

UV-spektroskopische Untersuchungen an *cis*- und *trans*-Bis(phenyl)bis(phosphan)platin(II)-Verbindungen

Heinz Palkovits ^a, Ulrich Ziegler ^a, Günther Schmidtberg ^b und Hans Albert Brune ^a

Lehrstuhl für Organische Chemie I ^a und *Sektion Massenspektrometrie* ^b der Universität Ulm, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm/Donau (B.R.D.)

(Eingegangen den 3. Juni 1987)

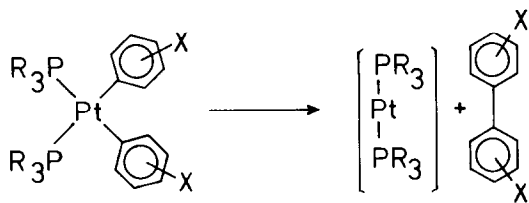
Abstract

A long-wavelength absorption band in the UV spectra of compounds of the type *cis*- and *trans*-bis(phenyl)bis(tri-*n*-butylphosphane)platinum(II) and *cis*-bis(phenyl)bis{tris[4-(dimethylamino)phenyl]phosphane}platinum(II) is probably due to the influence of substituents in the phenyl rings in the form of a phenyl → platinum charge-transfer-transition.

Zusammenfassung

In den UV-Spektren der Verbindungen vom Typ *cis*- und *trans*-Bis(phenyl)-bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) und *cis*-Bis(phenyl)bis{tris[4-(dimethylamino)phenyl]phosphan}platin(II) wird aus dem Einfluss von Substituenten an den Phenyl-Ringen als Ursache für die längstwellige Absorptionsbande ein Phenyl → Platin Charge-Transfer-Übergang abgeleitet.

Die Elektronen-Spektren der Verbindungen vom Typ *cis*-Bis(phenyl)bis(phosphan)platin(II) sind durch vier typische Absorptionsmaxima um λ 310, 285, 270 und < 270 nm gekennzeichnet. Die Anregungsenergien der Übergänge werden, ausser durch das Lösungsmittel, wesentlich durch Substituenten an den Phenyl-Ringen beeinflusst [1]. Regt man selektiv den längstwelligen Übergang dieser Verbindungen um 310 nm an, so resultiert aus dem angeregten Zustand bereits bei tiefer Temperatur in einer konzertierten pericyclischen Reaktion die reduktive Eliminierung des Biphenyl-Systems [1–4]; diese stereospezifische Eliminierung kann,



allerdings erst bei wesentlich höheren Temperaturen ($T > 150^\circ\text{C}$) auch thermisch eingeleitet werden [5–9]. Im Gegensatz zur Anregung bei 310 nm resultieren aus den Anregungen der energie-reicheren Übergänge (285, 270, um 255 nm) keine reduktiven Eliminierungen [10*]. Da die Aktivierungs-Enthalpien reduktiver Eliminierungen durch Metall → Ligand Charge-Transfer-Übergänge drastisch reduziert werden [11], folgerten wir aus diesen Beobachtungen zunächst, dass der photochemisch aktive längstwellige Übergang in diesen Verbindungen einem Platin → Phosphor CT-Übergang zuzuordnen sei. Diese Hypothese wurde anschliessend durch Untersuchung des Zirkulardichroismus der drei langwelligen elektronischen Übergänge an Verbindungen dieses Typs mit chiralen Phosphan-Liganden kritisch geprüft [1]. Diese Untersuchungen bestätigten die getroffene Zuordnung nicht: vielmehr machten sie als Ursache dieses photochemisch aktiven längstwelligen Überganges einen Innerligand-Übergang im substituierten Phenyl-Ring oder einen Phenyl → Platin-CT-Übergang wahrscheinlich. Angesichts dieser Diskrepanz und der synthetischen Bedeutung der Photo-Eliminierung substituiertes Biphenyle [2–9] haben wir die Frage nach dem Charakter der einzelnen Übergänge weiter untersucht und berichten in dieser Arbeit über die Abhängigkeit der beobachteten Übergänge in Verbindungen vom Typ *cis*- und *trans*-Bis(phenyl)bis(phosphan)platin(II) von den Eigenschaften der Substituenten an den Phenyl-Ringen und am Phosphor.

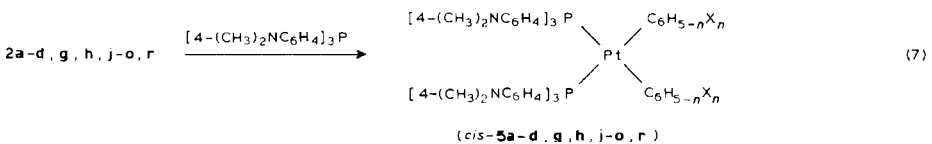
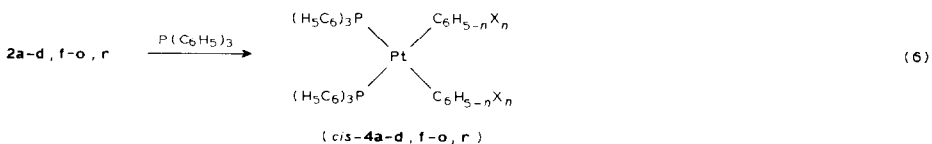
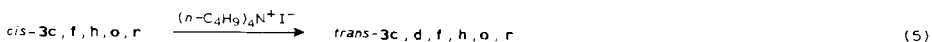
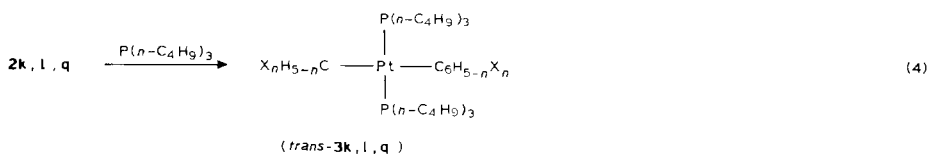
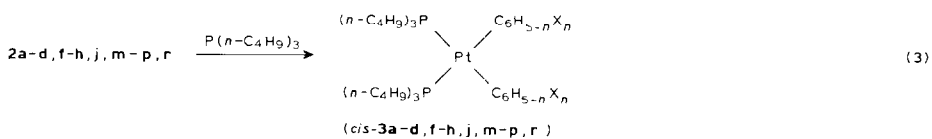
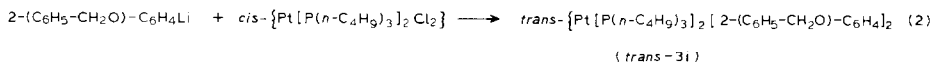
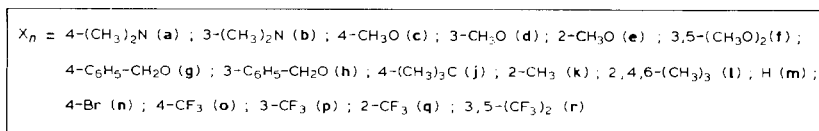
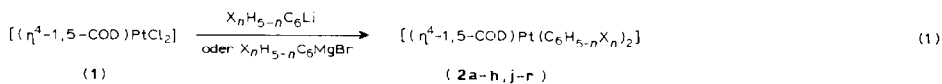
Synthesen

Im Dichloro(1,2,5,6- η^4 -cycloocta-1,5-dien)platin(II) (**1**) [12] wurden zunächst die beiden Chloro-Liganden mit substituiertem Phenyllithium bzw. Phenylmagnesiumbromid – jeweils mit sinkender Donor- bzw. steigender Akzeptorfunktion der Substituenten – ausgetauscht und die entsprechend substituierten (1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)bis(phenyl)platin(II)-Verbindungen **2a–h**, **j–r** erhalten (siehe Schema 1) [13*].

Anschliessend wurden durch Ligandenaustausch mit Tri-*n*-butylphosphan aus **2a–d**, **f–h**, **j**, **m–p**, **r** unter Konfigurationserhalt die substituierten *cis*-Bis(phenyl)-bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II)-Verbindungen *cis*-**3a–d**, **f–h**, **j**, **m–p**, **r** dargestellt. Aus **2k**, **l**, **q** wurden bei diesem Ligandenaustausch – offensichtlich als Folge der *ortho*-ständigen Substituenten – die entsprechenden *trans*-Bis(phenyl)bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II)-Verbindungen *trans*-**3k**, **l**, **q** isoliert. Aus *cis*-**3c**, **d**, **f**, **h**, **o**, **n** konnten anschliessend durch Erhitzen mit katalytischen Mengen Tetra-*n*-butylammoniumiodid im Rahmen von Gleichgewichtseinstellungen die *trans*-Konfigurationen *trans*-**3c**, **d**, **f**, **h**, **o**, **r** dargestellt und isoliert werden, während für die übrigen Verbindungen die Gleichgewichte nahezu vollständig auf der Seite der *cis*-Isomeren *cis*-**3a**, **b**, **g**, **j**, **m**, **n** lagen und daher keine Isolierung der *trans*-Konfiguration ermöglichten.

Durch analogen Ligandenaustausch mit Triphenylphosphan wurden aus **2a–d**, **f–o**, **r** unter Retention die Komplexe vom Typ *cis*-Bis(phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (*cis*-**4a–d**, **f–o**, **r**) erhalten. Die anschliessenden UV-spektroskopischen Untersuchungen (s.u.) ergaben jedoch, dass in diesen Verbindungen die besonders interessierenden längstwelligen Übergänge – offenbar durch Verbreiterung

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.



Schema 1

der Absorptionsbanden infolge Überlagerung durch die Triphenylphosphan-Übergänge – nicht mehr mit ausreichender Genauigkeit identifiziert werden konnten. Daher wurde versucht, in den Verbindungen vom Typ 2 den Cycloocta-1,5-dien-Liganden durch Tris[4-(dimethylamino)phenyl]phosphan zu substituieren; durch diesen Ligandenaustausch konnten aus **2a-d, g, h, j-o, r** – ebenfalls unter Konfigurationserhalt – die Verbindungen *cis-5a-d, g, h, j-o, r* dargestellt werden.

UV-spektroskopische Untersuchungen

Die Elektronenspektren der Verbindungen vom Typ **3**, **4** und **5** zeigen von λ 340 nm beginnend zu kürzeren Wellenlängen eine kontinuierlich ansteigende Extinktion bis 235 nm (hier beginnt die Eigenabsorption der verwendbaren Lösungsmittel und verhindert eine weitere Registrierung) mit deutlich erkennbaren Maxima um λ 310 (Ausnahme Typ **4**), 285 und < 270 nm. Die kürzerwelligen Maxima um 285 und unter 270 nm sind gelegentlich in mehrere Maxima aufgespalten; diese Aufspaltungen zeigen an, dass die in diesen Bereichen beobachteten Absorptionsbanden durch mehrere sich überlagernde Übergänge erzeugt werden. Dies verhindert eine begründete Zuordnung dieser Absorptionsbanden. In den Verbindungen vom Typ

Tabelle 1

Wellenlängen λ_{\max} (nm) und Logarithmen der molaren Extinktionskoeffizienten ϵ_{\max} ($\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) der beobachtbaren Absorptionsmaxima in den Verbindungen *cis*-**3** und *trans*-**3** (n-Heptan; 20 °C) und Substituenten-Konstanten σ

<i>cis</i> - 3	Substituent(en)	λ_1 (log ϵ_1)	λ_2 (log ϵ_2)	λ_3 (log ϵ_3)	λ_4 (log ϵ_4)	σ
a	4-(CH ₃) ₂ N	316 (3.61)	"	"	254 (4.40)	-0.600
b	3-(CH ₃) ₂ N	310 (3.57)	"	"	"	-0.211
c	4-CH ₃ O	311 (2.88)	"	273 (3.93)	"	-0.268
d	3-CH ₃ O	309 (2.75)	283 (3.73)	276 (3.75)	"	+0.115
				271 (3.80)		
f	3,5-(CH ₃ O) ₂	308 (2.78)	281 (3.55)	272 (3.66)	"	+0.230
g	4-C ₆ H ₅ -CH ₂ O	310 (2.86)	"	273 (3.80)	"	-0.415
h	3-C ₆ H ₅ -CH ₂ O	309 (2.81)	283 (3.75)	276 (3.83)	"	+0.208
				271 (3.80)		
j	4-(CH ₃) ₃ C	311 (2.83)	"	271 (3.74)	"	-0.197
m	H	309 (2.69)	"	268 (3.60)	230 (4.31)	0.000
n	4-Br	306 (2.92)	"	268 (3.86)	231 (4.32)	+0.232
o	4-CF ₃	304 (2.81)	"	260 (3.94)	230 (4.34)	+0.551
r	3,5-(CF ₃) ₂	300 (2.85)	"	262 (3.77)	"	+0.830
s	4-CN [4]	303 (3.25) ^b	"	255 (4.34) ^b	"	+0.628
t	4-COOCH ₃ [4]	304 (3.21)	276 (4.46)	266 (4.56)	"	+0.522
<i>trans</i> - 3						
c	4-CH ₃ O	304 (3.20)	287 (3.60)	271 (3.78)	"	-0.268
d	3-CH ₃ O	304 (2.89)	283 (3.84)	276 (3.90)	"	+0.115
				271 (3.86)	"	
e	2-CH ₃ O	300 (2.85)	284 (3.80)	276 (3.88)	"	
				270 (3.84)		
f	3,5-(CH ₃ O) ₂	304 (2.86)	280 (3.57)	272 (3.68)	"	+0.230
h	3-C ₆ H ₅ CH ₂ O	304 (2.87)	283 (3.80)	276 (3.88)	"	+0.208
				270 (3.84)		
i	2-C ₆ H ₅ CH ₂ O	299 (2.95)	285 (3.79)	277 (3.91)	"	
				271 (3.90)		
m	H	305 (2.79)	"	267 (3.64)	238 (4.13)	0.000
n	4-Br	302 (2.92)	"	268 (3.86)	244 (4.38)	+0.232
o	4-CF ₃	302 (2.86)	"	266 (4.03)	244 (4.26)	+0.551
r	3,5-(CF ₃) ₂	296 (3.01)	"	262 (3.77)	"	+0.830
s	4-COOCH ₃ [4]	299 (3.21)	280 (4.56)	276 (4.46)	258 (4.59)	+0.522

^a Nur als breite Schulter erkennbar, die keine genaue Lokalisierung eines Maximum zulässt. ^b In CH₂Cl₂.

Tabelle 2

Wellenlängen λ_{\max} (nm) der längstwelligen Absorptionsbanden in den Verbindungen vom Typ *cis*-Bis(phenyl)bis{tris[4-(dimethylamino)phenyl]phosphan}platin(II) (*cis*-5)

	a	b	c	d	f	g
Substituent(en)	4-(CH ₃) ₂ N	3-(CH ₃) ₂ N	4-CH ₃ O	3-CH ₃ O	3,5-(CH ₃) ₂ O	4-C ₆ H ₅ CH ₂ O
λ_{\max}	317	312	314	307	304	314
Subst. Konst. σ	-0.600	-0.211	-0.268	+0.115	-0.230	-0.415
	h	j	m	n	o	r
Substituent(en)	3-C ₆ H ₅ CH ₂ O	4-(CH ₃) ₃ C	H	4-Br	4-CF ₃	3,5-(CF ₃) ₂
λ_{\max}	312	312	309	306	301	297
Subst. Konst. σ	-0.208	-0.197	0.000	+0.232	+0.551	+0.830

cis-4 und *cis*-5 tritt eine weitere Komplikation in den Spektren durch die zusätzlichen Absorptionen innerhalb der Triphenylphosphan- bzw. Tris[4-(dimethylamino)phenyl]phosphan-Liganden hinzu. Lediglich die längstwelligen Absorptionsbanden stellen offensichtlich einfache und damit zuordbare Übergänge dar. Aus diesem Grunde und ausserdem wegen ihrer praktischen Bedeutung für die Photo-Reaktivität und für den Mechanismus der reduktiven Eliminierung (Gl. 1) konzentrierten wir uns daher auf die Zuordnung dieser längstwelligen Absorptionsbande; da diese nur in den Verbindungen *cis*- und *trans*-3 und *cis*-5 eindeutig identifizierbar sind, werden die nicht vollständig erfassbaren Spektren von *cis*-4 in diese Analyse nicht einbezogen.

In der Tabelle 1 sind die Wellenlängen der beobachtbaren Absorptionsmaxima λ_{\max} mit den zugehörigen Extinktionskoeffizienten ϵ_{\max} für die Verbindungen *cis*- und *trans*-3 zusammengefasst und im Hinblick auf die folgende Interpretation durch die Substituenten-Konstanten σ ergänzt. An den Verbindungen *cis*-5 wurde beobachtet, dass die Halbwertsbreite der längstwelligen Absorptionsbande mit sinkender Temperatur geringer und das Maximum daher genauer identifizierbar wird (vgl. dazu [14]); die Spektren wurden daher bei tieferen Temperaturen registriert. Als Folge der Maskierung und damit möglichen Verfälschung der Lage der Absorptionsmaxima und ihrer Extinktionswerte des eigentlichen Bis(phenyl)platin-Grundgerüsts durch die zusätzlichen Absorptionen in den Dimethylaminophenyl-Ringen der Tris[4-(dimethylamino)phenyl]phosphan-Liganden werden in Tabelle 2 nur die eindeutig erfassbaren Maxima der längstwelligen Absorptionsbanden wiedergegeben.

Diskussion

Trägt man für die Verbindungen *cis*-3 die gemessenen λ_{\max} -Werte der längstwelligen Absorptionsbanden gegen die Substituenten-Konstanten σ [15] auf, so resultiert nach Fig. 1 eine angenähert lineare Korrelation.

Man erkennt, dass die längstwellige Absorptionsbande mit steigender Akzeptor-(Donator-)Wirkung des bzw. der Substituenten gegenüber derjenigen der unsubstituierten Stammverbindung kurzwellig (langwellig) verschoben wird. Die gleiche lineare Abhängigkeit zwischen längstwelliger Absorptionsbande und Substituenten-Konstanten besteht auch für die zugehörige *trans*-Konfiguration (vgl. Fig. 1), wenn

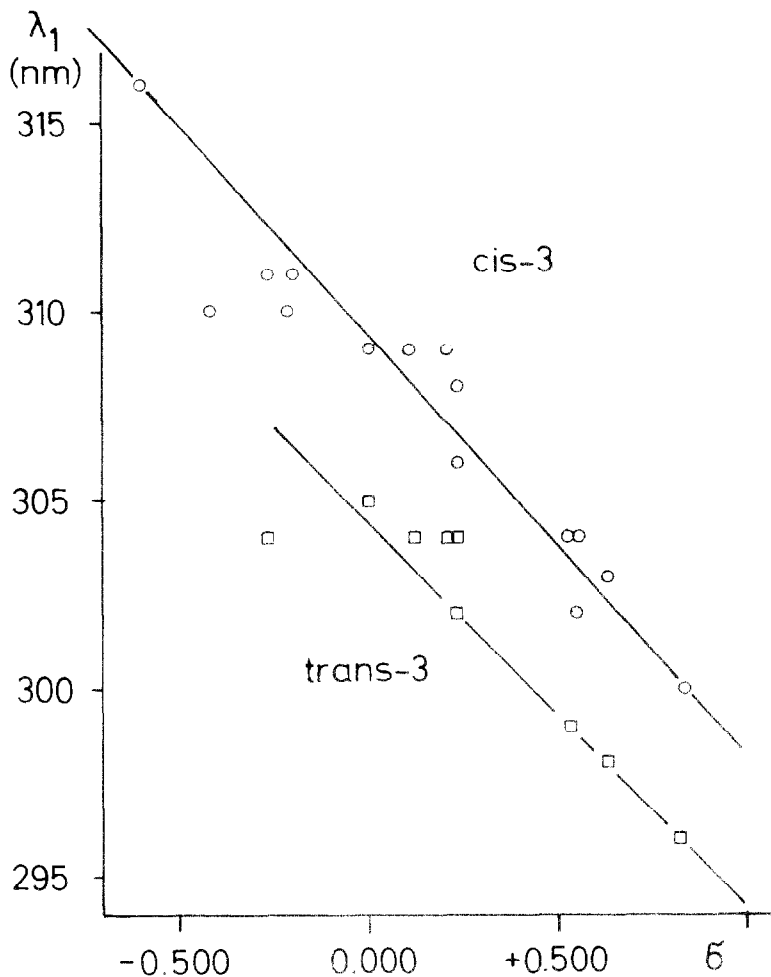


Fig. 1. Wellenlängen der längstwelligsten Absorptionsbanden λ_1 als Funktion der Substituenten-Konstanten σ in den Verbindungen *cis*- und *trans*-3.

auch hier die Linearität der Korrelation nicht in gleicher Güte gegeben ist. Auch die λ_{\max} -Werte der Verbindungen *cis*-5 zeigen in Fig. 2 deutlich den linearen Zusammenhang mit den Substituenten-Konstanten.

Aus dieser Korrelation zwischen λ_{\max} -Werten und den durch die Substituenten-Konstanten beschriebenen elektronischen Eigenschaften der Substituenten lassen sich über den Charakter des die längstwellige Absorptionsbande erzeugenden Überganges folgende Schlussfolgerungen ziehen:

1. Eine durch die Substituenten erzeugte Zunahme (Abnahme) der Elektronendichte auf den mit dem Platin durch die σ -Bindung verbundenen Kohlenstoff-Atomen der Phenyl-Ringe erhöht (verringert) die Donor-Wirkung der Phenyl-Liganden gegenüber dem Zentralatom und sollte damit eine kurzwellige (langwellige) Verschiebung der Innermetall-Übergänge verursachen. Demgegenüber wird jedoch eine langwellige (kurzwellige) Verschiebung mit wachsender (abnehmender) Donor-

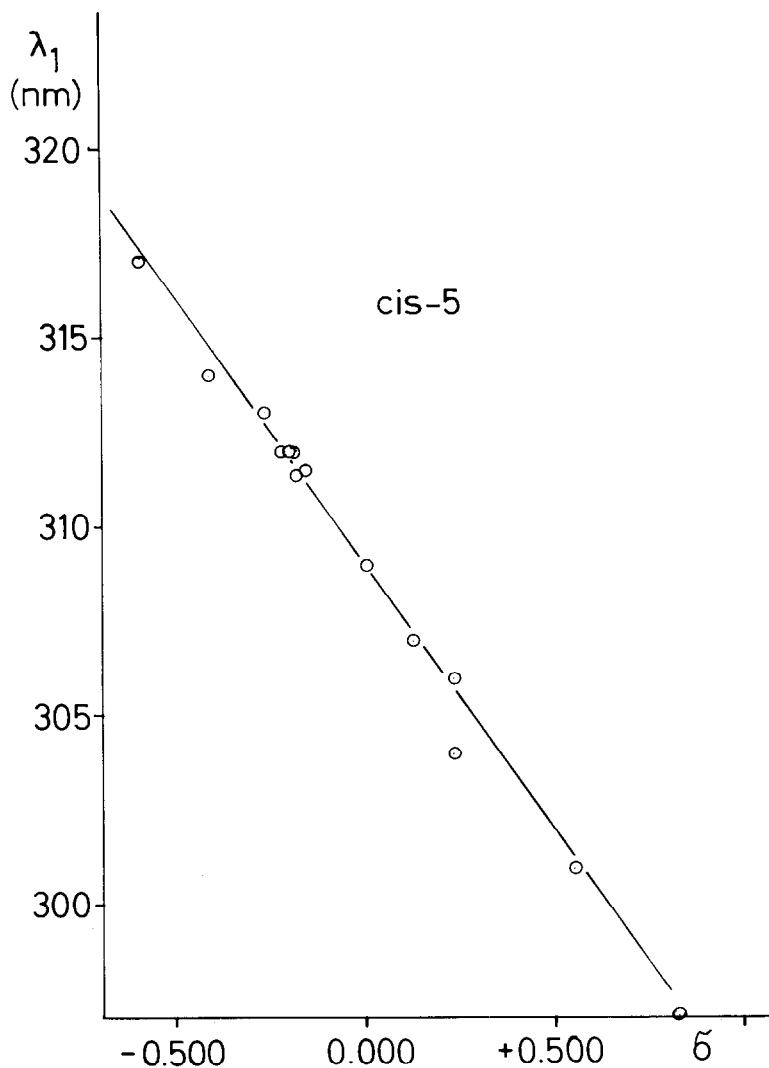


Fig. 2. Wellenlängen der längstwelligen Absorptionsbanden als Funktion der Substituenten-Konstanten σ in den Verbindungen *cis-5*.

Wirkung beobachtet. Damit kann ein Innermetall-Übergang als Ursache für die längstwellige Absorptionsbande in den diskutierten Verbindungen ausgeschlossen werden.

2. In di- und tri-substituierten Benzol-Derivaten erzeugen *alle* Substituenten – unabhängig davon, ob sie als Elektronen-Donatoren oder -Akzeptoren fungieren, und damit unabhängig vom Vorzeichen der Substituenten-Konstanten – ausnahmslos langwellige Verschiebungen im Vergleich zum unsubstituierten Benzol [16]. In den in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen, die ja ebenfalls di- bzw. trisubstituierte Benzol-Ringe als Strukturelemente enthalten, wird jedoch für positive Substituenten-Konstanten eine langwellige, für negative dagegen eine kurzwellige

Verschiebung der Absorptionsbande im Vergleich zur unsubstituierten Stammverbindung beobachtet. Wir folgern aus diesem Vergleich daher, dass diese Absorptionsbande *nicht* durch einen Innerligand-Übergang innerhalb des substituierten Phenyl-Liganden erzeugt wird.

3. Die Beobachtung, dass die λ_{\max} -Werte des längstwelligsten Überganges deutlich durch den Charakter der Substituenten an den platin-gebundenen Phenyl-Ringen mitbestimmt werden, zeigt eine unmittelbare oder doch mittelbare Beteiligung der Phenyl-Ringe an diesem Übergang an. Übergänge mit unmittelbarer Beteiligung der Zustände der Phenyl-Ringe sind (a) Metall \rightarrow Phenyl- und (b) Phenyl \rightarrow Metall-CT-Übergänge. Ein weiterer Übergang, auf den die Substituenten der Phenyl-Ringe mittelbar – nämlich über die Beeinflussung der Elektronendichte auf dem Zentralmetall – einwirken können, sind (c) Platin \rightarrow Phosphor-CT-Übergänge.

(a) Ein Platin \rightarrow Phenyl-CT-Übergang sollte mit steigender π -Elektronendichte auf den Phenyl-Ringen kurzwellig verschoben werden; da jedoch eine langwellige Verschiebung beobachtet wird, scheidet diese Zuordnungsmöglichkeit aus.

(b,c) Sowohl Phenyl \rightarrow Platin- als auch Platin \rightarrow Phosphor-CT-Übergänge würden mit zunehmender Donor-Wirkung der Phenyl-Liganden langwellig verschoben werden. Nun wird jedoch der gleiche Übergang um 310 nm mit analoger Substituenten-Abhängigkeit auch an den Verbindungen vom Typ **2** beobachtet [1], in denen kein Phosphan-Ligand vorhanden ist und (c) daher nicht eintreten kann.

Auf der Grundlage dieser Überlegungen ordnen wir daher die längstwellige Absorptionsbande in den untersuchten Verbindungen einem Phenyl \rightarrow Platin-CT-Übergang zu; diese Zuordnung steht mit der aus den CD-Spektren abgeleiteten [1] in Einklang. Sie bedarf jedoch einer Kritik: Wenn nämlich in den Verbindungen **2** im gleichen Wellenlängenbereich eine Absorption gleicher Substituenten-Abhängigkeit auftritt, so ist damit nicht absolut gesichert, dass es sich tatsächlich um den gleichartigen Übergang handelt. Daher muss die hier abgeleitete Zuordnung vorläufig als – wenn auch begründete und daher wahrscheinliche – Arbeitshypothese betrachtet und durch weitere experimentelle Untersuchungen gesichert werden.

Experimenteller Teil

Verwendete Geräte und Methoden wie in Lit. [17]. UV-Spektren: Zeiss DM 4 und PMQ 3.

Im Folgenden werden nur diejenigen spektroskopischen Daten mitgeteilt, die unmittelbar als Grundlage für Konstitutions- und Konfigurations-Aussagen dienen; vollständige Daten bzw. gegebenenfalls Spektren-Kopien können für Vergleichszwecke angefordert werden.

Synthesen

(1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)bis(phenyl)platin(II)-Verbindungen 2

2a, c, j, m, o nach Lit. [18].

(1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)bis[3-(dimethylamino)phenyl]platin(II) (2b). Zu einer Lösung der Grignard-Verbindung aus 4,00 g (20,0 mmol) 3-Brom-*N,N*-dimethylanilin und 0,462 g (19,0 mmol) Magnesium in 25 ml absol. Tetrahydrofuran wurden bei Raumtemp. unter intensivem Rühren portionsweise 0,748 (2,0 mmol) Dichloro(1,2,5,6-cycloocta-1,5-dien)platin(II) (**1**) [12] so zugegeben, dass die

nächstfolgende Zugabe erst dann erfolgte, nachdem die Lösung wieder vollständig klar geworden war. Gegen Ende der Reaktion bildete sich ein Niederschlag. Nach beendeter Zugabe wurde noch 3.5 h bei Raumtemp. weitergerührt, das überschüssige Grignard-Reagenz dann mit 30 ml Eiswasser hydrolysiert und anschliessend das entstandene Zweiphasensystem mit soviel CH_2Cl_2 versetzt, dass sich der gebildete Niederschlag gerade löste. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wässrige viermal mit je 30 ml CH_2Cl_2 ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in dem gerade erforderlichen Volumen CH_2Cl_2 aufgenommen, an 80 cm Kieselgel in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ (10/1) chromatographiert, vom Eluat das Lösungsmittel vollständig abgezogen, der Rückstand in dem gerade erforderlichen Volumen CH_2Cl_2 gelöst und mit dem vierfachen Volumen CH_3OH überschichtet. Bei -20°C waren nach 24 h 0.750 g (69%, bezogen auf eingesetztes **1**) auskristallisiert; sie wurden im Vakuum bei Raumtemp. getrocknet. Schmp. 145°C (Zers.). IR (KBr, cm^{-1}): 2795 ($\nu[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.47 (kompl. m der H_{aliph} von COD); 2.75 (s; $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 5.07 (kompl. m der H_{olefin} von COD; $^2J[^{195}\text{Pt}, \text{H}]$ 39 Hz); 6.70–8.10 (H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 8.1/13.4/4.0/8.0 (ber. 8/12/4/8). MS (FD): $M^+ m/e = 543$ (ber. 543 für ^{195}Pt). Analyse: Gef. C, 52.92; H, 5.98; N, 5.22. $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{Pt}$ (543.63) ber.: C, 53.03; H, 5.93; N, 5.15%.

(1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)bis(3-methoxyphenyl)platin(II) (**2d**). Analog zu **2b** aus 3.74 g (20.0 mmol) 3-Bromanisol, 0.462 g (20.0 mmol) Mg und 0.748 g (2.0 mmol) **1** in THF. Ausb. 0.780 g (75%); Schmp. 175°C (Zers.). IR (KBr, cm^{-1}): 818/770 (1,3-Disubstitution [19]). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.50 (kompl. m der H_{aliph} von COD); 3.78 (s; CH_3O); 5.07 (kompl. m der H_{olefin} von COD; $^2J[^{195}\text{Pt}, \text{H}]$ 41 Hz); 6.22–7.40 (H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 8.0/5.7/4.0/8.1 (ber. 8/6/4/8). MS (FD): $M^+ m/e = 517$ (ber. 517 für ^{195}Pt). Analyse: Gef. C, 50.93; H, 5.12. $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Pt}$ (517.54) ber.: C, 51.06; H, 5.06%.

(1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)bis(2-methoxyphenyl)platin(II) (**2e**). Wegen des *ortho*-ständigen Substituenten Darstellung über 2-Methoxyphenyllithium. Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 1.87 g (10.0 mmol) 2-Bromanisol in 30 ml absol. THF wurden unter Rühren 0.25 ml (10.0 mmol) einer 1.6-molaren Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan getropft. Dann wurde noch 1 h bei gleicher Temp. gerührt. Zu dieser Lösung wurden dann bei 0°C 0.374 g (1.0 mmol) **1** – wie bei **2b** beschrieben – gegeben; das Reaktionsgemisch wurde dann 4 h bei gleicher Temp. weitergerührt. Dann wurde zur Zersetzung der überschüssigen lithium-organischen Verbindung trockenes CO_2 eingeleitet. Nach Zugabe von 50 ml H_2O wurde wie bei **2b** weitergearbeitet. Ausb. 0.283 g (55%); Schmp. 176°C (Zers.). IR (KBr, cm^{-1}): 2830 ($\nu[\text{CH}_3\text{O}]$); 1230/1055 (typ. für $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$); 750 (1,2-Disubstitution). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.42 (kompl. m der 8 H_{aliph} von COD); 3.78 (s; CH_3O); 5.07 (kompl. m der H_{olefin} von COD; $^2J[^{195}\text{Pt}, \text{H}]$ 41 Hz); 6.22–7.40 (kompl. m der H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 8.1/5.7/4.0/8.0 (ber. 8/6/4/8). MS (FD): $M^+ m/e = 517$ (ber. 517 für ^{195}Pt). Analyse: Gef. C, 50.91; H, 4.97. $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Pt}$ (517.54) ber.: C, 51.06; H, 5.06%.

(1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)bis(3,5-dimethoxyphenyl)platin(II) (**2f**). Analog zu **2b** aus 2.17 g (10.0 mmol) 3,5-Dimethoxybrombenzol, 0.219 g (9.0 mmol) Mg und 0.374 g (1.0 mmol) **1** in 30 ml THF. Ausb. 0.490 g (85%); Schmp. 194°C (Zers.). IR (KBr, cm^{-1}): 1200/1043 (typisch für Phenyl-alkyl-ether); 832/700 (1,3,5-Trisub-

stitution). MS (FD): $M^+ m/e = 577$ (ber. 577 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 49.72; H, 5.27. $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{Pt}$ (577.59) ber.: C, 49.91; H, 5.24%.

(1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)bis[4-(benzyloxy)phenyl]platin(II) (**2g**). Analog zu **2b** aus 2.63 g (10.0 mmol) 4-Benzyloxybrombenzol, 0.219 g (9.0 mmol) Mg und 0.374 g (1.0 mmol) **1** in 30 ml Diethylether. Ausb. 0.250 g (37%); Schmp. 152 °C (Zers.). IR (KBr, cm^{-1}): 811 (1,4-Disubstitution); 699/748 (monosubst. Benzol). MS (FD): $M^+ m/e = 669$ (ber. 669 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 61.11; H, 5.07. $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Pt}$ (669.8) ber.: C, 60.97; H, 5.12%.

(1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)bis[3-(benzyloxy)phenyl]platin(II) (**2h**). Analog zu **2b** aus 2.63 g (10.0 mmol) 3-Benzyloxybrombenzol, 0.219 g (9.0 mmol) Mg und 0.374 g (1.0 mmol) **1** in 30 ml THF. Ausb. 0.560 g (82%); Schmp. 150 °C (Zers.). IR (CsI, cm^{-1}): 772/868 (1,3-disubst. Benzol); 700/758 (monosubst. Benzol). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.47 (kompl. m der 8H_{aliph} von COD); 4.97 (s; CH_2O); 5.07 (kompl. m der $4\text{H}_{\text{olefin}}$ von COD; $^2J[^{195}\text{Pt},\text{H}]$ 43 Hz); 6.22–7.72 (kompl. m der $18\text{H}_{\text{aromat}}$); gem. Int.-Verh. 7.5/4.0/3.7/18.0 (ber. 8/4/4/18). MS (FD): $M^+ m/e = 669$ (ber. 669 für ^{195}Pt); MS (EI): $m/e = 578$ ($M - \text{Benzyl}$). Analyse: Gef.: C, 60.51; H, 4.98. $\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Pt}$ (669.8) ber.: C, 60.97; H, 5.12%.

(1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)bis(2-methylphenyl)platin(II) (**2k**). Analog zu **2e** aus 1.71 g (10.0 mmol) 2-Bromtoluol, 6.25 ml (10.0 mmol) 1.6 M n-Butyllithium in Hexan und 0.748 g (2.0 mmol) **1** in 30 ml Diethylether. Reinigung über 80 cm Säule SiO_2 in CH_2Cl_2 . Ausb. 0.765 g (79%); Schmp. 207 °C (Zers.). IR (KBr, cm^{-1}): 736 (1,2-Disubstitution). MS (EI): $M^+ m/e = 485$ (ber. 485 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 54.61; H, 5.26. $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{Pt}$ (485.54) ber.: C, 54.42; H, 5.40%.

(1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)bis(2,4,6-trimethylphenyl)platin(II) (**2l**). Analog zu **2e** aus 3.98 g (20.0 mmol) Brommesitylen, 12.50 ml (20.0 mmol) 1.6 M n-Butyllithium/Hexan und 0.748 g (2.0 mmol) **1** in 30 ml Diethylether. Reinigung an 80 cm SiO_2 in CH_2Cl_2 . Ausb. 0.421 g (39%); Schmp. 158 °C. MS (FD): $M^+ m/e = 541$ (ber. 541 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 57.28; H, 6.34. $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{Pt}$ (541.65) ber.: C, 57.66; H, 6.33%.

(1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)bis(4-bromphenyl)platin(II) (**2n**). Analog zu **2e** aus 2.83 g (12.0 mmol) 1,4-Dibrombenzol, 6.25 ml (10.0 mmol; Unterschuss zur Vermeidung von Folgereaktionen) 1.6 M n-Butyllithium/Hexan und 0.374 g (1.0 mmol) **1** in 30 ml Diethylether. Reinigung an 80 cm Säule SiO_2 in CH_2Cl_2 . Ausb. 0.308 g (50%); Schmp. 172 °C (Zers.). IR (KBr, cm^{-1}): 798 (1,4-Disubstitution). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.48 (kompl. m der 8H_{aliph} von COD); 5.07 (kompl. m der $4\text{H}_{\text{olefin}}$ von COD; $^2J[^{195}\text{Pt},\text{H}]$ 39 Hz); 6.29–7.71 (kompl. m der $8\text{H}_{\text{aromat}}$); gem. Int.-Verh. 8.0/3.8/7.7 (ber. 8/4/8). MS (EI): $M^+ m/e = 613$ (ber. 613 für ^{195}Pt , ^{78}Br). Analyse: Gef.: C, 39.03; H, 3.34. $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{Pt}$ (615.29) ber.: C, 39.04; H, 3.28%.

(1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)bis[3-(trifluormethyl)phenyl]platin(II) (**2p**). Analog zu **2e** aus 1.13 g (5.0 mmol) 3-Brombenzotrifluorid, 3.13 ml (5.0 mmol) 1.6 M n-Butyllithium/Hexan und 0.374 g (1.0 mmol) **1** in 25 ml Diethylether. Reinigung über 80 cm Säule SiO_2 in CH_2Cl_2 . Ausb. 0.373 g (63%); Schmp. 156 °C (Zers.). IR (KBr, cm^{-1}): 885/781 (1,3-Disubstitution). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.55 (kompl. m der 8H_{aliph} von COD); 5.05 (kompl. m der $4\text{H}_{\text{olefin}}$ von COD; $^2J[^{195}\text{Pt},\text{H}]$ 39 Hz); 6.90–7.51 (kompl. m der $8\text{H}_{\text{aromat}}$); gem. Int.-Verh. 7.7/3.9/8.0 (ber. 8/4/8). MS (FD): $M^+ m/e = 593$ (ber. 593 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 44.22; H, 3.45. $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{Pt}$ (593.49) ber.: C, 44.52; H, 3.40%.

(1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)bis[2-(trifluormethyl)phenyl]platin(II) (**2q**). Analog zu **2e** aus 2.25 g (10.0 mmol) 2-Brombenzotrifluorid, 6.25 ml (10.0 mmol) 1.6 M n-Butyllithium/Hexan und 0.748 g (2.0 mmol) **1** in 30 ml Diethylether. Reinigung über 40 cm Säule SiO₂ in CH₂Cl₂. Ausb. 0.822 g (64%); Schmp. 228 °C (Zers.). IR (CsI, cm⁻¹): 762 (1,2-Disubstitution). ¹H-NMR (CDCl₃): 2.47 (kompl. m der 8H_{aliph} von COD); 5.11 (kompl. m der 4H_{olefin} von COD; ²J[¹⁹⁵Pt,H] 38 Hz); 6.71–7.80 (kompl. m der 8H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 8.0/3.9/8.1 (ber. 8/4/8). MS (EI): M⁺ m/e = 593 (ber. 593 für ¹⁹⁵Pt). Analyse: Gef.: C, 44.61; H, 3.37. C₂₂H₂₀F₆Pt (593.49) ber.: C, 44.52; H, 3.40%.

(1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)bis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]platin(II) (**2r**). Analog zu **2e** aus 2.95 g (10.0 mmol) 3,5-Bis(trifluormethyl)brombenzol, 6.25 ml (10.0 mmol) 1.6 M n-Butyllithium/Hexan und 0.374 g (1.0 mmol) **1** in 30 ml Diethylether. Reinigung über 80 cm Säule SiO₂ in CH₂Cl₂/CH₃OH (20/1). Ausb. 0.565 g (77%); Schmp. 236 °C (Zers.). IR (CsI, cm⁻¹): 880, 698 (1,3,5-Trisubstitution). MS (FD): M⁺ m/e = 729 (ber. 729 für ¹⁹⁵Pt). Analyse: Gef. C, 39.18; H, 2.32. C₂₄H₁₈F₁₂Pt (729.48) ber.: C, 39.52; H, 2.49%.

cis-Bis(phenyl)bis(tri-n-butylphosphan)platin(II)-Verbindungen *cis*-3

cis-**3a**, **c**, **j**, **m–o** vgl. Lit. [18].

cis-Bis[3-(dimethylamino)phenyl]bis(tri-n-butylphosphan)platin(II) (*cis*-**3b**). Zu 0.200 g (0.37 mmol) **2b** in 15 ml Aceton wurde bei Raumtemp. unter Rühren eine Lösung von 0.186 g (0.92 mmol) Tri-n-butylphosphan in 5 ml Aceton getropft; die Lösung wurde 14 h bei Raumtemp. weitergerührt. Dann wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in dem gerade erforderlichen Volumen Diethylether aufgenommen und diese Lösung mit 15 ml eines Gemisches aus Methanol/Petrolether (1/1) überschichtet. Innerhalb von 24 h kristallisierten bei –20 °C 0.086 g (28%) *cis*-**3b** aus; Schmp. 88 °C. IR (KBr, cm⁻¹): 2970 (ν [CH₃N]); 774/764; 704/695 (γ [C–H_{aromat}]; 1,3-Disubstitution; *cis*-Konfiguration [20]). ¹H-NMR (CDCl₃): 0.92/1.00/1.42 (kompl. m/m/m der H(δ)/H(γ) + H(β)/H(α) aus Tri-n-butylphosphan; *cis*-Konfiguration [20,21]); 2.77 (s; N(CH₃)₂); 5.91–7.49 (kompl. m; H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 54.0/12.0/7.5 (ber. 54/12/8). MS (FD): M⁺ m/e = 839 (ber. 839 für ¹⁹⁵Pt). Analyse: Gef.: C, 57.26; H, 8.75; N, 3.27. C₄₀H₇₄N₂P₂Pt (840.09) ber.: C, 57.19; H, 8.88; N, 3.33%.

cis-Bis(3-methoxyphenyl)bis(tri-n-butylphosphan)platin(II) (*cis*-**3d**). Analog zu *cis*-**3b** aus 0.215 g (0.42 mmol) **2d** und 0.210 g (1.04 mmol) Tri-n-butylphosphan. Ausb. 0.232 g (69%); Schmp. 86 °C. IR (CsI, cm⁻¹): 2861 (ν [CH₃O]); 768/759; 704/694 (γ [C–H_{aromat}]; 1,3-Disubstitution [19]; *cis*-Konfiguration [20]). ¹H-NMR (CDCl₃): 0.92/0.98/1.43 (kompl. m der H(δ), H(γ) + H(β), H(α) aus Tri-n-butylphosphan; *cis*-Konfiguration [21]); 3.64 (s; CH₃O); 5.98–7.50 (kompl. m; H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 54.0/6.1/8.0 (ber. 54/6/8). MS (FD): M⁺ m/e = 813 (ber. 813 für ¹⁹⁵Pt). Analyse: Gef.: C, 55.92; H, 8.41. C₃₈H₆₈O₂P₂Pt (814.1) ber.: C, 56.07; H, 8.42%.

cis-Bis(3,5-dimethoxyphenyl)bis(tri-n-butylphosphan)platin(II) (*cis*-**3f**). Analog zu *cis*-**3b** aus 0.200 g (0.35 mmol) **2f** und 0.147 g (0.73 mmol) Tri-n-butylphosphan. Ausb. 0.275 g (91%); Schmp. 132 °C. IR (KBr, cm⁻¹): 2860 (ν [CH₃O]); 834/824; 699/690 (1,3,5-Trisubstitution [19]; *cis*-Konfiguration [20]). ¹H-NMR (CDCl₃): 0.95/1.01/1.43 (kompl. m/m/m der H(δ), H(γ) + H(β), H(α) in Tri-n-butylphosphan; *cis*-Konfiguration [21]); 3.68 (s; CH₃O); 5.92; 6.54 (H_{para} zu Pt);

H_{ortho} : $^4J[H_p, H_o]$ 2 Hz; $^3J[^{195}\text{Pt}, H_o]$ 61 Hz, *cis*-Konfiguration [21]; $^4J[^{31}\text{P}_{trans}, H_o]$ 5 Hz); gem. Int.-Verh. 55.0/12.1/6.1 (ber. 54/12/6). ^{31}P -NMR (H_3PO_4 ext. Stand.): δ -6.39 ppm; $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}]$ 1780 Hz; *cis*-Konfiguration [21]. MS (FD): $M^+ m/e = 873$ (ber. 873 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 54.88; H, 8.33. $\text{C}_{40}\text{H}_{72}\text{O}_4\text{P}_2\text{Pt}$ (874.06) ber.: C, 54.97; H, 8.30%.

cis-Bis[4-(benzyloxy)phenyl]bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) (*cis*-**3g**). Analog zu *cis*-**3b** aus 0.185 g (0.28 mmol) **2g** und 0.140 g (0.69 mmol) Tri-*n*-butylphosphan. Ausb. 0.175 g (65%); Schmp. 110 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 2851 ($\nu[\text{CH}_2\text{-O}]$); 802/794 (1,4-Disubstitution [19]; *cis*-Konfiguration [20]). ^1H -NMR (CDCl_3): 0.90/0.98/1.43 (kompl. m/m/m der H(δ), H(γ) + H(β), H(α) in Tri-*n*-butylphosphan; *cis*-Konfiguration [21]); 4.87 (s; CH_2O); 6.61, 7.18 (AA'BB'; H_{meta}, H_{ortho} ; $J[\text{AB}] + J[\text{AB}'] = 8$ Hz; $^3J[^{195}\text{Pt}, H_o]$ 52 Hz, *cis*-Konfiguration [21]; Überlagerung durch kompl. m von C_6H_5); gem. Int.-Verh. 54.0/3.8/18.1 (ber. 54/4/18). MS (FD): $M^+ m/e = 965$ (ber. 965 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 62.22; H, 7.90. $\text{C}_{50}\text{H}_{76}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (966.2) ber.: C, 62.16; H, 7.93%.

cis-Bis[3-(benzyloxy)phenyl]bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) (*cis*-**3h**). Analog zu *cis*-**3b** aus 0.200 g (0.30 mmol) **2h** und 0.151 g (0.75 mmol) Tri-*n*-butylphosphan. Ausb. 0.166 g (58%); Schmp. 68 °C. IR (CsI, cm^{-1}): 2852 ($\nu[\text{CH}_2\text{-O}]$); 774/761; 746/734 (1,3-Disubstitution [19]; *cis*-Konfiguration [20]). ^1H -NMR (CDCl_3): 0.92/1.00/1.43 (kompl. m/m/m der H(δ), H(γ) + H(β), H(α) von Tri-*n*-butylphosphan; *cis*-Konfiguration [21]); 4.95 (s; CH_2O); 6.17–7.65 (kompl. m der $18H_{aromat}$); gem. Int.-Verh. 54.0/4.1/18.0 (ber. 54/4/18). MS (EI): $M^+ m/e = 965$ (ber. 965 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 62.07; H, 8.01. $\text{C}_{50}\text{H}_{76}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (966.2) ber.: C, 62.16; H, 7.93%.

cis-Bis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) (*cis*-**3r**). Analog zu *cis*-**3b** aus 0.100 g (0.14 mmol) **2r** und 0.056 g (0.28 mmol) Tri-*n*-butylphosphan. Ausb. 0.118 g (84%); Schmp. 132 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 1349 ($\nu[\text{CF}_3]$); 839; 715/708 (1,3,5-Trisubstitution [19]; *cis*-Konfiguration [20,22]). ^1H -NMR (CDCl_3): 0.93/1.03/1.44 (kompl. m/m/m der H(δ), H(γ) + H(β), H(α) von Tri-*n*-butylphosphan; *cis*-Konfiguration [21]); 7.21; 7.69 (H_{para}, H_{ortho} zu Pt; $^4J[H_p, H_o]$ 2 Hz; $^3J[^{195}\text{Pt}, H_o]$ 55 Hz, *cis*-Konfiguration [21]; $^4J[^{31}\text{P}_{trans}, H_o]$ 4 Hz); gem. Int.-Verh. 54.0/1.9/3.6 (ber. 54/2/4). ^{31}P -NMR (H_3PO_4 extern. Stand.): δ -7.47 ppm; $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}]$ 1866 Hz. *cis*-Konfiguration [21]. MS (FD): $M^+ m/e = 1025$ (ber. 1025 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 46.89; H, 5.94. $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{F}_{12}\text{P}_2\text{Pt}$ (1025.94) ber.: C, 46.83; H, 5.89%.

trans-Bis(phenyl)bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II)-Verbindungen

trans-**3c, j, o** s. Lit. [23].

trans-Bis(3-methoxyphenyl)bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) (*trans*-**3d**). Eine Lösung von 0.163 g (0.2 mmol) *cis*-**3d** und 7 mg (0.02 mmol) Tetra-*n*-butylammoniumiodid (TBAI) in 20 ml Diethylether/Methanol (2/1) wurde 6 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in 40 ml Diethylether aufgenommen, die Lösung zweimal mit je 20 ml Wasser ausgeschüttelt, über Na_2SO_4 getrocknet, auf 10 ml eingengt und schliesslich mit 20 ml Methanol versetzt. Dann wurde der leichter flüchtige Ether im Rotationsverdampfer abgezogen, wobei die Kristallisation einsetzte. Die nach 48 h bei -20 °C ausgefallenen Kristalle wurden isoliert und in einer 40 cm-Säule SiO_2 in CH_2Cl_2 chromatographiert. Ausb. 100 mg (61%, bezogen auf *cis*-**3d**); Schmp. 124 °C. IR (KBr,

cm^{-1}): 2821 ($\nu[\text{CH}_3\text{O}]$); 768; 707 (1,3-Disubstitution; *trans*-Konfiguration [20]). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.89/0.97/1.30 (kompl. m/m/m der H(δ), H(γ) + H(β), H(α) von Tri-*n*-butylphosphan; *trans*-Konfiguration [21]); 3.71 (s; CH_3O); 6.12–7.56 (kompl. m der 8 H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 54.0/6.1/7.9 (ber. 54/6/8). MS (EI): M^+ $m/e = 813$ (ber. 813 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 56.21; H, 8.39. $\text{C}_{38}\text{H}_{68}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (814.0) ber.: C, 56.07; H, 8.42%.

trans-Bis(3,5-dimethoxyphenyl)bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) (*trans*-3f). Analog zu *trans*-3d aus 87 mg (0.1 mmol) *cis*-3f und 4 mg (0.01 mmol) TBAI. Ausb. 50 mg (58%); Schmp. 145 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 2865 ($\nu[\text{CH}_3\text{O}]$); 823, 701 (1,3,5-Trisubstitution [19]; *trans*-Konfiguration [20]). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.89/1.05/1.31 (kompl. m/m/m der H(δ), H(γ) + H(β), H(α) von Tri-*n*-butylphosphan; *trans*-Konfiguration [21]); 3.75 (s; CH_3O); 5.99, 6.67 (H_{para} , H_{ortho} zu Pt; $^4J[\text{H}_p, \text{H}_o]$ 2 Hz; $^3J[^{195}\text{Pt}, \text{H}_o]$ 36 Hz, *trans*-Konfiguration [21]); gem. Int.-Verh. 54.0/12.2/6.0 (ber. 54/12/6). $^{31}\text{P-NMR}$ (H_3PO_4 extern. Stand.): $\delta - 1.06$ ppm; $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}]$ 2793 Hz; *trans*-Konfiguration [21]. MS (FD): M^+ $m/e = 873$ (ber. 873 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 54.82; H, 8.35. $\text{C}_{40}\text{H}_{72}\text{O}_4\text{P}_2\text{Pt}$ (874.04) ber.: C, 54.97; H, 8.30%.

trans-Bis[3-(benzyloxy)phenyl]bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) (*trans*-3h). Analog zu *trans*-3d aus 97 mg (0.1 mmol) *cis*-3h und 4 mg (0.01 mmol) TBAI. Ausb. 46 mg (47%); Schmp. 104 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 2868 ($\nu[\text{CH}_2\text{-O}]$); 775, 734 ($\nu[\text{C-H}_{\text{aromat}}]$; *trans*-Konfiguration [20]). MS (EI): M^+ $m/e = 965$ (ber. 965 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 62.31; H, 7.97. $\text{C}_{50}\text{H}_{76}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (966.2) ber.: C, 62.16; H, 7.93%.

trans-Bis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) (*trans*-3r). Analog zu *trans*-3d aus 103 mg (0.1 mmol) *cis*-3r und 4 mg (0.01 mmol) TBAI. Ausb. 90 mg (87%); Schmp. 130 °C. IR (CsI, cm^{-1}): 1345 ($\nu[\text{CF}_3]$); 840, 719 (1,3,5-Trisubstitution [19]; *trans*-Konfiguration [20]). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.98/1.03/1.35 (kompl. m/m/m der H(δ), H(γ) + H(β), H(α) von Tri-*n*-butylphosphan; *trans*-Konfiguration [21]); 7.38, 7.87 (H_{para} , H_{ortho} zu Pt; $^4J[\text{H}_p, \text{H}_o]$ 2 Hz; $^3J[^{195}\text{Pt}, \text{H}_o]$ 36 Hz, *trans*-Konfiguration [21]); gem. Int.-Verh. 54.0/2.1/3.8 (ber. 54/2/4). $^{31}\text{P-NMR}$ (H_3PO_4 extern. Stand.): $\delta - 2.04$; $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}]$ 2664 Hz, *trans*-Konfiguration [21]. MS (FD): M^+ $m/e = 1025$ (ber. 1025 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 46.59; H, 5.85. $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{F}_{12}\text{P}_2\text{Pt}$ (1025.94) ber.: C, 46.83; H, 5.89%.

trans-Bis(2-methoxyphenyl)bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) (*trans*-3e). Analog zu *cis*-3b entstanden aus 95 mg (0.18 mmol) 2e und 93 mg (0.46 mmol) Tri-*n*-butylphosphan unter Konfigurationsumkehr 108 mg (72%) *trans*-3e; Schmp. 67 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 2822 ($\nu[\text{CH}_3\text{O}]$); 748 (1,2-Disubstitution [19]; *trans*-Konfiguration [20]). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.90/1.03/1.33 (kompl. m/m/m der H(δ), H(γ) + H(β), H(α) von Tri-*n*-butylphosphan; *trans*-Konfiguration [21]); 3.70 (s; CH_3O); 6.19–7.42 (kompl. m der 8 H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 54.0/5.8/7.9 (ber. 54/6/8). MS (FD): M^+ $m/e = 813$ (ber. 813 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 56.09; H, 8.38. $\text{C}_{38}\text{H}_{68}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (814.0) ber.: C, 56.07; H, 8.42%.

trans-Bis(2-methylphenyl)bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) (*trans*-3k). Analog zu *cis*-3b aus 100 mg (0.21 mmol) 2k und 84 mg Tri-*n*-butylphosphan. Ausb. 90 mg (54%); Schmp. 82 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 733 (1,2-Disubstitution [19]; *trans*-Konfiguration [20]). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.89/0.97/1.32 (kompl. m/m/m der H(δ), H(γ) + H(β), H(α) von Tri-*n*-butylphosphan; *trans*-Konfiguration [21]) 2.21 (s; CH_3); 6.21–7.32 (kompl. m der H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 54.0/5.8/7.9 (ber. 54/6/8). MS (FD): M^+ $m/e = 781$ (ber. 781 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 58.18; H, 8.79. $\text{C}_{38}\text{H}_{68}\text{P}_2\text{Pt}$ (782.0) ber. C, 58.37; H, 8.76%.

trans-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)bis(tri-n-butylphosphan)platin(II) (trans-3l). Analog zu *cis-3b* aus 200 mg (0.37 mmol) **2l** und 225 mg (1.11 mmol) Tri-n-butylphosphan. Ausb. 269 mg (87%); Schmp. 156 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 815 (1,2,4,6-Tetrasubstitution [19]; *trans*-Konfiguration [20]). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.85/0.93/1.30 (kompl. m/m/m der H(δ), H(γ) + H(β), H(α) von Tri-n-butylphosphan; *trans*-Konfiguration [21]); 2.12, 2.40 (s, s; CH_3); 6.90 (s; H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 54.0/12.4/6.3/4.0 (ber. 54/12/6/4).

trans-Bis[2-(benzyloxy)phenyl]bis(tri-n-butylphosphan)platin(II) (trans-3i). Zu einer Lösung von 2.63 g (10.0 mmol) 1-Benzoyloxy-2-brombenzol in 30 ml absol. Diethylether wurden bei 0 °C unter Rühren 6.25 ml (10.0 mmol) 1.6 M n-Butyllithium/Hexan getropft; es wurde noch 2 h bei Raumtemp. weitergerührt. Dann wurden in einer Portion 0.670 g (2.0 mmol) Dichlorobis(tri-n-butylphosphan)platin(II) hinzugefügt. Das Gemisch wurde 4 h bei Raumtemp. gerührt, auf Eiswasser gegossen und mit 40 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase zweimal mit je 20 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der Rückstand durch Chromatographie über eine 80 cm-Säule SiO_2 in CH_2Cl_2 gereinigt (2. Fraktion). Ausb. 0.250 g (26%); Schmp. 67 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 2860 ($\nu[\text{CH}_2\text{O}]$); 743 (1,2-Disubstitution [19]; *trans*-Konfiguration [20]). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.85/0.92/1.36 (kompl. m/m/m der H(δ), H(γ) + H(β), H(α) von Tri-n-butylphosphan; *trans*-Konfiguration [21]); 4.92 (s; CH_2O); 6.11–7.51 (kompl. m der $18\text{H}_{\text{aromat}}$); gem. Int.-Verh. 54.0/3.9/17.2 (ber. 54/4/18). MS (FD): $M^+ m/e = 965$ (ber. 965 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 62.07; H, 7.89. $\text{C}_{50}\text{H}_{76}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (966.20) ber.: C, 62.16; H, 7.93%.

cis-Bis(phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II)-Verbindungen

cis-4a nach [6,7], *cis-4b*, **c**, **d**, **j** [9] **m**, **n**, **o** [8].

cis-Bis(3,5-dimethoxyphenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (cis-4f). Analog zu *cis-3b* aus 200 mg (0.35 mmol) **2f** in 20 ml Aceton und 191 mg (0.73 mmol) Triphenylphosphan (Abk. TPP) in 10 ml Aceton. Nach 20 h Rühren bei Raumtemp. und Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in 5 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und die Lösung mit 20 ml Ethanol überschichtet. Die nach 24 h bei -20 °C ausgefallenen Kristalle wurden isoliert, mit 10 ml heissem Ethanol digeriert und schliesslich im Vak. getrocknet. Ausb. 305 mg (87%); Schmp. 168 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 2810 ($\nu[\text{CH}_3\text{O}]$); 547 (*cis*-Konfiguration [24]). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 3.45 (s; CH_3O); 5.57, 6.26 (H_{para} , H_{ortho} ; $^4J[\text{H}_p, \text{H}_o]$ 3 Hz; $^3J[^{195}\text{Pt}, \text{H}_o]$ 64 Hz, *cis*-Konfiguration [21]; $^4J[^{31}\text{P}_{\text{trans}}, \text{H}_o]$ 6 Hz, *cis*-Konfiguration [21]); 6.65–7.58 (kompl. m der $30\text{H}_{\text{aromat}}$ von TPP). MS (FD): $M^+ m/e = 993$ (ber. 993 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 62.65; H, 4.91. $\text{C}_{52}\text{H}_{48}\text{O}_4\text{P}_2\text{Pt}$ (994.0) ber.: C, 62.84; H, 4.87%.

cis-Bis[4-(benzyloxy)phenyl]-bis(triphenylphosphan)platin(II) (cis-4g). Analog zu *cis-4f* aus 200 mg (0.30 mmol) **2f** und 183 mg (0.70 mmol) TPP. Ausb. 304 mg (93%); Schmp. 150 °C (Zers.). IR (KBr, cm^{-1}): 542 (*cis*-Konfiguration [24]). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 4.77 (s; CH_2O); 5.87 (AA'-Teil des AA'BB'-Subspektrums: $J[\text{AB}] + J[\text{AB}'] = 9$ Hz); 6.73–7.77 (kompl. m der TPP + BB' Protonen); gem. Int.-Verh. 3.9/48.0 (ber. 4/48). MS (FD): $M^+ m/e = 1085$ (ber. 1085 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 68.49; H, 4.92. $\text{C}_{62}\text{H}_{52}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (1086.14) ber.: C, 68.56; H, 4.83%.

cis-Bis[3-(benzyloxy)phenyl]bis(triphenylphosphan)platin(II) (cis-4h). Analog zu *cis-4f* aus 100 mg (0.15 mmol) **2h** und 79 mg (0.31 mmol) TPP. Ausb. 158 mg (98%);

Schmp. 132 °C (Zers.). IR (KBr, cm^{-1}): 2860 ($\nu[\text{CH}_2\text{O}]$); 541 (*cis*-Konfiguration [24]). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 4.87 (s; CH_2O); 6.81–7.78 (kompl. m der $48\text{H}_{\text{aromat}}$); gem. Int.-Verh. 4.0/47.9 (ber. 4/48). MS (FD): $M^+ m/e = 1085$ (ber. 1085 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 68.21; H, 4.81. $\text{C}_{62}\text{H}_{52}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (1086.14) ber.: C, 68.56; H, 4.83%.

cis-Bis(2-methylphenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (*cis*-4k). Analog zu *cis*-4f aus 100 mg (0.21 mmol) 2k und 109 mg (0.42 mmol) TPP. Ausb. 102 mg (55%); Schmp. 207 °C (Zers.). IR (KBr, cm^{-1}): 2867 ($\nu[\text{CH}_3]$); 541 (*cis*-Konfiguration [24]). MS (FD): $M^+ m/e = 901$ (ber. 901 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 66.39; H, 4.87. $\text{C}_{55}\text{H}_{44}\text{P}_2\text{Pt}$ (901.95) ber.: C, 66.56; H, 4.92%.

cis-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (*cis*-4l). Analog zu *cis*-4f aus 50 mg (0.09 mmol) 2l und 49 mg (0.19 mmol) TPP. Ausb. 51 mg (58%); Schmp. 165 °C (Zers.). IR (KBr, cm^{-1}): 2872 ($\nu[\text{CH}_3]$); 538 (*cis*-Konfiguration [24]). MS (FD): $M^+ m/e = 957$ (ber. 957 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 67.81; H, 5.39. $\text{C}_{54}\text{H}_{52}\text{P}_2\text{Pt}$ (958.05) ber.: C, 67.70; H, 5.47%.

cis-Bis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]bis(triphenylphosphan)platin(II) (*cis*-4r). Analog zu *cis*-4f aus 100 mg (0.14 mmol) 2r und 76 mg (0.29 mmol) TPP. Ausb. 95 mg (61%); Schmp. 203 °C. IR (KBr, cm^{-1}): 1338 ($\nu[\text{CF}_3]$); 540 (*cis*-Konfiguration [24]); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 6.81, 7.30 (H_{para} , t; H_{ortho} , d; $^4J[\text{H}_p, \text{H}_o]$ 4 Hz; $^3J[^{195}\text{Pt}, \text{H}_o]$ 62 Hz, *cis*-Konfiguration [21]; $^4J[^{31}\text{P}_{\text{trans}}, \text{H}_o]$ 8 Hz, *cis*-Konfiguration [21])' 6.93–7.25 (kompl. m der 30 H im TPP). MS (FD): $M^+ m/e = 1145$ (ber. 1145 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 54.31; H, 3.08. $\text{C}_{52}\text{H}_{36}\text{F}_{12}\text{P}_2\text{Pt}$ (1145.89) ber.: C, 54.51; H, 3.17%.

cis-Bis[4-(dimethylamino)phenyl]bis[tris[4-(dimethylamino)phenyl]phosphan]platin(II) (*cis*-5a). Analog zu *cis*-4f aus 100 mg (0.18 mmol) 2a und 149 mg (0.38 mmol) Tris[4-(dimethylamino)phenyl]phosphan [25,26] (Abk. TDMAPP). Ausb. 208 mg (95%); Schmp. 145 °C (Zers.). IR (KBr, cm^{-1}): 800 (1,4-Disubstitution [19]). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.59 (s; $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 2.91 (s; $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ aus Phosphan); 6.31 (AA'-Teil der zu $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ *ortho*-ständ. H_{aromat} im AA'BB'-Subspektrum der P-gebundenen Phenyl-Ringe; $J[\text{AB}] + J[\text{AB}'] = 9$ Hz); 5.91–7.49 (kompl. m der übrigen H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 12.0/35.5/32.0 (ber. 12/36/31). MS (FD): $M^+ m/e = 1217$ (ber. 1217 für ^{195}Pt). Die *cis*-Konfiguration folgt aus dem Fragmentierungsmuster der EI-Massenspektren: In den Spektren der *cis*-Konfiguration erzeugen der Peak des aus der reduktiven Eliminierung der beiden $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4$ -Liganden resultierenden $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ und der Peak des nach dieser Eliminierung verbleibenden Fragments $\{\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3]\}_2$ die intensivsten Peaks; dagegen tritt der Molekülpeak als Folge dieser Eliminierung nicht auf. In der *trans*-Konfiguration ist die reduktive Eliminierung stereoelektronisch nicht möglich; der Molekülpeak wird daher beobachtet, nicht jedoch die oben erwähnten Fragmente. Den Basispeak erzeugt bei dieser Konfiguration das nach Abspaltung eines Phosphan-Liganden verbleibende Fragment [4,14]. Analyse: Gef.: C, 62.47; H, 6.66; N, 8.89. $\text{C}_{64}\text{H}_{80}\text{N}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (1218.44) ber.: C, 63.09; H, 6.62; N, 9.20%.

cis-Bis[3-(dimethylamino)phenyl]bis[tris[4-(dimethylamino)phenyl]phosphan]platin(II) (*cis*-5b). Analog zu *cis*-4f aus 80 mg (0.15 mmol) 2b und 116 mg (0.30 mmol) TDMAPP. Ausb. 143 mg (80%); Schmp. 156 °C (Zers.). IR (KBr, cm^{-1}): 2791 ($\nu[(\text{CH}_3)_2\text{N}]$); 808 (1,4-Disubstitution); 815/766 (1,3-Disubstitution). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.47 (s; $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 2.83 (s; $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ aus Phosphan); 6.30 (AA'-Teil der zu $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ *ortho* im AA'BB'-Subspektrum); 6.11–7.38 (kompl. m der übrigen H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 11.8/35.8/32.0 (ber. 12/36/32). MS (FD): $M^+ m/e =$

1217 (ber. 1217 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 63.27; H, 6.56; N, 8.88. $\text{C}_{64}\text{H}_{80}\text{N}_8\text{P}_2\text{Pt}$ (1218.44) ber.: C, 63.09; H, 6.62; N, 9.20%.

cis-Bis(4-methoxyphenyl)bis{tris[4-(dimethylamino)phenyl]phosphan}platin(II) (*cis*-5c). Analog zu *cis*-4f aus 100 mg (0.19 mmol) 2c und 152 mg (0.39 mmol) TDMAPP. Ausb. 220 mg (96%); Schmp. 161°C (Zers.). IR (KBr, cm^{-1}): 2825 ($\nu[\text{CH}_3\text{O}]$); 2810 ($\nu[(\text{CH}_3)_2\text{N}]$); 803 (1,4-Disubstitution). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.81 (s; $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 3.42 (s; CH_3O); 6.05 (AA'-Teil der zu $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ *ortho*- H_{aromat} im AA'BB'-Subspektrum der Phosphan-Phenylringe; $J[\text{AB}] + J[\text{AB}'] = 8$ Hz); 5.81–7.33 (kompl. m der übrigen H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 36.0/6.1/32.9 (ber. 36/6/32). $^{31}\text{P-NMR}$ (H_3PO_4 extern. Stand.): δ 14.5 ppm; $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}]$ 1818 Hz (*cis*-Konfiguration [21]). MS (FD): M^+ $m/e = 1191$ (ber. 1191 für ^{195}Pt); MS (EI): *cis*-Konfiguration lt. Fragmentierungsmuster [4,14]. Analyse: Gef.: C, 62.13; H, 5.98; N, 7.00. $\text{C}_{62}\text{H}_{74}\text{N}_6\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (1192.35) ber.: C, 62.46; H, 6.26; N, 7.05%.

cis-Bis(3-methoxyphenyl)bis{tris[4-(dimethylamino)phenyl]phosphan}platin(II) (*cis*-5d). Analog zu *cis*-4f aus 100 mg (0.19 mmol) 2d und 152 mg (0.39 mmol) TDMAPP. Ausb. 201 mg (87%); Schmp. 156°C (Zers.). IR (KBr, cm^{-1}): 2850 ($\nu[\text{CH}_3\text{O}]$); 2790 ($\nu[(\text{CH}_3)_2\text{N}]$); 808 (1,2-Disubstitution); 841/768 (1,3-Disubstitution). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.90 (s; $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 3.41 (s; CH_3O); 6.31 (AA'-Teil der zu $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ *ortho*- H_{aromat} des AA'BB'-Subspektrums; $J[\text{AB}] + J[\text{AB}'] = 9$ Hz); 5.85–7.41 (kompl. m der übrigen H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 36.0/5.9/31.6 (ber. 36/6/32). $^{31}\text{P-NMR}$: δ 14.1 ppm; $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}]$ 1831 Hz (*cis*-Konfiguration [21]). MS (FD): M^+ $m/e = 1191$ (ber. 1191 für ^{195}Pt); MS (EI): *cis*-Konfiguration lt. Fragmentierungsschema [4,14]. Analyse: Gef.: C, 62.31; H, 6.14; N, 7.09. $\text{C}_{62}\text{H}_{74}\text{N}_6\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (1192.35) ber.: C, 62.46; H, 6.26; N, 7.05%.

cis-Bis[4-(benzyloxy)phenyl]bis{tris[4-(dimethylamino)phenyl]phosphan}platin(II) (*cis*-5g). Analog zu *cis*-4f aus 85 mg (0.13 mmol) 2g und 199 mg (0.26 mmol) TDMAPP. Ausb. 126 mg (74%); Schmp. 167°C (Zers.). IR (CsI, cm^{-1}): 2800 ($\nu[(\text{CH}_3)_2\text{N}]$); 860 bzw. 812 (1,4-Disubstitution); 744/699 (Monosubstitution). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.89 (s; $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 4.74 (s; CH_2O); 6.33 (AA'-Teil der zu $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ *ortho*- H_{aromat} des AA'BB'-Subspektrums; $J[\text{AB}] + J[\text{AB}'] = 8$ Hz); 5.71–7.60 (kompl. m der übrigen H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 36.0/3.9/40.8 (ber. 36/4/42). MS (FD): M^+ $m/e = 1343$ (ber. 1343 für ^{195}Pt); MS (EI): *cis*-Konfiguration lt. Fragmentierungsschema [4,14]. Analyse: Gef.: C, 65.98; H, 6.09; N, 6.22. $\text{C}_{74}\text{H}_{82}\text{N}_6\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (1344.6) ber.: C, 66.10; H, 6.15; N, 6.25%.

cis-Bis[3-(benzyloxy)phenyl]bis{tris[4-(dimethylamino)phenyl]phosphan}platin(II) (*cis*-5h). Analog zu *cis*-4f aus 85 mg (0.13 mmol) 24 und 100 mg (0.26 mmol) TDMAPP. Ausb. 155 mg (91%); Schmp. 160°C (Zers.). IR (KBr, cm^{-1}): 2795 ($\nu[(\text{CH}_3)_2\text{N}]$); 845/768 (1,3-Disubstitution); 807 (1,4-Disubstitution); 738/700 (Monosubstitution). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.83 (s; $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 4.53 (s; CH_2O); 6.32 (AA'-Teil der zu $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ *ortho*- H_{aromat} des AA'BB'-Subspektrums; $J[\text{AB}] + J[\text{AB}'] = 8$ Hz); 5.93–7.35 (kompl. m der übrigen H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 36.0/4.1/41.1 (ber. 36/4/42). MS (FD): M^+ $m/e = 1343$ (ber. 1343 für ^{195}Pt); MS (EI): *cis*-Konfiguration lt. Fragmentierungsschema [4,14]. Analyse: Gef.: C, 65.76; H, 6.14; N, 6.27. $\text{C}_{74}\text{H}_{82}\text{N}_6\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (1344.6) ber.: C, 66.10; H, 6.15; N, 6.25%.

cis-Bis(4-*t*-butylphenyl)bis{tris[4-(dimethylamino)phenyl]phosphan}platin(II) (*cis*-5j). Analog zu *cis*-4f aus 100 mg (0.18 mmol) 2j und 141 mg (0.36 mmol) TDMAPP. Ausb. 193 mg (88%); Schmp. 139°C (Zers.). IR (KBr, cm^{-1}): 2798 ($\nu[(\text{CH}_3)_2\text{N}]$); 806 (1,4-Disubstitution). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.12 (s; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 2.81

(s; $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 6.35 (AA'-Teil der zu $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ *ortho*- H_{aromat} im AA'BB'-Subspektrum; $J[\text{AB}] + J[\text{AB}'] = 8$ Hz); 6.21–7.34 (kompl. m der übrigen H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 18.0/36.0/32.2 (ber. 18/36/32). MS (FD): $M^+ m/e = 1243$ (ber. 1243 für ^{195}Pt); MS (EI): *cis*-Konfiguration lt. Fragmentierungsschema. Analyse: Gef.: C, 65.28; H, 6.85; N, 5.99. $\text{C}_{68}\text{H}_{86}\text{N}_6\text{P}_2\text{Pt}$ (1244.52) ber.: C, 65.63; H, 6.97; N, 6.75%.

cis-Bis(2-methylphenyl)bis{tris[4-(dimethylamino)phenyl]phosphan}platin(II) (*cis*-5k). Analog zu *cis*-4f aus 100 mg (0.21 mmol) 2k und 162 mg (0.42 mmol) TDMAPP. Ausb. 210 mg (88%); Schmp. 196 °C (Zers.). IR (KBr, cm^{-1}): 2798 ($\nu[(\text{CH}_3)_2\text{N}]$); 815 (1,4-Disubstitution [19]); 739 (1,2-Disubstitution). MS (FD): $M^+ m/e = 1195$ (ber. 1195 für ^{195}Pt); MS (EI): *cis*-Konfiguration lt. Fragmentierungsschema [14]. Analyse: Gef.: C, 64.09; H, 6.15; N, 7.21. $\text{C}_{62}\text{H}_{74}\text{N}_6\text{P}_2\text{Pt}$ (1160.36) ber.: C, 64.18; H, 6.43; N, 7.24%.

cis-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)bis{tris[4-(dimethylamino)phenyl]phosphan}platin(II) (*cis*-5l). Analog zu *cis*-4f aus 50 mg (0.09 mmol) 2l und 73 mg (0.19 mmol) TDMAPP. Ausb. 33 mg (29%); Schmp. 180 °C (Zers.). IR (KBr, cm^{-1}): 2790 ($\nu[(\text{CH}_3)_2\text{N}]$); 808 (1,4-Disubstitution [19]). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.12 (s; CH_3); 2.81 (s; $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 6.35 (AA'-Teil der zu $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ *ortho*- H_{aromat} des AA'BB'-Subspektrums; $J[\text{AB}] + J[\text{AB}'] = 8$ Hz); 6.21–7.34 (kompl. m der übrigen H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 18.0/36.0/32.3 (ber. 18/36/32). MS (FD): $M^+ m/e = 1215$ (ber. 1215 für ^{195}Pt); MS (EI): *cis*-Konfiguration lt. Fragmentierungsmuster [14]. Analyse: Gef.: C, 65.31; H, 6.65; N, 6.23. $\text{C}_{66}\text{H}_{82}\text{N}_6\text{P}_2\text{Pt}$ (1216.47) ber.: C, 65.17; H, 6.79; N, 6.91%.

cis-Bis(phenyl)bis{tris[4-(dimethylamino)phenyl]phosphan}platin(II) (*cis*-5m). Analog zu *cis*-4f aus 100 mg (0.22 mmol) 2m und 196 mg (0.50 mmol) TDMAPP. Ausb. 195 mg (78%); Schmp. 156 °C (Zers.). IR (KBr, cm^{-1}): 2792 ($\nu[(\text{CH}_3)_2\text{N}]$); 802 (1,4-Disubstitution [19]); 691/728 (Monosubstitution [19]). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.85 (s; $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 6.33 (AA'-Teil der zu $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ *ortho*- H_{aromat} des AA'BB'-Subspektrums; $J[\text{AB}] + J[\text{AB}'] = 9$ Hz); 6.20–7.42 (kompl. m der übrigen H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 36.0/34.2 (ber. 36/34). MS (FD): $M^+ m/e = 1131$ (ber. 1131 für ^{195}Pt); MS (EI): *cis*-Konfiguration lt. Fragmentierungsmuster [14]. Analyse: Gef.: C, 63.90; H, 6.33; N, 7.53. $\text{C}_{60}\text{H}_{70}\text{N}_6\text{P}_2\text{Pt}$ (1132.3) ber.: C, 63.65; H, 6.23; N, 7.42%.

cis-Bis(4-bromphenyl)bis{tris[4-(dimethylamino)phenyl]phosphan}platin(II) (*cis*-5n). Analog zu *cis*-4f aus 100 mg (0.16 mmol) 2n und 137 mg (0.35 mmol) TDMAPP. Ausb. 201 mg (97%); Schmp. 151 °C (Zers.). IR (CsI, cm^{-1}): 2795 ($\nu[(\text{CH}_3)_2\text{N}]$); 805 bzw. 792 (1,4-Disubstitution [19]). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.90 (s; $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 6.34 (AA'-Teil der zu $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ *ortho*- H_{aromat} des AA'BB'-Subspektrums; $J[\text{AB}] + J[\text{AB}'] = 8$ Hz); 6.12–7.43 kompl. m der übrigen H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 36.0/30.9 (ber. 36/32). MS (FD): $M^+ m/e = 1287$ (ber. 1287 für ^{195}Pt , ^{79}Br); MS (EI): *cis*-Konfiguration lt. Fragmentierungsmuster [14]. Analyse: Gef.: C, 55.71; H, 5.19; N, 6.57. $\text{C}_{60}\text{H}_{68}\text{Br}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (1290.1) ber.: C, 55.86; H, 5.31; N, 6.51%.

cis-Bis[4-(trifluormethyl)phenyl]bis{tris[4-(dimethylamino)phenyl]phosphan}platin(II) (*cis*-5o). Analog zu *cis*-4f aus 80 mg (0.14 mmol) 2o und 117 mg (0.30 mmol) TDMAPP. Ausb. 150 mg (88%); Schmp. 158 °C (Zers.). IR (KBr, cm^{-1}): 2798 ($\nu[(\text{CH}_3)_2\text{N}]$); 810 (1,4-Disubstitution [19]). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.82 (s; $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 6.35 (AA'-Teil der zu $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ *ortho*- H_{aromat} des AA'BB'-Subspektrums; $J[\text{AB}] + J[\text{AB}'] = 9$ Hz); 6.63 (AA'-Teil der zu Pt *ortho*- H_{aromat} im AA'BB'-Subspektrum der Pt-geb. Phenyl; $J[\text{AB}] + J[\text{AB}'] = 7$ Hz); 5.91–7.42 (kompl. m der übrigen H_{aromat});

gem. Int.-Verh. 36.0/32.6 (ber. 36/32). MS (FD): $m/e = 977$; M^+ – $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$ (ber. 977 für ^{195}Pt); MS (EI): *cis*-Konfiguration lt. Fragmentierungsmuster [14]. Analyse: Gef.: C, 58.76; H, 5.48; N, 6.34. $\text{C}_{62}\text{H}_{68}\text{F}_6\text{N}_6\text{P}_2\text{Pt}$ (1268.3) ber.: C, 58.72; H, 5.40; N, 6.63%.

cis-Bis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]bis{tris[4-(dimethylamino)phenyl]phosphan}-platin(II) (*cis*-5r). Analog zu *cis*-4f aus 100 mg (0.14 mmol) 2r und 108 mg (0.28 mmol) TDMAPP. Ausb. 143 mg (74%); Schmp. 225 °C (Zers.). IR (CsI, cm^{-1}): 2860 ($\nu[(\text{CH}_3)_2\text{N}]$); 1342 ($\nu[\text{CF}_3]$); 806 (1,4-Disubstitution [19]). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.88 (s; $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 6.33 (AA'-Teil der zu $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ *ortho*- H_{aromat} im AA'BB'-Subspektrum; $J[\text{AB}] + J[\text{AB}'] = 8$ Hz); 5.90–7.48 (kompl. m der übrigen H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 36.0/29.4 (ber. 36/30). MS (FD): M^+ $m/e = 1403$ (ber. 1403 für ^{195}Pt); MS (EI): *cis*-Konfiguration lt. Fragmentierungsmuster [14]. Analyse: Gef.: C, 54.69; H, 4.59; N, 6.02. $\text{C}_{64}\text{H}_{66}\text{F}_{12}\text{N}_6\text{P}_2\text{Pt}$ (1404.29) ber.: C, 54.74; H, 4.74; N, 5.98%.

Dank

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

Literatur

- 1 H.A. Brune, R. Hohenadel und G. Schmidtberg, J. Organomet. Chem., 311 (1986) 27.
- 2 R. Klotzbücher und H.A. Brune, J. Organomet. Chem., 299 (1986) 399.
- 3 H.A. Brune, U. Mayr und G. Schmidtberg, Z. Naturforsch. B, 41 (1986) 1281.
- 4 W.-D. Müller, Dissertation, Univ. Ulm 1984.
- 5 P.S. Braterman, R.J. Cross und G.B. Young, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1976) 1306; (1977) 1982.
- 6 H.A. Brune und J. Ertl, Liebigs Ann. Chem., (1980) 928.
- 7 H.A. Brune, J. Ertl, D. Grafl und G. Schmidtberg, Chem. Ber., 115 (1982) 1141.
- 8 U. Bayer und H.A. Brune, Z. Naturforsch. B, 38 (1983) 226, 621.
- 9 H.A. Brune, R. Hess und G. Schmidtberg, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 1772; Chem. Ber., 118 (1985) 2011.
- 10 Die kurzweilige Anregung kann lediglich *cis*–*trans*-Isomerisierung einleiten.
- 11 G.L. Geoffrey und M.S. Wrighton, Organometallic Photochemistry, Academic Press, New York, 1979, S. 16.
- 12 H.C. Clark und L.E. Manzer, J. Organomet. Chem., 59 (1973) 411.
- 13 Bei diesem Verfahren gelang es nicht, in 1 die Chloro-Liganden durch die 2-Benzyloxyphenyl-Gruppen zu substituieren. Daher wurde in diesem Fall 2-Benzyloxyphenyllithium mit *cis*-Dichlorobis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) umgesetzt.
- 14 H. Palkovits, Dissertation, Univ. Ulm 1986.
- 15 L.P. Hammett, Physical Organic Chemistry, 2. Aufl., McGraw-Hill, New York, 1970, S. 356.
- 16 C.N.R. Rao, Ultra-Violet and Visible Spectroscopy, 3. Aufl., Butterworths, London, 1975, S. 60 ff.
- 17 R. Baumgärtner, G. Laube, G. Schmidtberg und H.A. Brune, J. Organomet. Chem., (1987), im Druck.
- 18 H.A. Brune, J. Unsin, H.G. Alt, G. Schmidtberg und K.H. Spohn, Chem. Ber., 117 (1984) 1606.
- 19 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.
- 20 W.-D. Müller und H.A. Brune, J. Organomet. Chem., 299 (1986) 391.
- 21 H.A. Brune, W.D. Müller und K.H. Spohn, Z. Naturforsch. B, 41 (1986) 211; H.G. Alt, W.-D. Müller, J. Unsin und H.A. Brune, J. Organomet. Chem., 307 (1986) 121.
- 22 W.-D. Müller und H.A. Brune, Chem. Ber., 118 (1985) 4347.

- 23 W.-D. Müller, G. Schmidtberg und H.A. Brune, Chem. Ber., 118 (1985) 4653.
- 24 H.A. Brune, B. Stapp und G. Schmidtberg, J. Organomet. Chem., 307 (1986) 129 und dort zitierte Literatur.
- 25 G.P. Schiemenz, Chem. Ber., 98 (1965) 65.
- 26 H.A. Brune, M. Falck, R. Hemmer, G. Schmidtberg und H.G. Alt, Chem. Ber., 117 (1984) 2791.