

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

I. *cis*-(2-Alkoxy-6-methoxy-phenyl)(2-methyl-phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II)

**Reinhard Baumgärtner ^a, Gert Laube ^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 5. März 1987)

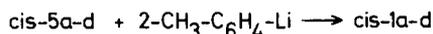
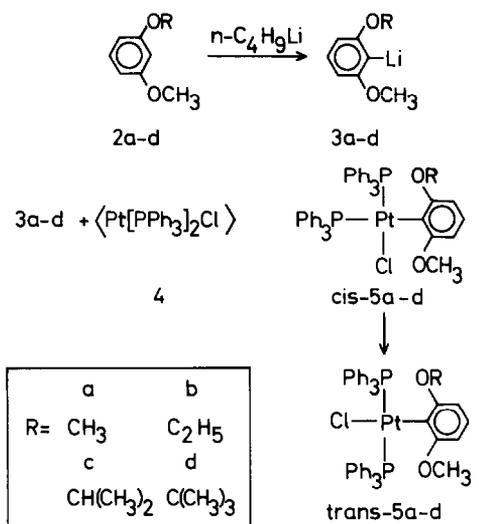
Abstract

The synthesis of the compounds *cis*- and *trans*-{Pt[P(C₆H₅)₃]₂(2-RO-6-CH₃OC₆H₃)Cl} (R = CH₃, C₂H₅, CH(CH₃)₂, C(CH₃)₃); *cis*-**5a–d**, *trans*-**5a–d** and *cis*-{Pt[P(C₆H₅)₃]₂(2-RO-6-CH₃OC₆H₃)(2-CH₃C₆H₄)} (*cis*-**1a–d**) is reported. In *cis*-**1b, c** the existence of *E,Z*-conformers (atropisomers) was demonstrated by ¹H NMR spectroscopy.

Zusammenfassung

Die Synthesen der Verbindungen *cis*- und *trans*-{Pt[P(C₆H₅)₃]₂(2-RO-6-CH₃OC₆H₃)Cl} (R = CH₃, C₂H₅, CH(CH₃)₂, C(CH₃)₃); *cis*-**5a–d**, *trans*-**5a–d** und *cis*-{Pt[P(C₆H₅)₃]₂(2-RO-6-CH₃OC₆H₃)(2-CH₃C₆H₄)} (*cis*-**1a–d**) werden beschrieben. Für *cis*-**1b, c** wird ¹H-NMR-spektroskopisch die Existenz von *E,Z*-Konformeren (Atropisomere) nachgewiesen.

Im Verlaufe von Untersuchungen über elektronische und sterische Einflüsse von Substituenten an den Phenyl-Ringen in Verbindungen vom Typ *cis*- und *trans*-Bis(phenyl)bis(ligand)platin(II) auf die Bindungseigenschaften und Reaktivitäten der Platin-Kohlenstoff-σ-Bindungen [1] beobachteten wir im ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung *cis*-(2,6-Bismethoxy-phenyl)(2-methyl-phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (*cis*-**1a**; R = CH₃) [2] zwei CH₃O-Signale gleicher Intensität. Wir deuten diese Beobachtung mit der Existenz einer – zunächst bezüglich der Zeitskala der NMR-Spektroskopie – stabilen Konformation des Moleküls, in der die Ebenen



dene *cis*-(2-*t*-Butoxy-6-methoxy-phenyl)(2-methyl-phenyl)bis(triphenylphosphan)-platin(II) (*cis*-**1d**) offenbar bereits reduktiv die beiden unmittelbar an das Platin gebundenen substituierten Phenyl-Ringe als 2-Butoxy-6-methoxy-2'-methyl-biphenyl [6]. Dadurch konnte *cis*-**1d** nur in sehr geringer Ausbeute erhalten werden.

Nachweis der Diastereoisomeren und Trennungsversuche

Das ¹H-NMR-Spektrum von *cis*-**1b** zeigt zunächst zwei deutlich getrennte CH₃O-Signale bei δ 3.45 und 3.70 ppm im ungefähren Intensitäts-Verhältnis 60/40; eine genauere Intensitäts-Bestimmung ist nicht möglich, weil diese Signale von den Quartetts der CH₂-O-Signale der Ethoxy-Gruppen überlagert werden. Ebenso erscheint die unmittelbar an den Phenyl-Ring gebundene CH₃-Gruppe als zwei Singulets bei δ 2.10 und 2.20 ppm im Intensitäts-Verhältnis 58/42. Das Auftreten dieser beiden Signalpaare zeigt die Existenz des *E*- und *Z*-Diastereoisomeren von *cis*-**1b** an. Wir ordnen auf Grund sterischer Argumente die intensiveren CH₃-O- und CH₃-Signale dem *E*-Isomeren (voluminösere CH₃CH₂O-Gruppe *trans*-ständig zur CH₃-Gruppe des benachbarten Phenyl-Ringes) zu. Da die beiden H-Atome der CH₂O-Gruppe infolge des Fehlens jeglicher Symmetrie sowohl im *E*- wie im *Z*-Isomeren diastereotop sind, erscheinen ihre Signale in Form von vier – nicht vollständig auflösbaren – Quartetts im Bereich zwischen 3.3 und 3.9 ppm, während die CH₃-Gruppe des Ethoxy-Substituenten ein verbreitertes Triplett erzeugt.

Nachdem die Existenz der *E*,*Z*-Atropisomeren zunächst spektroskopisch nachgewiesen war, wurde versucht, sie auch zu trennen und rein darzustellen. Alle angewendeten Trennverfahren (Dünnschicht-, Säulen- und Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie) blieben jedoch ohne ausreichendes Ergebnis. Offensichtlich ist die Lebensdauer der Konformeren – bezüglich der präparativen Zeitskala – in Lösung für eine Trennung noch zu gering.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *cis-1c* registriert man ebenfalls zwei $\text{CH}_3\text{-O}$ -Signale bei 3.42 (*E*) und 3.65 ppm (*Z*) sowie zwei $\text{CH}_3\text{-Phenyl}$ -Signale bei 2.10 (*E*) und 2.22 ppm (*Z*) im Intensitäts-Verhältnis jeweils 65/35. Damit ist zunächst auch für *cis-1c* die Existenz stabiler *E*- und *Z*-Konformerer nachgewiesen. Nun erscheinen auch die Signale der Methyl-Gruppen in den Isopropoxy-Substituenten jeweils als zwei Dubletts bei 1.40 und 1.50 ppm für die *E*- und 1.08 und 1.18 ppm für die *Z*-Konformation (abgeleitet aus den Intensitäts-Verhältnissen). Diese Nichtäquivalenz der Methyl-Gruppen innerhalb jeder CH_3CHCH_3 -Gruppe beweist endgültig die Senkrecht-Stellung der substituierten Phenyl-Ringe zu der durch die vom Platin ausgehenden Valenzen definierten Koordinationsebene.

Das Gemisch der Diastereoisomeren von *cis-1c* konnte dünnenschicht-chromatographisch bei ca. 10°C in zwei separate Flecke aufgetrennt werden; sie wurden von der Platte isoliert. Durch mehrfache Wiederholung dieser Trennung konnten für die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Registrierung ausreichende Mengen erhalten werden. Dazu wurden die dünnenschicht-chromatographisch reinen Konformerer aus dem Kieselgel mit Deuteriochloroform eluiert und von den erhaltenen Lösungen die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren registriert. Das Spektrum der schneller wandernden Verbindung enthielt die dem *Z*-Isomeren zugeordneten Signale (3.65; 2.22; 1.18; 1.08 ppm); daneben waren jedoch in geringer Intensität auch die Signale des *E*-Isomeren zu erkennen. Entsprechend bestand das Spektrum der langsamer wandernden Verbindung aus den dem *E*-Isomeren zugeordneten Signalen (3.42; 2.10; 1.50; 1.40 ppm) neben schwachen Signalen des *Z*-Isomeren. Nachdem die chromatographische Trennung der Diastereoisomeren vollständig erreicht werden konnte, vermuteten wir, dass das Auftreten der "Verunreinigungen" durch das jeweils andere Isomere in den Spektren von *E-cis-1c* und *Z-cis-1c* eine Folge der bei der Temperatur des Probenkopfes in Lösung bereits wieder eingetretenen Isomerisierung war. Diese Vermutung wurde dadurch bestätigt, dass sich nach 10 h sowohl aus *E-cis-1c* wie aus *Z-cis-1c* das gleiche Protonenresonanz-Spektrum des Isomerengemisches mit dem Konzentrations-Verhältnis $E/Z = 65/35$ einstellte, das auch das Ergebnis der Synthese von *cis-1c* geliefert hatte.

Die immer noch relativ leichte Isomerisierung beider Konformerer ineinander ist offenbar eine Folge der einen noch vorhandenen unsubstituierten *ortho*-Position im 2-Methyl-phenyl-Ring; sie ermöglicht diesem Liganden die Torsion gegen den benachbarten zweifach *ortho*-substituierten Ring. Wir haben daher versucht, die Potentialbarriere für die Torsion um die Platin-Kohlenstoff- σ -Bindung durch Einführung eines Substituenten auch in diese vierte *ortho*-Position weiter zu erhöhen; über diese Versuche wird in der folgenden Arbeit berichtet.

Eine Bestimmung der freien Aktivierungs-Enthalpie für die Konformations-Isomerisierung über die Temperatur-Abhängigkeit der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren scheiterte an der Eigenschaft von *cis-1c*, dass in Verbindungen dieses Typs bereits bei wenig erhöhter Temperatur in Lösung die beiden substituierten Phenyl-Ringe reduktiv eliminiert werden [6].

Experimenteller Teil

Verwendete Geräte und Methoden

$^1\text{H-NMR}$: Varian EM 360, δ -Skala gegen Tetramethylsilan ($\delta[\text{TMS}] = 0.00$) intern. Stand., Lösungsmittel CDCl_3 . IR: Perkin-Elmer IR-Spektrometer 557;

kristalline Verbindungen als Presslinge in KBr, flüssige als Film zwischen KBr-Platten; Frequenzangaben in cm^{-1} . Massenspektren: Varian MAT 711; Elektronenstoss-Ionisation (EI) mit 70 eV bei 180 °C Quelltemperatur oder Felddesorption (FD). Es werden im Folgenden nur diejenigen spektroskopischen Daten mitgeteilt, die unmittelbar als Grundlage für Konstitutions- und Konfigurations-Bestimmungen dienen; vollständige Daten können für Vergleichszwecke angefordert werden. Dünnschichtchromatographie; Merck DC-Fertigplatten Kieselgel 60F₂₅₄ und Aluminiumoxid 60F₂₅₄; Laufmittel Dichlormethan. Säulenchromatographie: Quarzsäulen 80 cm Länge, 2 cm i. D.; Merck Kieselgel 60 (70–230 mesh ASTM) mit 1% Fluoreszenzindikator F₂₅₄; Laufmittel sind bei den Synthesen angegeben. HPLC: Constametric III, Fertigsäulen Kieselgel, Differentialrefraktometer; Methylenchlorid.

Synthesen

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

cis- und *trans*-Chloro(2-alkoxy-6-methoxy-phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (*cis-* und *trans*-5a–d)

Allgemeine Arbeitsvorschrift, die jeweils eingesetzten Mengen der Edukte werden bei den einzelnen Verbindungen angegeben: In einen mit Intensivkühler, Septum und seitlichen Schlenk-Ansatz (zur Gaseinleitung) bestückten 100 ml Zweihalskolben wurden unter Ar bei Raumtemp. mit einer Injektionsspritze 60 ml absol. Diethylether und die angegebenen Mengen 1-Alkoxy-3-methoxy-benzol und n-Butyllithium (1.6 molar in Hexan) eingefüllt; das Gemisch wurde bei 34 °C 6 h lang gerührt. Zu dieser Lösung von 2-Alkoxy-6-methoxy-phenyllithium wurde unter Ar-Gegenstrom bei Raumtemp. in einer Portion die angegebene Menge *cis*-Dichlorobis(triphenylphosphan)platin(II) (**4**) [4] gegeben; das Gemisch wurde einige Stunden (s.u.) intensiv bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde mit der gerade erforderlichen Menge H₂O hydrolysiert; die organischen Anteile wurden mit 60 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Nach Phasentrennung wurde die organische Phase mit MgSO₄ getrocknet und dann die Lösung im Rotationsverdampfer auf 20 ml eingengt. Nach Überschichten mit 60 ml Methanol fiel innerhalb von 24 h bei –20 °C das Rohprodukt aus *cis*- und wenig *trans*-5a–d aus. Die Kristalle wurden isoliert und chromatographisch gereinigt. Da *cis*-5a–d durch Kieselgel sehr langsam in die *trans*-Konfiguration isomerisiert werden, muss die Chromatographie schnell erfolgen; die isomerisierungs-freie Reinigung wurde mit der Trockensäulen-Chromatographie erreicht: Auf eine Füllung eines Nylonschlauches mit trockenem Kieselgel (mit 1% Fluoreszenzindikator F₂₅₄) wurde eine konzentrierte Lösung des Rohproduktes in CH₂Cl₂ aufgebracht und dann mit CH₂Cl₂ chromatographiert. Nachdem die mit UV-Licht detektierten Zonen vollständig getrennt waren (15–20 min), wurde die das reine Produkt enthaltende Zone herausgeschnitten und mit kaltem CH₂Cl₂ schnell eluiert. Das Eluat wurde bis zur beginnenden Trübung (Sättigung) eingengt, mit 60 ml Methanol überschichtet, und die nach 24 h bei –20 °C ausgefallenen Kristalle von *cis*-5a–d wurden isoliert.

Zur Darstellung der *trans*-Isomeren wurden konzentrierte Lösungen von *cis*-5a–d

auf eine in normaler Weise mit SiO₂ (1% F₂₅₄) gefüllten 80 cm Säule gegeben; durch Zugabe von wenig CH₂Cl₂ liess man die Zone etwa 3–5 cm die Säule herunterwandern; dann wurde die Säule 5 h bei Raumtemp. sich selbst überlassen. In dieser Zeit isomerisierten *cis*-**5a–d** weitgehend zu *trans*-**5a–d**. Bei der nun fortgesetzten Elution wanderte die *trans*-Konfiguration schneller als die noch vorhandene *cis*-Konfiguration und konnte so – analog wie bei *cis*-**5a–d** – aus dem Eluat kristallin isoliert werden.

cis-Chloro(2,6-bismethoxy-phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (*cis*-**5a**). 0.65 ml (5.0 mmol) 1,3-Bismethoxybenzol, 3.2 ml (5.0 mmol) 1.6 M n-C₄H₉Li/Hexan (Reaktionszeit 6 h bei 34°C), 0.79 g (1.0 mmol) **4** (Reaktionszeit 15 h bei 25°C). Ausb. 0.65 g (73%, bezogen auf eingesetztes **4**); Schmp. 240°C. IR (KBr, cm⁻¹): 550, 525, 510, 500 (*cis*-Konfiguration [7–13]); 298 (ν[Pt–Cl]; *cis*-Konfiguration). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 3.70 (s, 6H; CH₃O); 5.50–7.80 (kompl. m; 33H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 5.8/33.0. MS (EI): M⁺ m/e = 891 (ber. 891 für ¹⁹⁵Pt, ³⁵Cl), Analyse: Gef.: C, 55.37; H, 4.27. C₄₄H₃₉ClO₂P₂Pt · CH₂Cl₂ (977.2) ber.: C, 55.31; H, 4.23%.

trans-Chloro(2,6-bismethoxy-phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (*trans*-**5a**). 0.20 g (0.22 mmol) *cis*-**5a**, 50 g Kieselgel 60 (1% F₂₅₄); Ausbeute 0.12 g (60%); Schmp. 260°C. IR (KBr, cm⁻¹): 525, 514, 499 (*trans*-Konfiguration [7–13]); 286 (ν[Pt–Cl]; *trans*-Konfiguration). ¹H-NMR (CDCl₃): δ 3.15 (s; 6H; CH₃O); 5.25–7.85 (kompl. m; 33H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 6.0/33.5 MS (EI): M⁺ m/e = 891 (ber. 891 für ¹⁹⁵Pt, ³⁵Cl). Analyse: Gef.: C, 59.28; H, 4.38. C₄₄H₃₉ClO₂P₂Pt (892.0) ber.: C, 59.23; H, 4.41%.

cis-Chloro(2-ethoxy-6-methoxy-phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (*cis*-**5b**). 1.44 ml (10.0 mmol) 1-Ethoxy-3-methoxy-benzol [3], 6.4 ml (10.0 mmol) 1.6 M n-C₄H₉Li/Hexan (6 h, 35°C), 1.59 g (2.0 mmol) **4** (15 h, 25°C). Ausb. 1.10 g (61%); Schmp. 203°C (Zers.). IR (KBr, cm⁻¹): 550, 525, 516, 501 (*cis*-Konfiguration); 300 (ν[Pt–Cl]; *cis*-Konfiguration). ¹H-NMR (CDCl₃): 1.50 (t, ³J 7 Hz, 3 H; O-CH₂-CH₃); 3.60 (s, 3H, CH₃O); 3.71 (q, ³J 7 Hz; 2H; O-CH₂-CH₃); 5.75–7.75 (kompl. m; 33H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 3.0/3.0/1.9/33.1. MS (FD): M⁺ m/e = 905 (ber. 905 für ¹⁹⁵Pt, ³⁵Cl). Analyse: Gef.: C, 56.07; H, 4.25. C₄₅H₄₁ClO₂P₂Pt · CH₂Cl₂ (991.1) ber.: C, 55.75; H, 4.37%.

trans-Chloro(2-ethoxy-6-methoxy-phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (*trans*-**5b**). 0.30 g (0.36 mmol) *cis*-**5b**, 50 g Kieselgel 60 (1% F₂₅₄). Ausb. 0.23 g (70%); Schmp. 258°C (Zers.). IR (KBr, cm⁻¹): 520, 516, 501 (*trans*-Konfiguration); 284 (ν[Pt–Cl]; *trans*-Konfiguration). ¹H-NMR (CDCl₃): 1.20 (t, ³J 7 Hz; 3H; O-CH₂CH₃); 3.15 (s, 3H; CH₃O); 3.30 (q, ³J 7 Hz; 2H; O-CH₂CH₃); 5.10–7.80 (kompl. m; 33H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 3.4/5.0/33.4. MS (FD): M⁺ m/e = 905 (ber. 905 für ¹⁹⁵Pt, ³⁵Cl). Analyse: Ger. C, 59.32; H, 4.74. C₄₅H₄₁ClO₂P₂Pt (906.3) ber.: C, 59.64; H, 4.56%.

cis-Chloro(2-isopropoxy-6-methoxy-phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (*cis*-**5c**). 1.4 ml (10.0 mmol) 1-Isopropoxy-3-methoxy-benzol, 6.4 ml (10.0 mmol) 1.6 M n-C₄H₉Li/Hexan (6 h, 35°C), 1.58 g (2.0 mmol) **4** (17 h, 25°C). Ausb. 0.83 g (45%); Schmp. 180°C (Zers.). IR (KBr, cm⁻¹): 551, 519, 506, 498 (*cis*-Konfiguration); 305 (ν[Pt–Cl]; *cis*-Konfiguration). ¹H-NMR (CDCl₃): 1.31; 1.60 (d, ³J 6 Hz; d, ³J 6 Hz; 3H + 3H; nicht-äquivalente CH₃-CH-CH₃; *cis*-Konfiguration); 3.50 (s; 3H; CH₃O); 4.65 (quasi-sept; ³J 6 Hz; 1H; -CH-O-); 5.50–7.76 (kompl. m; 33H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 3.0/2.9/2.9/0.9/33.0. MS (FD): M⁺ m/e = 919 (ber. 919 für ¹⁹⁵Pt, ³⁵Cl). Analyse: Gef.: C, 60.05; H, 4.68. C₄₆H₄₃ClO₂P₂Pt (920.3) ber.: C, 60.03; H, 4.71%.

trans-Chloro(2-isopropoxy-6-methoxy-phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II)
(*trans-5c*). 0.30 g (0.33 mmol) *cis-5c*, 60 g Kieselgel (1% F₂₅₄); Ausb. 0.21 g (70%); Schmp. 255 °C. IR (KBr, cm⁻¹): 521, 515, 500 (*trans*-Konfiguration); 285 (ν [Pt–Cl]; *trans*-Konfiguration). ¹H-NMR (CDCl₃): 0.95 (d, ³J 6 Hz; 6H; äquivalente CH₃–CH–CH₃; *trans*-Konfiguration); 3.10 (s; 3H; CH₃O); 4.02 (sept., ³J 6 Hz; 1H; –O–CH–); 5.30–7.85 (kompl. m; 33H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 5.9/3.0/1.0/33.0. MS (FD): *M*⁺ *m/e* = 919 (ber. 919 für ¹⁹⁵Pt, ³⁵Cl). Analyse: Gef.: C, 60.05; H, 4.73. C₄₆H₄₃ClO₂P₂Pt (920.3) ber.: C, 60.03; H, 7.71%.

cis-Chloro(2-t-butoxy-6-methoxy-phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (*cis-5d*). 1.7 ml (10.0 mmol) 1-t-Butoxy-3-methoxy-benzol [3], 6.4 ml (10.0 mmol) 1.6 M n-C₄H₉Li/Hexan (6 h, 35 °C), 1.58 g (2.0 mmol) 4 (20 h, 25 °C). Ausb. 0.80 g (43%); Schmp. 175 °C (Zers.). IR (KBr, cm⁻¹): 552, 522, 510, 498 (*cis*-Konfiguration); 302 (ν [Pt–Cl]; *cis*-Konfiguration). ¹H-NMR (CDCl₃): 1.60 (s; 9H; C(CH₃)₃); 3.72 (s; 3H; CH₃O); 5.75–7.75 (kompl. m; 33H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 8.9/3.0/33.0. MS (FD): *M*⁺ *m/e* = 933 (ber. 933 für ¹⁹⁵Pt, ³⁵Cl). Analyse: Gef.: C, 60.21; H, 4.83. C₄₇H₄₅ClO₂P₂Pt (934.4) ber.: C, 60.42; H, 4.85%.

trans-Chloro(2-t-butoxy-6-methoxy-phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (*trans-5d*). 0.20 g (0.21 mmol) *cis-5d*, 50 g Kieselgel (1% F₂₅₄); Ausb. 0.15 g (75%); Schmp. 265 °C (Zers.). IR (KBr, cm⁻¹): 525, 514, 501 (*trans*-Konfiguration); 286 (ν [Pt–Cl]; *trans*-Konfiguration). ¹H-NMR (CDCl₃): 1.20 (s; 9H; C(CH₃)₃); 3.02 (s; 3H; CH₃O); 5.65–7.80 (kompl. m; 33H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 9.2/2.9/33.0. MS (FD): *M*⁺ *m/e* = 933 (ber. 933 für ¹⁹⁵Pt, ³⁵Cl). Analyse: Gef.: C, 59.97; H, 4.85. C₄₇H₄₅ClO₂P₂Pt (934.4) ber.: C, 60.42; H, 4.85%.

cis(2-Alkoxy-6-methoxy-phenyl)(2-methyl-phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II)
(*cis-1a–d*)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: In einen 100 ml Zweihalskolben (mit seitlichem Schlenk-Ansatz, Intensivkühler und Septum) wurden unter Ar-Atmosphäre 40 ml absol. Diethylether und die bei den einzelnen Verbindungen jeweils angegebenen Mengen 2-Bromtoluol und n-Butyllithium (1.6 molar in Hexan) unter Rühren bei Raumtemp. eingefüllt; die Mischung wurde 2 h bei Raumtemp. weitergerührt. Dann wurde – unter Ar-Gegenstrom bei Raumtemp. – die angegebene Menge *cis-5a–d* in einer Portion zugefügt und längere Zeit (s.u.) bei Raumtemp. weitergerührt; schliesslich wurde das überschüssige 2-Methyl-phenyllithium mit Eiswasser hydrolysiert. Nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit 60 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und auf 10 ml eingengt. Die nach Übersichten mit 50 ml Methanol innerhalb von 24 h bei –20 °C ausgefallenen Kristalle wurden isoliert und chromatographisch an 60 cm Kieselgel 60 in CH₂Cl₂/CHCl₃ (1/1) gereinigt.

cis-(2,6-Bismethoxy-phenyl)(2-methyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (*cis-1a*). 0.6 ml (5.0 mmol) 2-Bromtoluol, 3.2 ml (5.0 mmol) 1.6 M n-C₄H₉Li/Hexan, 0.89 g (1.0 mmol) *cis-5a* (Reaktionszeit 15 h). Ausb. 0.73 g (77%); Schmp. 178 °C (Zers.). IR (KBr, cm⁻¹): 542, 525, 518, 495 (*cis*-Konfiguration). ¹H-NMR (CDCl₃): 2.15 (s; 3H; CH₃); 3.45, 3.70 (s, s; 3H, 3H; CH₃O, CH₃O); 5.55–7.55 (kompl. m; 37H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 2.8/2.9/2.9/37.0. MS (FD): *M*⁺ *m/e* = 749 (ber. 749 für ¹⁹⁵Pt). Analyse: Gef.: C, 60.35; H, 4.51. C₅₁H₄₆O₂P₂Pt · CH₂Cl₂ (1032.8) ber.: C, 60.47; H, 4.68%.

cis-(2-Ethoxy-6-methoxy-phenyl)(2-methyl-phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II)
(*cis-1b*). 0.6 ml (5.0 mmol) 2-Bromtoluol, 3.2 ml (5.0 mmol) 1.6 M n-

C_4H_9Li /Hexan, 0.45 g (0.5 mmol) *cis-5b* (15 h). Ausb. 0.32 g (64%); Schmp. 190 °C (Zers.). IR (KBr, cm^{-1}): 541, 526, 518, 495 (*cis*-Konfiguration). 1H -NMR ($CDCl_3$): *E*: 1.65 (t; 3J 6 Hz; O- CH_2 - CH_3); 2.10 (s; CH_3); 3.45 (s; CH_3O); 3.3–3.9 (4 Quartetts der in *E* und *Z* nicht äquivalenten O- CH_2 - CH_3 ; keine sichere Zuordnung möglich); 5.55–7.65 (kompl. m; H_{aromat} in *E* + *Z*). *Z*: 1.65 (t; 3J 6 Hz); 2.20 (s; CH_3); 3.70 (s; CH_3O); gem. Int.-Verh. 2.8/3.3/5.0/37.0 (ber. für *E* + *Z* 3/3/5/37). MS (FD): $M^+ m/e = 961$ (ber. 961 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 64.44; H, 4.52. $C_{52}H_{48}O_2P_2Pt$ (962.0) ber.: C, 64.92; H, 5.03%.

cis(2-Isopropoxy-6-methoxy-phenyl)(2-methyl-phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (*cis-1c*). 1.2 ml (10.0 mmol) 2-Bromtoluol, 6.4 ml (10.0 mmol) 1.6 *M* $n-C_4H_9Li$ /Hexan, 0.92 g (1.0 mmol) *cis-5c* (20 h); Ausb. 0.40 g (41%); Schmp. 186 °C (Zers.). *E, Z*-Trennung; Merck-DC-Platten Kieselgel 60 F_{254} . 1H -NMR ($CDCl_3$): *E*: 1.40 1.50 (d, 3J 6 Hz; d, 3J 6 Hz; als Folge des Fehlens von Symmetrie-Elementen nicht äquivalente CH_3 -CH- CH_3 ; *cis*-Konfiguration); 2.10 (s; CH_3); 3.42 (s; CH_3O); 4.2 (quasi-sept., 3J 6 Hz; CH-O); 5.6–7.8 (kompl. m; H_{aromat} von *E* + *Z*). *Z*: 1.08 1.18 (d, 3J 6 Hz; d, 3J 6 Hz; nicht äquival. CH_3 -CH- CH_3); 2.22 (s; CH_3); 3.65 (s; CH_3O); 4.2 (quasi-sept., 3J 6 Hz); gem. Int.-Verh. (2.7 + 3.2 = 5.9)/(1.6 + 1.3 = 2.9)/1.0/38.3 (ber. 6/3/3/1/37). IR (KBr, cm^{-1}): 535, 525, 514, 495 (*cis*-Konfiguration). MS (FD): $M^+ m/e = 975$ (ber. 975 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 63.32; H, 5.13. $C_{53}H_{50}O_2P_2Pt$ (976.0) ber.: C, 63.22; H, 6.16%.

cis-(2-*t*-Butoxy-6-methoxy-phenyl)(2-methyl-phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (*cis-1d*). 0.6 ml (5.0 mmol) 2-Bromtoluol, 3.2 ml (5.0 mmol) 1.6 *M* $n-C_4H_9Li$ /Hexan, 0.47 g (0.5 mmol) *cis-5d* (20 h, 34 °C). Ausb. 0.05 g (8%); Schmp. 145 °C (Zers.). IR (KBr, cm^{-1}): 536, 525, 516, 495 (*cis*-Konfiguration). 1H -NMR ($CDCl_3$): 1.35 (s; $C(CH_3)_3$ *Z*); 1.50 (s; $C(CH_3)_3$ *E*); 2.02 (s; CH_3 *E*); 2.22 (s, CH_3 *Z*); 3.40 (s; CH_3O *E*); 3.68 (s; CH_3O *Z*); 5.6–7.8 (kompl. m; H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 9.4/3.2/37.0 (ber. 9/3/3/37). MS (FD): $M^+ m/e = 990$ (ber. 990 für ^{195}Pt).

Dank

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

Literatur

- 1 H.A. Brune und R. Hess, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) 429 und dort zitierte Literatur.
- 2 M. Wiege, Dissertation, Univ. Ulm, 1984.
- 3 *Organikum, Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 15. Aufl., S. 253; VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977.
- 4 K.A. Jensen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 229 (1936) 298.
- 5 Die Substituierbarkeit von *trans-4a–d* wurde nicht gesondert untersucht, weil gezielt *cis-1a–d* angestrebt wurden.
- 6 U. Bayer und H.A. Brune, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 226, 621.
- 7 W.D. Müller, Dissertation, Univ. Ulm 1985.
- 8 S. Mastin, *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 1003.
- 9 H.A. Brune und J. Ertl, *Liebigs Ann. Chem.*, (1980) 928.
- 10 H.A. Brune, J. Ertl, D. Grafl und G. Schmidtberg, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1141.
- 11 J. Ertl, D. Grafl und H.A. Brune, *Z. Naturforsch. B*, 37 (1982) 1082.
- 12 J. Ertl, T. Debaerdemaeker und H.A. Brune, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3960.
- 13 J. Ertl, Dissertation, Univ. Ulm, 1982.