0.06 mmol) (*n*- C_4H_9) $_4\text{NI}$; Ausb. 0.23 g (51%); Schmp. 139°C. – IR (KBr): 2230 ($\nu[\text{C}-\text{D}]$); 736 cm^{-1} (1,2-Disubstitution; *trans*-Konfiguration). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.4-7.0$ (kompl. m; $8\text{H}_{aromat.}$); Tri-*n*-butylphosphan: 1.32 (kompl. m; *trans*-Konfiguration; 36H; H_α , H_β , H_γ); 0.90 (kompl. m; 18H; H_δ); gem. Int.-Verh. 8.0 : 54.0. – 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.)

trans-3i Gef. C 57.21 H 8.52 (D als H gem.)

trans-3j Gef. C 57.15 H 8.51 (D als H gem.)

trans-Bis(pentadeuteriophenyl)bis(*tri-n*-butylphosphan)platin(II) (*trans*-3k): Analog zu *trans*-3a aus 0.84 g (10 mmol) 1-Brompentadeuteriobenzol, 6.3 ml (10 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium/Hexan und 0.67 g (1 mmol) *trans*-2; Reinigung über eine 60-cm-Säule SiO_2 mit CHCl_3 . Ausb. 0.30 g (40%); Schmp. 137°C. – IR (KBr): 2275, 2250, 2225 ($\nu[\text{C}-\text{D}]$); 550 cm^{-1} ($\nu[\text{C}-\text{D}]$); *trans*-Konfiguration). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): Tri-*n*-butylphosphan: $\delta = 1.32$ (kompl. m; *trans*-

Konfiguration; 36H; H_α, H_β, H_γ); 0.93 (kompl. m; 18H; H_δ). – MS (EI): M⁺ *m/z* = 763 (ber. 763 für ¹⁹⁵Pt).

C₃₆H₅₄D₁₀P₂Pt (764.0) Ber. C 56.59 H 8.44 (D als H ber.)
Gef. C 56.50 H 8.47 (D als H gem.)

trans-Bis(pentafluorphenyl)bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) (*trans*-3I): Analog zu *trans*-3a aus 1.13 g (7 mmol) 1-Brompentafluorbenzol, 4.4 ml (7 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium/Hexan und 0.67 g (1 mmol) *trans*-2; Reinigung über eine 60-cm-Säule SiO₂ mit CCl₄. Ausb. 0.49 g (64%); Schmp. 182°C. – IR (KBr): 1497, 955 cm⁻¹ (C₆F₅). – ¹H-NMR (CDCl₃): Tri-*n*-butylphosphan: δ = 1.35 (kompl. m; *trans*-Konfiguration; 36H; H_α, H_β, H_γ); 0.95 (kompl. m; 18H; H_δ). – MS (EI): M⁺ *m/z* = 933 (ber. 933 für ¹⁹⁵Pt).

C₃₆H₃₄F₁₀P₂Pt (933.9) Ber. C 46.30 H 5.83 Gef. C 46.27 H 5.83

trans-Chloro(phenyl)bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) (*trans*-4a): Zu einer Lösung von 1.51 g (2 mmol) *cis*-3a in 40 ml absol. Diethylether wurden bei Raumtemp. 20 ml (2 mmol) einer 0.1 M Lösung von trockenem Chlorwasserstoff in Ether gegeben; das Gemisch wurde 3 h bei Raumtemp. gerührt, dann das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand in 40 ml Benzol 30 min zum Sieden erhitzt, um eine einheitliche Konfiguration zu erhalten. Dann wurde das Benzol abgezogen und der ölige Rückstand in dem gerade erforderlichen Volumen CHCl₃ gelöst und über eine 60-cm-Säule SiO₂ mit CHCl₃ chromatographiert. Der nach Entfernen des Lösungsmittels vom Eluat verbliebene Rückstand wurde in 10 ml Ether aufgenommen und diese Lösung mit 40 ml Methanol versetzt. Nach Abziehen des Ethers im Rotationsverdampfer bis zur beginnenden Trübung kristallisierten bei –20°C innerhalb von 24 h 1.28 g (90%) *trans*-4a aus; Schmp. 69°C. – IR (KBr): 736, 703 (Monosubstitution); 280 cm⁻¹ (ν[Pt–Cl]); *trans*-Konfiguration^(3,6). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.28 (kompl. m; J[AB] + J[AB'] = 8 Hz, gemessen am Pt,H-Satelliten; ³J[¹⁹⁵Pt, H_{ortho}] = 64 Hz; 5H_{aromat.}); Tri-*n*-butylphosphan: 1.48 (kompl. m; 36H; H_α, H_β, H_γ); 0.93 (kompl. m; 18H; H_δ); gem. Int.-Verh. H_{aromat.} : H_{aliphat.} = 5.0:54.0. – MS (EI): M⁺ *m/z* = 711 (ber. 711 für ¹⁹⁵Pt, ³⁵Cl).

C₃₀H₃₉ClP₂Pt (712.3) Ber. C 50.59 H 8.35 Gef. C 50.60 H 8.46

trans-Chloro(4-methoxyphenyl)bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) (*trans*-4b): Analog zu *trans*-4a aus 2.85 g (3.5 mmol) *cis*-3b und 35.0 ml (3.5 mmol) 0.1 M HCl/Ether; Reinigung über eine 60-cm-Säule SiO₂ mit CCl₄ + CH₂Cl₂ (1:1). Ausb. 2.21 g (85%); Schmp. 69°C. – IR (KBr): 2860 (ν[CH₃O]); 817 (1,4-Disubstitution); 277 cm⁻¹ (ν[Pt–Cl]); *trans*-Konfiguration). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.11/6.57 (AA'BB'; J[AB] + J[AB'] = 8 Hz; ³J[¹⁹⁵Pt, H_{ortho}] = 63 Hz; 4H_{aromat.}); 3.70 (s; 3H; OCH₃); Tri-*n*-butylphosphan: 1.44 (kompl. m; 36H; H_α, H_β, H_γ); 0.98 (kompl. m; 18H; H_δ); gem. Int.-Verh. 4.3:3.1:54.0. – MS (EI): M⁺ *m/z* = 741 (ber. 741 für ¹⁹⁵Pt, ³⁵Cl).

C₃₁H₆₁ClOP₂Pt (742.3) Ber. C 50.16 H 8.28 Gef. C 50.50 H 7.86

trans-Chloro(4-*tert*-butylphenyl)bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) (*trans*-4c): Analog zu *trans*-4a aus 1.30 g (1.5 mmol) *cis*-3c und 15 ml (1.5 mmol) 0.1 M HCl/Ether; Reinigung über eine 60-cm-Säule SiO₂ mit CCl₄ + CH₂Cl₂ (3:1). Ausb. 0.81 g (70%); Schmp. 74°C. – IR (KBr): 815 (1,4-Disubstitution); 276 cm⁻¹ (ν[Pt–Cl]); *trans*-Konfiguration). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.18/6.89 (AA'BB'; J[AB] + J[AB'] = 8 Hz; ³J[¹⁹⁵Pt, H_{ortho}] = 65 Hz; 4H_{aromat.}); 1.23 (s; 9H; C(CH₃)₃); Tri-*n*-butylphosphan: 1.47 (kompl. m; 36H; H_α, H_β, H_γ); 0.93 (kompl. m; 18H; H_δ); gem. Int.-Verh. H_{aromat.} : H_{aliphat.} = 3.9:63.0. – MS (FD): M⁺ *m/z* = 767 (ber. 767 für ¹⁹⁵Pt, ³⁵Cl).

C₃₄H₆₇ClP₂Pt (768.4) Ber. C 53.15 H 8.79 Gef. C 53.16 H 8.80

trans-Chlorobis(tri-*n*-butylphosphan)[4-(trifluormethyl)phenyl]platin(II) (*trans*-4d): Analog zu *trans*-4a aus 0.89 g (1 mmol) *cis*-3d und 10.0 ml (1 mmol) 0.1 M HCl/Ether; Reinigung über eine 60-cm-Säule SiO₂ mit CCl₄. Ausb. 0.27 g (34%). In diesem Fall des nur schwach basischen (Tri-

fluormethyl)phenyl-Liganden in *cis*-**3d** erhielten wir auf folgendem Weg bessere Ausbeuten: 1.85 g (5 mmol) Dichloro(1,2,5,6- η^4 -cyclooctadien)platin(II) wurden mit 1.54 g (5 mmol) Trimethyl[4-(trifluormethyl)phenyl]zinn in 60 ml 1,1,2,2-Tetrachlorethan gelöst und 14 h bei 80°C gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in dem gerade erforderlichen Volumen CH₂Cl₂ gelöst und über eine 80-cm-Säule SiO₂ mit CH₂Cl₂ chromatographiert. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels vom Eluat verbliebene Rückstand wurde in 20 ml CH₂Cl₂ (als Lösungsvermittler) gelöst, die Lösung mit 50 ml Methanol versetzt und das leichter flüchtige CH₂Cl₂ im Rotationsverdampfer bis zur gerade beginnenden Trübung abgezogen; innerhalb von 24 h kristallisierten bei -20°C 1.69 g (70%) Chloro(1,2,5,6- η^4 -cyclooctadien)[4-(trifluormethyl)phenyl]platin(II) aus; Schmp. 165°C. - IR (KBr): 1322 (ν[CF₃]); 819 (1,4-Disubstitution); 316 cm⁻¹ (ν[Pt-Cl]). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.30 (verbr. s; 4H_{aromat.}; J[AB] + J[AB'] = 7 Hz, gemessen am Pt,H-Satelliten, 1,4-Disubstitution; ³J[¹⁹⁵Pt,H_{ortho}] = 44 Hz); Cyclooctadien: 4.52/5.81 (Vinyl-H; *trans/cis* zu Cl; 2H, 2H; ²J[¹⁹⁵Pt,H] = 74 bzw. 34 Hz); 2.46/2.37 (CH₂; *trans/cis* zu Cl; ³J[¹⁹⁵Pt,H] = 36 Hz; 4H, 4H); gem. Int.-Verh. 3.8:4.1:8.0. - MS (EI): M⁺ m/z = 483 (ber. 483 für ¹⁹⁵Pt, ³⁵Cl).

C₁₅H₁₆ClF₃Pt (483.8) Ber. C 37.24 H 3.33 Gef. C 37.24 H 3.41

1.21 g (2.5 mmol) [Pt(COD)(4-CF₃C₆H₄)Cl] und 1.21 g (6 mmol) Tri-*n*-butylphosphan wurden in 60 ml N₂-gesättigtem CH₂Cl₂ gelöst und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbliebene Rückstand wurde in 50 ml Benzol aufgenommen und die Lösung weiterverarbeitet, wie bei *trans*-**4a** beschrieben. Reinigung über eine 60-cm-Säule SiO₂ mit CCl₄. Ausb. 1.72 g (88%); Schmp. 54°C. - IR (KBr): 1312 (ν[CF₃]); 826 (1,4-Disubstitution); 285 cm⁻¹ (ν[Pt-Cl]). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.45/7.13 (AA'BB'; J[AB] + J[AB'] = 8 Hz; ³J[¹⁹⁵Pt,H_{ortho}] = 65 Hz; 4H_{aromat.}); Tri-*n*-butylphosphan: 1.48 (kompl. m; 36H; H_α, H_β, H_γ); 0.94 (kompl. m; 18H; H_δ); gem. Int.-Verh. H_{aromat.}:H_{aliphat.} = 4.2:54.0. - MS (EI): M⁺ m/z = 779 (ber. 779 für ¹⁹⁵Pt, ³⁵Cl).

C₃₁H₅₁ClF₃P₂Pt (780.3) Ber. C 47.72 H 7.49 Gef. C 47.73 H 7.49

trans-(4-Bromphenyl)(4-*tert*-butylphenyl)bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) (*trans*-**5a**): Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 2.83 g (12 mmol) 1,4-Dibrombenzol in 50 ml absol. Diethylether wurden 7.5 ml (12 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan gegeben; das Gemisch wurde 1 h bei 0°C gerührt. Dann wurden 0.92 g (1.2 mmol) *trans*-**4c** so zugegeben, daß die Temp. 0°C nicht überstieg; schließlich wurde 5 h bei 0°C intensiv gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Eis/Wasser hydrolysiert und die wässrige Phase dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbliebene ölige Rückstand wurde in 20 ml Ether gelöst und mit 50 ml Methanol versetzt. Dann wurde im Rotationsverdampfer der Ether bis zur gerade beginnenden Trübung der Lösung abgezogen. Die nach 24 h bei -20°C ausgefallenen und isolierten Kristalle wurden in dem gerade erforderlichen Volumen CH₂Cl₂ gelöst und die Lösung über eine 40-cm-Säule SiO₂ mit CCl₄/Hexan (1:1) chromatographiert. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels vom Eluat verbliebene Rückstand wurde in 10 ml Ether aufgenommen und die Lösung mit 40 ml Methanol versetzt. Nach dem Abziehen des Ethers (s. o.) kristallisierten innerhalb von 24 h bei -20°C 0.44 g (41%) *trans*-**5a** aus; Schmp. 129°C. - IR (KBr): 812 und 799 cm⁻¹ (1,4-Disubstitution an beiden Phenylringen; *trans*-Konfiguration). - ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.6-6.8 (kompl. m; 8H_{aromat.}; keine Kopplungen analysierbar); 1.26 (s; 9H; C(CH₃)₃); Tri-*n*-butylphosphan: 1.30 (kompl. m; *trans*-Konfiguration; 36H; H_α, H_β, H_γ); 0.92 (kompl. m; 18H; H_δ); gem. Int.-Verh. H_{aromat.}:H_{aliphat.} = 8.0:63.0. - MS (EI): M⁺ m/z = 887 (ber. 887 für ¹⁹⁵Pt, ⁷⁹Br).

C₄₀H₇₁BrP₂Pt (889.0) Ber. C 54.05 H 8.05 Gef. C 54.05 H 7.96

trans-(4-Bromphenyl)(4-methoxyphenyl)bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) (*trans*-**5b**): Analog zu *trans*-**5a** aus 4.72 g (20 mmol) 1,4-Dibrombenzol, 12.5 ml (20 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium/

Hexan und 1.48 g (2 mmol) *trans*-**4b**; Reinigung über eine 60-cm-Säule SiO₂ mit CCl₄ + CH₂Cl₂ (1:1). Ausb. 0.97 g (56%); Schmp. 189°C. – IR (KBr): 2857 (ν[CH₃O]); 813 und 801 cm⁻¹ (1,4-Disubstitution an beiden Ringen; *trans*-Konfiguration). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.23/7.08 (AA'BB'; J[AB] + J[AB'] = 8 Hz; ³J[¹⁹⁵Pt, H_{ortho}] = 33 Hz; *trans*-Konfiguration; 4H_{aromat.} in 4-BrC₆H₄); 7.28/6.65 (AA'BB'; J[AB] + J[AB'] = 8 Hz; ³J[¹⁹⁵Pt, H_{ortho}] = 32 Hz; 4H_{aromat.} in 4-CH₃OC₆H₄); 3.72 (s; 3H; OCH₃); Tri-*n*-butylphosphan: 1.31 (kompl. m; *trans*-Konfiguration; 36 H; H_α, H_β, H_γ); 0.91 (kompl. m; 18 H; H_δ); gem. Int.-Verh. H_{aromat.}:H_{OCH₃}:H_{Phosphan} = 8.0:2.6:54.0. – MS (EI): M⁺ *m/z* = 861 (ber. 861 für ¹⁹⁵Pt, ⁷⁹Br).

C₃₇H₆₅BrOP₂Pt (862.9) Ber. C 51.50 H 7.59 Gef. C 51.43 H 7.24

trans-(4-Bromphenyl)bis(tri-*n*-butylphosphan)[4-(trifluormethyl)phenyl]platin(II) (*trans*-**5c**): Analog zu *trans*-**5a** aus 2.36 g (10 mmol) 1,4-Dibrombenzol, 6.3 ml (10 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium/Hexan und 0.78 g (1 mmol) *trans*-**4d**; Reinigung über eine 60-cm-Säule SiO₂ mit CCl₄ + Hexan (1:1). Ausb. 0.49 g (54%); Schmp. 172°C. – IR (KBr): 1319 (ν[CF₃]); 819 und 799 cm⁻¹ (1,4-Disubstitution an beiden Phenylringen; *trans*-Konfiguration). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.27/7.11 (AA'BB' in 4-BrC₆H₄; J[AB] + J[AB'] = 8 Hz; 4H); 7.53/7.20 (AA'BB' in 4-CF₃-C₆H₄; J[AB] + J[AB'] = 8 Hz; ³J[¹⁹⁵Pt, H_{ortho}] = 33 Hz; *trans*-Konfiguration); Tri-*n*-butylphosphan: 1.29 (kompl. m; *trans*-Konfiguration; 36 H; H_α, H_β, H_γ); 0.93 (kompl. m; 18 H; H_δ); gem. Int.-Verh. H_{aromat.}:H_{aliphat.} = 8.1:54.0. – MS (EI): M⁺ *m/z* = 899 (ber. 899 für ¹⁹⁵Pt, ⁷⁹Br).

C₃₇H₆₂BrF₃P₂Pt (900.8) Ber. C 49.33 H 6.94 Gef. C 49.71 H 6.88

trans-(4-Chlorphenyl)bis(tri-*n*-butylphosphan)[4-(trifluormethyl)phenyl]platin(II) (*trans*-**5d**): Analog zu *trans*-**5a** aus 2.30 g (12 mmol) 1-Brom-4-chlorbenzol, 7.5 ml (12 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium/Hexan und 0.94 g (1.2 mmol) *trans*-**4d**; Reinigung über eine 60-cm-Säule SiO₂ mit CCl₄. Ausb. 0.55 g (54%); Schmp. 166°C. – IR (KBr): 1319 (ν[CF₃]); 821 cm⁻¹ (1,4-Disubstitution). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.32/6.96 (AA'BB' in 4-ClC₆H₄; J[AB] + J[AB'] = 8 Hz; 4H); 7.53/7.19 (AA'BB' in 4-CF₃C₆H₄; J[AB] + J[AB'] = 8 Hz; ³J[¹⁹⁵Pt, H_{ortho}] = 33 Hz; *trans*-Konfiguration; 4H); Tri-*n*-butylphosphan: 1.30 (kompl. m; *trans*-Konfiguration; 36 H; H_α, H_β, H_γ); 0.92 (kompl. m; 18 H; H_δ); gem. Int.-Verh. H_{aromat.}:H_{aliphat.} = 8.1:54.0. – MS (EI): M⁺ *m/z* = 855 (ber. 855 für ¹⁹⁵Pt, ³⁵Cl).

C₃₇H₆₂ClF₃P₂Pt (856.4) Ber. C 51.89 H 7.30 Gef. C 52.29 H 7.45

trans-(4-Methoxyphenyl)bis(tri-*n*-butylphosphan)[4-(trifluormethyl)phenyl]platin(II) (*trans*-**5e**): Analog zu *trans*-**5a** aus 1.87 g (10 mmol) 4-Bromanisol, 6.3 ml (10 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium/Hexan und 0.78 g (1 mmol) *trans*-**4d**; Reinigung über eine 60-cm-Säule SiO₂ mit CCl₄. Ausb. 0.20 g (23%); Schmp. 157°C. – IR (KBr): 2858 (ν[CH₃O]); 1320 (ν[CF₃]); 819 cm⁻¹ (1,4-Disubstitution). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.53/7.19 (AA'BB' in 4-CF₃C₆H₄; J[AB] + J[AB'] = 8 Hz; ³J[¹⁹⁵Pt, H_{ortho}] = 34 Hz; *trans*-Konfiguration; 4H); 7.25/6.65 (AA'BB' in 4-CH₃OC₆H₄; J[AB] + J[AB'] = 8 Hz; ³J[¹⁹⁵Pt, H_{ortho}] = 32 Hz; 4H); 3.73 (s; 3H; OCH₃); Tri-*n*-butylphosphan: 1.31 (kompl. m; *trans*-Konfiguration; 36 H; H_α, H_β, H_γ); 0.91 (kompl. m; 18 H; H_δ); gem. Int.-Verh. 8.5:3.0:54.0. – MS (EI): M⁺ *m/z* = 851 (ber. 851 für ¹⁹⁵Pt).

C₃₈H₆₅F₃OP₂Pt (852.0) Ber. C 53.57 H 7.69 Gef. C 52.94 H 7.67

trans-(4-*tert*-Butylphenyl)(4-cyanphenyl)bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) (*trans*-**5f**): Zu einer auf –78°C gekühlten Lösung von 0.67 g (0.75 mmol) *trans*-**5a** in 90 ml absol. Diethylether wurden unter Rühren 2.0 ml (3 mmol) 1.5 M *tert*-Butyllithium/Hexan zugegeben; die Mischung wurde noch 20 min bei –78°C gerührt. Dann wurde die Temperatur – zur Vermeidung des überschüssigen *tert*-Butyllithiums – durch Entfernen des festen CO₂ aus dem Aceton-Kältebad innerhalb von 1.5 h auf –25°C erhöht. Danach wurde auf –90°C abgekühlt und eine Lösung von 0.71 g (6 mmol) Phenylcyanat in 4 ml Ether in einer Portion zugegeben, 30 min bei –90°C gerührt und

das Reaktionsgemisch innerhalb von 1.5 h auf -30°C erwärmt. Dann wurde das Produkt auf Wasser gegossen und wie bei *trans-5a* aufgearbeitet. Reinigung über eine 60-cm-Säule SiO_2 mit CH_2Cl_2 . Ausb. 0.33 g (53%); Schmp. 129°C . – IR (KBr): 2212 ($\nu[\text{C}\equiv\text{N}]$); 817 cm^{-1} (1,4-Disubstitution). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.24/6.97$ (AA'BB' in $4\text{-(CH}_3)_3\text{CC}_6\text{H}_4$; 4H; $J[\text{AB}] + J[\text{AB}'] = 7\text{ Hz}$); $7.59/7.17$ (AA'BB' in $4\text{-CNC}_6\text{H}_4$; 4H; $J[\text{AB}] + J[\text{AB}'] = 7\text{ Hz}$); $^3J[^{195}\text{Pt}, \text{H}_{ortho}] = 33\text{ Hz}$; *trans*-Konfiguration); 1.25 (s; 9H; $(\text{CH}_3)_3\text{C}$); Tri-*n*-butylphosphan: 1.29 (kompl. m; *trans*-Konfiguration; 36H; $\text{H}_\alpha, \text{H}_\beta, \text{H}_\gamma$); 0.91 (kompl. m; 18H; H_δ); gem. Int.-Verh. $\text{H}_{aromat.} : \text{H}_{aliph.} = 8.0 : 63.0$. – MS (EI): $\text{M}^+ m/z = 834$ (ber. 834 für ^{195}Pt).

$\text{C}_{41}\text{H}_{71}\text{NP}_2\text{Pt}$ (835.1) Ber. C 58.97 H 8.57 N 1.68 Gef. C 59.05 H 8.52 N 1.70

trans-(4-Cyanphenyl)(4-methoxyphenyl)bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) (*trans-5g*): Analog zu *trans-5f* aus 0.86 g (1 mmol) *trans-5b*, 2.7 ml (4 mmol) 1.5 M *tert*-Butyllithium/Hexan und 0.95 g (8 mmol) Phenylcyanat; Reinigung über eine 60-cm-Säule SiO_2 mit $\text{CCl}_4 + \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (1:1). Ausb. 0.55 g (67%); Schmp. 172°C . – IR (KBr): 2860 ($\nu[\text{CH}_3\text{O}]$); 2215 ($\nu[\text{C}\equiv\text{N}]$); 816 cm^{-1} (1,4-Disubstitution). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.56/7.14$ (AA'BB' in $4\text{-CNC}_6\text{H}_4$; 4H; $J[\text{AB}] + J[\text{AB}'] = 7\text{ Hz}$; $^3J[^{195}\text{Pt}, \text{H}_{ortho}] = 31\text{ Hz}$; *trans*-Konfiguration); $7.20/6.64$ (AA'BB' in $4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$; 4H; $J[\text{AB}] + J[\text{AB}'] = 8\text{ Hz}$; $^3J[^{195}\text{Pt}, \text{H}_{ortho}] = 32\text{ Hz}$); 3.70 (s; 3H; CH_3O); Tri-*n*-butylphosphan: 1.29 (kompl. m; *trans*-Konfiguration; 36H; $\text{H}_\alpha, \text{H}_\beta, \text{H}_\gamma$); 0.90 (kompl. m; 18H; H_δ); gem. Int.-Verh. $\text{H}_{aromat.} : \text{H}_{\text{OCH}_3} : \text{H}_{\text{Phosphan}} = 8.0 : 3.1 : 54.0$. – MS (EI): $\text{M}^+ m/z = 808$ (ber. 808 für ^{195}Pt).

$\text{C}_{38}\text{H}_{65}\text{NOP}_2\text{Pt}$ (809.0) Ber. C 56.42 H 8.10 N 1.73 Gef. C 56.39 H 8.06 N 1.80

trans-(4-Cyanphenyl)bis(tri-*n*-butylphosphan)[4-(trifluormethyl)phenyl]platin(II) (*trans-5h*): Analog zu *trans-5f* aus 0.45 g (0.5 mmol) *trans-5c*, 1.4 ml (2 mmol) 1.5 M *tert*-Butyllithium/Hexan und 0.48 g (4 mmol) Phenylcyanat; Reinigung über eine 60-cm-Säule SiO_2 mit $\text{CCl}_4 + \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (3:1). Ausb. 0.27 g (63%); Schmp. 181°C . – IR (KBr): 2216 ($\nu[\text{CN}]$); 1322 ($\nu[\text{CF}_3]$); 822 cm^{-1} (1,4-Disubstitution). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.51/7.20$ (AA'BB' in $4\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$; 4H; $J[\text{AB}] + J[\text{AB}'] = 8\text{ Hz}$; $^3J[^{195}\text{Pt}, \text{H}_{ortho}] = 32\text{ Hz}$; *trans*-Konfiguration); $7.56/7.20$ (AA'BB' in $4\text{-CNC}_6\text{H}_4$; 4H; $J[\text{AB}] + J[\text{AB}'] = 8\text{ Hz}$; $^3J[^{195}\text{Pt}, \text{H}_{ortho}] = 32\text{ Hz}$); Tri-*n*-butylphosphan: 1.29 (kompl. m; *trans*-Konfiguration; 36H; $\text{H}_\alpha, \text{H}_\beta, \text{H}_\gamma$); 0.93 (kompl. m; 18H; H_δ). – MS (EI): $\text{M}^+ m/z = 846$ (ber. 846 für ^{195}Pt).

$\text{C}_{38}\text{H}_{62}\text{F}_3\text{NP}_2\text{Pt}$ (847.0) Ber. C 53.89 H 7.38 N 1.65 Gef. C 53.68 H 7.14 N 1.64

- 1) H. A. Brune, J. Unsin, H. G. Alt, G. Schmidtberg und K.-H. Spohn, Chem. Ber. **117**, 1606 (1984).
- 2) H. A. Brune, M. Falck, R. Hemmer, G. Schmidtberg und H. G. Alt, Chem. Ber. **117**, 2791 (1984).
- 3) H. A. Brune, M. Falck, R. Hemmer und H. G. Alt, Chem. Ber. **117**, 2803 (1984).
- 4) R. Baumgärtner, Diplomarbeit, Univ. Ulm 1984.
- 5) W.-D. Müller, H. G. Alt, K.-H. Spohn und H. A. Brune, Chem. Ber., in Vorbereitung.
- 6) W.-D. Müller, Dissertation, Univ. Ulm 1984.
- 7) W.-D. Müller und H. A. Brune, Chem. Ber. **118**, 4347 (1985).
- 8) 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. Meihorn, E. Müller und D. Treibmann, Fachstudium Chemie, Arbeitsbuch 3: Strukturaufklärung – Spektroskopie und Röntgenbeugung, S. 227, Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- 9) W.-D. Müller und H. A. Brune, J. Organomet. Chem. (1985), im Druck.

[40/85]