

Bis(t-butyl)-dibenzoplatinol-Verbindungen: Ein Beitrag zum Mechanismus der photochemischen Biphenyl-Eliminierung aus Bis(phenyl)platin(II)-Verbindungen

Robert Hohenadel und Hans-Albert Brune *

Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität Ulm, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm / Donau (B.R.D.)
(Eingegangen den 11. Februar 1988)

Abstract

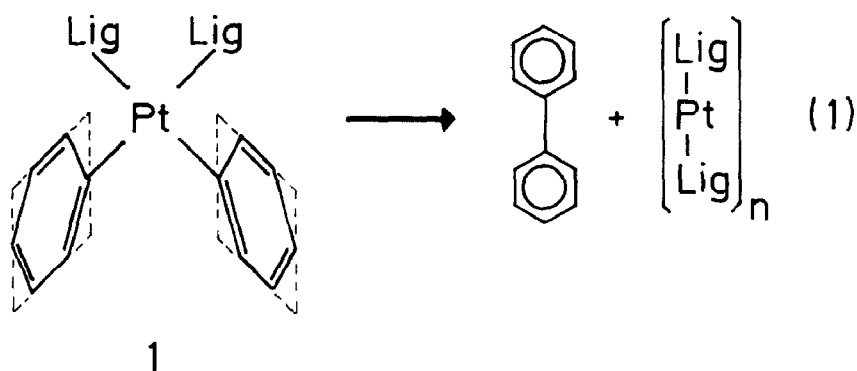
Syntheses of three compounds are described, in which 4,4'-bis(t-butyl)biphenyl is bonded simultaneously by its 2,2'-carbons to a central platinum viz. 9,9-(2,3,5,6- η^4 -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene)-2,7-bis(t-butyl)dibenzoplatinol (**5**), 9,9-bis(triphenylphosphane)-2,7-bis(t-butyl)-dibenzoplatinol (**6**) and 9,9-(η^2 -2,2'-bipyridin)-2,7-bis(t-butyl)-dibenzoplatinol (**7**). The connection of the two platinum-bonded phenyl rings is coplanar orientation with respect to the coordination plane of platinum. In this orientation the compounds **5**, **6** and **7** are photostable; this is in contrast to the photolability of the bis(phenyl)platinum(II) compounds, in which the two phenyl rings are orientated so that their planes are perpendicular to the coordination plane.

Zusammenfassung

Die Synthesen von drei Verbindungen wird beschrieben, in denen das 4,4'-Bis(t-butyl)biphenyl über seine 2,2'-Positionen gleichzeitig Bindungen zu einem Platin-Zentralatom ausbildet: 9,9-(2,3,5,6- η^4 -Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)-2,7-bis(t-butyl)-dibenzoplatinol (**5**), 9,9-Bis(triphenylphosphan)-2,7-bis(t-butyl)-dibenzoplatinol (**6**) und 9,9-(η^2 -2,2'-Bipyridin)-2,7-bis(t-butyl)-dibenzoplatinol (**7**). Durch die Verknüpfung der beiden platin-gebunden Phenyl-Ringe miteinander werden sie in eine koplanare Anordnung zur Koordinationsebene des Platins gezwungen. Es wird nachgewiesen, dass bei dieser Anordnung der Phenyl-Ringe die Verbindungen im Gegensatz zu solchen Bis(phenyl)platin(II)-Verbindungen, in denen die Phenyl-Ringe sich senkrecht zur Platin-Ebene einstellen können, photostabil sind.

Einleitung

Verbindungen vom Typ *cis*-Bis(phenyl)bis(ligand)platin(II) (**1**) eliminieren thermisch unter relativ milden Bedingungen [1-14] und photochemisch [15-17] sogar bei tiefen Temperaturen das Biphenyl-System:



Die zugehörigen *trans*-Konfigurationen sind dagegen unter vergleichbaren Bedingungen stabil [18]. Durch Untersuchung von Derivaten von **1**, die in den verschiedenen Positionen der Phenyl-Ringe Substituenten trugen und durch Vergleich mit den Substituenten-Positionen in den aus **1** durch die reduktive Eliminierung (Gl. 1) gebildeten substituierten Biphenylen und insbesondere durch "Kreuzungs-Experimente" [3-7,15-17] wurde nachgewiesen, dass diese Eliminierung ein Beispiel für eine konzertierte, stereospezifische pericyclische Reaktion an einem Übergangsmetall ist. Für den Verlauf der Eliminierung sind zwei Mechanismen denkbar:

(a) Die von den beiden Kohlenstoff-Atomen C(1) und C(1') und vom Platin zur Ausbildung der Platin-Kohlenstoff- σ -Bindungen in **1** beigesteuerten Hybrid-Orbitale erzeugen im Übergangszustand der Reaktion (Gl. 1) ein 3-Zentren-4-Elektronen-Bindungssystem, das dann unter Ausbildung einer σ -Bindung zwischen C(1) und C(1') zum Biphenyl und der Entstehung eines nicht-bindenden Elektronenzustandes an dem – dadurch von der oxidativen Wertigkeit +2 zu 0 reduzierten – Platin zerfällt. An diesem Reaktionsverlauf sind ausschliesslich Wechselwirkungen von σ -Symmetrie beteiligt (" σ -Mechanismus"); nach dem Prinzip von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie erweist er sich als symmetrie-erlaubt [19].

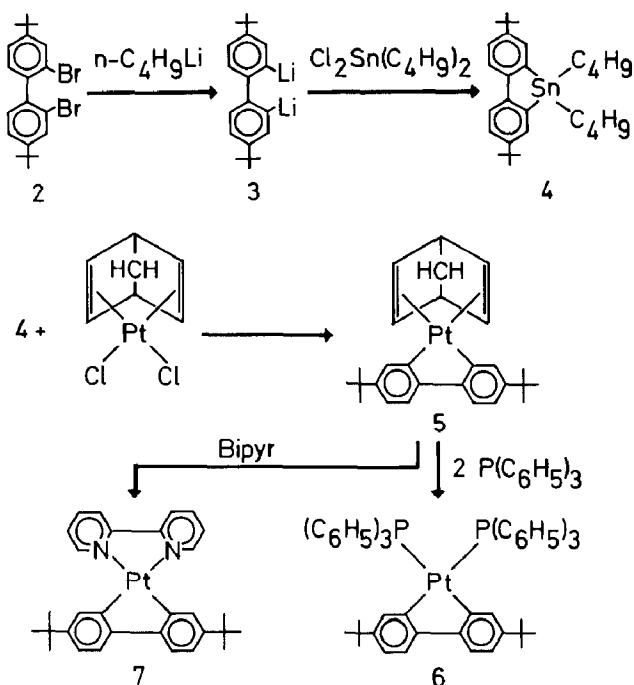
(b) Aus den beiden $2p_z$ -Orbitalen von C(1) und C(1') beginnt sich – unter partieller Aufhebung des aromatischen Charakters in beiden Phenyl-Ringen – eine σ -Bindung zur Verknüpfung beider Ringe auszubilden; die bei der konzertierte Lösung der beiden Platin-Kohlenstoff-Bindungsbeziehungen frei werdenden Elektronenpaare stellen dann – unter Umhybridisierung der von C(1) und C(1') zu den Bindungen zum Platin beigesteuerten sp^2 -Hybride zu reinen $2p_z$ -Orbitalen – den aromatischen Charakter im entstehenden Biphenyl und einen nicht-bindenden Elektronenzustand am Platin her [1] (" π -Mechanismus").

Die Beobachtung, dass die reduktive Eliminierung (Gl. 1) stets dann durch eine besonders niedrige Aktivierungs-Enthalpie und eine stark negative Aktivierungs-Entropie gekennzeichnet ist [5-8,10,11], wenn in einem der beiden Phenyl-Ringe durch Substituenten mit Donor-Funktion die π -Elektronendichte auf C(1) erhöht, im zweiten Phenyl-Ring dagegen durch Substituenten mit Akzeptor-Funktion auf C(1') erniedrigt ist, wurde als Einleitung der Reaktion und energetische Absenkung des Übergangszustandes durch eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen

beiden Phenyl-Ringen und damit als Hinweis auf die unmittelbare Beteiligung der π -Elektronensysteme im Sinne von Mechanismus (b) gedeutet. Nun stehen – wie Röntgenstrukturanalysen [20–27] und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen [28–32] zeigten – die beiden Phenyl-Ringe in Verbindungen vom Typ **1** im Kristall und in den stabilen Konformationen der gelösten Moleküle parallel (oder angenähert parallel) zueinander und senkrecht (oder angenähert senkrecht) zu der durch die vom dsp^2 -hybridisierten (quasi “quadratisch-ebenen”) Platin ausgehenden Valenzen definierten Ebene (im Folgenden als “Platin-Ebene” abgekürzt). Damit ermöglicht diese Molekülgeometrie sowohl den σ - als auch den π -Mechanismus. Wir haben nun versucht, die Möglichkeit des Reaktionsverlaufs über den π -Mechanismus – ohne Beeinträchtigung der Möglichkeit des σ -Mechanismus – dadurch auszuschalten, dass wir die beiden Phenyl-Ringe durch Verknüpfung miteinander koplanar zur Platin-Ebene anordneten. In diesem Zusammenhang berichten wir über die Synthese und das photochemische Verhalten von Verbindungen, in denen das 4,4'-Bis(t-butyl)biphenyl mit je einem *ortho*-ständigen Kohlenstoff jedes Phenyl-Ringes an ein Platin-Atom gebunden ist; die t-Butyl-Substituenten dienten dabei zur sicheren $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Identifizierung möglicher Produkte von Eliminierungsreaktionen.

Synthesen und photochemisches Verhalten

2,2'-Dibrom-4,4'-bis(t-butyl)biphenyl (**2**) wurde zunächst mit n-Butyllithium zum 2,2'-Dilithio-4,4'-bis(t-butyl)biphenyl (**3**) metalliert. Mit Dichlorobis(n-butyl)stannan wurde aus **3**, 2,7-Bis(t-butyl)-9,9-bis(n-butyl)dibenzostannol (**4**) erhalten. Aus **4**



entstand mit Dichloro(2,3,5,6- η^4 -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5]dien)platin(II) [33] 9,9-(2,3,5,6- η^4 -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)-2,7-bis(t-butyl)-dibenzoplatinol (**5**). Durch Ligandenaustausch an **5** mit Triphenylphosphan bzw. 2,2'-Bipyridin konnten schliesslich 9,9-Bis(triphenylphosphan)-2,7-bis(t-butyl)-dibenzoplatinol (**6**) bzw. 9,9-(η^2 -2,2'-Bipyridin)-2,7-bis(t-butyl)dibenzoplatinol (**7**) dargestellt werden.

Die Konstitutionen von **4**, **5**, **6** und **7** wurden durch IR-, NMR- und Massenspektren gesichert. Dabei liess das ^{13}C -NMR-Spektrum von **7** zunächst Zweifel an der aus dem Syntheseweg (s.o.) abgeleiteten Konstitution aufkommen: **7** sollte nämlich bei zeitlich gemittelter ebener Anordnung des Biphenyl- und des Bipyridin-Liganden die Symmetrie C_{2v} oder bei propeller-artig verdrehter Anordnung die Symmetrie C_2 besitzen. Diese Symmetrie liess insgesamt $6 + 5 = 11$ Signale für die Kohlenstoff-Atome der aromatischen Ringe erwarten. Tatsächlich wurde jedoch genau die doppelte Anzahl in Form von 11 Signalpaaren registriert. Eine daraufhin von **7** durchgeführte Röntgen-Strukturanalyse bestätigte die abgeleitete Struktur [34] und zeigte darüberhinaus, dass zwar der Bipyridin-Ligand propellerartig gegenüber der Platinebene verdreht gebunden ist; dagegen ist der 4,4'-disubstituierte Biphenyl-Ligand – offenbar als Konsequenz der voluminösen t-Butyl-Substituenten – bogenförmig deformiert. Das in den Kristall eingebaute Molekül ist daher asymmetrisch; die beiden Enantiomeren sind in der Elementarzelle paarweise inversionssymmetrisch angeordnet. Das Auftreten von insgesamt 22 Signalen für die 22 Kohlenstoff-Atome der aromatischen Ringe führt somit zu der Folgerung, dass **7** bei Raumtemperatur auch in Lösung eine – im Rahmen der Zeitskala der NMR-Spektroskopie – zeitlich stationäre asymmetrische Struktur bildet.

5, **6** und **7** sind thermisch unter Bedingungen, unter den Verbindungen vom Typ **1** das Biphenyl-System eliminieren, stabil; sie zersetzen sich erst oberhalb 230°C in bisher nicht identifizierte Produkte.

6 und **7** sind gegenüber Anregung mit UV-Strahlung der Wellenlängen 254, 279, 314 und 348 nm – dem aus den Elektronenspektren abgeleiteten Bereich endlicher Extinktionskoeffizienten – vollkommen photostabil. Wir deuten diese Ergebnisse als einen Hinweis darauf, dass die Senkrechtstellung beider Phenyl-Ringe zur Platinebene offensichtlich eine notwendige Voraussetzung für das Eintreten der reduktiven Eliminierung (Gl. 1) und damit ein weiteres Argument für den Reaktionsverlauf über den π -Mechanismus ist. Wir sind uns jedoch bewusst, dass es nicht als *Beweis* für diesen Mechanismus gewertet werden darf; noch kann aus dem Nicht-Eintreten der Eliminierung der σ -Mechanismus nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Denn die *ortho*-Verknüpfung kann möglicherweise in **6** und **7** die Bindungsverhältnisse und Eliminierungsbedingungen im Vergleich zu **1** wesentlich verändern. Eine sichere Aussage über die Möglichkeit des σ -Mechanismus wäre nur im umgekehrten Fall aus dem Eintreten der Eliminierung in **6** und **7** zulässig gewesen.

Experimenteller Teil

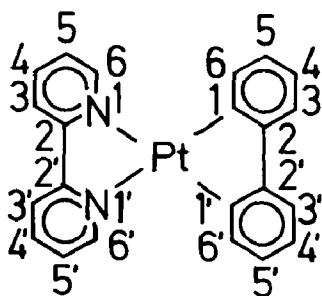
NMR-Spektren: Varian EM 360 L (^1H) und Bruker MSL 300 (^{13}C); Chemische Verschiebungen auf der δ -Skala in ppm gegen Tetramethylsilan inn. Stand. ($\delta[\text{TMS}] = 0.00$); Lösungsmittel CDCl_3 . IR-Spektren: Perkin-Elmer Gitterspektrometer 577; Aufnahmen als KBr-Presslinge; Frequenzangaben in cm^{-1} . Massenspektren: Varian MAT 711; Felddesorption (FD) bzw. Elektronenstoss-Ionisation (EI) mit 70 eV Anregungsenergie.

Aus Raumgründen werden hier nur diejenigen spektroskopischen Daten referiert, die unmittelbar als Grundlage für Konstitutionsaussagen verwendet wurden. Vollständige Daten oder gegebenenfalls Spektrenkopien können für Vergleichszwecke angefordert werden.

Dünnschicht-Chromatographie: Merck-DC-Fertigplatten Kieselgel 60 und Aluminiumoxid 60 mit Fluoreszenzindikator F₂₅₄; Laufmittel CH₂Cl₂ und CHCl₃.

Synthesen

Die präparativen Arbeiten wurden – soweit erforderlich – in scharf ausgeheizten Reaktionsgefäßen unter Argon-Schutzgas in der Schlenk-Technik durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel (absol.) wurden nach den üblichen Methoden absolutiert und dann mit Argon gesättigt. Für die übersichtliche Angabe der NMR-Parameter wird – abweichend von der systematischen Bezifferung in der Stannol- bzw. Platinol-Nomenklatur – folgende Bezifferung verwendet:



2,7-Bis(*t*-butyl)-9,9-bis(*n*-butyl)-dibenzostannol (4)

Zu einer aus 9.25 g (21.8 mmol) 2,2'-Dibrom-4,4'-bis(*t*-butyl)biphenyl [35,36] in 100 ml absol. Diethylether dargestellten Lösung wurden innerhalb von 45 min bei 0 °C unter intensivem Rühren 29.0 ml (46.4 mmol) einer 1.6 molaren Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan getropft. Dann wurde noch 5 h bei Raumtemp. weitergerührt. Diese Lösung von 4,4'-Bis(*t*-butyl)-2,2'-dilithio-biphenyl wurde dann innerhalb 1 h bei Raumtemp. zu einer Lösung von 6.4 g (21.0 mmol) Di-*n*-butylzinnchlorid in 40 ml Diethylether getropft. Nach weiteren 2 h wurde mit 100 ml mit Wasser gesättigtem Diethylether hydrolysiert. Nach Phasentrennung wurde von der über Na₂SO₄ getrockneten organischen Phase im Rotationsverdampfer das Lösungsmittel vollständig abgezogen. Aus dem in dem gerade erforderlichen Volumen Methanol aufgenommenen Rückstand kristallisierten bei –20 °C 7.14 g (68%) **4** aus; Schmp. 88 °C. IR (KBr): 3060 (ν [C(*sp*²)-H]), 2970–2860 (ν [C(*sp*³)-H]), 1387, 1358 (δ_{as} , δ_s von C(CH₃)₃), 822 (γ [C-H_{aromat}], 1,2,4-Trisubstitution [37]), 432 (ν [C(*sp*²)-Sn]). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.65–1.91 (kompl. m, *n*-C₄H₉), 1.40 (s, C(CH₃)₃), 7.63 (d, ⁴J[H(4), H(6)] 1.9 Hz, H(6)), 7.38 (d,d, ³J[H(3), H(4)] 8.1, ⁴J[H(6), H(4)] 1.9 Hz, H(4)), 7.85 (d, ³J[H(4), H(3)] 8.1 Hz, H(3)); gem. Int.-Verh. 36.3/5.7 (ber. (18 + 18)/6). ¹³C-NMR (CDCl₃; Zuordnung durch Inkrement-Berechnungen [38] und auf der Basis von ¹³C, ^{117/119}Sn-Kopplungskonstanten; dabei unterscheiden sich die Kopplungskonstanten mit ¹¹⁷Sn bzw. ¹¹⁹Sn so geringfügig, dass lediglich ein – in den Einzelsignalen etwas verbreitertes – Satellitenpaar registriert wird). Phenyl-Ringe: δ 140.8 (C(1), ¹³C, Sn-Kopplung nicht

identifizierbar), 146.0 (C(2), ${}^2J[{}^{13}\text{C},\text{Sn}]$ 52.3 Hz), 121.8 (C(3), ${}^3J[{}^{13}\text{C},\text{Sn}]$ 37.7 Hz), 125.8 (C(4), ${}^4J[{}^{13}\text{C},\text{Sn}]$ 9.1 Hz), 149.4 (C(5), ${}^3J[{}^{13}\text{C},\text{Sn}]$ 36.4 Hz), 133.2 (C(6), ${}^2J[{}^{13}\text{C},\text{Sn}]$ 43.8 Hz), t-Butylgruppe: 34.6 (C_{quartär}), 31.4 (C_{primär}), n-Butylgruppe: 12.1 (C_α, ${}^1J[{}^{13}\text{C},\text{Sn}]$ 353.0 Hz), 29.1 (C_β, ${}^2J[{}^{13}\text{C},\text{Sn}]$ 23.4 Hz), 27.1 (C_γ, ${}^3J[{}^{13}\text{C},\text{Sn}]$ 53.0 Hz), 13.6 (C_δ, keine ${}^{13}\text{C},\text{Sn}$ -Kopplung beobachtbar). MS (EI): M^+ $m/e = 498$ (berechnet 498 für ${}^{120}\text{Sn}$). Analyse: Gef.: C, 68.04; H, 8.53. C₂₈H₄₂Sn (497.35) ber.: C, 67.62; H, 8.51%.

9,9-(2,3,5,6- η^4 -Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)-2,7-bis(t-butyl)-dibenzoplatinol (5)

1.43 g (4.0 mmol) Dichloro(2,3,5,6- η^4 -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)platin(II) [33] und 3.0 g (6.0 mmol) 2,7-Bis(t-butyl)-9,9-bis(n-butyl)-dibenzostannol (4) wurden in 120 ml CHCl₃ suspendiert und bei gleichzeitiger dünnschichtchromatographischer Überwachung des Reaktionsverlaufs 3 h unter Rückfluss erhitzt. Von der nach beendeter Reaktionszeit entstandenen tiefroten Lösung wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen; der Rückstand wurde zweimal mit je 50 ml Ethanol digeriert, abgesaugt und nochmals mit wenig Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausb. 1.40 g (63.5%), Schmp. 233° C (Zers.). IR (KBr): 3060 ($\nu[\text{C}(sp^2)\text{-H}]$), 2960–2875 ($\nu[\text{C}(sp^3)\text{-H}]$), 1380, 1354 (δ_{as} , δ_s von C(CH₃)₃), 1302 ($\delta[\text{C-H}_{\text{Brückenkopf}}]$), 815 ($\gamma[\text{C-H}_{\text{aromat}}]$). ${}^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): 1.27 (s, C(CH₃)₃), 1.77 (kompl. m, CH₂ aus NBD), 4.22 (kompl. m, H_{Brückenk.} aus NBD), 5.56 (m, H_{olefin} aus NBD, flankiert von ${}^{195}\text{Pt}$ -Satelliten, ${}^2J[{}^{195}\text{Pt},\text{H}]$ 41 Hz), 6.65–7.41 (kompl. m der H_{aromat}), gem. Int.-Verh. 18.0/1.9/1.9/4.1/6.0 (ber. 18/2/2/4/6). ${}^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃) Phenyl-Ringe: 155.3 (C(1), ${}^1J[{}^{195}\text{Pt},{}^{13}\text{C}]$ 1168.5 Hz), 153.6 (C(2), ${}^2J[{}^{195}\text{Pt},{}^{13}\text{C}]$ 133.8 Hz), 118.8 (C(3), ${}^3J[{}^{195}\text{Pt},{}^{13}\text{C}]$ 67.9 Hz), 124.0 (C(4), ${}^4J[{}^{195}\text{Pt},{}^{13}\text{C}]$ 11.2 Hz), 148.2 (C(5), ${}^3J[{}^{195}\text{Pt},{}^{13}\text{C}]$ 59.7 Hz), 127.0 (C(6), ${}^2J[{}^{195}\text{Pt},{}^{13}\text{C}]$ 56.6 Hz). t-Butylgruppe: 34.6 (C_{quartär}) 31.4 (C_{primär}). NBD-Ligand: 91.8 (C_{olefin}, ${}^1J[{}^{195}\text{Pt},{}^{13}\text{C}]$ 49.8 Hz), 50.5 (C_{Brückenkopf}, ${}^2J[{}^{195}\text{Pt},{}^{13}\text{C}]$ 35.5 Hz), 74.7 (CH₂, ${}^3J[{}^{195}\text{Pt},{}^{13}\text{C}]$ 52.3 Hz). MS (EI): M^+ $m/e = 551$ (ber. 551 für ${}^{195}\text{Pt}$). Analyse: Gef.: C, 58.83; H, 5.84. C₂₇H₃₂Pt (551.63) ber.: C, 58.79; H, 5.84%.

2,7-Bis(t-butyl)-9,9-bis(triphenylphosphan)-dibenzoplatinol (6)

250 mg (0.45 mmol) 9,9-(2,3,5,6- η^4 -Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)-2,7-bis(t-butyl)-dibenzoplatinol und 900 mg (3.4 mmol) Triphenylphosphan wurden in 75 ml Toluol gelöst und 30 min unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde dann im Rotationsverdampfer vollständig abgezogen und der verbliebene ölige Rückstand mit Diethylether digeriert. Der ungelöst verbliebene gelbe Platin-Komplex wurde auf einer Fritte isoliert und dreimal mit je 20 ml Diethylether gewaschen. Reinigung durch Chromatographie in CH₂Cl₂ über eine 60 cm Säule SiO₂. Ausb. 210 mg (47.4%), Schmp. 238° C (Zers.). IR (KBr): 3058 ($\nu[\text{C}(sp^2)\text{-H}]$), 2970–2865 ($\nu[\text{C}(sp^3)\text{-H}]$), 1429, 1084, 997 (typisch für P-C₆H₅), 1380, 1350 (δ_{as} , δ_s von C(CH₃)₃), 811, 750, 735 ($\gamma[\text{C-H}_{\text{aromat}}]$), 529, 517, 505, 492 (typ. für zwei *cis*-konfigurierte P(C₆H₅)₃). ${}^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃): 0.58 (s, C(CH₃)₃), 6.72–7.80 (komp. m der 36H_{aromat}), gem. Int.-Verh. 36.0/18.0 (ber. 36/18). MS (FD): M^+ $m/e = 984$ (ber. 984 für ${}^{195}\text{Pt}$). Analyse: Gef.: C, 68.27; H, 5.63. C₅₆H₅₄P₂Pt (984.07) ber.: C, 68.35; H, 5.53%.

*9,9-(η^2 -2,2'-Bipyridin)-2,7-bis(*t*-butyl)-dibenzoplatinol (7)*

350 mg (0.63 mmol) 9,9-(2,3,5,6- η^4 -Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)-2,7-bis(*t*-butyl)-dibenzoplatinol und 312 mg (2.0 mmol) 2,2'-Bipyridin wurden in 80 ml Toluol gelöst und 2 h auf 100 °C erhitzt; dann wurde die nun tiefrote Lösung noch weitere 30 min unter Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen schieden sich dunkelrote Kristalle aus, die isoliert und zweimal mit wenig kaltem Toluol gewaschen wurden. Ausb. 330 mg (85%); Schmp. 310–312 °C (Zers.). IR (KBr): 3060 (ν [C(*sp*²)-H]), 2960–2860 (ν [C(*sp*³)-H]), 1372, 1349 (δ_{as} , δ_s von C(CH₃)₃), 822, 759 (γ [C-H_{aromat}]). ¹H-NMR (CDCl₃): 1.40 (s, C(CH₃)₃), Phenyl-Ringe: 7.54 (H(6), H(6')), 7.06 (H(4), H(4')), 7.34 (H(3), H(3')), ³J[H(4),H(3)] = ³J[H(3'),H(4')] = 7.6 Hz, ⁴J[H(6),H(4)] = ⁴J[H(4'),H(6')] = 2.0 Hz, ³J[¹⁹⁵Pt,H(6)] = ³J[¹⁹⁵Pt,H(6')] = 50.4 Hz, Bipyridin: 7.96–8.18 (kompl. m von H(3), H(4) und H(3'), H(4')), 7.64 (H(5), H(5')), 9.63 (H(6),H(6')); ³J[H(5),H(6)] = ³J[H(5'),H(6')] = 5.4 Hz; ³J[¹⁹⁵Pt,H(6)] = ³J[¹⁹⁵Pt,H(6')] = 50.5 Hz; gem. Int.-Verh. 17.7/12.6/1.6 (ber. 18/12/2). MS (FD): *M*⁺ *m/e* = 615 (ber. 615 für ¹⁹⁵Pt). Analyse: Gef.: C, 58.42; H, 5.25; N, 4.54. C₃₀H₃₂N₂Pt (615.7) ber.: C, 58.53; H, 5.24; N, 4.55%.

Photochemische Untersuchungen

Lichtquelle Quecksilber-Höchstdruck-Strahler HBO (500 W, ORIEL) mit SCHOTT-Interferenzfilter UV-M-IL (253.2 nm), UV-M-IL (278.8 nm), UV-DEPIL (313.7 nm) und UV-DEPIL (348.1 nm). Jeweils 10 mg (0.01 mmol) Substanz wurden in 5 ml CH₂Cl₂ gelöst und in einer auf 20 °C temperierten Quarzküvette unter Argon-Schutzgas mit Licht der Wellenlängen 253.5, 278.8, 313.7 und 348.1 nm belichtet. Der Reaktionsverlauf wurde dünnschicht-chromatographisch an regelmässig entnommenen Proben kontrolliert. Belichtungsdauern: 253.5 nm – 8 h, 278.8 nm – 16 h, 313.7 nm – 8 h, 348.1 nm – 8 h.

Es wurde keine photochemische Veränderung beobachtet.

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) 1982.
- 2 W. Böse, Diplom-Arbeit, 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) 1772.
- 8 H.-A. Brune, R. Hess und G. Schmidtberg, Chem. Ber., 118 (1985) 2011.
- 9 H.-A. Brune, R. Hess und G. Schmidtberg, J. Organomet. Chem., 303 (1986) 429.
- 10 H.-A. Brune, B. Stapp und G. Schmidtberg, Chem. Ber., 119 (1986) 1845.
- 11 H.-A. Brune, B. Stapp und G. Schmidtberg, J. Organomet. Chem., 307 (1986) 129.
- 12 H.-A. Brune, G. Schmidtberg und M. Wiege, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 517.
- 13 H.-A. Brune, M. Falck, R. Hemmer und H.G. Alt, Chem. Ber., 117 (1984) 2803.
- 14 B. Stapp, G. Schmidtberg und H.-A. Brune, Z. Naturforsch. B, 41 (1986) 514.
- 15 R. Klotzbücher und H.-A. Brune, J. Organomet. Chem., 299 (1986) 399.

- 16 U. Mayr und H.-A. Brune, Z. Naturforsch. B, 41 (1986) 1281.
- 17 H. Palkovits, U. Ziegler, G. Schmidtberg und H.-A. Brune, J. Organomet. Chem., 338 (1988) 119.
- 18 J. Ertl, T. Debaerdemaeker und H.-A. Brune, Chem. Ber., 115 (1982) 3860.
- 19 P.S. Braterman, Top. Curr. Chem., 92 (1980) 149.
- 20 J. Ertl, T. Debaerdemaeker und H.-A. Brune, Chem. Ber., 115 (1982) 3860.
- 21 H.-A. Brune, M. Wiege und T. Debaerdemaeker, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 359.
- 22 H.-A. Brune, M. Wiege und T. Debaerdemaeker, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 907.
- 23 T. Debaerdemaeker, B. Stapp und H.-A. Brune, Acta Cryst., C43 (1987) 473.
- 24 T. Debaerdemaeker, R. Baumgärtner und H.-A. Brune, Acta Cryst., im Druck.
- 25 R. Baumgärtner, H.-A. Brune und T. Debaerdemaeker, Acta Cryst., im Druck.
- 26 T. Debaerdemaeker, K. Berhalter, C. Weisemann und H.-A. Brune, Acta Cryst., C43 (1987) 1253.
- 27 T. Debaerdemaeker, C. Weisemann und H.-A. Brune, Acta Cryst., C43 (1987) 432.
- 28 R. Baumgärtner, G. Laube, G. Schmidtberg und H.-A. Brune, J. Organomet. Chem., 332 (1987) 221.
- 29 R. Baumgärtner und H.-A. Brune, J. Organomet. Chem., 332 (1987) 379.
- 30 R. Baumgärtner und H.-A. Brune, J. Organomet. Chem., (1988) im Druck.
- 31 C. Weisemann und H.-A. Brune, J. Organomet. Chem., (1988), im Druck.
- 32 H.-A. Brune, W. Schäfer, K.-H. Spohn und C. Weisemann, J. Organomet. Chem., 316 (1986) 367.
- 33 D.W. Wertz und M.A. Moseley, Spectrochim. Acta, 36A (1980) 467.
- 34 T. Debaerdemaeker, R. Hohenadel und H.-A. Brune, J. Organomet. Chem., 350 (1988) 109; nachfolgende Arbeit.
- 35 M. Tashiro und T. Yamamoto, Org. Prep. Proced. Int., 10 (1978) 143.
- 36 M. Tashiro und T. Yamamoto, J. Org. Chem., 44 (1979) 3037.
- 37 D.H. Williams und I. Fleming, Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung, 3. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, 1975; S. 69. 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, Verlag Chemie, Weinheim, 1973, S. 227.
- 38 H.-O. Kalinowsky, S. Berger und S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, Thieme Verlag, Stuttgart, 1984.