

Synthese zweikerniger Platin-Verbindungen mit 1,4-Phylen-Brücke

Wolf-Dieter Müller und Hans Albert Brune*

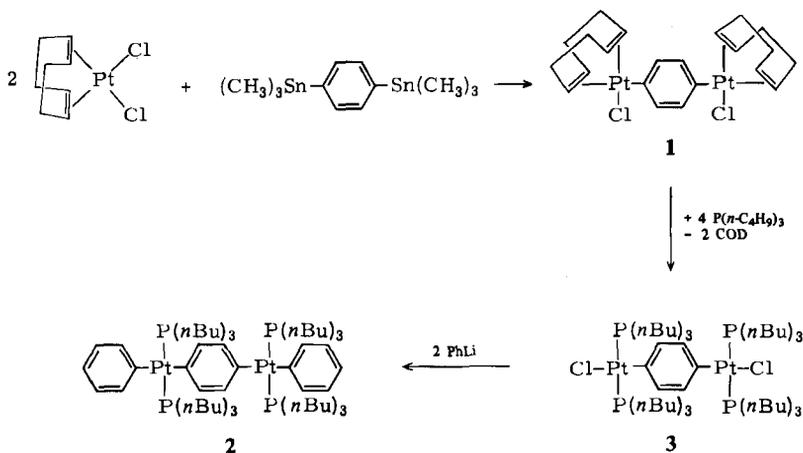
Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität Ulm,
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm/Donau

Eingegangen am 8. August 1985

Syntheses of Dinuclear Platinum Compounds Containing a 1,4-Phenylene Bridge

Syntheses of 1,4-phenylene bridged dinuclear platinum-organic compounds dichlorobis(1,2,5,6- η^4 -1,5-cyclooctadiene)(μ -1,4-phenylene)diplatinum(II) (1), *all-trans*-dichloro(μ -1,4-phenylene)tetrakis(tributylphosphane)diplatinum(II) (3), and *all-trans*-diphenyl(μ -1,4-phenylene)tetrakis(tributylphosphane)diplatinum(II) (2) are reported.

In einer ^{19}F -NMR-spektroskopischen Untersuchung an *cis*-Diphenylplatin(II)-Verbindungen mit substituierten platin-gebundenen Phenyl-Ringen konnten wir nachweisen, daß der σ -Bindung zwischen Platin und den Phenyl-Ringen d_{π} - p_{π} -Bindungsanteile überlagert sind¹⁾. Wir haben uns daraufhin die Frage gestellt, wie sich dieser Typ konjugativer Wechselwirkung auf die elektronischen Eigenschaften solcher Moleküle auswirkt, in denen in linearer Anordnung alternierend Platin-Atome und Phenyl-Ringe miteinander verbunden sind. In diesem Zusammenhang beschreiben wir die Synthese von *all-trans*-Diphenyl(μ -1,4-phenylene)tetrakis(tributylphosphan)diplatin(II) (2) als dem einfachsten Vertreter der Reihe mit diesem Strukturmerkmal.



Durch Umsetzung von 1,4-Bis(trimethylstannyl)benzol²⁾ mit der doppelt molaren Menge von Dichlorobis(1,2,5,6- η^4 -1,5-cyclooctadien)platin(II)³⁾ wurde Dichlorobis(1,2,5,6- η^4 -1,5-cyclo-

octadien(μ -1,4-phenyl)diplatin(II) (**1**) erhalten, in dem durch Ligandenaustausch beide 1,5-Cyclooctadien-Liganden durch überschüssiges Tributylphosphan unter Konfigurationsumkehr an beiden Zentralatomen zum *all-trans*-Dichloro(μ -1,4-phenyl)tetrakis(tributylphosphan)diplatin(II) (**3**) substituiert wurden. In **3** konnten schließlich mit überschüssigem Phenyllithium unter Erhalt der beiden bereits ausgebildeten Platin-Kohlenstoff-Bindungen beide Chlor-Liganden durch Phenyl-Liganden unter Entstehung von **2** ausgetauscht werden. Über die elektronischen Eigenschaften der Verbindungen vom Typ **2** wird in größerem Zusammenhang gesondert berichtet.

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

Experimenteller Teil

Verwendete Geräte und Methoden wie in Lit.⁴⁻⁶.

Synthesen: Alle Arbeiten wurden in der Schlenk-Technik in scharf getrockneten Reaktionsgefäßen unter Schutzgas (nachgereinigter N₂ bzw. Argon) durchgeführt.

Dichlorobis(1,2,5,6- η^4 -1,5-cyclooctadien)(μ -1,4-phenyl)diplatin(II) (1**):** Zu einer Lösung von 2.25 g (6.0 mmol) Dichloro(1,2,5,6- η^4 -1,5-cyclooctadien)platin(II)³ in 200 ml absol. CH₂Cl₂ wurden 1.21 g (3.0 mmol) 1,4-Bis(trimethylstannyl)benzol² in einer Portion gegeben. Anschließend wurde 12 h unter Rückfluß erhitzt. Das ausgefallene, (in allen Lösungsmitteln) schwerlösliche **1** wurde abzentrifugiert, mit 40 ml CH₂Cl₂ versetzt, 10 min im Ultraschallbad digeriert, erneut abzentrifugiert und schließlich bei Raumtemp. i. Vak. getrocknet. Ausb. 2.1 g (93%), Schmp. 262°C (Zers.). Infolge der Schwerlöslichkeit konnten keine Lösungsspektren und auch kein FD-Massenspektrum registriert werden. – IR (KBr): 790 (1,4-Disubstitution); 314 cm⁻¹ (ν[Pt–Cl]). – MS (EI): kein Molekülpeak; schwerstes Fragment M⁺ m/z = 414 ([Pt(COD)(C₆H₄)Cl]⁺). Weitere Identifizierung durch Derivatisierung zu **3** und **2**.

C₂₂H₂₈Cl₂Pt (753.6) Ber. C 35.07 H 3.75 Gef. C 34.73 H 3.62

***all-trans*-Dichloro(μ -1,4-phenyl)tetrakis(tributylphosphan)diplatin(II) (**3**):** Zu einer intensiv gerührten Suspension von 0.75 g (1.0 mmol) **1** in 50 ml Ar-gesättigtem CH₂Cl₂ wurden 0.91 g (4.5 mmol) Tributylphosphan gegeben, und das Gemisch wurde noch 2 h bei Raumtemp. gerührt; dabei löste sich **1** vollständig auf. Die nun klare Lösung wurde auf 10 ml eingengt und dann mit 40 ml Methanol versetzt. Durch Einengen auf 30 ml wurde das CH₂Cl₂ entfernt. Die bei –20°C innerhalb von 24 h ausgefallenen Kristalle wurden isoliert und in dem gerade erforderlichen Volumen CH₂Cl₂ gelöst; die Lösung wurde dann in CH₂Cl₂ über eine 60-cm-SiO₂-Säule chromatographiert, das Eluat zur Trockne eingengt, der Rückstand in 10 ml Diethylether aufgenommen, diese Lösung mit 40 ml Methanol versetzt und der – als Lösungsvermittler erforderliche – Ether im Rotationsverdampfer bis zur beginnenden Trübung der Lösung abgezogen. Aus der verbliebenen Lösung kristallisierte innerhalb von 24 h bei –20°C **3** aus, das i. Vak. bei Raumtemp. getrocknet wurde. Ausb. 0.92 g (68%), Schmp. 173°C. – IR (KBr): 802 (1,4-Disubstitution); 271 cm⁻¹ (ν[Pt–Cl]; *trans*-Konfiguration⁹). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.98 (kompl. m; 36H; CH₃); 1.52 (kompl. m; 72H; [CH₂]₃); 6.81 (verbr. s; 4H; H_{aromat}); J[AB] + J[AB'] = 7 Hz, beobachtet am ¹⁹⁵Pt, H-Satelliten; ³J[¹⁹⁵Pt, H_a] = 62 Hz; gem. Int.-Verhältnis H_{aromat}:H_{aliphat} = 4.4:108.0. – ¹³C-NMR (CDCl₃): Tributylphosphan: δ = 20.6 (C _{α} ; ²J[¹⁹⁵Pt, ¹³C _{α}] = 33 Hz; ¹J[³¹P_A, ¹³C _{α}] = 34 Hz); 25.8 (C _{β} ; ³J[¹⁹⁵Pt, ¹³C _{β}] = 22 Hz); 24.3 (C _{γ} ; ³J[³¹P_A, ¹³C _{γ}] + ⁵J[³¹P_B, ¹³C _{γ}] = 13 Hz); 13.8 (C _{δ}). Phenyl: 127.9 (C-1; ¹J[¹⁹⁵Pt, ¹³C-1] = 928 Hz, *trans*-Konfiguration⁷); 136.9 (C-2; ²J[¹⁹⁵Pt, ¹³C-2] = 32 Hz); δ (C-3) = δ (C-2) = δ (C-5) = δ (C-6); δ (C-4) = δ (C-1); ³J[¹⁹⁵Pt, ¹³C-3] = 71 Hz; das Signal von C-1/C-4 wird durch die beiden ³¹P mit

$^2J[^{31}\text{P}_{\text{cis}}, \text{C}-1] = 10$ Hz zum Triplett aufgespalten; dies ist Beweis für die *trans*-Konfiguration der Tributylphosphan-Liganden. — MS (EI): $\text{M}^+ m/z = 1344$ (ber. 1344 für ^{35}Cl , ^{195}Pt).

$\text{C}_{54}\text{H}_{112}\text{Cl}_2\text{P}_4\text{Pt}$ (1346.5) Ber. C 48.17 H 8.32 Gef. C 48.01 H 8.32

all-trans-Diphenyl(μ-1,4-phenylen)tetrakis(tributylphosphan)diplatin(II) (2): Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 0.67 g (0.50 mmol) **3** in 40 ml absol. Benzol wurden 2.5 ml (5.0 mmol) 2 M Phenyllithium in Benzol/Ether (3:1) getropft. Das Gemisch wurde dann 4 h bei 0°C gerührt, anschließend mit Eis/Wasser hydrolysiert und die wäßrige Phase dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert; von den mit Na_2SO_4 getrockneten vereinigten organischen Phasen wurde im Rotationsverdampfer das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in dem gerade erforderlichen Volumen CCl_4 aufgenommen und die Lösung über eine 60-cm-Säule mit SiO_2 (Akt. II) chromatographiert. Der nach Entfernen des Lösungsmittels verbliebene Rückstand wurde in 10 ml Ether aufgelöst, die Lösung mit 40 ml Methanol versetzt und der Ether durch Einengen bis zur beginnenden Trübung wieder abgezogen. Nach 24 h bei -20°C waren 0.45 g (63%) **2** auskristallisiert; Schmp. 145°C. — IR (KBr): 797 (1,4-Disubstitution); 728 und 702 cm^{-1} (Monosubstitution). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.93$ (kompl. m; 36H; CH_3); 1.35 (kompl. m; 72H; $[\text{CH}_2]_3$); 6.50–7.05 (kompl. m; 10 $\text{H}_{\text{aromat.}}$; $J[\text{AB}] + J[\text{AB}'] = 9$ Hz, gemessen am ^{195}Pt , H-Satelliten); 7.40 (s; 4H; μ -1,4- C_6H_4 ; $J[\text{AB}] + J[\text{AB}'] = 7$ Hz; $^3J[^{195}\text{Pt}, \text{H}_\alpha] = 32$ Hz); gem. Int.-Verhältnis $\text{H}_{\text{aliph.}} : \text{H}_{\text{aromat.}} = 108 : 13.6$. — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): Tributylphosphan: $\delta = 21.8$ (C_α ; $^2J[^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}_\alpha] = 34$; $^1J[^{31}\text{P}_\text{A}, ^{13}\text{C}_\alpha] + ^3J[^{31}\text{P}_\text{B}, ^{13}\text{C}_\alpha] = 34$ Hz); 26.2 (C_β ; $^3J[^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}_\beta] = 24$ Hz); 24.4 (C_γ ; $^3J[^{31}\text{P}_\text{A}, ^{13}\text{C}_\gamma] + ^5J[^{31}\text{P}_\text{B}, ^{13}\text{C}_\gamma] = 13$ Hz); 139.2 (C_δ ; μ -1,4- C_6H_4 ; 148.2 (C-1 = C-4; $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}-1] = 551$ Hz; *trans*-Konfiguration⁷⁾); 139.2 (C-2 = C-3 = C-5 = C-6); das Signal von C-1/C-4 wird durch die beiden ^{31}P mit $^2J[^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}-1] = 10$ Hz zum Triplett aufgespalten; Beweis für *trans*-Konfiguration); C_6H_5 : 164.1 (C-1; $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}-1] = 579$ Hz, zusätzlich durch beide ^{31}P mit 10 Hz zum Triplett aufgespalten; *trans*-Konfiguration); 140.0 (C-2 = C-6; $^2J[^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}-2] = 20$ Hz); 126.4 (C-3 = C-5; $^3J[^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}-3] = 42$ Hz); 120.3 (C-4). — $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , H_3PO_4 ext. Standard): $\delta = 0.37$ ($^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}] = 2867$ Hz; *trans*-Konfiguration⁷⁾). — $^{195}\text{Pt-NMR}$ (CDCl_3 , H_2PtCl_6 ext. Standard): $\delta = -4474$ ($^1J[^{31}\text{P}, ^{195}\text{Pt}] = 2867$ Hz). — MS (EI): $\text{M}^+ m/z = 1428$ (ber. 1428 für ^{195}Pt).

$\text{C}_{66}\text{H}_{122}\text{P}_4\text{Pt}_2$ (1429.8) Ber. C 55.44 H 8.60 Gef. C 55.95 H 8.63

¹⁾ U. Bayer und H. A. Brune, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 632 (1983).

²⁾ C. D. Schaeffer und J. J. Zuckerman, J. Organomet. Chem. **55**, 97 (1973).

³⁾ H. C. Clark und L. E. Manzer, J. Organomet. Chem. **59**, 411 (1973).

⁴⁾ H. A. Brune, M. Falck, R. Hemmer, G. Schmidtberg und H. G. Alt, Chem. Ber. **117**, 2791 (1984).

⁵⁾ H. A. Brune, M. Falck, R. Hemmer und H. G. Alt, Chem. Ber. **117**, 2803 (1984).

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

⁷⁾ W.-D. Müller, Dissertation, Univ. Ulm 1984.