

***E,Z*-Atropisomerie an substituierten *cis*-Bis(phenyl)platin(II)-Verbindungen**

II* . (1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)bis(2-methoxymethyl-6-methyl-phenyl)platin(II)

Reinhard Baumgärtner und Hans Albert Brune*

*Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität Ulm, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm/Donau (B.R.D.)
 (Eingegangen den 5. März 1987)*

Abstract

The synthesis of (1,2,5,6- η^4 -cycloocta-1,5-diene)bis(2-methoxymethyl-6-methyl-phenyl)platinum(II) (**1**) is described. **1** in the crystalline phase is exclusively in the *E*-conformation *E-1*. Solution of these crystals in inert solvents results in the formation of an equilibrium with the *Z*-conformer *Z-1*. Only crystals of *E-1* were recovered from this equilibrium mixture of *E-1* + *Z-1*. Obviously the lifetime of *Z-1* at room temperature is too short for preparative separation and isolation; however rapid cooling of the equilibrium solution of *E-1* + *Z-1* results in no detectable formation of crystalline *Z-1*.

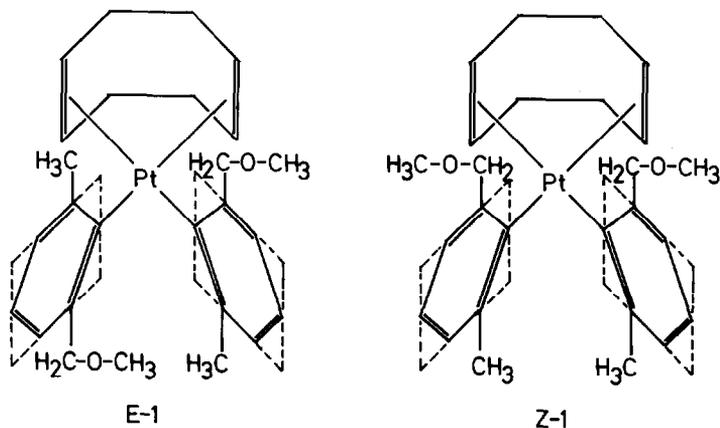
Zusammenfassung

Die Synthese von (1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)bis(2-methoxymethyl-6-methyl-phenyl)platin(II) (**1**) wird beschrieben. **1** bildet in kristalliner Phase ausschliesslich die *E*-Konformation *E-1*. Nach Auflösung dieser Kristalle in indifferenten Lösungsmitteln stellt sich ein Gleichgewicht mit dem *Z*-Konformer *Z-1* ein. Kristallisation aus diesem Gleichgewichtsgemisch *E-1* + *Z-1* bildet ausschliesslich Kristalle von *E-1* zurück. Die Lebensdauer von *Z-1* ist bei Raumtemperatur für dessen Abtrennung und Isolierung zu kurz; doch auch durch Abschrecken einer Lösung von *E-1* + *Z-1* werden keine nachweisbaren kristallinen Anteile von *Z-1* erhalten.

In der voranstehenden Arbeit [1] wiesen wir am Beispiel von Verbindungen des Typs *cis*-(2-Alkoxy-6-methoxy-phenyl)(2-methyl-phenyl)bis(triphenylphosphan)pla-

* Für I. Mitteilung siehe Lit. 1.

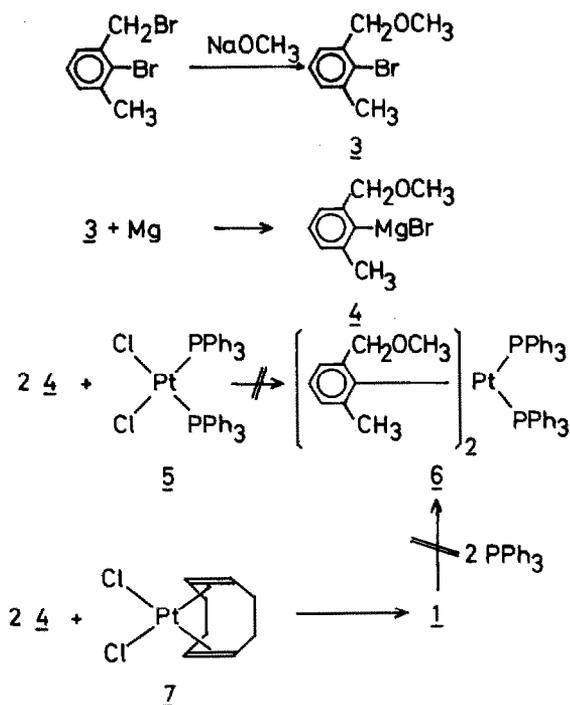
tin(II) $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch die Existenz von *E,Z*-Atropisomeren nach; die präparative Isolierung dieser Isomeren gelang jedoch bisher als Folge zu niedriger Potentialbarriere der Torsion um die Platin-Kohlenstoff- σ -Bindungen nur unvollständig. Wir führten diese für die Isolierung der Konformer zu niedriger Potentialbarriere auf die Tatsache zurück, dass in den untersuchten Verbindungen jeweils einer der beiden platin-gebundenen Phenyl-Ringe nur einfach *ortho*-substituiert war und daher die Möglichkeit einer Torsion gegen den zweiten – zweifach *ortho*-substituierten – Phenyl-Ring mit relativ niedriger Aktivierungs-Enthalpie besass. Wir haben daher versucht, die Potentialbarriere der Torsion um die Pt-C- σ -Bindung dadurch weiter zu steigern, dass beide Phenyl-Ringe jeweils zwei voluminöse *ortho*-ständige Substituenten tragen und berichten in dieser Arbeit über Synthese und Isomerie-Verhalten von *E*- und *Z*-Bis(2-methoxymethyl-6-methyl-phenyl)-(1,2,5,6-cycloocta-1,5-dien)platin(II) (*E*-1, *Z*-1):



Synthese

2-Brom-3-methyl-benzylbromid (**2**) wurde zunächst an der Brommethyl-Gruppe zum 2-Brom-3-methyl-benzylmethylether (**3**) verethert; dann wurde **3** in Tetrahydrofuran mit Magnesium in seine Grignard-Verbindung **4** übergeführt. Aus der Reaktion von **4** mit *cis*-Dichlorobis(triphenylphosphan)platin(II) (**5**) [2] konnte jedoch das angestrebte *cis*-Bis(2-methoxymethyl-6-methyl-phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (**6**) nicht erhalten werden, weil sich diese Verbindung offenbar unter den Bildungsbedingungen wieder zersetzt (s. u.) [3]. Daher wurde **4** zunächst mit Dichloro(1,2,5,6- η^4 -cycloocta-1,5-dien)platin(II) (**7**) [4] umgesetzt und in glatter Reaktion (1,2,5,6- η^4 -cycloocta-1,5-dien)bis(2-methoxymethyl-6-methyl-phenyl)platin(II) (**1**) erhalten. Anschliessend sollte in **1** der Cycloocta-1,5-dien-Ligand durch überschüssiges Triphenylphosphan substituiert werden. Tatsächlich trat – erkennbar an dem typischen Geruch und durch dünnschichtchromatographischen Nachweis des freien Cycloocta-1,5-dien – der Ligandenaustausch auch ein. Das erwartete Produkt **6** konnte jedoch nicht isoliert werden, weil es sich auch unter den milden Bedingungen dieses Liganden-Austausches bereits zersetzte [5]. Aus diesem Grunde wurden – obgleich eigentlich ein Vergleich des tetrasubstituierten **6** mit den trisubstituierten Verbindungen *cis*-(2-Alkoxy-6-methoxy-phenyl)(2-methyl-phenyl)bis(tri-

phenylphosphan)platin(II) [1] vorgesehen war – die Untersuchungen über die Konformationen der beiden 2-Methoxymethyl-6-methyl-phenyl-Liganden an **1** durchgeführt.



Das ^1H -NMR-Spektrum von **1** zeigte jedoch – neben dem komplexen Signal für die aromatischen Protonen und den nicht auflösbaren Multipletts der Protonen des Cycloocta-1,5-dien-Liganden – für die C-Methyl- und die O-Methyl-Gruppe jeweils zwei nicht intensitäts-gleiche Singulets und zwei AB-Subspektren für die CH_2O -Protonen. Das Spektrum deutete mithin die Anwesenheit von zwei Verbindungen mit jeweils gleichen funktionellen Gruppen an. Versuche zur chromatographischen Trennung blieben ohne Ergebnis; die nach den chromatographischen Operationen isolierten Kristalle zeigten stets den gleichen scharfen Schmelzpunkt, und unter dem Mikroskop konnte nur ein einziger Kristalltyp beobachtet werden. Ausserdem lieferten mehrere unabhängige Synthesen stets einheitlich kristalline Produkte mit übereinstimmenden Schmelzpunkt. Durch eine daraufhin durchgeführte Röntgen-Strukturanalyse wurden die in diesen Kristallen enthaltenen Moleküle als (1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)-*E*-bis(2-methoxymethyl-6-methyl-phenyl)platin(II) (*E*-**1**) identifiziert [6].

Das Einzelmolekül *E*-**1** besitzt eine (nicht-kristallographische) zweizählige Achse und ist mithin chiral. Die monokline Elementarzelle enthält vier Moleküle gleicher Konfiguration und ist daher ebenfalls chiral. Daher existieren enantiomorphe Gitter; an den tatsächlich isolierten Kristallen sind jedoch keine Flächen ausgebildet, über die die enantiomorphen Kristalle erkannt und durch mechanisches Auslesen somit die enantiomeren Moleküle getrennt werden konnten.

Dynamisches Verhalten von *E-1*

Registriert man das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *E-1* unmittelbar nach dem Auflösen der Kristalle in CDCl_3 , so beobachtet man – neben den oben erwähnten Multipletts für die Phenyl- und die Cycloocta-1,5-dien-Protonen – zwei Singulets bei δ 2.48 (CH_3), 3.51 ppm (CH_3O) sowie ein AB-Subspektrum der CH_2O -Gruppe bei 4.41 und 5.11 ppm. Nach etwa 15 min erkennt man bei 2.60 ppm die Entstehung eines neuen Singulets, dessen Intensität in dem Masse ansteigt, wie diejenige des ursprünglichen abnimmt. Ebenso entsteht neben dem AB-Subspektrum ein weiteres AB-Multiplett (4.36 und 4.96 ppm); lediglich das CH_3O -Signal scheint (im 60 MHz-Spektrum) einfach zu bleiben. Fügt man jedoch ein Verschiebungsreagenz zu der Lösung, so beobachtet man auch an diesem Signal eine Intensitätsabnahme und die gleichzeitige Bildung eines weiteren CH_3O -Signals. Im 300 MHz-Spektrum konnten diese beiden Signale schliesslich getrennt (3.51 und 3.50 ppm) registriert werden.

In Fig. 1 sind Abnahme der Intensität des Signals bei 4.42 von *E-1* und Zunahme desjenigen bei 4.36 ppm von *Z-1* als Funktion der Zeit (Temperatur im Probenkopf 30°C) graphisch wiedergegeben.

Man erkennt, dass sich nach etwa 9 h ein stationäres Verhältnis 56/44 eingestellt hat.

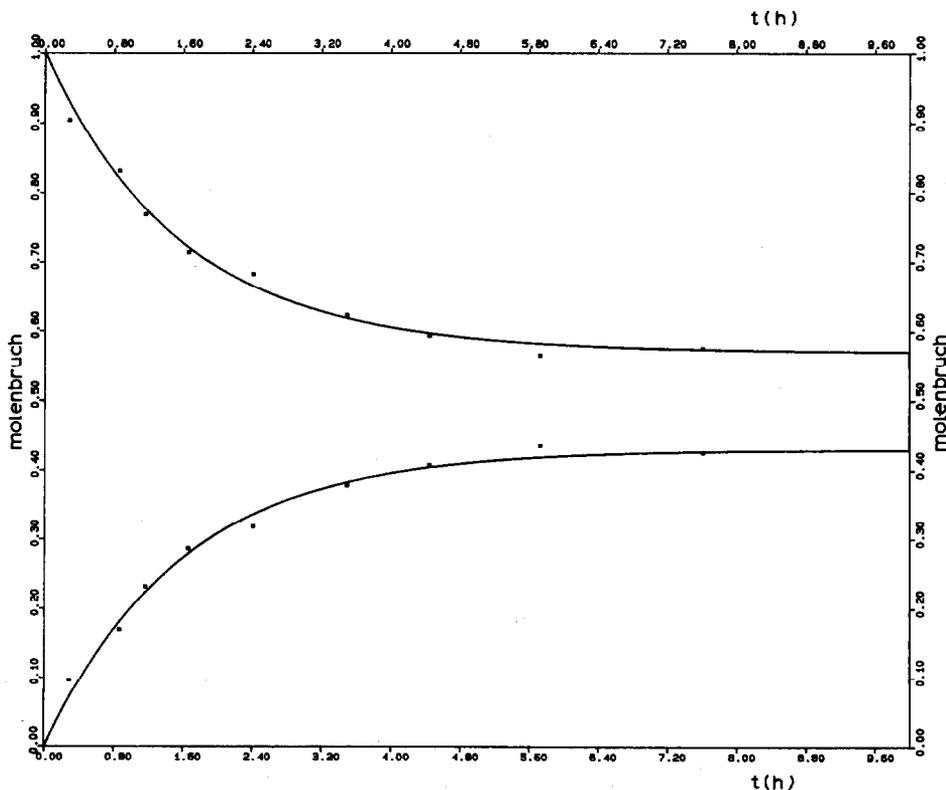


Fig. 1. Isomerisierung *E-1* \rightleftharpoons *Z-1* als Funktion der Zeit.

Kristallisiert man aus einer gesättigten Lösung, in der sich dieses Verhältnis eingestellt hat, durch Abkühlen einen Teil der gelösten Substanz aus, so resultieren ausschliesslich Kristalle von *E*-1, während in der Lösung das obige Verhältnis unverändert bleibt. Isoliert man aus dieser Lösung schliesslich durch langsames Entfernen des Lösungsmittels die gesamte gelöste Substanz, erhält man ausschliesslich *E*-1 zurück. Aus dieser Reversibilität folgt, dass die nach dem Auflösen der Kristalle von *E*-1 – durch die Entstehung neuer Signale im ¹H-NMR-Spektrum erkennbare – weitere Verbindung ein Isomeres von *E*-1 ist. Der einzige Prozess, durch den *E*-1 mit einer Potentialbarriere in der Grössenordnung der thermischen Energie bei Raumtemperatur reversibel isomerisiert werden kann, ist die Torsion der Phenyl-Ringe um die Platin-Kohlenstoff- σ -Bindungen. Damit ist das Isomere das (1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)-*Z*-bis(2-methoxymethyl-6-methyl-phenyl)platin(II) (*Z*-1).

Nach dieser Identifizierung von *Z*-1 wurde aus einer gesättigten Lösung des Gleichgewichts-Systems $E-1 \rightleftharpoons Z-1$ durch schnelles Abkühlen in Methanol/CO₂ auskristallisiert, um die Isomerisierung $Z-1 \rightarrow E-1$ zu unterbinden und dadurch neben Kristallen von *E*-1 auch solche von *Z*-1 zu erhalten und gegebenenfalls durch Aussortieren unter dem Mikroskop abzutrennen. Dieses Abschrecken erzeugte jedoch eine so feinkristalline Substanz, dass keine Kristallformen unterschieden werden konnten. Der erheblich unter dem Schmelzpunkt von *E*-1 liegende – von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängige – Schmelzbereich dieser Substanz zeigte jedoch an, dass darin kristalline Anteile von *Z*-1 enthalten waren. Eine Auftrennung dieses Gemisches in das *E*- und *Z*-Isomere gelang bis –15°C infolge zu geringer Potentialbarriere der Gleichgewichtseinstellung noch nicht. Offensichtlich hat der Cycloocta-1,5-dien-Ligand einen massgeblichen Einfluss auf die Höhe der Potentialbarriere: sein geringeres Van-Der-Waals-Volumen im Vergleich zu zwei Triphenylphosphan-Liganden senkt bei **1** die Aktivierungsenthalpie der Torsion etwa gerade um den Anteil, um den wir sie durch Einführung des vierten *ortho*-Substituenten (bezogen auf die in Lit. [1] untersuchten Verbindungen) erhöhten. Eine Bestimmung der freien Aktivierungs-Enthalpie über die Koaleszenz-Methode ist infolge der thermischen Zersetzung von **1** nicht durchführbar. Wir versuchen zur Zeit, durch Synthese von Verbindungen des Typs **1** mit weiter vergrössertem Raumbedarf die Potentialbarriere der *E*, *Z*-Isomerisierung soweit zu steigern, dass eine für die präparative Trennung ausreichende Lebensdauer der Isomeren erreicht wird.

Experimenteller Teil

Verwendete Geräte und Methoden wie in Lit. [1]. Verschiebungsreagenz: Tris(*d*, *d*-dicampholylmethanato)europium(II) (Fluka).

Synthese

(1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)bis(2-methoxymethyl-6-methyl-phenyl)platin(II) (*E*-1 und *Z*-1). Zu einer aus 2.14 g (10.0 mmol) 2-Brom-3-methylbenzyl-methylether (2-Methoxymethyl-6-methyl-brombenzol) [7–9] und 0.24 g (10.0 mmol) Magnesium in 20 ml absol. Tetrahydrofuran unter Rückfluss hergestellten Lösung der Grignard-Verbindung wurden unter Ar-Gegenstrom bei 0°C 0.75 g (2.0 mmol) Dichloro(1,2,5,6- η^4 -cycloocta-1,5-dien)platin(II) [4] in einer Portion gegeben und

intensiv gerührt. Nachdem sich die Platin-Verbindung nach ca. 20 min vollständig gelöst hatte, wurde das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemp. erwärmt und anschliessend noch 1.5 h weitergerührt. Dann wurde auf 100 g Eiswasser gegossen und das Gemisch dreimal mit je 40 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Von den über Na_2SO_4 getrockneten vereinigten organischen Phasen wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen und dann der verbliebene trockene Rückstand 1 h bei Raumtemp. mit 20 ml Petrolether/Diethylether (10/1) digeriert. Der auf einer Glasfritte gesammelte Rückstand wurde nochmals mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch gewaschen und dann über P_2O_5 in Vakuum getrocknet. Rohausbeute 0.900 g (79%). Reinigung durch Chromatographie an Al_2O_3 in CH_2Cl_2 . Aus der mit 50 ml Methanol überschichteten bis zur Sättigung konzentrierten Lösung des gereinigten Produktes in CH_2Cl_2 kristallisierte innerhalb von 24 h bei -20°C reines *E*-1 aus. Ausb. 660 mg (57.5%); Schmp. 165°C (Zers.). Analyse: Gef.: C, 54.46; H, 5.94. $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Pt}$ (573.6) ber.: C, 54.44; H, 5.97%.

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) *E*-1: 2.48 (s; CH_3); 2.29–2.77 (kompl. m; H_{aliph} aus COD, für *E*-1 und *Z*-1 überlagert, daher nicht auflösbar); 3.51 (s; CH_3O); 4.42 (B-Teil des AB-Subspektrums von CH_2O , $^2J - 10.0$ Hz); 5.11 (A-Teil des AB-Subspektrums; $^2J - 10.0$ Hz); 5.13 (verbr. s; H_{olefin} aus COD, $^2J[^{195}\text{Pt}, \text{H}]$ 37 Hz); 6.81–7.15 (kompl. m der H_{aromat} von *E*-1 + *Z*-1). *Z*-1: 2.60 (s; CH_3); 2.29–2.77 (kompl. m; H_{aliph} aus COD, gemeinsam mit *E*-1); 3.50 (s; CH_3O); 4.36 (B-Teil des AB-Subspektrums von CH_2O , $^2J - 10.3$ Hz); 4.96 (A-Teil des AB-Subspektrums von CH_2O , $^2J - 10.3$ Hz); 5.13 (verbr. s; H_{olefin} aus COD, gemeinsam mit *E*-1; $^2J[^{195}\text{Pt}, \text{H}]$ 37 Hz); 6.81–7.15 (H_{aromat} von *Z*-1 + *E*-1); gem. Int.-Verh. (*E*-1 + *Z*-1): $\text{CH}_3 + \text{H}_{\text{aliph}}/\text{CH}_3\text{O}/\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_{\text{olefin}}/\text{H}_{\text{aromat}} = 14.8/6.0/8.1/6.0$ (ber. $6 + 8 = 14/6/4 + 4 = 8/6$); Int.Verh. *E*-1/*Z*-1 $\text{CH}_3(\text{E})/\text{CH}_3(\text{Z}) = 58.6/41.4$; $\text{CH}_3\text{O}(\text{E})/\text{CH}_3(\text{Z}) = 56.1/43.9$; B-Teil von AB *E*/*Z* = $57.5/42.5$, dieses Signalarpaar wurde für die Bestimmung der Werte der Fig. 1 verwendet.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 ; Zuordnungen auf Grund von ^{195}Pt , ^{13}C -Kopplungskonstanten, Off Resonance-Registrierung und Inkrement-Berechnungen nach Lit. [10]) *E*-1: Phenyl-Ringe C(1): 150.7, $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}]$ 1136.9 Hz; C(2) bzw. C(6): 141.2, 141.4 (Überlagerung mit den Signalen von *Z*-1, ^{195}Pt , ^{13}C -Kopplungen daher nicht eindeutig identifizierbar); C(3): 126.8, $^3J[^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}]$ 53.7 Hz; C(4): 128.9, $^3J[^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}]$ 53.7 Hz; C(4): 123.8. COD: $\text{C}(\text{sp}^2)$: 104.5, $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}]$ 45.6 Hz; 104.0, $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}]$ 43.9 Hz; $\text{C}(\text{sp}^3)$: 30.1; CH_2O : 81.0, $^3J[^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}]$ 65.3 Hz; CH_3O : 58.6; CH_3 : 27.5, $^3J[^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}]$ 68.3 Hz. *Z*-1: Phenyl-Ringe C(1): 150.7, $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}]$ 1136.9 Hz; C(2) bzw. C(6): 141.1, 141.4 (Überlagerung mit den Signalen von *E*-1, ^{195}Pt , ^{13}C -Kopplungskonstanten daher nicht eindeutig zu identifizieren); C(3): 126.6, $^3J[^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}]$ 53.4 Hz; C(5): 128.9, $^3J[^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}]$ 53.7 Hz; C(4): 123.8. COD: $\text{C}(\text{sp}^2)$: 105.0, $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}]$ 45.4 Hz; 103.6, $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}]$ 48.3 Hz; $\text{C}(\text{sp}^3)$: 31.4, 29.1; CH_2O : 79.6; $^3J[^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}]$ 63.5 Hz; CH_3O : 58.3; CH_3 : 28.4, $^3J[^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}]$ 67.6 Hz.

IR (KBr, cm^{-1}): 3040 ($\nu[\text{C}-\text{H}_{\text{aromat}}]$); 2980, 2910 ($\nu[\text{C}-\text{H}_{\text{aliph}}]$); 2810 ($\nu[\text{H}_3\text{CO}]$); 1102 ($\nu[\text{C}-\text{O}-\text{C}]$); 775, 718 (typisch für 1,2,3-trisubst. Benzol [11]). MS (FD): $M^+ m/e = 573$ (ber. 573 für ^{195}Pt).

Dank

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

Literatur

- 1 R. Baumgärtner, G. Laube, G. Schmidtberg und H.A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 221.
- 2 K.A. Jensen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 229 (1936) 298.
- 3 Versucht man für diese Substitution das 2-Methoxymethyl-6-methyl-phenyllithium einzusetzen, tritt bereits bei der Metallierung von **3** mit n-Butyllithium Zersetzung – vermutlich u. a. auch durch Etherspaltung – ein.
- 4 H.C. Clark und L.E. Manzer, *J. Organomet. Chem.*, 59 (1973) 411.
- 5 U. Bayer und H.A. Brune, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 226, 621.
- 6 T. Debaerdemaeker, R. Baumgärtner und H.A. Brune, *Z. Kristallograph.*, (1987) im Druck.
- 7 F.G. Holliman und F.G. Mann, *J. Chem. Soc.*, (1947) 1634.
- 8 R.C. Fuson und B. Freedman, *J. Org. Chem.*, 23 (1958) 1161.
- 9 L.K. Bee, P.J. Garratt und M.M. Mansuri, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 7076.
- 10 F.W. Wehrli und T. Wirthlin, *Interpretation of Carbon-13 NMR-Spectra*. Heyden-Verlag, London, 1976, S. 24.
- 11 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.