

Synthesen 2,4-Dinitro-substituierter Bis(phenyl)platin(II)-Verbindungen

Hans Albert Brune*^a, Bernhard Stapp^a und Günther Schmidtberg^b

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

Eingegangen am 4. November 1985

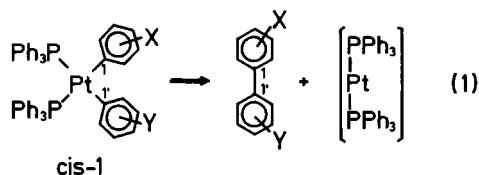
Die Synthesen der Verbindungen $\{\text{Pt}(1,2,5,6-\eta^4\text{-COD})[2,4-(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3](\text{Aryl})\}$ [Aryl = 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$; 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; 4- $\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4$; 4- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$; 2,4- $(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3$; COD = 1,5-Cyclooctadien] (**7b–e**, **4**) und *cis*- $\{\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2[2,4-(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3](\text{Aryl})\}$ [Aryl = 4- $\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4$; 4- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$; 2,4- $(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3$] (*cis*-**1d–f**) werden beschrieben. Bei Versuchen zur Synthese von $\{\text{Pt}(1,2,5,6-\eta^4\text{-COD})[2,4-(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3][4-(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]\}$ (**7a**) und *cis*- $\{\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2[2,4-(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3](\text{XC}_6\text{H}_4)\}$ (X = 4- CH_3O ; 4- CH_3) (*cis*-**1b**, **c**) mit jeweils einem Akzeptor- und einem Donator-substituierten Phenyl-Ring am Platin wurden spontan die Biphenyle 2,4- $(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3-\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4$ [X = $(\text{CH}_3)_2\text{N}$; CH_3O ; CH_3] (**8a–c**) reaktiv eliminiert. Diese Beobachtung stützt die Hypothese über eine Donator-Akzeptor-Wechselwirkung im Übergangszustand der reduktiven Biphenyl-Eliminierung aus *cis*-**1**.

Syntheses of 2,4-Dinitro-substituted Bis(phenyl)platinum(II) Compounds

Syntheses of the compounds $\{\text{Pt}(1,2,5,6-\eta^4\text{-COD})[2,4-(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3](\text{aryl})\}$ [aryl = 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$; 4- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; 4- $\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4$; 4- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$; 2,4- $(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3$; COD = 1,5-cyclooctadiene] (**7b–e**; **4**) and *cis*- $\{\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2[2,4-(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3](\text{aryl})\}$ [aryl = 4- $\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4$; 4- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$; 2,4- $(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3$] (*cis*-**1d–f**) are reported. Experiments to synthesize $\{\text{Pt}(1,2,5,6-\eta^4\text{-COD})[2,4-(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3][4-(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]\}$ (**7a**) and *cis*- $\{\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2[2,4-(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3](\text{XC}_6\text{H}_4)\}$ (X = 4- CH_3O ; 4- CH_3) (*cis*-**1b**, **c**) with one electron acceptor-substituted and one electron donor-substituted phenyl ring resulted in the spontaneous reductive elimination of the biphenyls 2,4- $(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3-\text{C}_6\text{H}_4\text{X}-4$ [X = $(\text{CH}_3)_2\text{N}$; CH_3O ; CH_3] (**8a–c**). This observation supports the hypothesis of a donor acceptor interaction in the transition state of the reductive biphenyl elimination from *cis*-**1**.

Mechanistische und kinetische Untersuchungen der reduktiven Eliminierung (1) des Biphenyl-Systems aus *cis*-Bis(phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II)-Verbindungen vom Typ *cis*-**1** hatten ergeben, daß diese regiospezifische^{1–8)}, thermisch symmetrie-erlaubte⁹⁾ pericyclische Reaktion am Übergangsmetall^{1–8)} immer dann durch besonders niedrige Aktivierungs-Enthalpien gekennzeichnet war, wenn der eine Platin-gebundene Phenyl-Ring durch einen – oder mehrere – Substituenten mit Donator-Charakter substituiert war, der die Elektronendichte auf dem unmittelbar an das Platin gebundenen Kohlenstoff-Atom C-1 erhöhte, während am zweiten Phenyl-Ring durch Substituenten mit Akzeptor-Charakter die Elektronendichte auf C-1' verringert wurde. Diese niedrigen Aktivierungs-Enthalpien wa-

ren stets mit ungewöhnlich stark negativen Aktivierungs-Entropien gekoppelt^{5,6,10}. Wir leiteten aus diesen Meßergebnissen die Hypothese ab, daß die Eliminierung (1) möglicherweise durch eine Donator-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen den beiden *cis*-konfigurierten Phenyl-Ringen eingeleitet wird bzw. daß der Übergangszustand von (1) durch eine solche Donator-Akzeptor-Wechselwirkung energetisch abgesenkt wird.



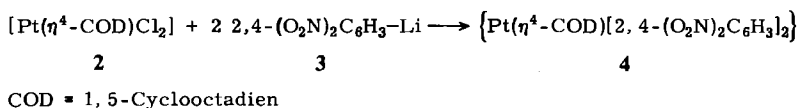
Bei den Synthesen der zur Prüfung dieser Hypothese hergestellten Verbindungen ließen sich zwar alle Substituenten mit σ - oder n - bzw. π -Donator-Funktionen ohne Schwierigkeiten einführen. Der Einbau von Substituenten mit starken Akzeptor-Eigenschaften blieb jedoch bisher auf die Trifluormethyl-Gruppe beschränkt, weil Substituenten mit π -Akzeptor-Funktion – wie z. B. die Carbonyl- oder Nitro-Gruppe – unter den Bedingungen der metallorganischen Synthesen von *cis*-1 reaktiv verändert wurden. Gerade diese Substituenten waren jedoch wegen ihrer wesentlich ausgeprägteren Akzeptor-Eigenschaften im Vergleich zur Trifluormethyl-Gruppe für die experimentelle Prüfung der formulierten Hypothese von besonderer Bedeutung. Wir versuchten daher, Methoden zur Synthese solcher Verbindungen auszuarbeiten. Wir hatten bereits über Synthesen von Verbindungen vom Typ *cis*-1 mit Carbonyl- und Nitril-Funktionen in den unmittelbar an das Platin gebundenen Phenyl-Ringen berichtet¹¹. In dieser Arbeit beschreiben wir Versuche zur Synthese von Verbindungen dieses Typs mit jeweils zwei Nitro-Gruppen in einem Phenyl-Ring und in beiden Phenyl-Ringen.

Synthesen

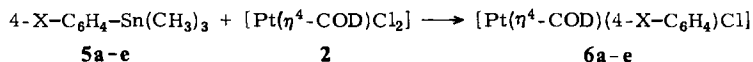
Bei der Umsetzung von 1-Halogen-2,4-dinitrobenzol mit Phenyllithium konkurrieren die Reduktion der Nitro-Gruppen und die Bildung von Meisenheimer-Komplexen als Zwischenverbindungen bei der nucleophilen Substitution des Halogens mit dem Halogen-Lithium-Austausch. Dennoch gelang es *Buck* und *Köbrich*¹², aus Phenyllithium und 1-Brom-2,4-dinitrobenzol bei einer – zur Zurückdrängung der Reduktion der Nitro-Gruppen erforderlichen – Temperatur von -105°C 2,4-Dinitrophenyllithium mit 18% Ausbeute zu erzeugen; diese Ausbeute erschien uns jedoch für eine Weiterverarbeitung zu Verbindungen vom Typ *cis*-1 in präparativem Maßstab unzureichend. Nun besitzen jedoch die am 1-Halogen-2,4-dinitrobenzol ablaufenden Reaktionen unterschiedliche Aktivierungs-Enthalpien. Wir modifizierten daher die Reaktionsbedingungen und verfolgten dabei die Konzentration des sich bildenden Anteils von 2,4-Dinitrophenyllithium als Funktion der Zeit. Als Ergebnis konnte schließlich aus 1-Iod-2,4-dinitrobenzol

und Phenyllithium bei -105°C in Tetrahydrofuran in 45 Minuten 2,4-Dinitrophenyllithium (**3**) mit 42% Ausbeute erhalten werden. Entstehung und Ausbeute von **3** wurden nach Carboxylierung mit Kohlendioxid als 2,4-Dinitrobenzoesäure nachgewiesen. Längere Reaktionszeiten verminderten die Ausbeute wesentlich.

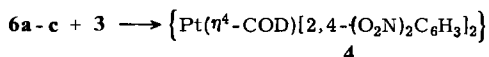
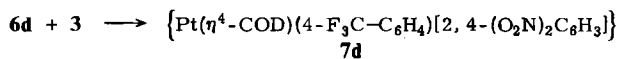
Unter seinen Darstellungsbedingungen ($T \leq -100^{\circ}\text{C}$) reagierte 2,4-Dinitrophenyllithium nicht mit Dichlorobis(triphenylphosphan)platin(II). Daher wurde versucht, die angestrebten Verbindungen *cis*-**1** auf dem bereits früher beschriebenen indirekten Weg¹³ über die Arylierung von Dichloro(1,2,5,6- η^4 -cyclooctadien)platin(II) (**2**) und anschließenden Ligandenaustausch mit Triphenylphosphan darzustellen. So entstand aus **2** und überschüssigem 2,4-Dinitrophenyllithium (**3**) in Tetrahydrofuran bei -100°C (1,2,5,6- η^4 -Cyclooctadien)bis(2,4-dinitrophenyl)platin(II) (**4**).



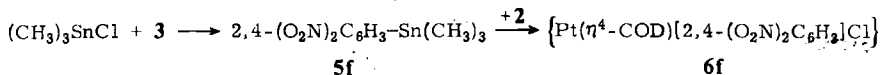
Zur Synthese der gemischt-substituierten Verbindungen *cis*-**1** wurden zunächst aus **2** und substituierten Trimethyl(phenyl)stannanen (**5a–e**)¹⁴ die Chloro(1,2,5,6- η^4 -cyclooctadien)(phenyl)platin(II)-Verbindungen **6a–e** dargestellt. In **6a–d** wurde anschließend versucht, selektiv den noch vorhandenen Chloro-Liganden mit **3** durch die 2,4-Dinitrophenyl-Gruppe zu substituieren; dies gelang jedoch nur an **6d**. Dagegen wurden an **6a–c** mit **3** auch der jeweils bereits vorhandene substituierte Phenyl-Ring 4-XC₆H₄ (X = (CH₃)₂N; CH₃O; CH₃) unter Entstehung von **4** durch die 2,4-Dinitrophenyl-Gruppe verdrängt. Dies trat auch dann ein, wenn **3** nur in äquimolarer oder noch geringerer Menge eingesetzt wurde; dann blieb unumgesetztes **6a–c** zurück.



	a	b	c	d	e
X	(CH ₃) ₂ N ¹⁵⁾	CH ₃ O ¹⁵⁾	CH ₃ ¹⁵⁾	CF ₃ ¹⁶⁾	NO ₂ ¹⁶⁾



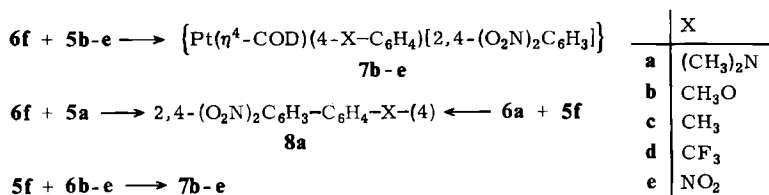
Wegen dieses unerwarteten Reaktionsverlaufs wurde daraufhin in umgekehrter Reihenfolge vorgegangen: Zunächst wurde aus **3** und Chlortrimethylstannan (2,4-Dinitrophenyl)trimethylstannan (**5f**) und anschließend aus diesem und 2 Chloro(1,2,5,6- η^4 -cyclooctadien)(2,4-dinitrophenyl)platin(II) (**6f**) dargestellt.



Während jedoch bei den Umsetzungen von **5a–e** mit **2** – auch bei Anwendung eines Überschusses von **5** – stets nur ein Chloro-Ligand durch den substituierten Phenyl-Ring ausgetauscht wurde, trat mit **5f** auch Substitution beider Chloro-Liganden unter Entstehung von **4** ein. Zur selektiven Synthese von **6f** muß daher in hoher Verdünnung (s. exp. Teil) gearbeitet werden.

In **6f** konnte der Chloro-Ligand jedoch nicht – wie ursprünglich geplant – mit $4\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{-Li}$ ($\text{X} = (\text{CH}_3)_2\text{N}; \text{CH}_3\text{O}; \text{CH}_3; \text{CF}_3$) bei der für die Beständigkeit der Nitro-Gruppen erforderlichen Temperatur von $\leq -100^\circ\text{C}$ ausgetauscht werden, während bereits bei wenig erhöhter Temperatur ($T \geq -90^\circ\text{C}$) die Nitro-Gruppen in **6f** reaktiv verändert wurden. Lediglich **5f** reagierte bei -100°C mit **6f** zu **4**.

Da die zinnorganischen Verbindungen wesentlich schwächere Reduktionsmittel als die Lithiumorganyle sind, wurde schließlich versucht, den Chloro-Liganden in **6f** bei höheren Temperaturen mit **5a–e** durch $4\text{-XC}_6\text{H}_4$ zu substituieren. Tatsächlich gelang es so, unter Erhaltung der Nitro-Gruppen die Verbindungen **7b–e** zu erhalten. Dagegen wurde aus **6f** mit **5a** unter vergleichbaren Bedingungen als definierte Verbindung nur 4'-(Dimethylamino)-2,4-dinitrobiphenyl (**8a**) isoliert, das offenbar durch spontane reduktive Biphenyl-Eliminierung gemäß (1) aus dem primär gebildeten $\{\text{Pt}(\eta^4\text{-COD})[4\text{-(CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4][2,4\text{-(O}_2\text{N)}_2\text{C}_6\text{H}_3]\}$ entstanden war.

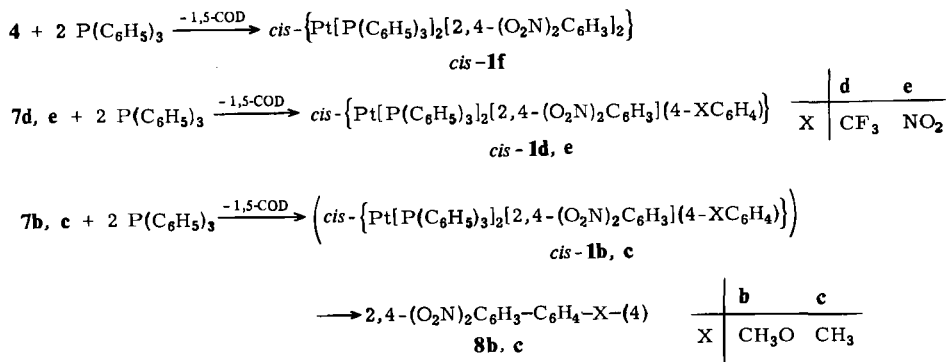


7b–e konnten schließlich auch auf dem gleichen Wege in umgekehrter Reihenfolge durch Reaktion von **6b–e** mit **5f** erhalten werden, während aus **6a** und **5f** wiederum nur **8a** gewonnen werden konnte. Da die zuerst beschriebene Reihenfolge bessere Ausbeuten ergab, werden die auf diesem Wege durchgeführten Synthesen im experimentellen Teil beschrieben.

Anschließend wurden **4** und **7b–e** in Methylenchlorid bei Raumtemperatur mit der dreifach molaren Menge Triphenylphosphan umgesetzt. Dabei wurden aus den Reaktionen mit **4**, **7d** und **7e** – also Verbindungen mit ausschließlich Elektronen-Akzeptoren als Substituenten in beiden Phenyl-Ringen – durch Ligandenaustausch unter Erhaltung der *cis*-Konfiguration der Phenyl-Liganden *cis*-Bis(2,4-dinitrophenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (*cis*-**1f**), *cis*-(2,4-Dinitrophenyl)[4-(trifluormethyl)phenyl]bis(triphenylphosphan)platin(II) (*cis*-**1d**) und *cis*-(2,4-Dinitrophenyl)(4-nitrophenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (*cis*-**1e**) isoliert.

Günstigere Ausbeuten an *cis*-**1d** und *cis*-**1f** wurden jedoch erhalten, wenn die Synthesen von **7d** bzw. **4** in Gegenwart von Triphenylphosphan durchgeführt wurden; diese Reaktionen werden daher im Exp. Teil beschrieben.

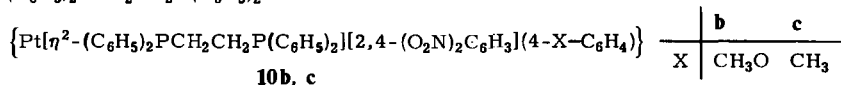
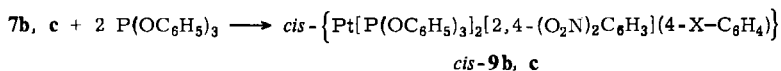
Offensichtlich erfordern die gerade entstandenen, noch in der Primärlösung befindlichen Moleküle von **4** bzw. **7d** für den Ligandenaustausch mildere Austauschbedingungen als die bereits in kristalliner Phase isolierten und wieder aufgelösten Verbindungen, bei denen höhere Temperaturen und vor allem längere Reaktionszeiten erforderlich sind, so daß während dieser Zeit gebildetes *cis-1d* bzw. *cis-1f* bereits wieder teilweise nach (1) das Biphenyl-System eliminiert.



Dagegen wurden aus den Reaktionen von Triphenylphosphan mit **7b** und **7c**, in denen jeweils ein Donator- und ein Akzeptor-substituierter Phenyl-Ring vorliegt, ausschließlich die Biphenyle **8b, c** isoliert, entstanden durch spontane Biphenyl-Eliminierung (1) aus den primär zu erwartenden Verbindungen *cis-1b, c*.

Die Annahme, daß die Eliminierung des Biphenyl-Systems jeweils aus den durch Ligandenaustausch primär gebildeten *cis-1b, c* erfolgte, wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestätigt. Dazu wurde an einer Lösung von **7b** in CDCl_3 bei -40°C das CH_3O -Signal als Funktion der Zeit nach Zugabe von Triphenylphosphan verfolgt. Dieses bei $\delta_1 = 3.55$ auftretende Signal verlor mit zunehmender Reaktionszeit an Intensität; dafür trat bei $\delta_2 = 3.36$ ein neues Singulett auf, wobei die Summe der Intensitäten beider Signale konstant und gleich der Anfangsintensität des Ausgangssignals war. Auf Grund folgender Überlegungen ordnen wir das neu aufgetretene Signal der CH_3O -Gruppe der – bei Raumtemperatur nicht isolierbaren-Verbindung *cis-1b* zu: 1) Führt man den entsprechenden Ligandenaustausch mit Triphenylphosphan an $\left[\text{Pt}(\eta^4\text{-COD})(2\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4)(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)\right]$ [$\delta_1(\text{CH}_3\text{O}) = 3.56$] durch, erhält man die – in diesem Fall bei Raumtemperatur isolierbare – Verbindung $\left\{\text{Pt}\left[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\right]_2(2\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4)(4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)\right\}^{17)}$ mit $\delta_2(\text{CH}_3\text{O}) = 3.37$. Die durch den Ligandenaustausch erzeugte Hochfeldverschiebung $\delta_1 - \delta_2 \approx 0.19$ entspricht in Richtung und Betrag genau der bei der Untersuchung von **7b** mit $\delta_1 - \delta_2 = 0.19$ beobachteten. 2) Ein weiterer Hinweis für die primär eintretende Substitution des 1,5-Cyclooctadiens in **7b** war die Beobachtung, daß die durch ^{195}Pt erzeugten Satelliten an den Signalen der olefinischen Protonen von 1,5-COD ($^2J[^{195}\text{Pt}, \text{H}] = 44 \text{ Hz}$) proportional zum CH_3O -Signal δ_1 an Intensität verloren. Damit war nachgewiesen, daß die Bindung zwischen Platin und COD gelöst war, bevor die Biphenyl-Eliminierung (s. u.) einsetzte. – Nachdem nach 40 Minuten das Signal bei δ_1 vollständig verschwunden war, wurde die Temperatur des Probenröhrchens auf -15°C erhöht. Jetzt verlor das Signal der der Verbindung *cis-1b* zugeordneten CH_3O -Gruppe bei δ_2 kontinuierlich an Intensität. Mit gleicher Geschwindigkeit entstand ein neues Signal bei $\delta_3 = 3.83$, das durch Spektrenvergleich mit einer authentischen Probe dem Biphenyl **8b** zugeordnet werden konnte.

Aus früheren Untersuchungen¹⁸⁻²⁰⁾ war bekannt, daß die Aktivierungs-Enthalpien der Biphenyl-Eliminierung aus *cis*-Bis(phenyl)platin(II)-Verbindungen durch Austausch der beiden Triphenylphosphan-Liganden in *cis*-1 durch Triphenylphosphit oder Chelat-Liganden, wie z. B. 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan, vergrößert und damit die thermische Stabilität der Verbindungen erhöht werden kann. Aus diesem Grunde haben wir **7b** und **7c** — um die prinzipielle Möglichkeit des Ligandenaustausches zu belegen — unter gleichen Bedingungen wie oben mit Triphenylphosphit bzw. 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan umgesetzt und in glatter Reaktion — mit Triphenylphosphit unter Konfigurationserhalt — die Verbindungen *cis*-**9b**, **c** und **10b**, **c** erhalten.



Damit war die Fähigkeit zum Ligandenaustausch belegt. Führt man diesen dagegen mit Tri-*n*-butylphosphan durch, wurden wiederum nur die Biphenyle **8b**, **c** isoliert.

Diskussion

In der Reihe *cis*-1 sind die Verbindungen *cis*-1**d**–**f** mit jeweils zwei Akzeptor-substituierten Phenyl-Ringen bei Raumtemperatur thermisch stabil und daher isolierbar. — *cis*-1**b** und *cis*-1**c** mit je einem Donator- und einem Akzeptor-substituierten Phenyl-Ring sind nur bei tiefen Temperaturen thermisch stabil und eliminieren bei Raumtemperatur nach (1) das Biphenyl-System. Dies wurde für *cis*-1**b** spektroskopisch nachgewiesen. Für *cis*-1**c** folgt dies aus der Beobachtung, daß bei der Reaktion von **7c** mit Triphenylphosphan kein unverändertes **7c** mehr nachgewiesen werden kann, der Ligandenaustausch mithin stattgefunden hat, statt *cis*-1**c** jedoch **8c** als einzige definierte Verbindung isoliert wird.

Ersetzt man in den Verbindungen vom Typ *cis*-1 die beiden monofunktionellen Triphenylphosphan-Liganden durch zweizählige Chelat-Liganden mit so kurzen Brücken zwischen den beiden koordinierenden Zentren, daß diese in dem nach der Eliminierung verbleibenden Platin(0)-Fragment (vgl. Gl. (1)) keine *trans*-Positionen einnehmen können, so wird die Aktivierungs-Enthalpie der Biphenyl-Eliminierung beträchtlich erhöht¹⁸⁻²⁰⁾. So wird verständlich, daß in der Reihe der 1,5-COD-Komplexe **7** die Verbindungen **7b**–**e** bei Raumtemperatur thermisch stabil sind; dagegen eliminiert **7a** mit dem stärksten Elektronen-Donator (CH₃)₂N in der Reihe **7a**–**e** noch spontan bei Raumtemperatur das Biphenyl-System.

Die hier zusammengefaßten Beobachtungen stützen damit die auf S. 1846 formulierte Hypothese über die Beteiligung einer das Reaktionsprofil von (1) absenkenden und den Übergangszustand stabilisierenden Donator-Akzeptor-Wechsel-

wirkung bei der Biphenyl-Eliminierung aus *cis*-1. Wir versuchen zur Zeit, *cis*-1b und *cis*-1c bei tiefen Temperaturen zu isolieren und die kinetischen Daten ihrer Eliminierung (1) gemeinsam mit denen von *cis*-1d–f zu bestimmen.

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

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Varian EM 360 L und Perkin-Elmer R 32; δ -Skala (ppm), Tetramethylsilan (δ [TMS] = 0.00) interner Standard; Lösungsmittel CD₂Cl₂ für die platinorganischen, CCl₄ für die zinnorganischen Verbindungen und Biphenyle. – IR: Perkin-Elmer 557 und 225; kristalline Verbindungen wurden als CsI-Preßlinge, Flüssigkeiten als Film zwischen KBr-Platten registriert. – Massenspektren: Varian Mat 711; Elektronenstoß-Anregung (EI) mit 70 eV Anregungsenergie bzw. Felddesorption (FD).

Aus Platzgründen werden hier nur diejenigen spektroskopischen Daten referiert, die unmittelbar als Grundlage für Konstitutions- bzw. Konfigurations-Aussagen verwendet wurden; vollständige Angaben, gegebenenfalls Spektrenkopien, können für Vergleichszwecke angefordert werden.

Säulenchromatographie: Quarzrohre 60–80 cm \times 2 cm; Kieselgel 60 (70–200 mesh) mit 1% Fluoreszenzindikator; die Aktivitäten (nach der Brockmann-Skala) und die verwendeten Laufmittel sind bei den einzelnen Synthesen beschrieben. – Dünnschicht-Chromatographie: DC-Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄ Merck; UV-Detektion bei 254 nm.

Synthesen

Alle präparativen Arbeiten wurden – soweit nicht anderweitig beschrieben – unter Ar-Schutzgas in scharf getrockneten Gefäßen nach der Schlenk-Technik durchgeführt; die verwendeten Lösungsmittel (absol.) wurden mit den üblichen Verfahren absolutiert, unter Ar destilliert und schließlich mit Ar gesättigt.

2,4-Dinitrophenyllithium (3): Ein mit Thermoelement, Septumaufsatz und Hähnen für die Ar-Zu- und -Abführung versehener 100-ml-Kolben wurde mit 3.15 g (10.7 mmol) 1-Iod-2,4-dinitrobenzol und 50 ml absol. Tetrahydrofuran gefüllt und der Kolben in ein Kältebad aus Aceton/Diethylether/Toluol (1:1:1) getaucht. Kolbeninhalt und Kühlbad wurden magnetisch gerührt und die Kühlbadtemp. mit einem weiteren Thermoelement kontrolliert. Durch Zugabe von flüssigem Stickstoff wurde nun im Kühlbad eine Temp. von –110°C eingestellt, und mit einer Injektionsspritze wurden durch die Septumkappe 5.0 ml (10.7 mmol) einer 2.14 M Lösung von Phenyllithium in Benzol/Ether (7:3) so langsam zugetropft, daß die Temperatur im Kolben –100°C nicht überstieg. Dann wurde noch 45 min bei –105°C weitergerührt. Zum Nachweis der Entstehung von 3 wurde schließlich 15 min in kräftigem Strom trockenes CO₂ eingeleitet und das Reaktionsgemisch dann nach Zusatz von 50 ml Ether auf Raumtemp. erwärmt. Nach dreimaligem Ausschütteln mit je 50 ml Wasser wurden die vereinigten wäßrigen Auszüge mit 0.5 M H₂SO₄ angesäuert und die dabei bereits teilweise kristallin ausgefallene 2,4-Dinitrobenzoesäure dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Toluol/Petrolether (lechtsiedend, 1:1) mit Celite wurden 0.95 g (42%) 2,4-Dinitrobenzoesäure (Schmp. 183°C²¹) erhalten.

(*1,2,5,6- η^4 -Cyclooctadien*)bis(2,4-dinitrophenyl)platin(II) (4): Zu der aus 3.15 g (10.7 mmol) 1-Iod-2,4-dinitrobenzol und 5.0 ml (10.7 mmol) 2.14 M Phenyllithium bei –105°C in absol. THF hergestellten Lösung von 2,4-Dinitrophenyllithium (3) wurden unter inten-

sivem Rühren 0.37 g (1.0 mmol) Dichloro(1,2,5,6- η^4 -cyclooctadien)platin(II) (**2**) in kleinen Portionen so gegeben, daß die Innentemperatur -100°C nicht überstieg; dann wurde noch 5 h bei -105°C weitergerührt. Anschließend wurde 15 min in kräftigem Strom trockenes CO_2 eingeleitet, daraufhin durch Entfernen des Kältebades auf Raumtemp. erwärmt und schließlich nach Zugabe von 80 ml Wasser im Scheidetrichter unter wiederholtem Schütteln bis zum Auftreten einer erkennbaren Phasengrenzfläche CH_2Cl_2 zugefügt. Nach Phasentrennung wurde die wäßrige Phase zweimal mit je 50 ml CH_2Cl_2 ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde über eine 80-cm-Säule SiO_2 (Akt. I) in CH_2Cl_2 gereinigt und diese Reinigung nochmals wiederholt. Die Produktfraktion wurde auf 10 ml eingengt und mit 50 ml Petrolether (lechtsiedend) überschichtet. Nach 24 h bei -20°C fielen 0.37 g (58%) **4** aus; Schmp. 225°C (Zers.). — MS (FD): $\text{M}^+ m/z = 637$ (ber. 637 für ^{195}Pt). — IR (CsI): 452 cm^{-1} ($\nu[\text{Pt}-\text{COD}]$); 830, 908 ($\gamma[\text{C}-\text{H}]$; 1,2,4-Trisubstitution²²); 1335, 1502 ($\nu_s[\text{NO}_2]$; $\nu_{\text{as}}[\text{NO}_2]$). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 2.68$ (kompl. m; 8 H_{aliph} aus COD); 5.13 (m; 4 H_{olefin} aus COD); $^2J[^{195}\text{Pt}, \text{H}] = 44$ Hz); 7.82, 7.99, 8.53 (6-, 5-, 3-H; ABX-Spektrum; $^3J[\text{AB}] = 8$; $J[\text{AX}] = 2.4$; $J[\text{BX}] = 0.4$; $^3J[^{195}\text{Pt}, 6-\text{H}] = 68$; $^4J[^{195}\text{Pt}, 3-\text{H}] = 21$ Hz); Int.-Verh. $\text{H}_{\text{aliph}} : \text{H}_{\text{olefin}} : \text{H}_{\text{aromat}} = 8.0 : 3.8 : 5.8$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_8\text{Pt}$ (637.4) Ber. C 37.69 H 2.85 N 8.78 Gef. C 37.88 H 2.89 N 8.46

(1,2,5,6- η^4 -Cyclooctadien)(2,4-dinitrophenyl)[4-(trifluormethyl)phenyl]platin(II) (**7d**): Darstellung analog zu **4** aus 1.47 g (5.0 mmol) 1-Iod-2,4-dinitrobenzol, 2.5 ml (5.0 mmol) 2.0 M Phenyllithium und 0.48 g (1.0 mmol) Chloro(1,2,5,6- η^4 -cyclooctadien)[4-(trifluormethyl)phenyl]platin(II) (**6d**)¹⁶. Aufarbeitung wie bei **4**. Ausb. 0.29 g (47%), Schmp. 153°C (Zers.). — MS (FD): $\text{M}^+ m/z = 615$ (ber. 615 für ^{195}Pt). — IR (CsI): 452 cm^{-1} ($\nu[\text{Pt}-\text{COD}]$); 812 ($\gamma[\text{C}-\text{H}]$ in $\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4$; 1,4-Disubstitution); 832, 910 ($\gamma[\text{C}-\text{H}]$ in $(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3$; 1,2,4-Trisubstitution); 1320 ($\nu[\text{CF}_3]$); 1340, 1505 ($\nu_s[\text{NO}_2]$; $\nu_{\text{as}}[\text{NO}_2]$). — $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 2.63$ (m; 8 H_{aliph} aus COD); 5.12 (m; 4 H_{olefin} aus COD); $^2J[^{195}\text{Pt}, \text{H}] = 42$ Hz); 7.90, 8.10, 8.72 (6-, 5-, 3-H; ABX; $^3J[\text{AB}] = 8$; $^3J[^{195}\text{Pt}, 6-\text{H}] = 77$; $^4J[^{195}\text{Pt}, 3-\text{H}] = 21$ Hz); 7.16, 7.28 (2- + 6-H, 3- + 5-H aus $\text{F}_3\text{CC}_6\text{H}_4$; AA'BB'; 1,4-Disubstitution; $J[\text{AB}] + J[\text{AB}'] = 9$; $^3J[^{195}\text{Pt}, 2-\text{H}] = 64$ Hz); Int.-Verh. $\text{H}_{\text{aliph}} : \text{H}_{\text{olefin}} : \text{H}_{\text{aromat}} = 8.0 : 4.0 : 7.2$.

$\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_4\text{Pt}$ (615.5) Ber. C 40.98 H 3.11 N 4.55 Gef. C 41.09 H 3.08 N 4.47

(2,4-Dinitrophenyl)trimethylstannan (**5f**): Zu einer aus 7.35 g (25.0 mmol) 1-Iod-2,4-dinitrobenzol und 12.5 ml (25.0 mmol) 2.0 M Phenyllithium in 100 ml THF bei -105°C hergestellten Lösung von 2,4-Dinitrophenyllithium (**3**) wurden unter Rühren 2.00 g (10.0 mmol) geschmolzenes Chlortrimethylstannan so getropft, daß die Innentemp. -100°C nicht überstieg. Nach weiteren 4 h wurde in kräftigem Strom zur Desaktivierung des überschüssigen lithiumorganischen Reagenzes 15 min trockenes CO_2 eingeleitet und dann auf Raumtemp. erwärmt. Nach Zusatz von 100 ml Wasser wurde dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Von den über MgSO_4 getrockneten vereinigten etherischen Phasen wurde das Lösungsmittel abgezogen. Der ölig-schwarze Rückstand wurde zunächst in einer Kugelrohr-Destillationsapparatur fraktioniert und die bei $120-140^\circ\text{C}/0.5$ Torr übergehende Fraktion schließlich säulenchromatographisch an 80 cm SiO_2 (Akt. I) in CH_2Cl_2 /lechtsiedendem Petrolether (2:5) gereinigt. Ausb. 1.16 g (35%), Schmp. 65°C . — MS (FD): $\text{M}^+ m/z = 332$ (ber. 332 für ^{120}Sn). — IR (CsI): 518, 540 cm^{-1} ($\nu_s[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]$; $\nu_{\text{as}}[\text{Sn}(\text{CH}_3)_3]$); 835, 910 ($\gamma[\text{C}-\text{H}_{\text{aromat}}]$; 1,2,4-Trisubstitution); 1340, 1515 ($\nu_s[\text{NO}_2]$; $\nu_{\text{as}}[\text{NO}_2]$). — $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.66$ (s; $(\text{CH}_3)_3\text{Sn}$; $^2J[^{117}\text{Sn}, \text{H}] = 54$; $^2J[^{119}\text{Sn}, \text{H}] = 60$ Hz); 8.19, 8.61, 9.17 (6-, 5-, 3-H; ABX; $J[\text{AB}] = 8$; $J[\text{AX}] + J[\text{BX}] = 2$ Hz); Int.-Verh. $\text{H}_{\text{aliph}} : \text{H}_{\text{aromat}} = 9.0 : 2.9$ (ber. 9:3).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{Sn}$ (330.9) Ber. C 32.67 H 3.66 N 8.47 Gef. C 32.69 H 3.67 N 8.35

Chloro(1,2,5,6- η^4 -cyclooctadien)(2,4-dinitrophenyl)platin(II) (**6f**): Das Arbeiten mit den zinnorganischen Verbindungen erfordert kein Schutzgas. Zu einer Lösung von 0.94 g (2.5 mmol) **2** in 150 ml 1,1,2,2-Tetrachlorethan wurden 0.83 g (2.5 mmol) **5f** gegeben; dann wurde 20 h auf 100°C erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in dem gerade erforderlichen Volumen CH₂Cl₂ gelöst und diese Lösung mit 60 ml Methanol überschichtet. Die nach 24 h bei -20°C ausgefallenen Kristalle wurden an 70 cm SiO₂ (Akt. I) in CH₂Cl₂ gereinigt. Ausb. 0.95 g (75%); gelbe Kristalle, Schmp. 220°C (Zers.). — MS (EI): M⁺ m/z = 505 (ber. 505 für ¹⁹⁵Pt, ³⁵Cl). — IR (CsI): 320 cm⁻¹ (ν[Pt—Cl]); 432, 470 (ν_s[Pt—COD], ν_{as}[Pt—COD]); 832, 906 (γ[C—H_{aromat}]; 1,2,4-Trisubstitution); 1340, 1505 (ν_s[NO₂], ν_{as}[NO₂]). — ¹H-NMR: δ = 2.53 (m; 8H_{aliph} aus COD); 4.65 (m; 2H_{olefin} aus COD; *trans* zu Cl; ²J[¹⁹⁵Pt, H] = 74 Hz); 5.87 (m; 2H_{olefin} aus COD *trans* zu 2,4-(O₂N)₂C₆H₃; ²J[¹⁹⁵Pt, H] = 40 Hz); 7.78, 8.13, 8.76 (6-, 5-, 3-H; ABX; J[AB] = 8; ³J[¹⁹⁵Pt, 6-H] = 46; ⁴J[¹⁹⁵Pt, 3-H] = 14 Hz); Int.-Verh. H_{aliph}:H_{olefin}:H_{aromat} = 8.0:3.9:3.0 (ber. 8:4:3).

C₁₄H₁₃ClN₂O₄Pt (505.8) Ber. C 33.24 H 2.99 N 5.54 Gef. C 32.96 H 2.98 N 5.44

Der Einfluß der Konzentration auf die Ausbeute an **6f** wird in Tab. 1 durch Gegenüberstellung der Ausbeuten an **6f** und **4** als Funktion des Lösungsmittelvolumens belegt.

Tab. 1. Ausbeuten (%), bezogen auf eingesetztes **2** von **6f** und **4** als Funktion des Lösungsmittelvolumens

ml 1,1,2,2-Cl ₄ C ₂ H ₄	6f	4
40	26	32
70	44	19
120	67	5

(1,2,5,6- η^4 -Cyclooctadien)(2,4-dinitrophenyl)(4-methoxyphenyl)platin(II) (**7b**): Zu einer Lösung von 0.25 g (0.50 mmol) **6f** in 30 ml CH₂Cl₂ wurden unter Rühren 0.20 g (0.75 mmol) (4-Methoxyphenyl)trimethylstannan (**5b**)¹⁴ gegeben; dann wurde 12 h auf 40°C erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand zunächst säulenchromatographisch an 80 cm SiO₂ (Akt. I) in CH₂Cl₂ gereinigt. Die Produktfraktion wurde auf 10 ml eingeeengt und mit 50 ml leichtsiedendem Petrolether überschichtet. Nach 24 h bei -20°C wurden 0.19 g (64%) **7b** isoliert; gelbe Kristalle, Schmp. 159°C. — MS (FD): M⁺ m/z = 577 (ber. 577 für ¹⁹⁵Pt). — IR (CsI): 452 cm⁻¹ (ν[Pt—COD]); 805 (γ[C—H_{aromat}] in CH₃OC₆H₄; 1,4-Disubstitution); 830, 908 (γ[C—H] in (O₂N)₂C₆H₃; 1,2,4-Trisubstitution); 1233 (CH₃O—C₆H₄); 1335, 1500 (ν_s[NO₂], ν_{as}[NO₂]). — ¹H-NMR: δ = 2.60 (m; 8H_{aliph} aus COD); 3.61 (s; CH₃); 5.07 (m; 4H_{olefin} aus COD; ²J[¹⁹⁵Pt, H] = 44 Hz); 7.90, 8.07, 8.69 (6-, 5-, 3-H aus (O₂N)₂C₆H₃; ABX; ³J[AB] = 9; ³J[¹⁹⁵Pt, 6-H] = 70; ⁴J[¹⁹⁵Pt, 3-H] = 20 Hz); 6.55, 6.99 (AA'BB' aus 4-CH₃OC₆H₄; J[AB] + J[AB'] = 8; ³J[¹⁹⁵Pt, 2-H] = ³J[¹⁹⁵Pt, 6-H] = 62 Hz); Int.-Verh. H_{aliph}:H_{olefin}:H_{aromat} = (8.0 + 2.7):3.9:6.8 (ber. (8 + 3):4:7).

C₂₁H₂₂N₂O₃Pt (577.5) Ber. C 43.68 H 3.84 N 4.85 Gef. C 43.40 H 3.86 N 4.86

(1,2,5,6- η^4 -Cyclooctadien)(2,4-dinitrophenyl)(4-methylphenyl)platin(II) (**7c**): Analog zu **7b** aus 0.25 g (0.50 mmol) **6f** und 0.19 g (0.75 mmol) Trimethyl(4-methylphenyl)stannan (**5c**)¹⁴ in 30 ml CH₂Cl₂; 7 h bei 40°C. Ausb. 0.16 g (57%), Schmp. 178°C (Zers.). — MS (FD): M⁺ m/z = 561 (ber. 561 für ¹⁹⁵Pt). — IR (CsI): 450 cm⁻¹ (ν[Pt—COD]); 790

(γ [C-H]_{aromat}] in CH₃C₆H₄; 1,4-Disubstitution); 830, 908 (γ [C-H] in (O₂N)₂C₆H₃; 1,2,4-Trisubstitution); 1335, 1500 (ν_s [NO₂], ν_{as} [NO₂]). — ¹H-NMR: δ = 2.10 (s; CH₃); 2.57 (m; 8H_{aliph} aus COD); 5.07 (m; 4H_{olefin} aus COD; ²J[¹⁹⁵Pt, H] = 44 Hz); 7.86, 8.07, 8.70 (6-, 5-, 3-H aus (O₂N)₂C₆H₃; ABX; ³J[AB] = 9; ³J[¹⁹⁵Pt, 6-H] = 70; ⁴J[¹⁹⁵Pt, 3-H] = 20 Hz); 6.75, 6.99 (AA'BB' aus 4-CH₃C₆H₄; J[AB] + J[AB'] = 8; ³J[¹⁹⁵Pt, 2-H] = ³J[¹⁹⁵Pt, 6-H] = 65 Hz); Int.-Verh. H_{aliph}:H_{olefin}:H_{aromat} = (2.7 + 8.0):3.7:7.1 (ber. (3 + 8):4:7).

C₂₁H₂₂N₂O₄Pt (561.5) Ber. C 44.92 H 3.95 N 4.99 Gef. C 45.25 H 3.95 N 4.58

(1,2,5,6- η^4 -Cyclooctadien)(2,4-dinitrophenyl)(4-nitrophenyl)platin(II) (7e): Analog zu 7b aus 0.25 g (0.50 mmol) 6f, 0.21 g (0.75 mmol) Trimethyl(4-nitrophenyl)stannan (5e)¹⁴ in 30 ml 1,1,2,2-Tetrachlorethan; 24 h bei 60°C. Ausb. 0.24 g (81%), Schmp. 193°C (Zers.). — MS (FD): M⁺ m/z 592 (ber. 592 für ¹⁹⁵Pt). — IR (CsI): 452 cm⁻¹ (ν [Pt-COD]); 847 (γ [C-H] in 4-O₂NC₆H₄; 1,4-Disubstitution); 832, 910 (γ [C-H] in (O₂N)₂C₆H₃; 1,2,4-Trisubstitution); 1337, 1502 (ν_s [NO₂], ν_{as} [NO₂]). — ¹H-NMR: 2.63 (m; 8H_{aliph} aus COD); 5.12 (m; 4H_{olefin} aus COD; ²J[¹⁹⁵Pt, H] = 40 Hz); 7.90, 8.13, 8.75 (6-, 5-, 3-H aus (O₂N)₂C₆H₃; ABX; ³J[AB] = 8 Hz); 7.40, 7.80 (AA'BB' aus 4-O₂NC₆H₄; J[AB] + J[AB'] = 9; ³J[¹⁹⁵Pt, 6-H] = 60 Hz); Int.-Verh. H_{aliph}:H_{olefin}:H_{aromat} = 8.0:3.9:6.9 (ber. 8:4:7).

C₂₀H₁₉N₃O₆Pt (592.5) Ber. C 40.55 H 3.23 N 7.09 Gef. C 40.41 H 2.93 N 6.99

cis-(2,4-Dinitrophenyl)[4-(trifluormethyl)phenyl]bis(triphenylphosphan)platin(II) (cis-1d): Zunächst analog zu 7d aus 1.47 g (5.0 mmol) 1-Iod-2,4-dinitrobenzol, 2.5 ml (5.0 mmol) 2.0 M Phenyllithium in 50 ml THF und 0.48 g (1.0 mmol) 6d bei -105°C; Reaktionszeit 5 h. Dann wurde bei -105°C 15 min ein kräftiger Strom CO₂ eingeleitet. Anschließend wurden bei unveränderter Temp. 1.05 g (4.0 mmol) P(C₆H₅)₃ zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde durch Entfernen des Kältebades langsam auf Raumtemp. erwärmt. Aufarbeitung und Reinigung wie bei 7d. Ausb. 0.42 g (41%), Schmp. 115°C (Zers.). — MS (FD): M⁺ m/z = 1031 (ber. 1031 für ¹⁹⁵Pt). — IR (CsI): 542 cm⁻¹ (cis-Konfiguration); 822 (γ [C-H] in 4-F₃CC₆H₄; 1,4-Disubstitution); 831, 902 (γ [C-H] in (O₂N)₂C₆H₃; 1,2,4-Trisubstitution); 1325 (ν [CF₃]); 1345, 1510 (ν_s [NO₂], ν_{as} [NO₂]). — ¹H-NMR: δ = 7.0–8.5 (kompl. m, nicht auflösbar).

C₄₉H₃₇F₃N₂O₄P₂Pt (1031.9) Ber. C 57.04 H 3.61 N 2.72
Gef. C 57.18 H 3.72 N 2.66

cis-(2,4-Dinitrophenyl)(4-nitrophenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (cis-1e): 0.24 g (0.40 mmol) 7e wurden in 25 ml CH₂Cl₂ mit 0.31 g (1.2 mmol) P(C₆H₅)₃ 6 h unter Lichtausschluß bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde die Lösung auf 10 ml eingeeengt und mit 30 ml Petrolether (leicht siedend) überschichtet. Bei -20°C kristallisierten innerhalb 24 h 0.39 g (97%) cis-1e aus, Schmp. 118°C (Zers.). — MS (FD): M⁺ m/z = 1008 (ber. 1008 für ¹⁹⁵Pt). — IR (CsI): 542 cm⁻¹ (cis-Konfiguration); 832 (γ [C-H] in 4-O₂NC₆H₄; 1,4-Disubstitution); 847, 908 (γ [C-H] in (O₂N)₂C₆H₃; 1,2,4-Trisubstitution); 1335, 1500 (ν_s [NO₂], ν_{as} [NO₂]). — ¹H-NMR: δ = 6.1–8.6 (kompl., nicht auflösbares m).

C₄₈H₃₇N₃O₆P₂Pt (1008.9) Ber. C 57.15 H 3.70 N 4.17 Gef. C 56.72 H 3.78 N 4.12

cis-Bis(2,4-dinitrophenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (cis-1f): Analog zu cis-1d aus 3.15 g (10.7 mmol) 1-Iod-2,4-dinitrobenzol, 5.0 ml (10.7 mmol) 2.14 M Phenyllithium, 0.37 g 2 und 1.05 g (4.0 mmol) P(C₆H₅)₃, Ausb. 0.56 g (53%), Schmp. 189°C (Zers.). — MS (FD): M⁺ m/z = 1053 (ber. 1053 für ¹⁹⁵Pt). — IR (CsI): 542 cm⁻¹ (cis-Konfiguration); 832, 908 (γ [C-H]; 1,2,4-Trisubstitution); 1340, 1508 (ν_s [NO₂], ν_{as} [NO₂]). — ¹H-NMR: δ = 6.8–8.7 (kompl., nicht auflösbares m).

C₄₈H₃₆N₄O₈P₂Pt (1053.9) Ber. C 54.71 H 3.44 N 5.32 Gef. C 54.72 H 3.43 N 5.28

4'-(Dimethylamino)-2,4-dinitrophenyl (**8a**): Analog zu **7b** wurden 0.20 g (0.40 mmol) **6f** mit 0.20 g (0.70 mmol) [4-(Dimethylamino)phenyl]trimethylstannan (**5a**)¹⁴ in 30 ml CH₂Cl₂ 3 h auf 40 °C erhitzt. Auftrennung und Reinigung durch zweimalige Chromatographie an 70 cm SiO₂ (Akt. I) in CH₂Cl₂. Ausb. 0.090 g (78%), Schmp. 163 °C. — MS (EI): M⁺ m/z = 287 (ber. 287). — IR (CsI): 805 cm⁻¹ (1,4-Disubstitution); 830, 902 (1,2,4-Trisubstitution); 1365 (typisch für (CH₃)₂N-Phenyl); 1340, 1520 (ν_s[NO₂], ν_{as}[NO₂]). — ¹H-NMR: δ = 3.03 (s; 6H; N(CH₃)₂); 6.70, 7.20 (AA'BB'; J[AB] + J[AB'] = 9.0 Hz); 7.60, 8.33, 8.55 (ABX; J[AB] = 8; J[AX] + J[BX] = 2.0 Hz).

C₁₄H₁₃N₃O₄ (287.3) Ber. C 58.53 H 4.56 N 14.63 Gef. C 58.50 H 4.63 N 14.38

4'-Methoxy-2,4-dinitrophenyl (**8b**): Als Folge des Ligandenaustausches an **7b**. Analog zu **8a** aus 0.29 g (0.50 mmol) **7b** und 0.39 g (1.5 mmol) P(C₆H₅)₃ in 30 ml CH₂Cl₂. Reinigung über 60-cm-Säule SiO₂ (Akt. I) in CH₂Cl₂/CCl₄ (1:1). Ausb. 0.11 g (81%), Schmp. 91 °C. — MS (EI): M⁺ m/z = 274 (ber. 274). — IR (CsI): 815 cm⁻¹ (γ[C-H_{aromat}] in 4-CH₃OC₆H₄; 1,4-Disubstitution); 830, 910 (γ[C-H] in (O₂N)₂C₆H₃; 1,2,4-Trisubstitution); 1250 (CH₃O-Phenyl); 1345, 1510 (ν_s[NO₂], ν_{as}[NO₂]). — ¹H-NMR: δ = 3.83 (s; 3H; CH₃O); 6.93, 7.27 (AA'BB' in 4-CH₃OC₆H₄; J[AB] + J[AB'] = 9 Hz); 7.60, 8.38, 8.60 (6-, 5-, 3-H in (O₂N)₂C₆H₃; ABX; J[AB] = 9; J[AX] + J[BX] = 2 Hz).

C₁₃H₁₀N₂O₅ (274.2) Ber. C 56.94 H 3.68 N 10.22 Gef. C 57.00 H 4.06 N 10.00

4'-Methyl-2,4-dinitrophenyl (**8c**): Als Folge des Ligandenaustausches an **7c**. Analog zu **8a** aus 0.39 g (0.70 mmol) **7c** und 0.55 g (2.1 mmol) P(C₆H₅)₃ in 30 ml CH₂Cl₂. Reinigung über 60-cm-Säule SiO₂ (Akt. I) in CH₂Cl₂. Ausb. 0.13 g (72%), Schmp. 80 °C. — MS (EI): M⁺ m/z = 258 (ber. 258). — IR (CsI): 815 cm⁻¹ (γ[C-H_{aromat}] in 4-CH₃C₆H₄; 1,4-Disubstitution); 835, 905 (γ[C-H] in (O₂N)₂C₆H₃; 1,2,4-Trisubstitution); 1345, 1525 (ν_s[NO₂], ν_{as}[NO₂]). — ¹H-NMR: δ = 2.40 (s; 3H; CH₃); 7.23 (zum s entartetes AA'BB'-Subspektrum, 4-CH₃C₆H₄); 7.63, 8.40, 8.63 (6-, 5-, 3-H in (O₂N)₂C₆H₃; ABX; J[AB] = 8.5; J[AX] + J[BX] = 2.0 Hz).

C₁₃H₁₀N₂O₄ (258.2) Ber. C 60.47 H 3.90 N 10.85 Gef. C 60.54 H 3.88 N 10.88

cis-(2,4-Dinitrophenyl)(4-methoxyphenyl)bis(triphenylphosphit)platin(II) (cis-**9b**): 0.38 g (0.66 mmol) **7b** wurden in 40 ml CH₂Cl₂ mit 0.62 g (2.0 mmol) P(OC₆H₅)₃ unter Lichtausschluss bei Raumtemp. gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand über eine 70-cm-Säule SiO₂ (Akt. I) in CH₂Cl₂/CCl₄ (1:1) aufgetrennt und gereinigt. Ausb. 0.32 g (45%) (daneben wurden 0.040 g (22%) Biphenyl **8b** nachgewiesen); Schmp. 100 °C (Zers.). — MS (FD): m/z = 763 (M⁺ - [OP(OPh)₃]); 813 (PtP(OC₆H₅)₃ - 2H), jeweils bezogen auf ¹⁹⁵Pt. — IR (CsI): 814 cm⁻¹ (γ[C-H_{aromat}] in 4-CH₃OC₆H₄; 1,4-Disubstitution); 832, 906 (γ[C-H] in (O₂N)₂C₆H₃; 1,2,4-Trisubstitution); 1217 (CH₃O-Phenyl); 1337, 1490 (ν_s[NO₂], ν_{as}[NO₂]). — ¹H-NMR: δ = 3.53 (s; 3H; CH₃O); 5.7–8.7 (kompl., nicht auflösbares m; 37H_{aromat}); Int.-Verh. H_{aliph}:H_{aromat} = 2.6:37.0 (ber. 3:37).

C₄₉H₄₀N₂O₁₁P₂Pt (1089.9) Ber. C 54.00 H 3.70 N 2.57 Gef. C 53.97 H 3.76 N 2.60

cis-(2,4-Dinitrophenyl)(4-methylphenyl)bis(triphenylphosphit)platin(II) (cis-**9c**): Analog zu cis-**9b** aus 0.22 g (0.40 mmol) **7c** und 0.37 g (1.2 mmol) P(OC₆H₅)₃ in 25 ml CH₂Cl₂. Reinigung über 60-cm-Säule SiO₂ (Akt. I) in CH₂Cl₂/CCl₄ (1:1). Ausb. 0.34 g (79%), Schmp. 110 °C. — MS (EI): m/z = 905 (M⁺ - [(O₂N)₂C₆H₄]); 981 (M⁺ - CH₃C₆H₅), bezogen auf ¹⁹⁵Pt. — IR (CsI): 795 cm⁻¹ (γ[C-H_{aromat}] in 4-CH₃C₆H₄; 1,4-Disubstitution); 832, 908 (γ[C-H] in (O₂N)₂C₆H₃; 1,2,4-Trisubstitution); 1335, 1490 (ν_s[NO₂], ν_{as}[NO₂]). — ¹H-NMR: δ = 1.97 (s; 3H; CH₃); 5.7–8.8 (kompl. m; 37H_{aromat}); Int.-Verh. H_{aliph}:H_{aromat} = 2.7:37.0 (ber. 3:37).

C₄₉H₄₀N₂O₁₀P₂Pt (1073.9) Ber. C 54.81 H 3.75 N 2.61 Gef. C 54.42 H 3.67 N 2.56

$[\eta^2-1,2\text{-Bis}(\text{diphenylphosphino})\text{ethan}](2,4\text{-dinitrophenyl})(4\text{-methoxyphenyl})\text{platin(II)}$ (**10b**): Analog zu **9b** aus 0.27 g (0.46 mmol) **7b** und 0.55 g (1.38 mmol) 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (DPPE) in 30 ml CH_2Cl_2 . Reinigung über eine 70-cm-Säule SiO_2 (Akt. I) in CH_2Cl_2 . Ausb. 0.36 g (90%), Schmp. 140°C (Zers.). – MS (FD): $M^+ m/z = 867$ (ber. 867 für ^{195}Pt). – IR (CsI): 792 cm^{-1} ($\gamma[\text{C}-\text{H}_{\text{aromat.}}]$ in $4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$; 1,4-Disubstitution); 830, 904 ($\gamma[\text{C}-\text{H}]$ in $(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3$; 1,2,4-Trisubstitution); 1332, 1498 ($\nu_s[\text{NO}_2]$, $\nu_{\text{as}}[\text{NO}_2]$). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.5\text{--}3.0$ (kompl. m; $4\text{H}_{\text{aliph.}}$ aus DPPE); 3.50 (s; 3H; CH_3O); 6.0–8.7 (kompl. m; $27\text{H}_{\text{aromat.}}$); Int.-Verh. $\text{H}_{\text{aliph.}}:\text{H}_{\text{aromat.}} = (3.8 + 2.7) : 27.0$ (ber. $(4 + 3):27$).

$\text{C}_{39}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_5\text{P}_2\text{Pt}$ (867.8) Ber. C 53.98 H 3.95 N 3.23 Gef. C 54.07 H 4.12 N 3.23

$[\eta^2-1,2\text{-Bis}(\text{diphenylphosphino})\text{ethan}](2,4\text{-dinitrophenyl})(4\text{-methylphenyl})\text{platin(II)}$ (**10c**): Analog zu **9b** aus 0.28 g (0.50 mmol) **7c** und 0.60 g (1.5 mmol) DPPE in 30 ml CH_2Cl_2 . Reinigung über 60-cm-Säule SiO_2 (Akt. I) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ (2:1). Ausb. 0.39 g (91%), Schmp. 70°C (Zers.). – MS (FD): $M^+ m/z = 851$ (ber. 851 für ^{195}Pt). – IR (CsI): 792 cm^{-1} ($\gamma[\text{C}-\text{H}_{\text{aromat.}}]$ in $4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$; 1,4-Disubstitution); 830, 906 ($\gamma[\text{C}-\text{H}]$ in $(\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3$; 1,2,4-Trisubstitution); 1334, 1502 ($\nu_s[\text{NO}_2]$, $\nu_{\text{as}}[\text{NO}_2]$). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.17$ (s; 3H; CH_3); 6.3–8.8 (kompl. m; $27\text{H}_{\text{aromat.}}$); Int.-Verh. $\text{H}_{\text{aliph.}}:\text{H}_{\text{aromat.}} = 6.5:27.0$ (ber. 7:27).

$\text{C}_{39}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_2\text{Pt}$ (851.8) Ber. C 55.00 H 4.02 N 3.29 Gef. C 55.30 H 4.13 N 3.14

CAS-Registry-Nummern

cis-1d: 100229-08-1 / *cis-1e*: 100229-09-2 / *cis-1f*: 100229-10-5 / **2**: 12080-32-9 / **3**: 27329-31-3 / **4**: 100229-02-5 / **5a**: 14064-16-5 / **5b**: 940-00-1 / **5c**: 937-12-2 / **5e**: 52323-94-1 / **5f**: 76074-20-9 / **6a**: 100229-11-6 / **6d**: 99568-84-0 / **6f**: 100229-04-7 / **7b**: 100229-05-8 / **7c**: 100229-06-9 / **7d**: 100229-03-6 / **7e**: 100229-07-0 / **8a**: 100207-09-8 / **8b**: 86111-48-0 / **8c**: 100207-10-1 / *cis-9b*: 100229-12-7 / *cis-9c*: 100229-13-8 / **10b**: 100229-14-9 / **10c**: 100229-15-0 / 1-Iod-2,4-dinitrobenzol: 709-49-9 / 2,4-Dinitrobenzoesäure: 610-30-0

- ¹⁾ P. S. Braterman, R. J. Cross und G. B. Young, J. Chem. Soc., Dalton Tans. **1976**, 1306; **1977**, 1892.
- ²⁾ W. Böse, Diplomarbeit, Univ. Ulm 1977.
- ³⁾ H. A. Brune und J. Ertl, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 928.
- ⁴⁾ H. A. Brune, J. Ertl, D. Grafl und G. Schmidtberg, Chem. Ber. **115**, 1141 (1982).
- ⁵⁾ U. Bayer und H. A. Brune, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 226 (1983).
- ⁶⁾ U. Bayer und H. A. Brune, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 621 (1983).
- ⁷⁾ H. A. Brune, R. Hess und G. Schmidtberg, Chem. Ber. **118**, 2011 (1985).
- ⁸⁾ H. A. Brune, R. Hess und G. Schmidtberg, Z. Naturforsch., Teil B **39**, 1772 (1984).
- ⁹⁾ P. S. Bratermann, Top. Curr. Chem. **92**, 150 (1980).
- ¹⁰⁾ J. Ertl, Dissertation, Univ. Ulm 1982.
- ¹¹⁾ W.-D. Müller und H. A. Brune, Chem. Ber. **118**, 4347 (1985).
- ¹²⁾ P. Buck und G. Köbrich, Chem. Ber. **103**, 1420 (1970).
- ¹³⁾ H. A. Brune, J. Unsin, H. G. Alt, G. Schmidtberg und K.-H. Spohn, Chem. Ber. **117**, 1606 (1984).
- ¹⁴⁾ C. Eaborn, H. L. Hornfeld und D. R. M. Walton, J. Chem. Soc. B **1967**, 1036.
- ¹⁵⁾ C. Eaborn, K. J. Odell und A. Pidcock, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1978**, 357.
- ¹⁶⁾ H. A. Brune, B. Stapp und G. Schmidtberg, J. Organomet. Chem., im Druck (1986).
- ¹⁷⁾ H. A. Brune, B. Stapp und G. Schmidtberg, Z. Naturforsch., Teil B **41** (1986), im Druck. U. Werz, Diplomarbeit, Univ. Ulm 1984.
- ¹⁹⁾ H. A. Brune und R. Klotzbücher, J. Organomet. Chem. **299**, 399 (1986).
- ²⁰⁾ H. Zettlmeißl, Dissertation, Univ. Ulm 1985.
- ²¹⁾ Handbook of Chemistry and Physics, 56. Aufl., CRC-Press, Ohio 1976.
- ²²⁾ D. H. Williams und I. Fleming, Strukturaufklärung in der Organischen Chemie, 5. Aufl., S. 65, Thieme Verlag, Stuttgart 1985; 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.

[254/85]