

SYNTHESEN NITRO-SUBSTITUIERTER *cis*-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 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 27. November 1985)

Summary

Syntheses of the compounds $[\text{Pt}(\eta^4\text{-COD})(4\text{-XC}_6\text{H}_4)(4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4)]$ ($\text{X} = (\text{CH}_3)_2\text{N}$, CH_3O , CH_3 , NO_2 ; $\text{COD} = 1,5\text{-cyclooctadiene}$) and $\text{cis}\{-\{\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2(4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4)(4\text{-XC}_6\text{H}_4)\}$ ($\text{X} = \text{CF}_3$, NO_2) are reported. Experiments to synthesize $\text{cis}\{-\{\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2(4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4)(4\text{-XC}_6\text{H}_4)\}$ ($\text{X} = (\text{CH}_3)_2\text{N}$, CH_3O , CH_3) with an electron donor in one and an electron acceptor in the second platinum-bonded phenyl ring resulted in the spontaneous reductive elimination of $4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{X}(4)$. This observation supports the hypothesis of a donor–acceptor interaction in the transition state of the reductive biphenyl elimination.

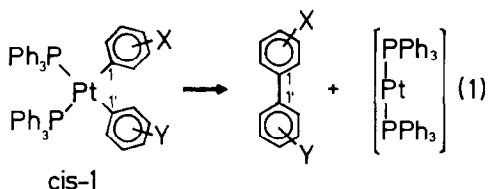
Zusammenfassung

Synthesen der Verbindungen $[\text{Pt}(\eta^4\text{-COD})(4\text{-X-C}_6\text{H}_4)(4\text{-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4)]$ ($\text{X} = (\text{CH}_3)_2\text{N}$, CH_3O , CH_3 , NO_2 ; $\text{COD} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$) und $\text{cis}\{-\{\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2(4\text{-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4)(4\text{-X-C}_6\text{H}_4)\}$ ($\text{X} = \text{CF}_3$, NO_2) werden beschrieben. Bei Versuchen zur Synthese von $\text{cis}\{-\{\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2(4\text{-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4)(4\text{-X-C}_6\text{H}_4)\}$ ($\text{X} = (\text{CH}_3)_2\text{N}$, CH_3O , CH_3) mit jeweils einem Elektronen-Donator in einem und der Nitro-Gruppe als Akzeptor im zweiten platin-gebundenen Phenyl-Ring wurde spontan $4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{X}(4)$ reaktiv eliminiert; diese Beobachtung stützt die Hypothese über eine Donator–Akzeptor-Wechselwirkung im Übergangszustand der reductiven Biphenyl-Eliminierung.

Einleitung

Kinetische Untersuchungen der reductiven Eliminierung (Gl. 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-erlaubte



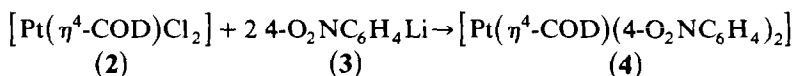
[9] pericyclische Reaktion am Übergangsmetall [1–8] immer dann durch besonders niedrige Aktivierungs-Enthalpien ausgezeichnet ist, wenn der eine Phenyl-Ring durch einen Substituenten X substituiert ist, der die Elektronendichte auf dem unmittelbar mit dem Platin verbundenen Kohlenstoff-Atom C(1) erhöht, während Y am zweiten Phenyl-Ring die Elektronendichte auf C(1') verringert. Diese niedrigen Aktivierungs-Enthalpien sind stets mit auffallend stark negativen Aktivierungs-Entropien gekoppelt [5,6,10]. Wir leiteten aus diesen Messergebnissen die Hypothese ab, dass die Eliminierung (Gl. 1) möglicherweise durch eine Donator–Akzeptor-Wechselwirkung zwischen den beiden *cis*-konfigurierten Phenyl-Ringen eingeleitet wird bzw. dass der Übergangszustand von Gl. 1 durch eine solche Donator–Akzeptor-Wechselwirkung energetisch abgesenkt wird. Bei den Synthesen der zur Prüfung dieser Hypothese hergestellten Verbindungen liessen sich alle Substituenten mit σ - oder π -Donator-Funktionen ohne Schwierigkeiten einführen; die Einführung von Substituenten mit starken Akzeptor-Eigenschaften blieb jedoch bisher auf die Trifluormethyl-Gruppe beschränkt, weil Substituenten mit π -Akzeptor-Charakter – 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 für die experimentelle Prüfung der formulierten Hypothese von besonderer Bedeutung. In einer vorausgehenden Arbeit [11] hatten wir in diesem Zusammenhang bereits über ein Verfahren zur Synthese von Verbindungen vom Typ *cis-1* mit Carbonyl- und Nitril-Funktionen in den unmittelbar an das Platin gebundenen Phenyl-Ringen berichtet. In dieser Arbeit beschreiben wir nun Versuche zur Synthese von Verbindungen des Typs *cis-1* mit jeweils einer Nitro-Gruppe in *para*-Position eines Phenyl-Ringes und mit zwei nitro-substituierten Phenyl-Ringen.

Synthesen

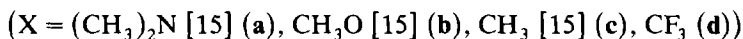
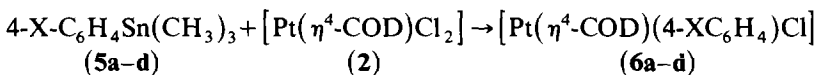
Während 2-Nitrophenyllithium durch Metall–Halogen-Austausch unter Tieftemperatur-Bedingungen aus 2-Bromnitrobenzol und Phenyllithium zugänglich ist [12], versagt dieses Verfahren beim 4-Bromnitrobenzol, weil in dieser Verbindung die Aktivierungs-Enthalpie für den Angriff des Phenyllithiums an der Nitro-Gruppe geringer als an der Kohlenstoff–Brom-Bindung ist, so dass die Nitro-Gruppe reduziert wird. Durch Einsatz von 1-Iod-4-nitrobenzol konnte jedoch das Verhältnis der Aktivierungs-Enthalpien so weit verschoben werden, daß mit Phenyllithium bei –110 bis –100°C in dem für den Halogen–Lithium-Austausch besonders geeigneten Lösungsmittel Tetrahydrofuran 4-Nitrophenyllithium in 65% Ausbeute erhalten wurde; seine Entstehung wurde nach Carboxylierung mit Kohlendioxid als 4-Nitrobenzoesäure nachgewiesen. Die Auftrennung und quantitative Bestimmung der gebildeten Nebenprodukte – sie entstehen teilweise unter Einbau des Phenyl-Ringes

aus dem überschüssigen Phenyllithium – ergab folgende Verbindungen: Iodbenzol (63.5%), Biphenyl (16.8%), 4-Nitrodiphenylamin (10.9%), 4,4'-Dinitrobiphenyl (6.7%), 4-Nitrobiphenyl (4.9%), 1-Iod-4-nitrobenzol (3.1%) und 2-Nitrodiphenylamin (0.70%).

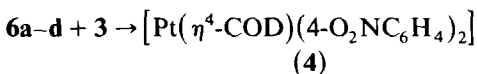
Unter seinen Darstellungsbedingungen (-100°C) reagierte 4-Nitrophenyllithium nicht mit *cis*-Dichloro-bis(triphenylphosphan)platin(II). Daher wurden die angestrebten Verbindungen vom Typ *cis*-1 auf dem bereits früher angewendeten indirekten Weg [13] über die Arylierung des Dichloro(1,2,5,6- η^4 -cyclooctadien)platin(II) (**2**) zu Bis(aryl)(1,2,5,6- η^4 -cyclooctadien)platin(II) und anschliessenden Ligandenaustausch mit Triphenylphosphan dargestellt. So entstand aus **2** mit überschüssigem 4-Nitrophenyllithium (**3**) in Tetrahydrofuran bei -100°C (1,2,5,6- η^4 -cyclooctadien)bis(4-nitrophenyl)platin(II) (**4**):



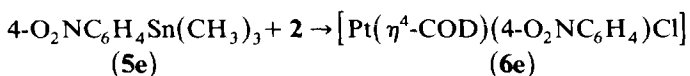
Zur Synthese der gemischt-substituierten Verbindungen wurden zunächst aus **2** und substituiertem Trimethylphenylstannan (**5a–d**) [14] die entsprechend substituierten Chloro(1,2,5,6- η^4 -cyclooctadien)(phenyl)platin(II)-Verbindungen **6a–d** dargestellt:



In **6a–d** sollte anschliessend mit **3** der noch vorhandene Chloro-Ligand durch die 4-Nitrophenyl-Gruppe substituiert werden; hierbei entstanden jedoch nicht die angestrebten gemischt-substituierten Verbindungen vom Typ $[\text{Pt}(\eta^4\text{-COD})(4\text{-XC}_6\text{H}_4)(4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4)]$. Vielmehr wurde mit **3** auch der jeweils bereits vorhandene substituierte Phenyl-Ring unter Entstehung von **4** durch die 4-Nitrophenyl-Gruppe ausgetauscht. Dies trat auch dann ein, wenn **3** nur in äquimolarer oder noch geringerer Menge eingesetzt wurde; dann blieb unumgesetztes **6a–d** zurück:



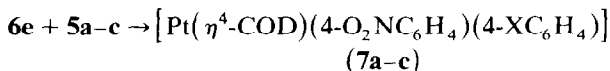
Aus diesem Grunde wurde daraufhin in umgekehrter Reihenfolge vorgegangen: Zunächst wurde aus Trimethyl(4-nitrophenyl)stannan (**5e**) und **2** Chloro(1,2,5,6- η^4 -cyclooctadien)(4-nitrophenyl)platin(II) (**6e**) dargestellt:



In **6e** konnte der Chloro-Ligand jedoch nicht – wie beabsichtigt – mit $4\text{-XC}_6\text{H}_4\text{Li}$ ($\text{X} = (\text{CH}_3)_2\text{N}$, CH_3O , CH_3 , CF_3) bei der für die Beständigkeit der Nitro-Gruppe in **6e** erforderlichen Temperatur von -100°C ausgetauscht werden, während bereits bei wenig erhöhter Temperatur ($\geq -90^{\circ}\text{C}$) die Nitro-Gruppe in **6e** reaktiv verändert wurde; lediglich $4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Li}$ reagierte mit **6e** bei -100°C zu **4**.

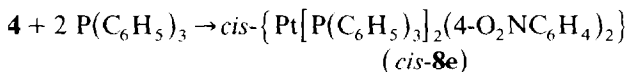
Da die zinn-organischen Verbindungen wesentlich schwächere Reduktionsmittel als die Lithium-Organyle sind, wurde schliesslich versucht, den Chloro-Liganden in **6e** bei höheren Temperaturen mit **5a–d** durch $4\text{-XC}_6\text{H}_4\text{-}$ zu substituieren. Tatsächlich

gelang es, auf diesem Wege bei 40°C unter Erhaltung der Nitro-Gruppe die Verbindungen **7a-c** zu erhalten:



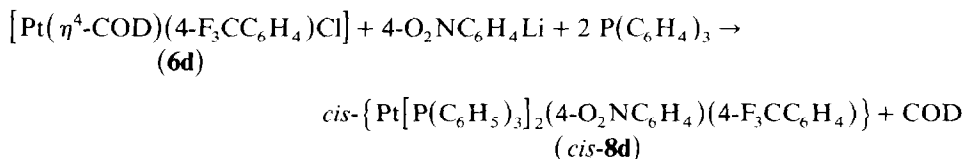
(X = (CH₃)₂N (a), CH₃O (b), CH₃ (c))

Anschliessend wurden **4** und **7a-c** in Methylenchlorid bei Raumtemperatur mit der dreifach molaren Menge Triphenylphosphan umgesetzt. Dabei wurde aus der Reaktion mit **4** unter Konfigurationserhalt *cis*-Bis(4-nitrophenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (*cis*-**8e**) isoliert:



Dagegen trat beim Ligandenaustausch an **7a-c** bereits bei Raumtemperatur die reduktive Eliminierung (Gl. 1) ein, und es konnten daher als definierte Verbindungen nur die substituierten Biphenyle 4-O₂NC₆H₄C₆H₄X-(4) (X = CH₃, CH₃O, (CH₃)₂N) neben polymerem, das Platin enthaltendem Material aufgefunden werden.

cis-**8e** liess sich – statt durch separaten Ligandenaustausch an **4** – in erheblich höherer Ausbeute erhalten, wenn bei der Reaktion von **2** mit 4-Nitrophenyllithium gleichzeitig Triphenylphosphan zugegeben wurde. Auf analogem Wege konnte schliesslich, ebenfalls unter Retention, auch *cis*-{Pt[P(C₆H₅)₃]₂(4-O₂NC₆H₄)(4-CF₃C₆H₄)} als stabile Verbindung isoliert werden, indem **6d** in Gegenwart von P(C₆H₅)₃ mit 4-O₂NC₆H₄Li umgesetzt wurde:



Offensichtlich reichen für den Ligandenaustausch an den gerade entstandenen, noch in der Primärlösung gelösten Molekülen von *cis*-**7d,e** mildere Austauschbedingungen aus als für die zunächst in kristalliner Phase isolierten und dann wieder aufgelösten Moleküle, bei denen höhere Austauschtemperaturen und vor allem längere Austauschzeiten erforderlich sind, so dass in dieser Zeit gebildetes *cis*-**8d,e** bereits wieder nach Gl. 1 Biphenyl eliminiert.

Diskussion

Die Verbindungen *cis*-**8d** und *cis*-**8e** mit jeweils zwei elektronen-ziehenden Substituenten an den Phenyl-Ringen bilden thermisch stabile, isolierbare Verbindungen. Auch an den Verbindungen **7a-c** setzt mit Triphenylphosphan zweifellos der Ligandenaustausch ein; sonst müssten **7a-c** unverändert wiedergewonnen werden. Jedoch können die durch den Ligandenaustausch zu erwartenden Verbindungen *cis*-{Pt[P(C₆H₅)₃]₂(4-O₂NC₆H₄)(4-(CH₃)₂NC₆H₄)} (*cis*-**8a**), *cis*-{Pt[P(C₆H₅)₃]₂(4-O₂NC₆H₄)(4-CH₃OC₆H₄)} (*cis*-**8b**) und *cis*-{Pt[P(C₆H₅)₃]₂(4-O₂NC₆H₄)(4-CH₃C₆H₄)} (*cis*-**8c**) nicht isoliert werden; sie eliminierten vielmehr spontan unter ihren Bildungsbedingungen das Biphenyl-System. Diese Beobachtung lässt offenbar

den Schluss zu, dass *cis-8a-c* mit jeweils einem Donator- und einem Akzeptor-substituierten Phenyl-Ring durch so niedrige Aktivierungs-Enthalpien ausgezeichnet sind, dass die Eliminierung (Gl. 1) bereits bei relativ tiefen Temperaturen eintritt. Dieses Ergebnis stützt damit die früher beschriebene Hypothese über die Beteiligung einer Donator-Akzeptor-Wechselwirkung am Übergangszustand der Eliminierung (Gl. 1). Bereits **7a** erwies sich als thermisch relativ labil; so eliminierte es schon beim Umkristallisieren erkennbare Anteile des 4-*N,N*-Dimethylamino-4'-nitrobiphenyl, obgleich sonst die Verbindungen vom Typ $[\text{Pt}(\eta^4\text{-COD})(\text{aryl})(\text{aryl}')]_2$ gegenüber der thermischen Biphenyl-Eliminierung wesentlich resistenter als die Verbindungen von Typ *cis*- $\{\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2(\text{aryl})(\text{aryl}')\}$ sind. Wir versuchen zur Zeit, die Verbindungen *cis-8a-c* bei tieferen Temperaturen zu isolieren und die Aktivierungs-Parameter der Eliminierung (Gl. 1) an ihnen zu messen.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Varian EM 360L und Perkin-Elmer R32; chemische Verschiebungen auf der δ -Skala in ppm gegen Tetramethylsilan ($\delta[\text{TMS}] = 0.00$) als interner Standard; Lösungsmittel CD_2Cl_2 für die platin-organischen, CCl_4 für die zinn-organischen Verbindungen. IR-Spektren: Perkin-Elmer IR-Spektrometer 577; kristalline Verbindungen wurden als CsI-Presslinge, flüssige Verbindungen als Film zwischen KBr-Platten registriert; Frequenzangaben in cm^{-1} . Massenspektren: Varian MAT 711; Elektronenstoss-Anregung (EI) mit 70 eV Anregungs-Energie bzw. Felddesorption (FD). Aus Raumgründen werden hier nur diejenigen spektroskopischen Daten mitgeteilt, die unmittelbar als Grundlagen für Konstitutions- und Konfigurations-Aussagen verwendet wurden; vollständige Angaben bzw. Spektren-Kopien können für eventuelle Vergleichszwecke angefordert werden.

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

Synthesen

Alle präparativen Arbeiten wurden unter Ar-Schutzgas in scharf getrockneten Gefäßen nach der Schlenk-Technik durchgeführt; die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren absolutiert, unter Ar destilliert und schliesslich mit Ar gesättigt.

4-Nitrophenyllithium (3). Ein mit Thermoelement, Septum-Aufsatz und Hähnen für die Ar-Zu- und Abführung versehener 100 ml Kolben wurde mit 2.66 g (10.7 mmol) 1-Iod-4-nitrobenzol und 50 ml absol. Tetrahydrofuran gefüllt und der Kolben in ein Kältebad aus Aceton, Diethylether und Toluol (1/1/1) getaucht. Kolbeninhalt und Kühlbad wurden magnetisch gerührt und die Kühlbadtemperatur mit einem weiteren Thermoelement kontrolliert. Durch Zugabe von flüssigem Stickstoff wurde nun im Kühlbad eine Temperatur von -110°C eingestellt und mit einer Injektionsspritze durch die Septumkappe 5.0 ml (10.7 mmol) einer 2.14 molaren Lösung von Phenyllithium in Benzol/Diethylether (70/30) so langsam zur Reaktionsmischung getropft, dass die Temperatur im Kolben -100°C nicht überstieg. Nach beendeter Zugabe wurde die nun dunkelrote Reaktionslösung noch

45 min bei -105 bis -100°C gerührt. Zum Nachweis der Bildung des 4-Nitrophenyllithiums wurde 15 min lang trockenes CO_2 in den Reaktionskolben eingeleitet und die Reaktionsmischung dann durch Entfernen des Kühlbades auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe von 50 ml Ether wurde dreimal mit je 50 ml H_2O extrahiert, die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit 50 ml 0.5 M H_2SO_4 angesäuert und die hierdurch freigesetzte Säure in Ether gelöst. Nach dem Trocknen der Ether-Phase über MgSO_4 und Abziehen des Lösungsmittels wurden 1.16 g (65%) 4-Nitrobenzoesäure vom Schmp. 240°C isoliert und durch Vergleich ihres IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums mit Literaturdaten [16,17] sowie durch das Massenspektrum identifiziert.

Zur Identifizierung der Nebenprodukte wurde der neutralisierte wässrige Extrakt dreimal mit je 100 ml Ether extrahiert und die etherischen Extrakte mit der Etherphase der ersten Trennung vereinigt. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand mehrfach säulenchromatographisch (Kieselgel, Akt. I/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{CCl}_4$ (1/1)) aufgetrennt. Die Komponenten wurden zunächst massenspektroskopisch analysiert und ihre Identität schliesslich durch Vergleich der IR- und – bei ausreichenden Substanzmengen – auch der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit den Spektren authentischer Verbindungen gesichert. Die quantitative Zusammensetzung der Nebenprodukte wurde dann durch HPLC (LiChrosorb Si 60 (5–20 μm); $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{CCl}_4$ 40/60) bestimmt.

(1,2,5,6- η^4 -Cyclooctadien)bis(4-nitrophenyl)platin(II) (4). Zu einer aus 2.66 g (10.7 mmol) 1-Iod-4-nitrobenzol und 5.0 ml (10.7 mmol) 2.14 M Phenyllithium in 50 ml THF hergestellten Lösung von **3** wurden 0.37 g (1.0 mmol) Dichloro(1,2,5,6- η^4 -cyclooctadien)platin(II) portionsweise so zugegeben, dass die Temperatur -100°C nicht überstieg. Die Reaktionsmischung wurde unter Lichtausschluss 5 h bei -105 bis -100°C gerührt. Zur Desaktivierung des überschüssigen **3** wurde 15 min trockenes CO_2 eingeleitet und die Reaktionsmischung dann durch Entfernen des Kältebades langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Zugabe von 70 ml H_2O wurde dreimal mit je 50 ml CH_2Cl_2 extrahiert; die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit je 50 ml H_2O gewaschen und dann über MgSO_4 getrocknet. Die Lösung wurde dann im Rotationsverdampfer bis zur gerade beginnenden Trübung eingengt und dann mit 60 ml Methanol versetzt. Der nach 24 h bei -20°C ausgefallene Niederschlag wurde in einer 80 cm Säule an SiO_2 (Akt. I) in CH_2Cl_2 chromatographiert. Die Produktfraktion wurde auf 15 ml eingengt; nach Zugabe von 50 ml Methanol fiel **4** kristallin aus. Ausbeute 0.38 g (69%); Schmp. 218°C (Zers). Analyse: Gef.: C, 43.76; H, 3.76; N, 5.09. $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4\text{Pt}$ (547.5) ber.: C, 43.88; H, 3.68; N, 5.12%. $^1\text{H-NMR}$: 2.57 (kompl. m; 8H_{aliph} aus COD); 5.09 (kompl. m; $4\text{H}_{\text{olefin}}$ aus COD; $^2J[^{195}\text{Pt},\text{H}]$ 40 Hz); 7.42, 7.85 (2-H, 3-H; AA'BB'; $J[\text{AB}] + J[\text{AB}']$ 9 Hz; $^3J[^{195}\text{Pt},\text{2-H}]$ 66 Hz; 8 H_{aromat}). IR (CsI): 445 ($\nu[\text{Pt}-\text{C}_{\text{COD}}]$); 848 ($\gamma[\text{C}-\text{H}_{\text{aromat}}]$; 1,4-Disubstitution [18]); 1335 ($\nu_{\text{s}}[\text{NO}_2]$); 1495 ($\nu_{\text{as}}[\text{NO}_2]$). MS (FD): $M^+ m/e = 547$ (berechnet 547 für ^{195}Pt).

Chloro(1,2,5,6- η^4 -cyclooctadien)[4-(trifluormethyl)phenyl]platin(II) (6d). Zu einer Lösung von 0.75 g (2.0 mmol) Dichloro(1,2,5,6- η^4 -cyclooctadien)platin(II) (**2**) [15] in 70 ml 1,1,2,2-Tetrachlorethan wurden 0.77 g (2.5 mmol) Trimethyl[4-(trifluormethyl)phenyl]stannan (**5a**) [19] gegeben und das Reaktionsgemisch 16 h auf 100°C erhitzt. Dann wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in dem gerade erforderlichen Volumen CH_2Cl_2 gelöst und die Lösung mit 60 ml Methanol überschichtet. Der bei -20°C nach 24 h ausgefallene Kristall-

brei wurde anschliessend durch Chromatographie an 80 cm Kieselgel (Akt. I) in CH_2Cl_2 gereinigt. Ausbeute 0.40 g (42%); farblose Kristalle vom Schmp. 172°C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 37.37; H, 3.31. $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{ClF}_3\text{Pt}$ (483.8) ber.: C, 37.24; H, 3.34%. $^1\text{H-NMR}$: 2.47 (kompl. m; 8H_{aliph} aus COD); 4.57 (kompl. m; $2\text{H}_{\text{olefin}}$ *trans*-st. zu Cl; $^2J[^{195}\text{Pt},\text{H}]$ 74 Hz); 5.83 (kompl. m; $2\text{H}_{\text{olefin}}$ aus COD *trans*-st. zu Aryl; $^2J[^{195}\text{Pt},\text{H}]$ 36 Hz); 6.6–8.0 (kompl. m; $4\text{H}_{\text{aromat}}$; $^3J[^{195}\text{Pt},2\text{-H}]$ 44 Hz). IR (CsI): 322 ($\nu[\text{Pt}-\text{Cl}]$); 435, 480 ($\nu_s[\text{Pt}-\text{C}_{\text{COD}}]$; $\nu_{\text{as}}[\text{Pt}-\text{C}_{\text{COD}}]$); 825 ($\gamma[\text{C}-\text{H}_{\text{aromat}}]$; 1,4-Disubstitution); 1325 ($\nu[\text{C}-\text{F}]$). MS (EI): M^+ $m/e = 483$ (ber. 483 für ^{195}Pt , ^{35}Cl).

Chloro(1,2,5,6- η^4 -cyclooctadien)(4-nitrophenyl)platin(II) (**6e**). Analog zu **6a** aus 0.75 g (2.0 mmol) **2** und 0.57 g (2.0 mmol) (4-Nitrophenyl)trimethylstannan (**5e**) [14] in 120 ml 1,1,2,2- $\text{Cl}_4\text{C}_2\text{H}_2$ (das genaue Reaktionsvolumen ist wesentlich für die Ausbeute). Ausbeute 0.62 g (67%), farblose Kristalle vom Schmp. 232°C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 36.40; H, 3.48; N, 3.04. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{ClNO}_2\text{Pt}$ (460.8) ber.: C, 36.49; H, 3.50; N, 3.04%. $^1\text{H-NMR}$: 2.47 (verbr. s; 8H_{aliph} aus COD); 4.53 (verbr. s; $2\text{H}_{\text{olefin}}$ aus COD *trans*-std. zu Cl; $^2J[^{195}\text{Pt},\text{H}]$ 72 Hz); 5.80 (verbr. s; $2\text{H}_{\text{olefin}}$ aus COD *trans*-std. zu Aryl; $^2J[^{195}\text{Pt},\text{H}]$ 36 Hz); 7.43, 7.87 (AA'BB'-Subspektrum; $J[\text{AB}] + J[\text{AB}'] = 9$ Hz; $^3J[^{195}\text{Pt},2\text{-H}]$ 44 Hz; $4\text{H}_{\text{aromat}}$). IR (CsI): 322 ($\nu[\text{Pt}-\text{Cl}]$); 425, 475 ($\nu_s[\text{Pt}-\text{C}_{\text{COD}}]$; $\nu_{\text{as}}[\text{Pt}-\text{C}_{\text{COD}}]$); 850 ($\gamma[\text{C}-\text{H}_{\text{aromat}}]$; 1,4-Disubstitution); 1340, 1503 ($\nu_s[\text{NO}_2]$, $\nu_{\text{as}}[\text{NO}_2]$). MS (EI): M^+ $m/e = 460$ (ber. 460 für ^{195}Pt , ^{35}Cl).

(1,2,5,6- η^4 -Cyclooctadien)[4-(N,N-dimethylamino)phenyl](4-nitrophenyl)platin(II) (**7a**). In einem – gegen Licht geschützten – mit Rückflusskühler bestückten 50 ml Kolben wurden 0.23 g (0.50 mmol) **6e** und 0.21 g (0.75 mmol) [4-(N,N-Dimethylamino)phenyl]trimethylstannan (**5e**) [20] in 30 ml CH_2Cl_2 12 h lang unter Rückfluss erhitzt. Dann wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand in einer 80 cm Säule SiO_2 (Akt. I) in CH_2Cl_2 aufgetrennt. Die Produktfraktion wurde auf 10 ml eingengt und dann tropfenweise mit Petrolether (leichtsied.) versetzt, bis gerade eine Trübung einsetzte. Über Nacht fiel im Kühlschrank noch vorhandenes unumgesetztes **6e** aus; aus der nach Filtration verbliebenen Mutterlauge wurden nach 24 h bei -20°C 0.90 g (33%) **7a** als rote Kristalle isoliert; Schmp. 136°C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 48.85; H, 4.50; N, 2.72. $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{Pt}$ (516.5) ber.: C, 48.83; H 4.49; N, 2.71%. $^1\text{H-NMR}$: 2.50 (kompl. m; 8H_{aliph} aus COD); 2.80 (s; 6H; $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 4.90, 5.27 (m, m; $^2J[^{195}\text{Pt},\text{H}]$ 44 bzw. 40 Hz; $4\text{H}_{\text{olefin}}$ aus COD); 6.46, 6.96 (3-H, 2-H aus 4- $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4$ -Pt; 4 H; AA'BB', $J[\text{AB}] + J[\text{AB}'] = 8$ Hz); 7.46, 7.80 (2-H, 3-H aus 4- $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4$ -Pt; 4 H; AA'BB', $J[\text{AB}] + J[\text{AB}'] = 9$ Hz). IR (CsI): 450 ($\nu[\text{Pt}-\text{C}]$); 794 ($\gamma[\text{C}-\text{H}]$ in 4- $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$; 1,4-Disubstitution); 847 ($\gamma[\text{C}-\text{H}]$ in 4- $\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$; 1,4-Disubstitution); 1334, 1492 ($\nu_s[\text{NO}_2]$, $\nu_{\text{as}}[\text{NO}_2]$). MS (FD): M^+ $m/e = 516$ (ber. 516 für ^{195}Pt).

(1,2,5,6- η^4 -Cyclooctadien)[4-(methoxy)phenyl](4-nitrophenyl)platin(II) (**7b**). Analog zu **7a** aus 0.23 g (0.50 mmol) **6e** und 0.20 g (0.75 mmol) 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$ (**5b**) in 30 ml CHCl_3 ; Reinigung über 80 cm SiO_2 (Akt. I) in CH_2Cl_2 . Die auf 10 ml eingengte Produktfraktion wurde mit 50 ml Petrolether überschichtet. Nach 24 h bei -20°C wurden 0.14 g (53%) **7b** als gelbe Kristalle vom Schmp. 150°C (Zers.) erhalten. Analyse: Gef.: C, 47.41; H, 4.32; N, 2.67. $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{NO}_3\text{Pt}$ (532.2) ber.: C, 47.37; H, 4.35; N, 2.63%. $^1\text{H-NMR}$: 2.50 (kompl. m; 8H_{aliph} aus COD); 3.63 (s; 3H; CH_3O); 4.93, 5.20 (m, m; $4\text{H}_{\text{olefin}}$ aus COD; $^2J[^{195}\text{Pt},\text{H}] = 40$ bzw. 40 Hz); 6.61, 7.05 (3-H, 2-H aus 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ -Pt; 4 H; AA'BB', $J[\text{AB}] + J[\text{AB}'] = 8$ Hz); 7.45,

7.79 (2-H, 3H aus 4-O₂NC₆H₄Pt; 4H; AA'BB', $J[AB] + J[AB'] = 9$ Hz). IR (CsI): 443 ($\nu[\text{Pt}-\text{C}_{\text{COD}}]$); 812 ($\gamma[\text{C}-\text{H}]$ in 4-CH₃OC₆H₄; 1,4-Disubstitution); 847 ($\gamma[\text{C}-\text{H}]$ in 4-O₂NC₆H₄; 1,4-Disubstitution); 1232 ($\nu[\text{Aryl}-\text{OCH}_3]$); 1332, 1484 ($\nu_s[\text{NO}_2]$; $\nu_{as}[\text{NO}_2]$). MS (FD): $M^+ m/e = 532$ (ber. 532 für ¹⁹⁵Pt).

(1,2,5,6- η^4 -Cyclooctadien)(4-methylphenyl)(4-nitrophenyl)platin(II) (**7c**). Analog zu **7b** aus 0.23 g (0.50 mmol) **6e** und 0.19 g (4-Methylphenyl)trimethylstannan (**5c**) in 30 ml CHCl₃. Ausbeute 0.17 g (66%), Schmp. 185°C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 48.85; H, 4.50; N, 2.72. C₂₁H₂₃NO₂Pt (516.5) ber.: C, 48.83; H, 4.49; N, 2.71%. ¹H-NMR: 2.17 (s; 3 H; CH₃); 2.53 (kompl. m; 8H_{aliph} aus COD); 4.98, 5.18 (m, m; 4H_{olefin} aus COD; ²J[¹⁹⁵Pt,H] 40 bzw. 40 Hz); 6.81, 7.05 (H_{meta}, H_{ortho} aus 4-CH₃C₆H₄Pt; 4H; AA'BB', $J[AB] + J[AB'] = 8$ Hz); 7.45, 7.79 (H_{ortho}, H_{meta} in 4-O₂NC₆H₄Pt; 4H; AA'BB', $J[AB] + J[AB'] = 9$ Hz). IR (CsI): 442 ($\nu[\text{Pt}-\text{C}_{\text{COD}}]$); 790 ($\gamma[\text{C}-\text{H}]$ in 4-CH₃C₆H₄; 1,4-Disubstitution); 847 ($\gamma[\text{C}-\text{H}]$ in 4-O₂NC₆H₄; 1,4-Disubstitution); 1335, 1497 ($\nu_s[\text{NO}_2]$, $\nu_{as}[\text{NO}_2]$). MS (FD): $M^+ m/e = 516$ (ber. 516 für ¹⁹⁵Pt).

cis-Bis(4-nitrophenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (*cis*-**8e**). Zu einer aus 2.66 g (10.7 mmol) 1-Iod-4-nitrobenzol und 5.0 ml (10.7 mmol) 2.14 M Phenyllithium in 50 ml THF hergestellten Lösung von 4-Nitrophenyllithium wurden 0.37 g (1.0 mmol) **2** so zugefügt, dass die Temperatur -100°C nicht überstieg. Anschliessend wurde 5 h bei dieser Temperatur gerührt und dann 15 min lang CO₂ in den Reaktionskolben eingeleitet. Dann wurden 1.05 g (4.0 mmol) P(C₆H₅)₃ hinzugegeben und das Reaktionsgemisch durch Entfernen des Kältebades auf Raumtemperatur erwärmt, wobei - wie auch bei der nachfolgenden Aufarbeitung - unter Lichtausschluss gearbeitet werden musste (photochemische Zersetzung). Nach Zugabe von 70 ml H₂O wurde dreimal mit je 50 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 50 ml H₂O gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und schliesslich bis zur gerade beginnenden Trübung im Rotationsverdampfer konzentriert. Die nach Zusatz von 60 ml Methanol innerhalb von 24 h bei -20°C ausgefallenen Kristalle wurden an 80 cm SiO₂ (Akt. III) in CH₂Cl₂ chromatographisch gereinigt. Die Produktfraktion wurde auf 15 ml eingengt; nach Zugabe von 50 ml Methanol fielen innerhalb von 24 h bei -20°C 0.36 g (37%) *cis*-**8e** vom Schmp. 108°C (Zers.) aus. Analyse: Gef.: C, 59.78; H, 3.91; N, 2.81. C₄₈H₃₈N₂O₄P₂Pt (963.9) ber.: C, 59.81; H, 3.97; N, 2.91%. IR (CsI): 540 (*cis*-Konfiguration [3-6,21,22]); 850 ($\gamma[\text{C}-\text{H}]$; 1,4-Disubstitution); 1340, 1495 ($\nu_s[\text{NO}_2]$; $\nu_{as}[\text{NO}_2]$). MS (FD): $M^+ m/e = 963$ (ber. 963 für ¹⁹⁵Pt). Im ¹H-NMR-Spektrum tritt nur ein unaufgelöstes Multiplett zwischen 6.5 und 7.9 ppm auf.

cis(4-Nitrophenyl)[4-(trifluormethyl)phenyl]bis(triphenylphosphan)platin(II) (*cis*-**8d**). Analog zu *cis*-**8e** aus 2.66 g (10.7 mmol) 1-Iod-4-nitrobenzol, 5.0 ml (10.7 mmol) 2.14 M Phenyllithium, 0.73 g (1.5 mmol) **6d** und 1.57 g (6.0 mmol) P(C₆H₅)₃. Reinigung an SiO₂ (Akt. I) in CH₂Cl₂ + CCl₄ (1/1). Ausbeute 0.86 g (58%); Schmp. 138°C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 59.88; H, 4.00; N, 1.45. C₄₉H₃₈F₃NO₂P₂Pt (986.9) ber.: C, 59.64; H, 3.88; N, 1.42%. IR (CsI): 538 (*cis*-Konfiguration); 815 ($\gamma[\text{C}-\text{H}]$ in 4-F₃CC₆H₄; 1,4-Disubstitution); 850 ($\gamma[\text{C}-\text{H}]$ in 4-O₂NC₆H₄; 1,4-Disubstitution); 1337, 1495 ($\nu_s[\text{NO}_2]$, $\nu_{as}[\text{NO}_2]$); 1323 ($\nu[\text{CF}_3]$). MS (FD): $M^+ m/e = 986$ (ber. 986 für ¹⁹⁵Pt). ¹H-NMR: 6.4-7.8 (kompl. m, unaufgelöst).

Ligandenaustausch. 0.4 mmol der Verbindungen **4**, **7a-c** und 0.31 g (1.2 mmol) P(C₆H₅)₃ wurden in 25 ml CH₂Cl₂ gelöst; das Gemisch wurde 6 h unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde es chromatographisch an SiO₂ (Akt. I) in CH₂Cl₂ aufgetrennt.

Aus 4 wurde in 20% Ausbeute *cis*-**8e** isoliert; aus **7a**–**c** die Biphenyle.

4-N,N-Dimethylamino-4'-nitrobiphenyl. Ansatz 0.21 g (0.4 mmol) **7a** und 0.31 g (1.2 mmol) $P(C_6H_5)_3$. Reinigung über 80 cm Säule (Akt. I)/ CH_2Cl_2 . Ausbeute 0.09 g (93%); Schmp. 243°C. Analyse: Gef.: C, 69.13; H, 6.11; N, 11.22. $C_{14}H_{14}N_2O_2$ (242.3) ber.: C, 69.41; H, 5.83; N, 11.56%. 1H -NMR: 3.05 (s; 6 H; $N(CH_3)_2$); 6.77, 7.55 (AA'BB'-Subspektrum in 4-(CH_3)₂NC₆H₄; $J[AB] + J[AB'] = 9$ Hz; 4H); 7.65, 8.23 (AA'BB' in 4-O₂NC₆H₄; $J[AB] + J[AB'] = 8$ Hz; 4H). IR (CsI): 810 ($\gamma[C-H]$ in 4-(CH_3)₂NC₆H₄; 1,4-Disubstitution); 850 ($\gamma[C-H]$ in 4-O₂NC₆H₄; 1,4-Disubstitution); 1325, 1490 ($\nu_s[NO_2]$; $\nu_{as}[NO_2]$); 1340 (typisch für (CH_3)₂N-Aryl). MS (EI): $M^+ m/e = 242$ (ber. 242).

4-Methoxy-4'-nitrobiphenyl. Ansatz 0.21 g (0.4 mmol) **7b** und 0.31 (1.2 mmol) $P(C_6H_5)_3$. Reinigung über 80 cm Säule SiO₂ (Akt. I)/ CH_2Cl_2 . Ausbeute 0.08 g (87%); Schmp. 105°C. Analyse: Gef.: C, 68.16; H, 4.98; N, 6.09. $C_{13}H_{11}NO_3$ (229.2) ber.: C, 68.12; H, 4.84; N, 6.09%. 1H -NMR: 3.85 (s; 3 H; CH_3O); 6.97, 7.53 (AA'BB'-Subspektrum in 4- $CH_3OC_6H_4$; $J[AB] + J[AB'] = 9$ Hz; 4H); 7.60, 8.20 (AA'BB'-Subspektrum in 4-O₂NC₆H₄; $J[AB] + J[AB'] = 9$ Hz; 4H). IR (CsI): 815 ($\gamma[C-H]$ in 4- $CH_3OC_6H_4$; 1,4-Disubstitution); 850 ($\gamma[C-H]$ in 4-O₂NC₆H₄; 1,4-Disubstitution); 1250 (Phenyl-OCH₃); 1345, 1505 ($\nu_s[NO_2]$, $\nu_{as}[NO_2]$). MS (EI): $M^+ m/e = 229$ (ber. 229).

Danksagung

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, 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 (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, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 1722.
- 8 H.A. Brune, R. Hess und G. Schmidtberg, Chem. Ber., 118 (1985) 2011.
- 9 P.S. Braterman, Top. Curr. Chem., 92 (1980) 150.
- 10 R. Hess, Dissertation, Univ. Ulm, 1982.
- 11 W.-D. Müller und H.A. Brune, Chem. Ber., 118 (1985) 4347.
- 12 G. Köbrich und P. Buck, Chem. Ber., 103 (1970) 1412.
- 13 H.A. Brune, J. Unsin, H.G. Alt, G. Schmidtberg und K.-H. Spohn, Chem. Ber., 117 (1984) 1606.
- 14 C. Eaborn, I.D. Jenkins und D.R.M. Walton, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, (1974) 870.
- 15 C. Eaborn, K.J. Odell und A. Pidcock, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1978) 357.
- 16 C.J. Pouchert und J.R. Campbell, The Aldrich Library of NMR-Spectra, Aldrich Chem., 1974.
- 17 C.J. Pouchert, The Aldrich Library of IR-Spectra, 2. Aufl., Aldrich Chem., 1975.
- 18 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.
- 19 C. Eaborn, H.L. Hornfeld und D.R.M. Walton, J. Chem. Soc. B, (1967) 1036.
- 20 C. Eaborn, H.L. Hornfeld und D.R.M. Walton, J. Organomet. Chem., 10 (1967) 529.
- 21 J. Ertl, T. Debaerdemaeker und H.A. Brune, Chem. Ber., 115 (1982) 3860.
- 22 J. Ertl, Dissertation, Univ. Ulm, 1982.