

## ÜBER DEN MECHANISMUS DER LICHT-INDUZIERTEN ELIMINIERUNG DES BIPHENYL-SYSTEMS AUS *cis*-BIS(PHENYL)PLATIN(II)- VERBINDUNGEN

RAINER KLOTZBÜCHER und HANS ALBERT BRUNE\*

*Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität Ulm D-7900 Ulm / Donau (B.R.D.)*

(Eingegangen den 7. August 1985)

### Summary

We report the light-induced reductive elimination of the biphenyl system from compounds of the types bis(phenyl)[ $\eta^2$ -1,2-bis(diphenylphosphano)ethan]platinum(II), bis(phenyl)[ $\eta^2$ -*cis*-1,2-bis(diphenylphosphano)ethene]platinum(II) and bis(phenyl)[ $\eta^2$ -1,2-bis(diphenylphosphano)benzene]platinum(II) with substituents in the platinum-bound phenyl rings. The elimination proceeds via a concerted reaction mechanism without any observable free radical involvement.

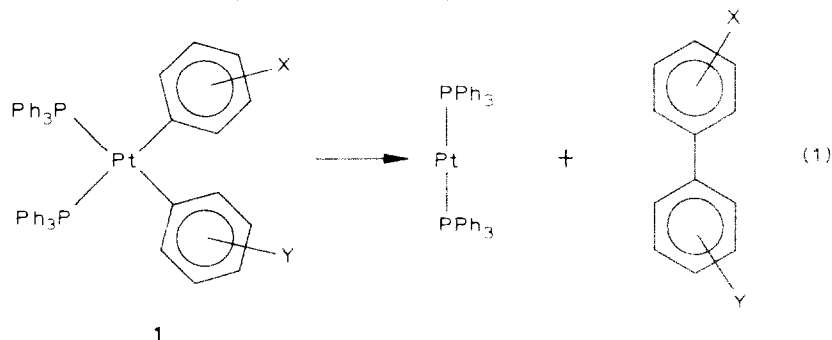
### Zusammenfassung

Es wird über die licht-induzierte Eliminierung des Biphenyl-Systems aus Verbindungen vom Typ Bis(phenyl)[ $\eta^2$ -1,2-bis(diphenylphosphano)ethan]platin(II), Bis(phenyl)[ $\eta^2$ -*cis*-1,2-bis(diphenylphosphano)ethen]platin(II) und Bis(phenyl)[ $\eta^2$ -1,2-bis(diphenylphosphano)benzol]platin(II) berichtet, deren unmittelbar an das Platin gebundene Phenyl-Ringe Substituenten unterschiedlichen elektronischen Charakters trugen. Die Eliminierung ist eine konzertierte Reaktion und verläuft ohne nachweisbare Beteiligung freier Phenyl-Radikale.

### Einleitung

Verbindungen vom Typ *cis*-Bis(phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (**1**) eliminieren unter relativ milden Bedingungen thermisch das Biphenyl-System [1,2]. Dagegen sind die zugehörigen *trans*-Konfigurationen unter gleichen Reaktionsbedingungen thermisch beständig. Durch Untersuchung des thermischen Verhaltens solcher Derivate vom Typ **1**, die in den verschiedenen Positionen der platin-gebundenen Phenyl-Ringe Substituenten trugen, und Bestimmung der Substituenten-Positionen in den aus **1** durch die reduktive Eliminierung (Gl. 1) entstandenen zweifach substituierten Biphenylen [3–8] und insbesondere durch "Kreuzungs"-Eliminierungen [3–6] wurde nachgewiesen, dass Gl. 1 ein Beispiel für eine

konzertierte, stereospezifische electrocyclische Reaktion an einem Übergangsmetall

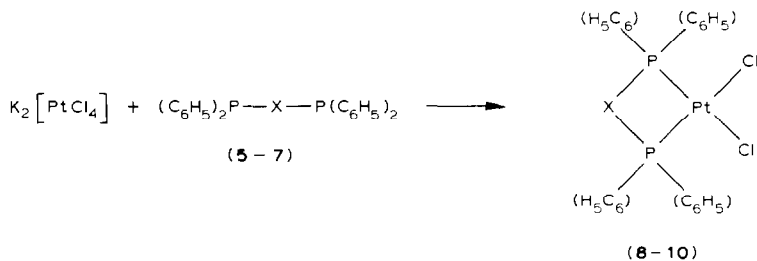


darstellt. Nun lassen sich bekanntlich die Aktivierungs-Enthalpien reduktiver Eliminierungen durch Metall  $\rightarrow$  Ligand-Charge-Transfer Übergänge [9] drastisch reduzieren. In den Verbindungen vom Typ **1** besitzen nun die an das Übergangsmetall gebundenen Triphenylphosphor-Liganden ausgesprochen starke  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften. Durch diese niedrig liegenden Akzeptor-Zustände am Phosphor und doppelt besetzte nicht-bindende Zustände am Platin von überwiegend *d*-Charakter bestehen damit günstige Voraussetzungen für die Einleitung von Platin-Phosphor-Charge-Transfer Übergängen im experimentell zugänglichen UV-Bereich. Aus diesem Grunde haben wir das photochemische Verhalten dieses Verbindungstyps **1** untersucht. Da jedoch die elektronische Anregung auch die *cis*  $\rightarrow$  *trans*-Isomerisierung einleiten kann [10] und eine *trans*-Konfiguration der Phenyl-Ringe am Platin die Eliminierung (Gl. 1) erschwert oder verhindert, haben wir die *cis*-Konfiguration durch Chelatisierung des Platins mit Diphosphan-Liganden stabilisiert. Wir berichten in dieser Arbeit über die Synthese der Verbindungen Bis(phenyl)[ $\eta^2$ -1,2-bis(diphenylphosphano)ethan]platin(II) (**2**), Bis(phenyl)[ $\eta^2$ -*cis*-1,2-bis(diphenylphosphano)ethen]platin(II) (**3**) und Bis(phenyl)[ $\eta^2$ -1,2-bis(diphenylphosphano)benzol]platin(II) (**4**) und ihr photochemisches Verhalten. Dabei wurden um den elektronischen Einfluss von Substituenten auf den Reaktionsverlauf zu studieren und ausserdem die unten beschriebenen "Kreuzungs-Experimente" zu verfolgen – Substituenten ausgeprägt unterschiedlichen Charakters in die *para*-Positionen der an das Platin gebundenen Phenyl-Ringe eingeführt.

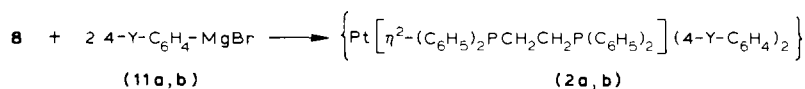
## Synthesen

Aus Dikaliumtetrachloroplatinat(II) und 1,2-Bis(diphenylphosphano)ethan (**5**) [11], *cis*-1,2-Bis(diphenylphosphano)ethen (**6**) [12] bzw. 1,2-Bis(diphenylphosphano)benzol (**7**) [13] wurden zunächst Dichloro[ $\eta^2$ -1,2-bis(diphenylphosphano)ethan]platin(II) (**8**), Dichloro[ $\eta^2$ -*cis*-1,2-bis(diphenylphosphano)ethen]platin(II) (**9**) und Dichloro[ $\eta^2$ -1,2-bis(diphenylphosphano)benzol]platin(II) (**10**) dargestellt, in denen die Chloro-Liganden mit überschüssigem 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid (**11a**) bzw. 4-Methylphenylmagnesiumbromid (**11b**) durch die substituierten Phenyl-Ringe ersetzt werden sollten. Dies gelang jedoch nur mit **8** unter Entstehung von Bis(4-methoxyphenyl)[ $\eta^2$ -1,2-bis(diphenylphosphano)ethan]platin(II) (**2a**) und Bis(4-methylphenyl)[ $\eta^2$ -*cis*-1,2-bis(diphenylphosphano)ethen]platin(II) (**2b**). Bei **9** und **10** wurde mit überschüssigem **11a** bzw. **11b** ebenfalls im Primärschritt zunächst ein Chloro-Ligand durch einen substituierten Phenyl-Ring ausgetauscht; dann wurde jedoch der

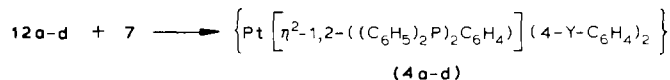
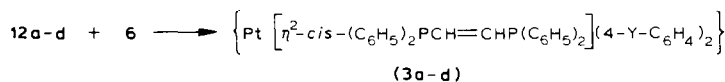
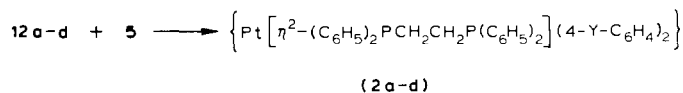
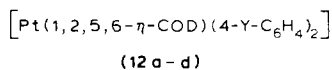
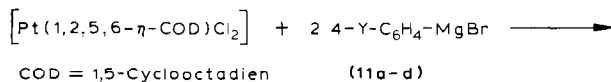
noch vorhandene zweite Chloro-Ligand schneller durch in der konzentrierten Lösung der Grignard-Verbindung vorhandene Bromid-Ionen als durch Phenyl-Ringe substituiert. In den so entstandenen Bromo(phenyl)platin(II)-Verbindungen ist der Bromo-Ligand so fest gebunden, dass er nicht mehr durch **11a** bzw. **11b** substituiert werden konnte. Aus diesem Grunde wurde für die Synthesen der übrigen Verbin-



	5 8	6 9	7 10
X	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -		1,2-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>



	a	b
Y	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>



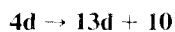
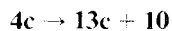
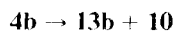
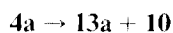
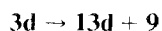
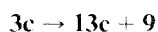
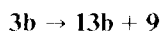
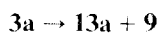
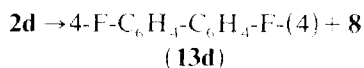
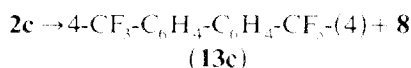
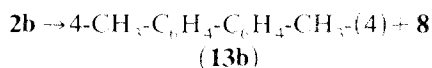
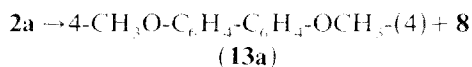
	a	b	c	d
Y	CH <sub>3</sub> O	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	F

SCHEMA 1

dungen vom Typ **2**, **3** und **4** ein anderer Weg eingeschlagen: In dem aus Dikalium-tetrachloroplatinat(II) und 1,5-Cyclooctadien dargestellten Dichloro(1,2,5,6- $\eta^4$ -cyclooctadien)platin(II) [14] wurden die beiden Chloro-Liganden mit **11a**, **11b**, 4-Trifluormethylphenylmagnesiumbromid (**11c**) und 4-Fluorphenylmagnesiumbromid (**11d**) in glatter Reaktion vollständig unter Entstehung der entsprechend substituierten Verbindungen (1,2,5,6- $\eta^4$ -Cyclooctadien)bis(phenyl)platin(II) **12a** [15], **12b** [16], **12c** und **12d** [15] ausgetauscht (Schema 1). Schliesslich wurden aus **12a-d** durch Ligandenaustausch mit **5**, **6** bzw. **7** die angestrebten Verbindungen **2a** [17], **2b** [17], **2c**, **2d** [17], **3a-d** und **4a-d** erhalten (siehe Sch. 1).

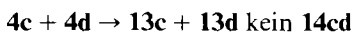
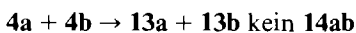
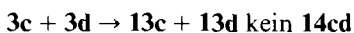
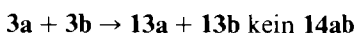
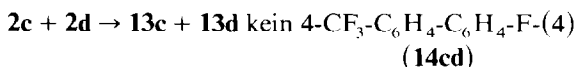
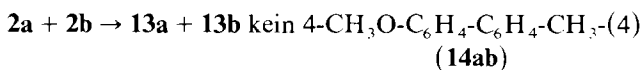
### Photo-Eliminierungen

Die Elektronenspektren der Verbindungen vom Typ **2**, **3** und **4** zeigen von 340 nm beginnend zu kürzeren Wellenlängen hin eine kontinuierlich ansteigende Extinktion bis 235 nm (hier beginnt die Eigenabsorption des Lösungsmittels und verhindert eine weitere Registrierung) mit deutlich erkennbaren Schultern bei 313 nm ( $\epsilon_{313}$  800 l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>) und 265 nm ( $\epsilon_{265}$  4000 l mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>). Daher wurden 10<sup>-2</sup> molare Lösungen von **2a-d**, **3a-d** und **4a-d** in Dichlormethan bei 20°C (bei dieser Temperatur tritt nachweislich keine thermische Eliminierung des Biphenyl-Systems ein [3,4]) in dem in experimentellen Teil beschriebenen Photoreaktor mit UV-Licht der Wellenlänge 313 nm jeweils 5 h angeregt. Anschliessend wurden die in den Lösungen enthaltenen Komponenten säulenchromatographisch aufgetrennt und durch Vergleich ihrer Massenspektren und ihrer dünnschicht-chromatographischen  $R_f$ -Werte mit denjenigen authentischer Proben – neben geringen Anteilen der Ausgangsverbindungen – als die disubstituierten Biphenyle 4,4'-Bismethoxybiphenyl (**13a**), 4,4'-Dimethylbiphenyl (**13b**), 4,4'-Bistrifluormethylbiphenyl (**13c**) und 4,4'-Difluorobiphenyl (**13d**) sowie die Dichloroplatin-Verbindungen **8**, **9** bzw. **10** identifiziert:



Biphenyle mit anderen Positionen der Substituenten als in **13a–d** konnten – trotz intensiver Nachforschungen – nicht aufgefunden werden. Die Dichloroplatin-Verbindungen **8**, **9** bzw. **10** entstanden offensichtlich durch Reaktion der aus den reduktiven Eliminierungen des Biphenyl-Systems aus den Verbindungen **2**, **3** bzw. **4** resultierenden koordinativ stark ungesättigten Platin(0)-Fragmenten  $\{\text{Pt}[\eta^2\text{-}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\}$ ,  $\{\text{Pt}[\eta^2\text{-}cis\text{-}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}=\text{CHP}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\}$  und  $\{\text{Pt}[\eta^2\text{-}1,2\text{-}((\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P})_2\text{C}_6\text{H}_4]\}$  mit dem Lösungsmittel Dichlormethan [18].

Wurden dagegen die Lösungen von **2a–d**, **3a–d** und **4a–d** in Methylenchlorid unter gleichen Bedingungen mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm angeregt, trat – trotz der höheren Energie der anregenden Photonen – keine nennenswerte photochemische Umwandlung ein. Anschliessend wurden in “Kreuzungs-Eliminierungen” äquimolare Mischungen der Verbindungspaare **2a + 2b**, **2c + 2d**, **3a + 3b**, **3c + 3d**, **4a + 4b**, **4c + 4d** in Methylenchlorid mit UV-Licht der Wellenlänge 313 nm ebenfalls 5 h lang bei Raumtemperatur belichtet. Die nachfolgende mit den gleichen Methoden durchgeführte Produktanalyse lieferte *ohne Ausnahme* die symmetrisch disubstituierten Biphenyle **12a–d**; gemischt substituierte Biphenyle, die nur aus der Rekombination eliminiertes Phenyl-Fragmente zweier unterschiedlich substituierter Verbindungen vom Typ **2**, **3** oder **4** entstanden sein konnten, liessen sich trotz intensiver Suche nicht nachweisen:



### Schlussfolgerungen

Aus den Ergebnissen der beschriebenen Experimente lassen sich über das photochemische Verhalten der Verbindungen vom Typ **1**, **2**, **3** und **4** folgende Aussagen ableiten:

1. Bis(phenyl)bis(phosphan)platin(II)-Verbindungen mit *cis*-konfigurierten Phenyl-Ringen eliminieren nach Anregung mit  $\lambda$  313 nm – wie bei der thermischen Reaktion – regiospezifisch das Biphenyl-System. Anregung mit  $\lambda$  254 nm leitet dagegen keine Eliminierung ein; sie erzeugt jedoch – wenn wie in **1** die Konfiguration nicht fixiert ist – Konfigurations-Isomerisierung [18].
2. Auch die photochemische Eliminierung verläuft – wie die Kreuzungsexperimente belegen – streng innermolekular. Die Beteiligung freier Phenyl-Radikale kann im Rahmen der massenspektrometrischen und chromatographischen Nachweisbarkeit sicher ausgeschlossen werden. Daher ist auch die photochemische Eliminierung eine konzertierte pericyclische Reaktion am Übergangsmetall.
3. Die Eliminierung ist wellenlängenabhängig und tritt – wie bereits erwähnt – nur bei Anregung im Bereich der Schulter bei 313 nm im Absorptionsspektrum ein. Da die Aktivierungs-Enthalpien einer reduktiven Eliminierung durch MLCT-

Anregung stark herabgesetzt wird, ordnen wir der im UV-Spektrum der untersuchten Verbindungen bei 313 nm auftretenden breiten Schulter den Charakter eines Platin-Phosphor-MLCT-Überganges zu. Wir prüfen zur Zeit die Gültigkeit dieser Hypothese durch eingehende Untersuchung der UV-Spektren dieser Verbindungen und der Struktur- und Wellenlängen-Abhängigkeit der reduktiven Eliminierung.

## Experimentelles

*Verwendete Geräte.*  $^1\text{H-NMR}$ : Varian EM 360,  $\delta$ -Skala gegen Tetramethylsilan ( $\delta[\text{TMS}] = 0.00$ ) intern. Stand., Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$ . IR: Perkin-Elmer IR-Spektrometer 557 und 225; kristalline Verbindungen als Presslinge in KBr, flüssige als Film zwischen KBr-Platten; Frequenzangaben in  $\text{cm}^{-1}$ . Massenspektren: Varian MAT 711; Elektronenstoss-Ionisation (EI) mit 70 eV bei 180°C Quelltemperatur oder Felddesorption (FD). Es werden im Folgenden nur diejenigen spektroskopischen Daten mitgeteilt, die unmittelbar als Grundlage für Konstitutions-Bestimmungen dienen; vollständige Daten können für Vergleichszwecke angefordert werden.

*Dünnschichtchromatographie.* Merck DC-Fertigplatten Kieselgel 60 $\text{F}_{254}$  und Aluminiumoxid 60 $\text{F}_{254}$ ; Laufmittel Dichlormethan. Säulenchromatographie: Quarzsäulen 80 cm Länge, 2 cm i. D.; Merck Kieselgel 60 (70-230 mesh ASTM) mit 1% Fluoreszenzindikator  $\text{F}_{254}$ ; Laufmittel sind bei den Synthesen angegeben.

*Photo-Reaktor.* Quecksilber-Hochdrucklampe Osram HBO 500 W/2, eingebaut in ein Lampengehäuse der Fa. Schoeffel mit Fokussier-System, luftgekühlte Interferenzfilter 313 bzw. 254 nm, wassergekühltes Filter zur Eliminierung der thermischen Strahlung, mit dem Reaktionsgefäß auf optischer Bank montiert. Das Reaktionsgefäß bestand aus einer mit zwei Einfüllstutzen versehenen zylindrischen Duran-Glas-(313 nm) bzw. Quarz-Küvette (Achse in Strahlrichtung) von 65 ml Inhalt mit zur Einfallsrichtung senkrecht justiertem Eintrittsfenster; die Küvette war von einem Kühlmantel umgeben und konnte mittels einer Umlaufpumpe thermostatiert werden; der Küvetteninhalt wurde magnetisch gerührt. Das Lösungsmittel wurde durch Destillation unter Ar-Atmosphäre von Sauerstoff befreit und anschließend mit Ar gesättigt.

## Synthesen

Alle präparativen Arbeiten wurden in scharf getrockneten Gefäßen unter Ar-Schutzgas nach der Schlenk-Technik durchgeführt.

### *Bis(4-methoxyphenyl)[ $\eta^1$ -1,2-bis(diphenylphosphano)ethan]platin(II) (2a)*

Zu einer aus 0.24 g (10 mmol) Mg-Spänen und 1.20 ml (10 mmol) 4-Bromanisol in 30 ml absol., mit Ar gesättigtem Tetrahydrofuran hergestellten Lösung von 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid wurden 30 ml absol. Benzol und dann innerhalb von 30 min unter intensivem Rühren in kleinen Portionen 0.66 g (1.0 mmol) **8** zugegeben, wobei die folgende Portion dann zugegeben wurde, nachdem die durch die Zugabe der vorhergehenden Portion getrübe Lösung wieder völlig klar geworden war. Dann wurde noch 6 h bei Raumtemp. weitergerührt und schliesslich das überschüssige Grignard-Reagenz mit Eis/Wasser hydrolysiert. Nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase fünfmal mit je 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die

vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit je 30 ml Wasser gewaschen und dann über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach dem vollständigen Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde der Rückstand in dem gerade erforderlichen Volumen  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und mit 50 ml Diethylether überschichtet. Die innerhalb von 24 h bei  $-30^\circ\text{C}$  kristallin angefallene Verbindung wurde anschließend säulenchromatographisch (Kieselgel/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) gereinigt. Ausbeute 0.323 g (40%, bezogen auf eingesetztes **8**); Schmp.  $228^\circ\text{C}$ . Analyse: Gef.: C, 59.21; H, 4.54.  $\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$  (807.9) ber.: C, 59.46; H, 4.74%. MS (EI):  $M^+ = 807$  (berechnet 807 für  $^{195}\text{Pt}$ ). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2840, 1260, 1230 (Phenyl- $\text{OCH}_3$ ); 1430, 1100, 1002 (P-Phenyl); 820 (1,4-Disubstitution).  $^1\text{H-NMR}$ : 1.9–2.7 (kompl. m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 3.72 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ); 6.3–7.7 (kompl. m,  $28\text{H}_{\text{aromat}}$ ).

*Bis(4-methylphenyl)[ $\eta^2$ -1,2-bis(diphenylphosphano)ethan]platin(II) (2b)*

Analog zu **2a** aus 1.71 g (10.0 mmol) 4-Bromotoluol, 0.24 g (10.0 mmol) Mg und 0.66 g (1.0 mmol) **8**. Ausbeute 0.250 g (32.2%); Schmp.  $160^\circ\text{C}$  (Zers.). Analyse: Gef.: C, 62.03; H, 5.00.  $\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{P}_2\text{Pt}$  (775.9) ber.: C, 61.92; H, 4.94%. MS (EI):  $M^+ = 775$  (ber. 775 für  $^{195}\text{Pt}$ ). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1440, 1100, 1030 (P-Phenyl); 805 (1,4-Disubstitution).  $^1\text{H-NMR}$ : 1.90 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 1.92–2.79 (kompl. m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ); 6.5–7.7 (kompl. m,  $28\text{H}_{\text{aromat}}$ ).

*(1,2,5,6- $\eta^4$ -Cyclooctadien)bis(4-trifluormethylphenyl)platin(II) (12c)*

Zu einer intensiv gerührten Suspension von 2.00 g (5.35 mmol) Dichloro(1,2,5,6- $\eta^4$ -cyclooctadien)platin(II) **14** in 100 ml absol. Benzol wurde bei Raumtemp. die Lösung der aus 1.20 g (50 mmol) Mg und 7.00 ml (50 mmol) 4-Trifluormethylbrombenzol in 100 ml absol. THF hergestellte Grignard-Verbindung mit einer Injektionsspritze zugetropft und das Reaktionsgemisch anschliessend 12 bei Raumtemp. weitergerührt. In der nun klaren Lösung wurde dann mit  $\text{CO}_2$  das überschüssige Grignard-Reagenz im Eisbad carboxyliert. Nach Zugabe von 100 ml Wasser und Phasentrennung wurde die wässrige Phase fünfmal mit je 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, die vereinigten organischen Phasen wurden dann zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen und schliesslich über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Der nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbliebene Rückstand wurde durch Säulenchromatographie (Kieselgel/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) gereinigt und schliesslich aus Ethanol/Wasser (2/1) umkristallisiert. Ausbeute 1.032 g (32.5%); Schmp.  $218^\circ\text{C}$ . Analyse: Gef.: C, 44.47; H, 3.40.  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{Pt}$  (593.5) ber.: C, 44.53; H, 3.40%. MS (EI):  $M^+ = 593$  (ber. 593 für  $^{195}\text{Pt}$ ). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1320 ( $\text{CF}_3$ ); 815 (1,4-Disubstitution).  $^1\text{H-NMR}$ : 2.1–2.8 (kompl. m,  $8\text{H}_{\text{aliph}}$  aus COD); 4.6–5.6 (kompl. m,  $4\text{H}_{\text{olefin}}$  aus COD); 6.7–8.1 ( $AA'BB'$ -Subspektrum;  $8\text{H}_{\text{aromat}}$ ).

*[ $\eta^2$ -1,2-Bis(diphenylphosphano)ethan]bis(4-trifluoromethylphenyl)platin(II) (2c)*

Zu einer Lösung von 0.250 g (0.42 mmol) **12c** in 10 ml absol.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  wurde bei  $0^\circ\text{C}$  eine Lösung von 0.170 g (0.42 mmol) **5** in 20 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  unter Rühren so langsam zugetropft, dass  $0^\circ\text{C}$  nicht überschritten wurde. Anschliessend wurde noch 10 h bei Raumtemp. weitergerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde dann der feste Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) gereinigt. Ausbeute 0.244 g (65.8%, bezogen auf eingesetztes **12c**); Schmp.  $227^\circ\text{C}$ . Analyse: Gef.: C, 53.69; H, 3.71.  $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{P}_2\text{Pt}$  (883.7) ber.: C, 54.06; H, 3.65%. MS (EI):  $M^+ = 883$  (ber. 883 für  $^{195}\text{Pt}$ ). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1435, 1102, 1005 (P-Phenyl); 1320

(CF<sub>3</sub>); 820 (1,4-Disubstitution). <sup>1</sup>H-NMR: 1.9–2.8 (kompl. m. 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 6.7–7.9 (kompl. m. 28H<sub>aromat</sub>).

*[η<sup>2</sup>-cis-1,2-Bis(diphenylphosphano)ethen]bis(4-methoxyphenyl)platin(II) (3a)*

Analog zu **2c** aus 0.250 g (0.48 mmol) **12a** und 0.190 g (0.48 mmol) **6**; Reinigung abweichend von **2c** an Kieselgel in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Isopropanol (95/5). Ausbeute 0.245 g (63.3%); Schmp. 238°C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 59.81; H, 4.60. C<sub>40</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt (805.9) ber.: C, 59.61; H, 4.50%. MS (EI): *M*<sup>+</sup> = 805 (ber. 805 für <sup>195</sup>Pt). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2820, 1260, 1230 (CH<sub>3</sub>O-Phenyl); 1440, 1100, 1020 (P-Phenyl); 810 (1,4-Disubstitution). <sup>1</sup>H-NMR: 3.72 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>); 6.42 (d, *J*[P,H] 6 Hz, 2H, CH=CH); 6.7–7.8 (kompl. m. 28H<sub>aromat</sub>).

*[η<sup>2</sup>-cis-1,2-Bis(diphenylphosphano)ethen]bis(4-methylphenyl)platin(II) (3b)*

Analog zu **2c** aus 0.250 g (0.52 mmol) **12b** und 0.202 g (0.52 mmol) **6**. Ausbeute 0.317 g (78.8%); Schmp. 195°C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 61.76; H, 4.17. C<sub>40</sub>H<sub>36</sub>P<sub>2</sub>Pt (773.7) ber.: C, 62.09; H, 4.69%. MS (EI): *M*<sup>+</sup> = 773 (ber. 773 für <sup>195</sup>Pt). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2860 (CH<sub>3</sub>); 1430, 1100, 1020 (P-Phenyl); 790 (1,4-Disubstitution). <sup>1</sup>H-NMR: 2.08 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 6.60 (d, *J*[P,H] 7 Hz; 2H, CH=CH); 6.9–7.9 (kompl. m. 28H<sub>aromat</sub>).

*[η<sup>2</sup>-cis-1,2-Bis(diphenylphosphano)ethen]bis(4-trifluormethylphenyl)platin(II) (3c)*

Analog zu **2c** aus 0.250 g (0.42 mmol) **12c** und 0.170 g (0.42 mmol) **6**. Ausbeute 0.293 g (79.1%); Schmp. 243°C. Analyse: Gef.: C, 53.90; H, 3.43. C<sub>40</sub>H<sub>30</sub>F<sub>6</sub>P<sub>2</sub>Pt (881.7) ber.: C, 54.49; H, 3.43%. MS (EI): *M*<sup>+</sup> = 881 (ber. 881 für <sup>195</sup>Pt). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1435, 1110, 1010 (P-Phenyl); 1320 (CF<sub>3</sub>); 820 (1,4-Disubstitution). <sup>1</sup>H-NMR: 6.8–7.8 (kompl. m).

*[η<sup>2</sup>-cis-1,2-Bis(diphenylphosphano)ethen]bis(4-fluorphenyl)platin(II) (3d)*

Analog zu **2c** aus 0.250 g (0.51 mmol) **12d** und 0.210 g (0.51 mmol) **6**. Ausbeute 0.351 g (87.8%); Schmp. 270°C. Analyse: Gef.: C, 58.08; H, 3.91. C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>F<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt (781.8) ber.: C, 58.38; H, 3.78%. MS (EI): *M*<sup>+</sup> = 781 (ber. 781 für <sup>195</sup>Pt). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1430, 1100, 1010 (P-Phenyl); 1210 (C–F); 810 (1,4-Disubstitution). <sup>1</sup>H-NMR: 6.50 (d, *J*[P,H] 7 Hz, 2H, CH=CH); 6.8–7.6 (kompl. m. 28H<sub>aromat</sub>).

*[η<sup>2</sup>-1,2-Bis(diphenylphosphano)benzol]bis(4-methoxyphenyl)platin(II) (4a)*

Analog zu **2c** aus 0.182 g (0.35 mmol) **12a** und 0.160 g (0.35 mmol) **1,2-Bis(diphenylphosphano)benzol (7)**. Ausbeute 0.070 g (23.4%); Schmp. 253°C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 61.32; H, 4.72. C<sub>44</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt (855.8) ber.: C, 61.55; H, 4.48%. MS (FD): *M*<sup>+</sup> = 855 (ber. 855 für <sup>195</sup>Pt). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2820, 1260, 1232 (Phenyl-O-CH<sub>3</sub>); 1430, 1105, 1030 (P-Phenyl); 805 (1,4-Disubstitution). <sup>1</sup>H-NMR: 3.72 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>); 6.3–7.9 (kompl. m. 32H<sub>aromat</sub>).

*[η<sup>2</sup>-1,2-Bis(diphenylphosphano)benzen]bis(4-methylphenyl)platin(II) (4b)*

Analog zu **2c** aus 0.250 g (0.52 mmol) **12b** und 0.232 g (0.52 mmol) **7**. Ausbeute 0.130 g (39.7%); Schmp. 183°C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 63.92; H, 4.72. C<sub>44</sub>H<sub>38</sub>P<sub>2</sub>Pt (823.9) ber.: C, 64.14; H, 4.64%. MS (FD): *M*<sup>+</sup> = 823 (ber. für <sup>195</sup>Pt). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1425, 1090, 1015 (P-Phenyl); 805 (1,4-Disubstitution). <sup>1</sup>H-NMR: 2.10 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); 6.4–7.9 (kompl. m. 32H<sub>aromat</sub>).



*[ $\eta^2$ -1,2-Bis(diphenylphosphano)benzol]bis(4-trifluormethylphenyl)platin(II) (4c)*

Analog zu **2c** aus 0.250 g (0.42 mmol) **12c** und 0.192 g (0.42 mmol) **7**. Ausbeute 0.263 g (67.2%); Schmp. 250°C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 56.95; H, 3.51.  $C_{44}H_{32}F_6P_2Pt$  (931.7) ber.: C, 56.72; H, 3.46%. MS (EI):  $M^+ = 931$  (ber. 931 für  $^{195}Pt$ ). IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 1435, 1105, 1010 (P-Phenyl); 1320 ( $CF_3$ ); 815 (1,4-Disubstitution).  $^1H$ -NMR: 6.7–7.9 (kompl. m).

*[ $\eta^2$ -1,2-Bis(diphenylphosphano)benzol]bis(4-fluorphenyl)platin(II) (4d)*

Analog zu **2c** aus 0.250 g (0.51 mmol) **12d** und 0.230 g (0.51 mmol) **7**. Ausbeute 0.191 g (45.0%); Schmp. 274°C. Analyse: Gef.: C, 60.12; H, 3.97.  $C_{42}H_{32}F_2P_2Pt$  (831.8) ber.: C, 60.65; H, 3.88%. MS (EI):  $M^+ = 831$  (ber. 831 für  $^{195}Pt$ ). IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 1430, 1106, 1010 (P-Phenyl); 1205 (C–F); 805 (1,4-Disubstitution).  $^1H$ -NMR: 6.3–7.9 (kompl. m).

*Analyse der Photoprodukte*

Nach beendeter Anregung wurden die Reaktionslösungen im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und die Rückstände an Kieselgel in Dichlormethan in die Komponenten aufgetrennt. Sie wurden anschliessend massenspektrometrisch über ihre Molekülpeaks und die Fragmentierungsmuster durch Vergleich mit den Spektren authentischer Proben von **2–4** und **8–10** dieser Arbeit und der aus früheren Untersuchungen [4–8,10] vorhandenen Biphenyle **13a–d** identifiziert. Die Identifizierung der Photoprodukte wurde ausserdem auf unabhängigem Wege über ihre  $R_f$ -Werte dünnschicht-chromatographisch gesichert.

**Dank**

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

**Literatur**

- 1 P.S. Braterman, R.J. Cross und G.B. Young, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1976) 1306; (1977) 1892.
- 2 W. Böse, Diplom-Arbeit Univ. Ulm, 1977.
- 3 H.A. Brune und J. Ertl, Liebigs Ann. Chem., (1980) 928.
- 4 J. Ertl, D. Grafl, H.A. Brune und G. Schmidtberg, Chem. Ber., 115 (1982) 1141.
- 5 U. Bayer und H.A. Brune, Z. Naturforsch. B, 38 (1983) 226.
- 6 U. Bayer und H.A. Brune, Z. Naturforsch. B, 38 (1983) 621.
- 7 H.A. Brune, R. Hess und G. Schmidtberg, Chem. Ber., 118 (1985) 2011.
- 8 H.A. Brune, R. Hess und G. Schmidtberg, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 1772.
- 9 G.L. Geoffroy und M.S. Wrighton, Organometallic Photochemistry, Academic Press, New York 1979, S. 16.
- 10 J. Ertl, T. Debaerdemaeker und H.A. Brune, Chem. Ber., 115 (1982) 3860.
- 11 M.E. Wilson, R.G. Nazzo und G.M. Whitesides, J. Amer. Chem. Soc., 99 (1977) 2279.
- 12 A.M. Aguiar und D. Daigle, J. Amer. Chem. Soc., 86 (1964) 2299.
- 13 F.A. Hart, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1960) 3324.
- 14 H.C. Clark und L.E. Manger, J. Organomet. Chem., 59 (1973) 711.
- 15 N. Chaudhury, J. Organomet. Chem., 84 (1975) 105.
- 16 Z. Dawoodi, C. Eaborn und A. Pidcock, J. Organomet. Chem., 170 (1979) 95.
- 17 C. Eaborn, K. Kunda und A. Pidcock, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1981) 933.
- 18 J. Ertl, Dissertation Univ. Ulm, 1982.