

UNTERSUCHUNGEN ÜBER ELEKTRONISCHE ANREGUNGSZUSTÄNDE UND DIE PHOTOCHEMIE VON BIS(PHENYL)PLATIN(II)-VERBINDUNGEN

HANS ALBERT BRUNE*^a, ROBERT HOHENADEL^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 5. März 1986)

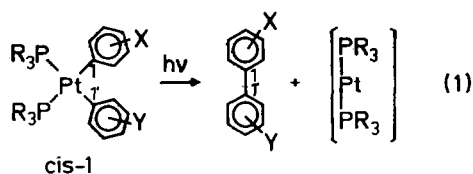
Summary

The syntheses of the compounds $\{\text{Pt}[\text{Ph}_2\text{-DIOP}](4\text{-X-C}_6\text{H}_4)_2\}$ (**7a-c**) and $\{\text{Pt}[\text{Bu}_2\text{-DIOP}](4\text{-X-C}_6\text{H}_4)_2\}$ (**9a-c**) ($\text{X} = \text{CF}_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$, CH_3O ; $\text{Ph}_2\text{-DIOP} = (4S,5S)\text{-}(+)\text{-}4,5\text{-bis}(\text{diphenylphosphinomethyl})\text{-}2,2\text{-dimethyl-}1,3\text{-dioxolane}$; $\text{Bu}_2\text{-DIOP} = (4S,5S)\text{-}(+)\text{-}4,5\text{-bis}(\text{di-}n\text{-butylphosphinomethyl})\text{-}2,2\text{-dimethyl-}1,3\text{-dioxolane}$) are reported. Via the wavelength dependence of the photo-elimination of the biphenyl system from **7a-c** and **9a-c** and from the circular dichroism of the electronic transitions, indications for assignments of the UV absorption bands of these compounds can be derived.

Zusammenfassung

Die Synthesen der Verbindungen $\{\text{Pt}[\text{Ph}_2\text{-DIOP}](4\text{-X-C}_6\text{H}_4)_2\}$ (**7a-c**) und $\{\text{Pt}[\text{Bu}_2\text{-DIOP}](4\text{-X-C}_6\text{H}_4)_2\}$ (**9a-c**) ($\text{X} = \text{CF}_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$, CH_3O ; $\text{Ph}_2\text{-DIOP} = (4S,5S)\text{-}(+)\text{-}4,5\text{-Bis}(\text{diphenylphosphinomethyl})\text{-}2,2\text{-dimethyl-}1,3\text{-dioxolan}$; $\text{Bu}_2\text{-DIOP} = (4S,5S)\text{-}(+)\text{-}4,5\text{-Bis}(\text{di-}n\text{-butylphosphinomethyl})\text{-}2,2\text{-dimethyl-}1,3\text{-dioxolan}$) werden beschrieben. Über die Wellenlängen-Abhängigkeit der Photoeliminierung des Biphenyl-Systems aus **7a-c** und **9a-c** und aus dem Circular dichroismus der Elektronenübergänge wurden Hinweise für die Zuordnung der Absorptionsbanden in den UV-Spektren dieser Verbindungen abgeleitet.

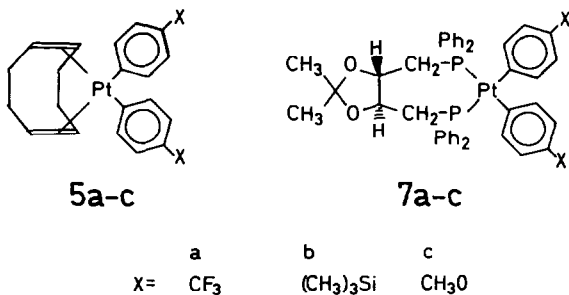
Kürzlich berichteten wir über die photochemische reduktive Eliminierung des Biphenyl-Systems aus *cis*-Bis(phenyl)bis(phosphan)platin(II)-Verbindungen und wiesen nach, dass sie als konzertierte pericyclische Reaktion streng innermolekular und stereospezifisch abläuft [1].

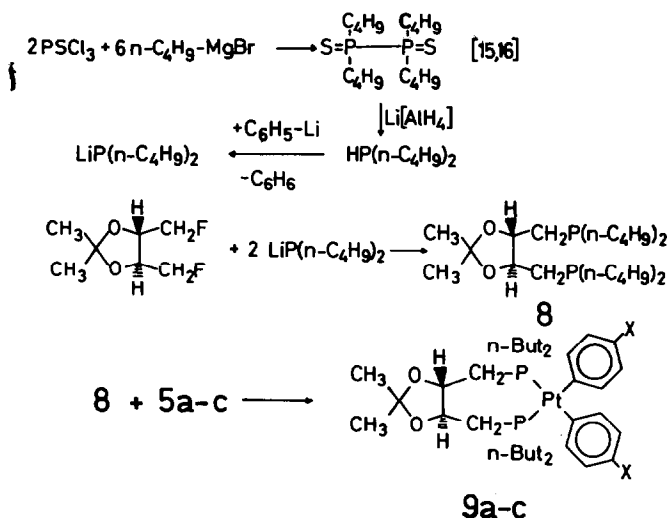


Diese reduktive Photoeliminierung tritt nur bei Anregung in die längstwellige Absorptionsbande der Verbindungen vom Typ *cis*-1 bei 312 nm ein. Energie-reichere Photonen der Wellenlängen 278.5 und 253.5 nm, die den kürzerwelligeren Absorptionsbanden von *cis*-1 entsprechen, leiten trotz ihrer höheren Energien keine Photoeliminierung nach Gl. 1 ein. Nun werden bekanntlich die Aktivierungs-Enthalpien reduktiver Eliminierungen durch geeignete Metall → Ligand-Charge-Transfer-Anregungen ($M \rightarrow LCT$) wesentlich erniedrigt [2]. Da die reduktive Eliminierung (Gl. 1) als thermische Reaktion Temperaturen um 150°C erfordert [3–9], als photochemische Reaktion nach Anregung mit 312.0 nm aber bereits unterhalb Raumtemperatur ausgelöst werden kann [1,10,11], haben wir den die Photoeliminierung (Gl. 1) von *cis*-1 auslösenden Übergang bei 312 nm versuchsweise einem $Pt \rightarrow P-CT$ -Übergang zugeordnet [1]. Diese Zuordnung haben wir nun durch folgende Überlegungen und daraus abgeleitete Experimente geprüft: Verbindet man die beiden Phosphan-Liganden durch eine möglichst starre Brücke zum Diphosphan und führt in diese Brücke ein Chiralitätszentrum so ein, dass es von den beiden Phosphor-Atomen durch mindestens eine CH_2 -Gruppe – oder andere indifferente Gruppierungen – elektronisch isoliert ist, so induziert dieses Chiralitätszentrum ausschliesslich durch seine Feldwirkung über den Raum Circular dichroismus (CD) in die verschiedenen elektronischen Übergänge in der Koordinationssphäre. Diese induzierende Wirkung ist dann vom Abstand zwischen induzierendem Zentrum und dem Bereich des Elektronen-Überganges abhängig. Aus dieser Abstandsabhängigkeit des CD sollten daher Informationen über die molekularen Bereiche der elektronischen Übergänge erwartet werden können. Wir synthetisierten daher Verbindungen vom Typ Bis(phenyl)(η^2 -diphosphan)platin(II) mit chiralen Diphosphanen und ausserdem Substituenten unterschiedlichen elektronischen Charakters in den Phenyl-Ringen, um durch deren Einfluss auf die Elektronenübergänge zusätzliche Informationen über die Ursachen der Absorptionen zu erhalten.

Synthesen

Zunächst wurden aus Dichloro(1,2,5,6- η^4 -cyclooctadien)platin(II) (3) [12] und substituiertem Phenyllithium (4a–c) die entsprechend substituierten (1,2,5,6- η^4 -Cyclooctadien)bis(phenyl)platin(II)-Verbindungen 5a–c [1,13] dargestellt; aus 5a–c wurden dann durch Ligandenaustausch mit dem chiralen Diphosphan (4*S*, 5*S*)-(+) - Bis(diphenylphosphinomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan [Ph₂-DIOP] (6) [14–17] die Verbindungen $\{Pt[\eta^2-(Ph_2-DIOP)](4-X-C_6H_4)_2\}$ (7a–c) erhalten:





SCHEMA 1

Die Phenyl-Ringe in den Phosphan-Liganden in 7a–c erzeugen eigene elektronische Übergänge und komplizieren dadurch die UV- und CD-Spektren. Um diese Komplizierung auszuschalten und den angestrebten Untersuchungen die dadurch bedingte mögliche Mehrdeutigkeit zu nehmen, haben wir auch das DIOP-Analoga mit je zwei n-Butylgruppen an den Phosphor-Atomen (4*S*, 5*S*)-(+)-4,5-Bis(di-n-butylphosphinomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan [Bu₂-DIOP] (**8**) über die im Formelschema beschriebenen Reaktionsschritte synthetisiert (Schema 1). Durch Ligandenaustausch mit **8** an **5a–c** wurden schliesslich die Verbindungen {Pt[η²-(Bu₂-DIOP)](4-X-C₆H₄)₂} (**9a–c**) erhalten.

UV-Spektren und Photochemie

Die Verbindungen **5a–c**, **7a–c** und **9a–c** zeigen übereinstimmend von 350 nm beginnend zu kürzeren Wellenlängen bis 235 nm (Grenze der Durchlässigkeit des einzigen für die Registrierung der UV-Spektren dieser Verbindungen geeigneten Lösungsmittels) eine kontinuierliche Absorption, an der drei – häufig jedoch nur als Schultern identifizierbare – definierte Absorptionsmaxima erkennbar sind und vermessen wurden. Tab. 1 fasst die Wellenlängen (λ_{max} in nm) dieser Maxima sowie ihre molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ε_{max} [l mol⁻¹ cm⁻¹] zusammen.

Anschliessend wurde das photochemische Verhalten der Verbindungen durch Anregung in den Wellenlängenbereichen der Tab. 1 untersucht. Dazu wurden jeweils Lösungen von **5a–c**, **7a–c** und **9a–c** in einer auf 20°C temperierten Quarzküvette unter Argon mit UV-Strahlung der Wellenlängen 312.0, 278.5 bzw. 253.5 nm angeregt und der Reaktionsverlauf durch entnommene Proben dünn-schicht-chromatographisch kontrolliert, um gegebenenfalls primär gebildete und dann selbst photochemisch umgewandelte Zwischenverbindungen zu erfassen. Nachdem die Ausgangsverbindungen nahezu vollständig verschwunden waren – andernfalls nach spätestens 20 h – wurde das Produktgemisch dünn-schicht-chromatographisch qualitativ analysiert und dann säulenchromatographisch in die

TABELLE 1

ABSORPTIONSMAXIMA λ_{\max} (nm) UND MOLARE DEKADISCHE EXTINKTIONSKOEFFIZIENTEN ϵ_{\max} ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) DER VERBINDUNGEN **5a-c**, **7a-c** und **9a-c**

Verbindung	A		B		C	
	λ_{\max}	ϵ_{\max}	λ_{\max}	ϵ_{\max}	λ_{\max}	ϵ_{\max}
5a	266	6,450	— ^a		297	3,000
5b	270	6,600	278	5,400	306	3,400
5c	— ^a		287	6,000	311	3,600
7a	268	8,500	287	2,800	306	620
7b	274	9,330	287	3,800	311	790
7c	276	12,300	287	8,500	313	2,400
9a^b	276	8,300	286	3,400	310	790
9b	275	12,800	286	7,400	314	990
9c	277	12,800	286	10,200	320	1,600

^a Nicht sicher identifizierbar. ^b In **9a** wird noch eine kürzerwellige Absorption bei 267 nm (ϵ_{\max} 10,200) beobachtet; bei gleicher Wellenlänge besitzt auch das freie Ph_2 -DIOP eine Absorptionsbande.

Komponenten aufgetrennt. Die isolierten Verbindungen wurden massenspektrometrisch durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert. Dabei wurden folgende Ergebnisse über das photochemische Verhalten der in die Untersuchung einbezogenen Verbindungen erhalten:

1. Die (1,2,5,6- η^4 -1,5-Cyclooctadien)bis(phenyl)platin(II)-Verbindungen (**5a-c**) sind bei Anregung mit 253.5 und 278.5 nm photostabil. Für **5a** und **5c** wurde bei Anregung mit 312.0 nm eine geringe Menge (\approx 5% der eingesetzten **5a,c**) der disubstituierten Biphenyle 4- $\text{XC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$ -(4) nachgewiesen; die Quantenausbeute für die Biphenyl-Eliminierung ist offensichtlich sehr gering. Dagegen war aus **5b** nach der maximalen Anregungszeit zu etwa 50% das Biphenyl 4-(CH_3)₃ $\text{SiC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ -(4) eliminiert.

2. Die Verbindungen {Pt(*Bu*₂-DIOP)(4-*X-C*₆*H*₄)₂} (**9a-c**) sind ebenfalls bei 253.5 und 278.5 nm photostabil. Bei Anregung mit 312.0 nm wurde mit — im Vergleich zu **5b** — relativ hoher Quantenausbeute das Biphenyl-System photo-eliminiert, so dass schon nach Ablauf von 5 h Anregungszeit über 90% der eingesetzten Verbindungen reagiert hatten. Die Entstehung anderer Verbindungen wurde nicht beobachtet.

3. Die Verbindungen {Pt(*Ph*₂-DIOP)(4-*X-C*₆*H*₄)₂} (**7a-c**) eliminieren bei Anregung sowohl mit 312.0 und mit 253.5 nm mit vergleichbaren Quantenausbeuten wie **9a-c** das Biphenyl-System. Der Unterschied zu **9a-c** — die bei 253.5 nm photostabil sind — hat seine Ursache offenbar in einer Anregung der an die Phosphor-Atome gebundenen Phenyl-Ringe. Daher sind für die Eliminierungen bei 312.0 bzw. 253.5 nm unterschiedliche Mechanismen (innermolekularer Transfer der Anregungs-Energie) anzunehmen. Bei Anregung mit 278.5 nm sind **7a-c** nahezu photostabil; es werden lediglich geringe Anteile der Biphenyle (\leq 5%) gebildet. Dies ist vermutlich dadurch bedingt, dass — als Folge der grossen Halbwertsbreiten der Absorptionsbanden — der das kurzwellige Absorptionsmaximum bestimmende Übergang bei der Wellenlänge 278.5 nm des eingestrahlten Lichtes noch einen endlichen, wenn auch sehr kleinen Extinktionskoeffizienten hat.

TABELLE 2

CD-SPEKTROSKOPISCHE DATEN FÜR DIE VERBINDUNGEN 7a-c UND 9a-c

7a			7b			7c		
λ	$\Delta\epsilon$	Vorz.	λ	$\Delta\epsilon$	Vorz.	λ	$\Delta\epsilon$	Vorz.
310	0.3	+	320	0.3	+	315	0.2	-
286	1.6	-	282	2.4	-	285	2.7	-
270	0.4	-	274	2.0	-			
263	1.2	-						
9a			9b			9c		
λ	$\Delta\epsilon$	Vorz.	λ	$\Delta\epsilon$	Vorz.	λ	$\Delta\epsilon$	Vorz.
307	0.1	+	308	0.2	+	325	0.02	-
280	1.2	+	273	2.8	+	284	3.5	+
265	1.8	+				263	1.1	+

Zur Bestimmung der Molekularität der durch 312.0 nm eingeleiteten und beiden Verbindungsreihen 7 und 9 gemeinsamen Photoeliminierung (Gl. 1) haben wir in einem "Kreuzungs-Experiment" äquimolare Mengen der Verbindungen 9a und 9c in Methylenchlorid gelöst und diese Lösungen unter gleichen Bedingungen mit 312.0 nm – ausserdem zur nochmaligen Prüfung auch mit 253.5 nm – angeregt. Bei 253.5 nm trat keine Reaktion ein.

Bei 312.0 nm wurden ausschliesslich die beiden Biphenyle 4-CF₃C₆H₄C₆H₄CF₃-(4) und 4-CH₃OC₆H₄C₆H₄OCH₃-(4) gebildet; das "gemischte" Biphenyl 4-CF₃C₆H₄C₆H₄OCH₃-(4) konnte trotz gezielter Nachforschung nicht nachgewiesen werden. Mit diesem Ergebnis war belegt, dass die Photoeliminierung (Gl. 1) aus 9 innermolekular verläuft; es sind keine freien Radikale beteiligt.

Schliesslich wurden – um weitere Informationen über den jeweiligen Charakter der beobachteten Anregungen zu erhalten – 2.5-molare Lösungen von 7a-c und 9a-c in Dichloromethan im Wellenlängenbereich zwischen 350 und 235 nm mit einem CD-Spektralanalysegerät vermessen. In der Tab. 2 sind die Messwerte und der nach bekannten Verfahren [18] aus den gemessenen Elliptizitätswerten errechnete Circular dichroismus $\Delta\epsilon$ zusammengefasst.

Vergleicht man die CD- mit den zugehörigen UV-Spektren, so kann man mit teilweise sogar guter Übereinstimmung die elektronischen Übergänge korrelieren; die auftretenden Abweichungen sind eine Folge der sich überlagernden Übergänge, die in beiden Techniken die exakte Bestimmung der Maxima beeinträchtigen.

Diskussion und Schlussfolgerungen

Die Aktivierungs-Enthalpien reduktiver Eliminierungen aus Übergangsmetall-Verbindungen werden durch $M \rightarrow LCT$ -Anregungen stark reduziert [2]. Aus der Beobachtung, dass in substituierten Verbindungen vom Typ (η^2 -Diphosphan)-bis(phenyl)platin(II) nach Anregung des Überganges bei 312 nm bereits bei tiefer Temperatur das Biphenyl-System eliminiert wird, haben wir versuchsweise diesem Übergang den Charakter eines Platin \rightarrow Phosphor-CT-Überganges zugeordnet. Die in dieser Arbeit referierten photochemischen Ergebnisse schienen diese Hypothese zunächst zu bestätigen. Dieser Schlussfolgerung widerspricht nun jedoch zunächst das Verhalten der COD-Komplexe 5a-c, die ebenfalls – wenn auch insbesondere

bei **5a** und **5c** mit geringeren Quantenausbeuten – nach Anregung bei 312 nm das Biphenyl-System eliminieren; in **5a–c** ist der ins Auge gefasste CT-Übergang nicht möglich. Aus der Tatsache, dass die Verbindungen **5**, **7** und **9** übereinstimmend je einen Übergang zwischen 305 und 320 nm besitzen und dieser in jeder Verbindungsreihe – im Rahmen der Messgenauigkeit – mit steigender Donator-Wirkung der in die Phenyl-Ringe eingeführten Substituenten ($\text{CF}_3 < \text{Si}(\text{CH}_3)_3 < \text{OCH}_3$) langwellig verschoben wird, kann eher gefolgert werden, dass an diesem Übergang die Phenyl-Ringe unmittelbar beteiligt sind. Es kann sich daher um einen Innerligand- oder Ligand \rightarrow Metall-CT-Übergang handeln. Diese Schlussfolgerung erhält nun durch die Analyse der CD-Messungen eine Bestätigung; der CD ist nämlich für den Übergang **C** (Tab. 2) am geringsten, und es gilt ohne Ausnahme $\mathbf{C} \ll \mathbf{B}$ (ausserdem gilt – mit Ausnahme von **9a** – $\mathbf{B} > \mathbf{A}$). Der früheren formulierten und begründeten Voraussetzung, dass der CD dieser Übergänge ausschliesslich von den beiden – bezüglich der C_2 -Achse der Verbindungen **7** und **9** symmetrischen und daher gleichartig wirkenden – Chiralitätszentren der DIOP-Liganden über den Raum induziert wird und daher abstands-abhängig ist, ergibt sich für die Abstände l_A , l_B , l_C derjenigen Bereiche, in denen die Übergänge **A**, **B** bzw. **C** ablaufen, von den Chiralitätszentren: $l_C > l_A > l_B$. Daraus folgt, dass der Übergang **C** im grösstmöglichen Abstand und damit im Bereich der platin-gebundenen Phenyl-Ringe abläuft. Umgekehrt findet der Übergang **B** in grösstmöglicher Nähe zu den Chiralitätszentren statt; **B** ist mithin der Pt \rightarrow P-CT-Übergang oder ein *d,d*-Übergang. Die Beobachtung jedoch, dass bei Anregung von **B** mit 278.5 nm keine reduktive Eliminierung ausgelöst wird, spricht gegen den CT-Übergang. Beim Vergleich der CD-Spektren der Bu_2 -DIOP-Komplexe **9** mit denjenigen der Ph_2 -DIOP-Verbindungen **7** erkennt man, dass im Bereich $\lambda < 300$ nm der CD einander entsprechender Übergänge jeweils entgegengesetztes Vorzeichen besitzt; ausserdem ist das CD-Vorzeichen des längstwelligsten Übergangs substituenten-abhängig. Die Ursachen dieser Phänomene sind noch nicht erkennbar. Wir verfolgen die geschilderten Probleme durch Synthese und Untersuchung anderer Modellverbindungen weiter.

Experimenteller Teil

Verwendete Geräte wie in Lit. 1. Die CD-Spektren wurden mit dem Spektralarimeter JASCO J-41A an Lösungen in Dichlormethan registriert.

Synthesen

Alle präparativen Arbeiten wurden in scharf getrockneten Reaktionsgefässen in der Schlenk-Technik unter Ar-Schutzgas durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel (absol.) wurden mit den üblichen Methoden getrocknet und mit Ar gesättigt.

(4*S*,5*S*)-(+)-Bis(di-*n*-butylphosphinomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (*Bu*₂-DIOP). Zu einer Lösung von 5.74 g (39.3 mmol) Di-*n*-butylphosphan [5] in 30 ml absol. Diethylether wurden unter Rühren bei Raumtemp. tropfenweise 20.0 ml (40.0 mmol) einer 2-molaren Lösung von Phenyllithium in Benzol/Ether (1/1) gegeben. Dann wurde 1 h bei Raumtemp. weitergerührt, das Benzol/Ether-Gemisch abdestilliert, und als neues Lösungsmittel das gleiche Volumen absol. 1,4-Dioxan zugefügt. Schliesslich wurden 2.21 g (13.3 mmol) (4*S*,5*S*)-Bis(fluormethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan [14,17] zugegeben. Das Gemisch wurde 72 h bei Raumtemp. gerührt und

dann mit 20 ml mit Ar gesättigtem H₂O versetzt. Das Wasser/Dioxan-Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in 30 ml aufgenommen, das unlösliche LiF abfiltriert und schliesslich der Ether abgezogen. Aus dem öligen Rückstand kristallisierten bei -20°C 3.86 g (69%) Bu₂-DIOP aus; Schmp. ca. -15°C. MS (EI): M⁺ m/e = 418 (berechnet 418). Analyse: Gef.: C, 66.32; H, 11.41. C₂₃H₄₈O₂P₂ (418.58) ber.: C, 66.00; H, 11.56%.

(1,2,5,6-η⁴-1,5-Cyclooctadien)bis[4-(trimethylsilyl)phenyl]platin(II) (5b). Zu einer Lösung von 11.46 g (50.0 mmol) 1-Brom-4-(trimethylsilyl)benzol in 120 ml absol. Diethylether wurden bei -20°C 31.3 ml (50.0 mmol) einer 1.6-molaren Lösung von n-Butyllithium in Hexan getropft; dann wurde bei -20°C 2 h gerührt. Danach wurden bei unveränderter Temperatur 1.87 g (5.0 mmol) Dichloro(1,2,5,6-η⁴-1,5-cyclooctadien)platin(II) in kleinen Portionen zugegeben; das Reaktionsgemisch wurde 4 h bei -20°C, dann bei Raumtemp. 12 h gerührt. Schliesslich wurde 15 min lang ein kräftiger Strom CO₂ eingeleitet. Nach Zugabe von 100 ml H₂O und Phasentrennung wurde die wässrige Phase zweimal mit je 200 ml CH₂Cl₂ extrahiert; von den über Na₂SO₄ getrockneten vereinigten organischen Phasen wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wurde durch Chromatographie an einer 40 cm Säule SiO₂ (Akt. I) in CCl₄ gereinigt. Ausbeute 1.27 g (42%); Schmp. 180°C (Zers.).

IR (KBr, cm⁻¹): 1248, 850, 835, 760 (typ. für Si(CH₃)₃); 805 (1,4-Disubstitution); 625 (ν[Si-C]); 530, 505 (ν_{as}[Pt-COD], ν_s[Pt-COD]). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 0.20 (s, 18H, Si(CH₃)₃); 2.45 (kompl. m, 8H_{aliph} aus COD); 5.05 (kompl. m, 4H_{olefin} aus COD); 7.20 (AA'BB'-Subspektrum der 8H_{aromat}, J[AB] + J[AB'] 8 Hz; ³J[¹⁹⁵Pt, H_{ortho}] 72 Hz); gem. Int.-Verh. 18.0/8.0/3.7/8.2 MS (EI): M⁺, m/e = 601.

[η²-(4S,5S)-(+) -4,5-Bis(diphenylphosphinomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan]bis[4-(trifluormethyl)phenyl]platin(II) (7a). In einem mit Septum verschlossenen 100 ml Schlenk-Kolben wurden unter Ar-Schutzgas 200 mg (0.34 mmol) 5a [1] in 50 ml CH₂Cl₂ gelöst. Dazu wurde durch das Septum mit einer Injektionsspritze bei Raumtemperatur eine Lösung von 218 mg (0.44 mmol) Ph₂-DIOP [14] in 20 ml CH₂Cl₂ getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wurden das Lösungsmittel und entstandenes COD im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand durch Chromatographie an 60 cm SiO₂ (Akt. I) in CH₂Cl₂/CCl₄ (1/1) gereinigt. Ausbeute 320 mg (96%); Schmp. 192°C (Zers.).

IR (KBr, cm⁻¹): 2990, 2850 (ν_{as}[CH₃], ν_s[CH₃]); 1440, 1100 (typ. für P-Phenyl); 1330 (ν[CF₃]); 820, 810 (γ[C-H_{aromat}]; 1,4-Disubstitution [19]; Dublett durch *cis*-Konfiguration [20]), 790, 745 (Monosubstitution [19]); 520, 500 (ν_{as}[Pt-P], ν_s[Pt-P]). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 1.15 (s, 6H, CH₃); 2.3-3.9 (kompl. m, 6H, übrige H_{aliph} aus DIOP); 6.4-8.1 (kompl. m, 28H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 6.1/6.1/28.0. MS (FD): M⁺ m/e = 983 (ber. 983 für ¹⁹⁵Pt). Analyse: Gef.: C, 54.47; H, 4.10. C₄₅H₄₀F₆O₂P₂Pt (983.8) ber.: C, 54.92; H, 4.11%.

[η²-(4S,5S)-4,5-Bis(diphenylphosphinomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan]bis[4-(trimethylsilyl)phenyl]platin(II) (7b). Analog zu 7a aus 0.181 g (0.30 mmol) (1,2,5,6-η⁴-1,5-Cyclooctadien)bis[4-(trimethylsilyl)phenyl]platin(II) (5b) und 0.184 g (0.37 mmol) Ph₂-DIOP. Reinigung über 60 cm Säule SiO₂ (Akt. I) in CCl₄/CH₂Cl₂ (1/1). Ausbeute 0.260 (87%); Schmp. 120°C.

IR (KBr, cm⁻¹): 2990, 2890 (ν_{as}[CH₃], ν_s[CH₃]); 1440, 1100 (typ. für P-Phenyl); 1250, 855, 835, 755 (typ. für Si(CH₃)₃); 800, 791 (1,4-Disubstitution; Dublett durch *cis*-Konfiguration); 748, 690 (Monosubstitution); 521, 502 (ν_{as}[Pt-P], ν_s[Pt-P]).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.15 (s, 18H, $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$); 1.25 (s, 6H, 2CH_3); 2.3–4.0 (kompl. m, 6H, übrige H_{aliph} aus DIOP); 6.4–8.3 (kompl. m, $28\text{H}_{\text{aromat}}$); gem. Int.-Verh. 17.3/5.6/5.1/28.0 MS (FD): $M^+ m/e = 991$ (ber. 991 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 59.63; H, 5.58. $\text{C}_{49}\text{H}_{58}\text{O}_2\text{P}_2\text{PtSi}$ (992.1) ber.: C, 59.32; H, 5.85%.

[(4S,5S)-4,5-Bis(diphenylphosphinomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan]bis(4-methoxyphenyl)platin(II) (7c). Analog zu **7a** aus 0.176 g (0.34 mmol) **5c** [1] und 0.218 g (0.44 mmol) $\text{Ph}_2\text{-DIOP}$. Reinigung über 60 cm Säule SiO_2 (Akt. I) in CH_2Cl_2 . Ausbeute 0.180 g (58%); Schmp. 159°C (Zers.).

IR (KBr, cm^{-1}): 2990, 2870 ($\nu[\text{CH}_3]$ und $\nu[\text{CH}_3\text{O}]$; *as, s*); 1440, 1105 (typ. für P-Phenyl); 1230, 1060 (typ. für $\text{CH}_3\text{-O-Phenyl}$); 810, 798 (1,4-Disubstitution; Dublett als Folge der *cis*-Konfiguration); 740, 690 (Monosubstitution); 520, 497 ($\nu_{\text{as}}[\text{Pt-P}]$; $\nu_{\text{s}}[\text{Pt-P}]$). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 1.15 (s, 6H, 2CH_3); 2.2–3.9 (kompl. m, 6H_{aliph} aus DIOP); 3.60 (s, 6H, $2\text{CH}_3\text{O}$); 6.0–8.3 (kompl. m, $28\text{H}_{\text{aromat}}$); gem. Int.-Verh. 6.0/11.5/28.0 MS (FD): $M^+ m/e = 907$ (ber. 907 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 59.18; H, 4.96. $\text{C}_{45}\text{H}_{46}\text{O}_4\text{P}_2\text{Pt}$ (907.8) ber.: C, 59.53; H, 5.11%.

[(4S,5S)-4,5-Bis(di-n-butylphosphinomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan]bis[4-(trifluormethyl)phenyl]platin(II) (9a). Analog zu **7a** aus 0.400 g (0.67 mmol) **5a** [1] und 1.480 g (3.5 mmol) $\text{Bu}_2\text{-DIOP}$. Reinigung über 60 cm Säule SiO_2 (Akt. I) in $\text{CCl}_4/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (2/1); Ausbeute 0.240 g (40%); Schmp. 127°C (Zers.).

IR (KBr, cm^{-1}): 2980, 2850 ($\nu_{\text{as}}[\text{CH}_3]$, $\nu_{\text{s}}[\text{CH}_3]$); 1340 ($\nu[\text{CF}_3]$); 825, 820 (1,4-Disubstitution; Dublett als Folge der *cis*-Konfiguration). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.6–4.2; 1.30 (kompl. m der $42\text{H}_{\text{aliph}}$, s der 2CH_3); 6.9–8.1 (kompl. m, $8\text{H}_{\text{aromat}}$); gem. Int.-Verh. 48.0/8.1. MS (FD): $M^+ m/e = 903$ (ber. 903 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 48.76; H, 6.26. $\text{C}_{37}\text{H}_{56}\text{F}_6\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (903.8) ber.: C, 49.16; H, 6.24%.

[(4S,5S)-4,5-Bis(di-n-butylphosphinomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan]bis[4-(trimethylsilyl)phenyl]platin(II) (9b). Analog zu **7a** aus 0.200 g (0.33 mmol) **5b** und 1.200 g (2.9 mmol) $\text{Bu}_2\text{-DIOP}$. Reinigung über 60 cm Säule SiO_2 (Akt. I) in $\text{CCl}_4/\text{Cyclohexan}$ (1/1). Ausbeute 0.180 g (60%); Schmp. 149°C (Zers.).

IR (KBr, cm^{-1}): 2980, 2850 ($\nu_{\text{as}}[\text{CH}_3]$, $\nu_{\text{s}}[\text{CH}_3]$); 1250, 852, 830, 759 (typ. für $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 810, 798 (1,4-Disubstitution; Dublett als Folge der *cis*-Konfiguration). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 0.20 (s, 18H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 0.6–4.2; 1.45 (kompl. m, $42\text{H}_{\text{aliph}}$; s, 6H, 2CH_3); 6.7–8.1 (kompl. m, $8\text{H}_{\text{aromat}}$); gem. Int.-Verh. 16.5/48.0/8.1 MS (FD): $M^+ m/e = 911$ (ber. 911 für ^{195}Pt , ^{28}Si). Analyse: Gef.: C, 53.66; H, 7.79. $\text{C}_{41}\text{H}_{74}\text{O}_2\text{P}_2\text{PtSi}$ (912.2) ber.: C, 53.98; H, 8.18%.

[(4S,5S)-4,5-Bis(di-n-butylphosphinomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan]bis(4-methoxyphenyl)platin(II) (9c). Analog zu **7a** aus 0.250 g (0.48 mmol) **5c** und 1.480 g (3.5 mmol) $\text{Bu}_2\text{-DIOP}$. Reinigung über 60 cm Säule SiO_2 (Akt. I) in CH_2Cl_2 ; Ausbeute 0.205 g (50%); Schmp. 134°C (Zers.).

IR (KBr, cm^{-1}): 2980, 2850, 2830 ($\nu[\text{CH}_3]$, $\nu[\text{CH}_3\text{O}]$); 1230, 1170 (typ. für $\text{CH}_3\text{-O-Phenyl}$); 819, 810 (1,4-Disubstitution; Dublett als Folge der *cis*-Konfiguration). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.6$ –4.2; 1.30 (kompl. m, $42\text{H}_{\text{aliph}}$; s, 6H, 2CH_3); 3.65 (s, 6H, $2\text{CH}_3\text{O}$); 6.4–7.8 (kompl. m, $8\text{H}_{\text{aromat}}$); gem. Int. Verh. 48.0/5.6/7.2 MS (FD): $M^+ m/e = 827$ (ber. 827 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 53.74; H, 7.73. $\text{C}_{37}\text{H}_{62}\text{O}_4\text{P}_2\text{Pt}$ (827.8) ber.: C, 53.68; H, 7.55%.

Dank

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

Literatur

- 1 R. Klotzbücher und H.A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) 399.
- 2 G.L. Geoffroy und M.S. Wrighton, *Organometallic Photochemistry*, Academic Press, New York, 1979, S. 16.
- 3 H.A. Brune und J. Ertl, *Liebigs Ann. Chem.*, (1980) 928.
- 4 J. Ertl, D. Grafl, H.A. Brune und G. Schmidtberg, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1141.
- 5 U. Bayer und H.A. Brune, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 226.
- 6 U. Bayer und H.A. Brune, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 621.
- 7 H.A. Brune, M. Falck, R. Hemmer und H.G. Alt, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 2803.
- 8 H.A. Brune, R. Hess und G. Schmidtberg, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 2011.
- 9 H.A. Brune, R. Hess und G. Schmidtberg, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 1772.
- 10 J. Ertl, *Dissertation Univ. Ulm*, 1982.
- 11 U. Mayr, *Diplomarbeit Univ. Ulm*, 1985.
- 12 H.C. Clark und L.E. Manzer, *J. Organomet. Chem.*, 59 (1973) 411.
- 13 H.A. Brune, J. Unsin, H.G. Alt, G. Schmidtberg und K.-H. Spohn, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 1606.
- 14 K. Issleib und A. Tzschach, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 118.
- 15 K. Issleib und A. Tzschach, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 704.
- 16 H. Niebergall und B. Langenfeld, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 64.
- 17 K. Tani, K. Suwa, T. Yamagata und S. Otsuka, *Chem. Lett.*, 3 (1982) 265.
- 18 M. Legrand und M.J. Rougier, *Application of the Optical Activity to Stereochemical Determinations in H.B. Kagan (Hrsg.), Stereochemistry*; Thieme Verlag, Stuttgart, 1977; S. 34 ff. G. Snatzke, *Chemie in unserer Zeit*, 15 (1981) 78.
- 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.