

## Synthese und Isolierung von *E,Z*-atropisomeren substituierten *cis*-Bis(phenyl)bis(ligand)platin(II)-Verbindungen

Reinhard Baumgärtner <sup>a</sup>, Günther Schmidtberg <sup>b</sup> und Hans-Albert Brune <sup>\*a</sup>

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

(Eingegangen den 13. Oktober 1987)

### Abstract

The syntheses of *cis*-bis(phenyl)platinum(II) compounds with substituents of increasing Van der Waals volumes in the *ortho*-positions of the phenyl rings are reported. The existence of *E,Z*-atropisomers with respect to the torsion about the platinum–carbon  $\sigma$ -bonds in these compounds is demonstrated NMR-spectroscopically. The *E,Z*-diastereoisomers of bis(2-*t*-butoxymethyl-6-methyl-phenyl)[*P,P'*- $\eta^2$ -1,2-bis(diphenylphosphino)ethane]platinum(II) have been separated and isolated on a preparative scale.

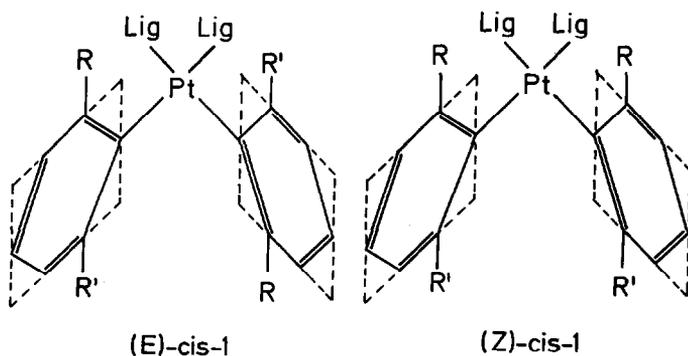
### Zusammenfassung

Die Synthesen von *cis*-Bis(phenyl)platin(II)-Verbindungen mit Substituenten steigenden Van der Waals-Volumens in den *ortho*-Positionen der Phenyl-Ringe werden beschrieben. An diesen Verbindungen wurde zunächst NMR-spektroskopisch die Existenz von *E,Z*-Atropisomeren hinsichtlich der Torsion um die Platin–Kohlenstoff  $\sigma$ -Bindungen nachgewiesen. Im Falle der Verbindung Bis(2-*t*-butoxy-6-methyl-phenyl)[*P,P'*- $\eta^2$ -1,2-bis(diphenylphosphino)ethan]platin(II) konnten das *E*- und *Z*-Konformere schliesslich getrennt und im präparativen Masstab isoliert werden.

---

In Verbindungen vom Typ *cis*-Bis(phenyl)bis(ligand)platin(II) (*cis*-1) stehen nach Strukturanalysen im Kristall die Ebenen der Phenyl-Ringe senkrecht – oder angenähert senkrecht – zu der Ebene, die durch die vom  $dsp^2$ -hybridisierten ("quadratisch ebenen") Platin ausgehenden Valenzen definiert ist [1–7].

Führt man in eine *ortho*-Position jedes Phenyl-Ringes einen Substituenten R (R' = H) oder in beide *ortho*-Positionen jedes Phenyl-Ringes jeweils zwei verschiedene Substituenten R und R' ein, so sind *E,Z*-Isomere zu erwarten. Die Existenz solcher Diastereoisomere konnte in Lösung bereits NMR-spektroskopisch nach-



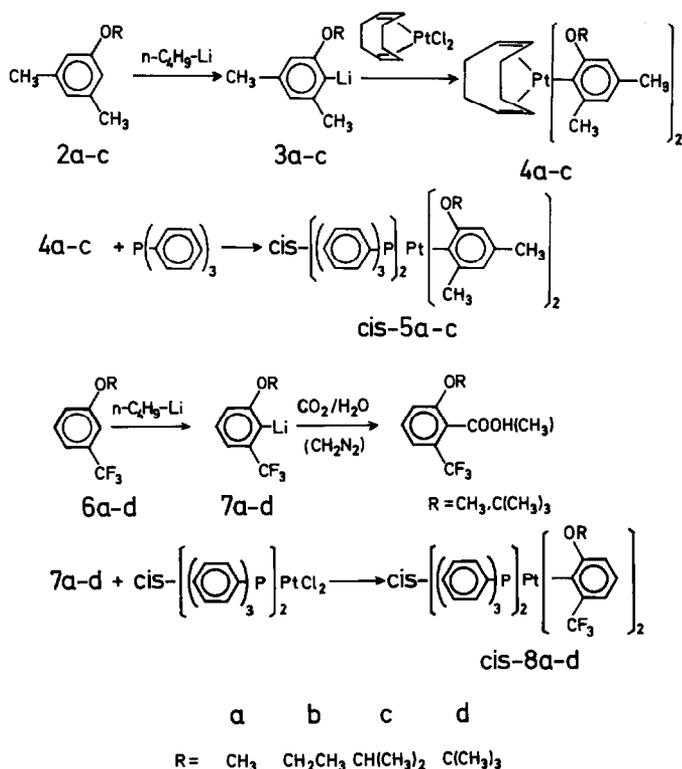
gewiesen werden [8,9], doch gelang die Isolierung solcher *E,Z*-Konformerer – offenbar als Folge zu niedriger Potentialbarriere der Torsion um die Platin–Kohlenstoff  $\sigma$ -Bindung – bisher nicht. Zum endgültigen Nachweis dieser Isomerieart haben wir daher durch Variation der *ortho*-ständigen Substituenten in den platin-gebundenen Phenyl-Ringen als auch durch Vergrößerung der Van der Waals Volumina und räumlichen Anordnung der beiden anderen Liganden die Potentialbarriere der Torsion und damit die Lebensdauern der Konformerer so weit zu vergrößern versucht, dass ihre präparative Isolierung gelingen könnte. In diesem Zusammenhang berichten wir hier über Synthesen weiterer Verbindungen vom Typ *cis-1* und über ihr Isomerie-Verhalten.

### Synthesen

1-Alkoxy-3,5-dimethylbenzol (**2a–c**) wurde zunächst mit *n*-Butyllithium zum 2-Alkoxy-4,6-dimethyl-phenyllithium (**3a–c**) metalliert; der Ort der Lithiierung in der *ortho*-Position zur Alkoxy-Gruppe folgte aus den Konstitutionen der aus **3a–c** synthetisierten platin-organischen Verbindungen **4a–c** und *cis*-**5a–c**. Aus **3a–c** konnten – trotz der voluminösen Substituenten in beiden *ortho*-Positionen zum Reaktionszentrum – mit Dichloro(1,2,5,6- $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)platin(II) [10] die Bis(2-alkoxy-4,6-dimethyl-phenyl)(1,2,5,6- $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)platin(II)-Verbindungen **4a–c** dargestellt werden, aus denen durch Ligandenaustausch mit Triphenylphosphan – unter Erhaltung der *cis*-Stellung der platingebundenen, jeweils zweifach *ortho*-substituierten Phenyl-Ringe – schliesslich die Verbindungen *cis*-Bis(2-alkoxy-4,6-dimethyl-phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (*cis*-**5a–c**) erhalten wurden.

Entsprechend wurden die 3-Alkoxy-trifluormethylbenzole **6a–d** mit – in diesen Reaktionen mit 1,2-Bis(dimethylamino)ethan aktiviertem – *n*-Butyllithium regio-spezifisch an der Position zwischen den beiden funktionellen Gruppen zu den 2-Alkoxy-6-trifluormethyl-phenyllithium-Verbindungen **7a–d** lithiiert. Der bei diesen Metallierungen einheitliche – sterisch an sich benachteiligte – Ort der Lithiierung wurde wiederum aus den Konstitutionen der aus **7a–d** dargestellten platinorganischen Verbindungen und für **7a** ( $R = \text{CH}_3$ ) und **7d** ( $R = \text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) [11\*] zusätzlich durch Carboxylierung mit Kohlendioxid/Wasser zu Carbonsäuren

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



und Bestimmung der Konstitutionen ihrer Methylester nachgewiesen. **7a-d** konnten – im Gegensatz zu **3a-c** – sogar unmittelbar mit *cis*-Dichlorobis(triphenylphosphan)platin(II) [12], trotz der voluminösen *ortho*-Substituenten wiederum unter Konfigurationserhalt, zu den *cis*-Bis(2-alkoxy-6-trifluormethyl-phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II)-Verbindungen *cis-8a-d* umgesetzt werden.

**4a-c**, *cis-5a-c* und *cis-8a-d* fielen als einheitliche kristalline Verbindungen an. Wurden die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dieser Verbindungen unmittelbar nach dem Auflösen der Kristalle in  $\text{CDCl}_3$  bei  $25^\circ\text{C}$  registriert, so beobachtete man – neben den komplexen, nicht auflösbaren Signalen der Cycloocta, 1,5-dien- bzw. der Triphenylphosphan-Liganden und den Signalen der aromatischen Protonen der platin-gebundenen Phenyl-Ringe – für **4a-c** und *cis-5a-c* erwartungsgemäss jeweils zwei Methyl-Singulett und die Subspektren der O-Alkylgruppen, in denen als Folge der Diastereotopie die Methylen-Protonen des O- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ -Substituenten als zwei Quartetts bzw. die beiden Methylgruppen des O- $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Substituenten als – bei 60 MHz allerdings nicht mehr immer vollständig auflösbares – doppeltes Dublett erschienen. Auch in *cis-8a-d* wurde das erwartete O-Alkyl-Subspektrum und zusätzlich im  $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum jeweils ein Singulett für die  $\text{CF}_3$ -Gruppe registriert. Nach einer – vom jeweiligen Substitutionstyp abhängigen – Zeitspanne bildete sich bei allen Verbindungen neben jedem beschriebenen jeweils ein neues Signal, dessen Intensität in dem Masse anstieg, wie diejenige des ursprünglichen abnahm, bis sich nach ausreichend langer Zeit ein – für alle Signalaare einer Verbindung übereinstimmendes – stationäres Intensitäts-Verhältnis eingestellt hatte.

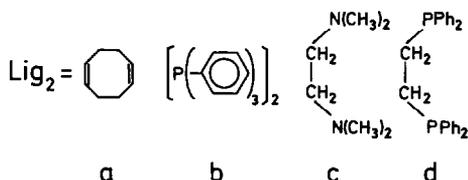
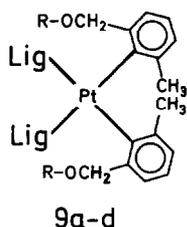
In diesen stationären Intensitäts-(= Konzentrations-)Verhältnissen überwogen bei allen Verbindungen die Edukte (*E*-Konformationen; s. u.). Versuche, die durch das Auftreten der zusätzlichen Signale nachgewiesenen neuen Verbindungen abzutrennen und zu isolieren, blieben in allen Fällen ohne Ergebnis: sowohl bei der fraktionierten Kristallisation als auch bei vollständiger Entfernung des Lösungsmittels oder gar bei Versuchen chromatographischer Trennungen wurden ausnahmslos die reinen Ausgangsverbindungen isoliert.

Wir deuteten diese Beobachtungen durch die Hypothese, dass in den kristallinen Verbindungen jeweils ein einheitliches Konformer vorlag, das in Lösung jedoch im Rahmen einer Gleichgewichtseinstellung und daher reversibel zu einem energie-reicheren Konformer isomerisierte, dessen Lebensdauer zwar für eine NMR-spektroskopische Identifizierung ausreichend lang, für die präparative Isolierung jedoch infolge zu niedriger Potentialbarriere der Torsion um die Platin-Phenyl- $\sigma$ -Bindungen zu kurz war. Auf der Basis stereochemischer Argumente – grösstmöglicher Abstand der voluminösen Alkoxy-Gruppen – ordneten wir den kristallinen Verbindungen und den in den Lösungen vorherrschenden Isomeren die *E*-Konformation zu. Die Richtigkeit dieser Zuordnung wurde für *cis*-5c durch eine Röntgen-Strukturanalyse [4] bestätigt und durch die Beobachtung, dass nach Zugabe eines chiralen Verschiebungsreagenzes die oben diskutierten Signale für die vorherrschenden (Ausgangs-) *E*-Konformer (chiral, daher Enantiomerenpaare) jeweils verdoppelt wurden, während diejenigen des anderen Konformers einfach blieben.

Nachdem alle Versuche zur präparativen Trennung der *E*, *Z*-Konformer von 4a-c, *cis*-5a-c und *cis*-8a-d ohne Ergebnis geblieben waren, haben wir versucht, die Potentialbarriere der Torsion um die Platin-Kohlenstoff  $\sigma$ -Bindungen dadurch weiter zu erhöhen, dass wir im (1,2,5,6- $\eta^4$ -Cycloocta-1,5-dien)bis(2-methoxymethyl-6-methyl-phenyl)platin(II) (9a) [9], an dem wir bereits spektroskopisch die Existenz von *E*, *Z*-Atropisomeren nachgewiesen hatten [9], den relativ kleinen Cycloocta-1,5-dien-Liganden durch voluminösere und möglichst starr fixierte Liganden substituierten. Tatsächlich gelang – trotz der sterischen Beeinträchtigung durch insgesamt vier *ortho*-ständige Substituenten – der Ligandenaustausch mit Triphenylphosphan, 1,2-Bis(dimethylamino)ethan und sogar 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan zu *cis*-Bis(2-methoxymethyl-6-methyl-phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (*cis*-9b), (2-Methoxymethyl-6-methyl-phenyl)[*N*, *N'*- $\eta^2$ -1,2-bis(dimethylamino)ethan]platin(II) (9c) und (2-Methoxymethyl-6-methyl-phenyl)[*P*, *P'*- $\eta^2$ -1,2-bis(diphenylphosphino)ethan]platin(II) (9d).

*cis*-9b entstand hierbei nach dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in Form von zwei Verbindungen im Verhältnis 80/20 ( $^{31}\text{P-NMR}$  78/22); sie besitzen beide nach dem  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum und auf Grund ihrer AB-Subspektren für die  $\text{CH}_2\text{O}$ -Protonen *cis*-Konfiguration. Bei der Isolierung fiel – abgeleitet aus dem Schmelzverhalten und aus der Tatsache, dass unmittelbar nach dem Wiederauflösen bereits das Verhältnis 80/20 eingestellt war – offensichtlich ein *E*, *Z*-Konformergemisch an; seine Trennung gelang jedoch nicht, weil sich *cis*-9b in Lösung unter  $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesener Abspaltung von Triphenylphosphan langsam zersetzte. Auch 9c bildete sich beim Ligandenaustausch als *E*, *Z*-Konformergemisch im Verhältnis 60/40; es konnte jedoch – aus bisher noch nicht geklärter Ursache – chromatographisch nicht in die Konformer aufgetrennt werden.

9d entstand bei dem bei Siedetemperatur in Dichlormethan durchgeführten Ligandenaustausch im Verhältnis *E*/*Z* = 32/68, übereinstimmend durch  $^1\text{H}$ - und



<sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie und quantitative Dünnschichtchromatographie ermittelt. An **9d** gelang nun die Auftrennung des Konformerengemisches durch Säulenchromatographie an desaktiviertem Aluminiumoxid in Methylenchlorid in die – bei Raumtemperatur – stabilen *E*- und *Z*-Konformeren. Die Zuordnung zu den Konformationen wurde wiederum durch Einsatz eines chiralen Verschiebungsreagenzes durchgeführt [13\*]. Wir versuchen zur Zeit, das Enantiomerenpaar (*E*)-**9d** in die Enantiomeren aufzutrennen.

Mit dieser Trennung war der Nachweis der Existenz von *E*,*Z*-Atropisomeren hinsichtlich der Torsion um die Platin–Kohlenstoff  $\sigma$ -Bindungen endgültig erbracht. Über die Bestimmung der Höhe der Potentialbarriere der Konformations-Isomerisierung (*E*)-**9d**  $\rightleftharpoons$  (*Z*)-**9d** wird gesondert berichtet.

## Experimenteller Teil

Verwendete Geräte und Methoden wie in Lit. [8]. Im Folgenden werden nur diejenigen spektroskopischen Daten mitgeteilt, die unmittelbar als Grundlagen für Konstitutions- und Konfigurations-Aussagen verwendet wurden; vollständige Angaben können für Vergleichszwecke angefordert werden.

### Synthesen

Alle präparativen Arbeiten wurden in scharf getrockneten Reaktionsgefäßen, soweit erforderlich, unter Ar-Schutzgas in der Schlenk-Technik durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel (absol.) wurden nach den bekannten Methoden absolutiert und nach der Destillation durch Einleiten von getrocknetem Argon von Sauerstoff befreit.

(1,2,5,6- $\eta^4$ -Cycloocta-1,5-dien)bis(2-methoxy-4,6-dimethyl-phenyl)platin(II) (**4a**). Zu einer Lösung von 2.72 g (20.0 mmol) 1-Methoxy-3,5-dimethylbenzol in 60 ml absol. Diethylether in einem 100 ml Schlenk-Zweihalskolben (mit Überdrossicherung, Septum und Magnetrührstab versehen) wurden unter Ar-Atmosphäre mit einer Injektionsspritze durch das Septum 12.5 ml (20.0 mmol) einer 1.6 molaren Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan gegeben; das Reaktionsgemisch wurde 93 h bei Raumtemp. gerührt. Anschliessend wurden bei 0 °C unter intensivem Rühren bei Ar-Gegenstrom 1.50 g (4.0 mmol) Dichloro(1,2,5,6- $\eta^4$ -cycloocta-1,5-dien)

platin(II) [10] in einer Portion zugegeben. Dann wurde innerhalb von 3 h unter fortgesetztem Rühren auf Raumtemp. erwärmt und schliesslich durch Eingiessen der Reaktionslösung in 100 ml Eiswasser die überschüssige lithium-organische Verbindung hydrolysiert. Das Hydrolyseprodukt wurde dreimal mit je 50 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert, und von den vereinigten organischen Extrakten nach Trocknung über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen. Der kristalline Rückstand wurde mit 20 ml Methanol digeriert, über  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Vakuum getrocknet und durch Chromatographie in einer mit Kieselgel 60 (70–230 mesh ASTM mit 1% Fluoreszenzindikator  $\text{F}_{254}$ ) gefüllten 80 cm Säule (2 cm inn. D.) gereinigt. Vom Eluat wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand wurde in dem gerade erforderlichen Volumen  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und die Lösung mit 50 ml Methanol überschichtet. Die nach 24 h bei  $-20^\circ\text{C}$  ausgefallenen Kristalle wurden isoliert und im Vakuum vom restlichen Lösungsmittel befreit. Ausb. 0.94 g (41%); farblose Kristalle; Schmp.  $205^\circ\text{C}$  (Zers.). IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3050, 3010 ( $\nu[\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}]$ ); 2990, 2950, 2920 ( $\nu[\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}]$ ); 2830 ( $\nu[\text{CH}_3\text{O}]$ ); 1087 ( $\nu[\text{C}(\text{sp}^3)\text{-O}]$ ); 820 ( $\gamma[\text{C-H}_{\text{aromat}}]$ ); 1,2,3,5-tetrasubstituiertes Benzol [14]); 442, 430 ( $\nu_{\text{as}}, \nu_{\text{s}}[\text{Pt-COD}]$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.82–2.80 (kompl. m der  $8\text{H}_{\text{aliph}}^{\text{at}}$  von COD); 4.40–5.60 (kompl. m der  $4\text{H}_{\text{olefin}}$  von COD); 2.13 (s;  $4\text{-CH}_3$ ); 2.48 (s;  $6\text{-CH}_3$ );  $^4\text{J}[^{195}\text{Pt,H}]$  6 Hz: *ortho*-Position); 3.73 (s;  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 6.25 (verbr. s;  $3\text{-H}_{\text{aromat}}$ ;  $^4\text{J}[^{195}\text{Pt,H}]$  22 Hz); 6.38 (verbr. s;  $5\text{-H}_{\text{aromat}}$ ;  $^4\text{J}[^{195}\text{Pt,H}]$  16 Hz); gem. Int.-Verh. 19.8/6.0/4.0/4.0 (ber.  $(6+6+6)/6/4/4$ ). MS (EI):  $M^+ m/e = 573$  (ber. 573 für  $^{195}\text{Pt}$ ). Analyse: Gef.: C, 54.25; H, 5.79.  $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Pt}$  (573.6) ber.: C, 54.44; H, 5.97%.

(1,2,5,6- $\eta^4$ -Cycloocta-1,5-dien)bis(2-ethoxy-4,6-dimethyl-phenyl)platin(II) (**4b**). Analog zu **4a** aus 3.00 g (20.0 mmol) 1-Ethoxy-3,5-dimethylbenzol, 12.5 ml (20.0 mmol) 1.6 M n-Butyllithium/Hexan und 1.50 g (4.0 mmol)  $[\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ . Ausb. 0.67 g (38%); farblose Kristalle; Schmp.  $199^\circ\text{C}$  (Zers.). IR (KBr): 3050 ( $\nu[\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}]$ ); 2985, 2930 ( $\nu[\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}]$ ); 1077 ( $\nu[\text{C}(\text{sp}^3)\text{-O}]$ ); 815 ( $\gamma[\text{C-H}_{\text{aromat}}]$ ); 1,2,3,5-tetrasubst. Benzol); 445, 410 ( $\nu_{\text{as}}, \nu_{\text{s}}[\text{Pt-COD}]$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.80–2.97 (kompl. m der  $8\text{H}_{\text{aliph}}^{\text{at}}$  aus COD); 5.07 (kompl. m der  $4\text{H}_{\text{olefin}}$  aus COD);  $^2\text{J}[^{195}\text{Pt,H}]$  42 Hz); 1.47 (t;  $^3\text{J}$  7 Hz;  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$ ); 3.95 (q;  $^3\text{J}$  7 Hz;  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$ ); 2.15 (s;  $4\text{-CH}_3$ ); 2.48 (s;  $6\text{-CH}_3$ );  $^4\text{J}[^{195}\text{Pt,H}]$  6 Hz); 6.22 (verbr. s;  $3\text{-H}_{\text{aromat}}$ ;  $^4\text{J}[^{195}\text{Pt,H}]$  22 Hz); 6.32 (verbr. s;  $5\text{-H}_{\text{aromat}}$ ;  $^4\text{J}[^{195}\text{Pt,H}]$  12 Hz); gem. Int.-Verh. 6.0/20.0/8.0/4.0 (ber.  $6/(8+6+6)/(4+4)/(2+2)$ ). MS (EI):  $M^+ m/e = 601$  (ber. 601 für  $^{195}\text{Pt}$ ). Analyse: Gef.: C, 55.88; H, 6.39.  $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_2\text{Pt}$  (601.7) ber.: C, 55.89; H, 6.37%.

(1,2,5,6- $\eta^4$ -Cycloocta-1,5-dien)-(E)-bis(2-isopropoxy-4,6-dimethyl-phenyl)platin(II) (**E-4c**). Analog zu **4a** aus 3.28 g (20.0 mmol) 1-Isopropoxy-3,5-dimethylbenzol, 12.5 ml (20.0 mmol) 1.6 M n-Butyllithium/Hexan und 1.50 g (4.0 mmol)  $[\text{Pt}(\text{COD})\text{Cl}_2]$ . Ausb. 0.78 g (31%); farblose Kristalle; Schmp.  $180^\circ\text{C}$  (Zers.). IR (KBr): 3060 ( $\nu[\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}]$ ); 2985, 2950, 2930 ( $\nu[\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}]$ ); 1378, 1366 (typ. für  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 1055 ( $\nu[\text{C}(\text{sp}^3)\text{-O}]$ ); 825 ( $\gamma[\text{C-H}_{\text{aromat}}]$ ); 1,2,3,5-Tetrasubstitution); 440, 410 ( $\nu_{\text{as}}, \nu_{\text{s}}[\text{Pt-COD}]$ ).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.80–2.83 (kompl. m der  $8\text{H}_{\text{aliph}}^{\text{at}}$  aus COD); 5.07 (verbr. s der  $4\text{H}_{\text{olefin}}$  aus COD);  $^2\text{J}[^{195}\text{Pt,H}]$  42 Hz); 1.37 (d,d;  $^3\text{J}$  6 Hz;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 4.55 (sept.;  $^3\text{J}$  6 Hz;  $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ); 2.15 (s;  $4\text{-CH}_3$ ); 2.44 (s;  $6\text{-CH}_3$ );  $^4\text{J}[^{195}\text{Pt,H}]$  6 Hz); 6.22 (verbr. s;  $3\text{-H}_{\text{aromat}}$ ;  $^4\text{J}[^{195}\text{Pt,H}]$  22 Hz); 6.32 (verbr. s;  $5\text{-H}_{\text{aromat}}$ ;  $^4\text{J}[^{195}\text{Pt,H}]$  12 Hz); gem. Int.-Verh. 11.8/20.0/6.0/3.9 (ber.  $12/(8+6+6)/(4+2)$ ). MS (EI):  $M^+ m/e = 629$  (ber. 629 für  $^{195}\text{Pt}$ ). Analyse: Gef. C, 57.12; H, 6.79.  $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{Pt}$  (629.8) ber. C, 57.22; H, 6.72%.

*cis-(E)-Bis(2-methoxy-4,6-dimethyl-phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) cis-(E)-5a.* 0.22 g (0.38 mmol) **4a** wurden mit 0.21 g (0.81 mmol) Triphenylphosphan in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> unter Rückfluss erhitzt und der Ligandenaustausch dünnenschicht-chromatographisch verfolgt. Nach vollständigem Umsatz (140 h) wurden Lösungsmittel und freigesetztes 1,5-COD im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde an SiO<sub>2</sub> in CHCl<sub>3</sub> chromatographiert; der nach Entfernung des Lösungsmittels von der Hauptfraktion verbliebene Rückstand wurde in dem gerade erforderlichen Volumen CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und diese Lösung mit 20 ml CH<sub>3</sub>OH überschichtet. Nach 24 h bei -20 °C wurden 0.35 g (87%) *cis-(E)-5a* · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> isoliert; farblose Kristalle; Schmp. 161 °C (Zers.). IR (KBr): 3060 ( $\nu$ [C(sp<sup>2</sup>)-H]); 2920 ( $\nu$ [C(sp<sup>3</sup>)-H]); 2830 ( $\nu$ [CH<sub>3</sub>O]); 1090 ( $\nu$ [C(sp<sup>3</sup>)-O]); 820 ( $\gamma$ [C-H<sub>aromat</sub>]; 1,2,3,5-Tetrasubstitution); 745, 697 (Monosubstitution); 538 (*cis*-Konfiguration [15]). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2.00 (verbr. s; 4- und 6-CH<sub>3</sub>); 3.52 (s; CH<sub>3</sub>O); 5.28 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); 5.48 (verbr. s; 3-H<sub>aromat</sub>; <sup>4</sup>J[<sup>195</sup>Pt,H] 20 Hz); 6.17 (verbr. s; 5-H<sub>aromat</sub>; <sup>4</sup>J[<sup>195</sup>Pt,H] 12 Hz); 6.67–7.68 (kompl. m; übrige H<sub>aromat</sub>); gem. Int.-Verh. 12.0/5.6/1.9/2.0/1.9/30.0 (ber. 12/6/2/2/2/30). <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>; H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ext. Stand.):  $\delta$  11.8 (<sup>1</sup>J[<sup>195</sup>Pt, <sup>31</sup>P] 1998 Hz; *cis*-Konfiguration [16,17]). MS (FD): *M*<sup>+</sup> *m/e* = 989 (ber. 989 für <sup>195</sup>Pt). Analyse: Gef.: C, 61.41; H, 5.05. C<sub>54</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1075.0) ber.: C, 61.45; H, 5.06%.

*cis-(E)-Bis(2-ethoxy-4,6-dimethyl-phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) cis-(E)-5b.* Analog zu *cis-5a* aus 0.18 g (0.30 mmol) **4b** und 0.17 g (0.61 mmol) PPh<sub>3</sub> in 3 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Reaktionsdauer 100 h. Ausb. 0.20 g (56%) *cis-(E)-5b* · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; farblose Kristalle, Schmp. 156 °C (Zers.). IR (KBr): 3070 ( $\nu$ [C(sp<sup>2</sup>)-H]); 2990 ( $\nu$ [C(sp<sup>3</sup>)-H]); 2920 ( $\nu$ [CH<sub>2</sub>O]); 1077 ( $\nu$ [C(sp<sup>3</sup>)-O]); 812 (1,2,3,5-Tetrasubstitution); 745, 699 (Monosubstitution); 538 (*cis*-Konfiguration [15]). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.97 (s; 4-CH<sub>3</sub>); 2.20 (s; 6-CH<sub>3</sub>; <sup>4</sup>J[<sup>195</sup>Pt,H] 5 Hz); 1.67 (t; <sup>3</sup>J 7 Hz; A-Teil des A<sub>3</sub>XY-Subspektrums von O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>); 2.68–3.37 (X-Teil von A<sub>3</sub>XY; E + Z); 3.40–4.07 (Y-Teil von A<sub>3</sub>XY; E + Z); 5.25 (s; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); 5.47 (verbr. s; 3-H<sub>aromat</sub>; <sup>4</sup>J[<sup>195</sup>Pt,H] 20 Hz); 6.13 (verbr. s; 5-H<sub>aromat</sub>; <sup>4</sup>J[<sup>195</sup>Pt,H] 13 Hz); 6.53–7.43 (kompl. m; übrige H<sub>aromat</sub>); gem. Int.-Verh. 6.0/6.0/6.0/2.1/2.2/31.0 (ber. 6/6/6/4/2/30). MS (FD); *M*<sup>+</sup> *m/e* = 1017 (ber. 1017 für <sup>195</sup>Pt). Analyse: Gef.: C, 58.85; H, 5.17. C<sub>57</sub>H<sub>58</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1188.0) ber.: C, 58.64; H, 5.09%.

*cis-(E)-Bis(2-isopropoxy-4,6-dimethyl-phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) cis-(E)-5c.* Analog zu *cis-5a* aus 0.19 g (0.30 mmol) **4c** und 0.17 g (0.61 mmol) PPh<sub>3</sub> in 3 ml CHCl<sub>3</sub>; Reaktionsdauer 170 h. Ausb. 0.18 g (51%) *cis-(E)-5c* · CHCl<sub>3</sub>; farblose Kristalle, Schmp. 176 °C (Zers.). IR (KBr): 3065 ( $\nu$ [C(sp<sup>2</sup>)-H]); 2990, 2930 ( $\nu$ [C(sp<sup>3</sup>)-H]); 1379, 1367 (typ. für C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 1048 ( $\nu$ [C(sp<sup>3</sup>)-O]); 825 (1,2,3,5-Tetrasubstitution); 745, 700 (Monosubstitution); 536 (*cis*-Konfiguration [15]). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 2.00 (s; 4-CH<sub>3</sub>); 2.28 (s; 6-CH<sub>3</sub>; <sup>4</sup>J[<sup>195</sup>Pt,H] 5 Hz); 1.42 (d,d; <sup>3</sup>J 6 Hz; CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 3.85 (sept; <sup>3</sup>J 6 Hz; CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 5.60 (verbr. s; 3-H<sub>aromat</sub>; <sup>4</sup>J[<sup>195</sup>Pt,H] 20 Hz); 6.18 (verbr. s; 5-H<sub>aromat</sub>; <sup>4</sup>J[<sup>195</sup>Pt,H] 13 Hz); 6.60–7.43 (kompl. m. der übrigen 30H<sub>aromat</sub> + CHCl<sub>3</sub>); gem. Int.-Verh. 6.0/6.0/12.2/1.8/2.0/2.0/30.6 (ber. 6/6/12/2/2/31). MS (FD): *M*<sup>+</sup> *m/e* = 1045 (ber. 1045 für <sup>195</sup>Pt). Analyse: Gef.: C, 59.95; H, 5.41. C<sub>58</sub>H<sub>60</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt · CHCl<sub>3</sub> (1165.5) ber.: C, 60.80; H, 5.27%.

*2-Methoxy-6-trifluormethyl-benzoessäure.* Zu einer Lösung von 6.4 ml (10.2 mmol) einer 1.6 molaren Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan in einem mit seitlichem Hahn, Überdruckventil, Septum und Magnetührstab bestückten 100 ml Kolben wurden bei 0 °C unter Ar bei intensivem Rühren mit einer Injektionsspritze durch

das Septum 1.15 g (10.0 mmol) 1,2-Bis(dimethylamino)ethan (Tetramethylethylendi-amin; TMEDA) getropft. Zu der nach 10 min ausgefallenen Molekülverbindung wurden bei 0 °C unter kräftigem Rühren 1.76 g (10.0 mmol) 1-Methoxy-3-trifluormethyl-benzol [18] gegeben; das Reaktionsgemisch wurde 1.5 h bei gleicher Temp. gerührt und dann mit 15 ml Diethylether versetzt. In diese Lösung von 2-Methoxy-6-trifluormethyl-phenyllithium (7a) wurde 10 min lang ein kräftiger Strom CO<sub>2</sub> eingeleitet. Dann wurden 30 ml 0.1 N Salzsäure zugegeben; nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase dreimal mit je 20 ml Diethylether extrahiert und von den vereinigten etherischen Phasen der Ether abgezogen und der Rückstand in dem gerade erforderlichen Volumen CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst. Die nach 24 h bei -20 °C ausgefallenen farblosen Kristalle wurden im Vakuum über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet. Ausb. 0.93 g (43%); Schmp. 129 °C. IR (KBr): 3140 (br;  $\nu$ [O-H]); 1700 ( $\nu$ [C=O]); 1322 ( $\nu$ [CF<sub>3</sub>]); 1240 ( $\nu$ [C(sp<sup>2</sup>)-O]); 1127 ( $\nu$ [C(sp<sup>3</sup>)-O]); 765, 735 (1,2,3-Trisubstitution [14]). <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>3</sub>C-CO-CD<sub>3</sub>): 3.87 (s; CH<sub>3</sub>O); 7.13–7.70 (kompl. m; 3H<sub>aromat</sub>); 9.47 (s; COOH). MS (EI): M<sup>+</sup> m/e = 220 (ber. 220). Analyse: Gef.: C, 49.19; H, 3.21. C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>F<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (220.1) ber.: C, 49.10; H, 3.20%.

2-Methoxy-6-trifluormethyl-benzoesäuremethylester. 0.95 g (4.3 mmol) der Carbonsäure wurden in 30 ml Diethylether gelöst und bis zur bleibenden Gelbfärbung (Ausbleiben der N<sub>2</sub>-Entwicklung) mit dem nach Lit. [19] dargestellten Diazomethan verestert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen, der flüssige Rückstand bei 87 °C/0.9 Torr destilliert und die Einheitlichkeit des Produktes gaschromatographisch geprüft. Ausb. 0.89 g (88%); farblose Flüssigkeit. IR (Film): 2845 ( $\nu$ [CH<sub>3</sub>O]); 1735 ( $\nu$ [C=O]); 1320 ( $\nu$ [CF<sub>3</sub>]); 765, 740 (1,2,3-Trisubstitution [14]). <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300 MHz): 3.21 (s; CH<sub>3</sub>O); 3.64 (s; COOCH<sub>3</sub>); 6.49 (C-Teil des ABC-Subspektrums; 3-H<sub>aromat</sub>); 6.95 (B-Teil; 4-H<sub>aromat</sub>); 6.99 (A-Teil; 5-H<sub>aromat</sub>); <sup>3</sup>J[3-H,4-H] 8.2 Hz; <sup>3</sup>J[4-H, 5-H] = 7.8 Hz (damit *ortho*-Positionen zwischen 3-H, 4-H und 4-H, 5-H bewiesen); <sup>4</sup>J[3-H,5-H] 1.5 Hz; gem. Int.-Verh. 3.1/3.0/1.1/1.0/1.1 (ber. 3/3/1/1/1). Analyse: Gef. C, 51.35; H, 3.92. C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>F<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (234.2) ber.: C, 51.29; H, 3.87%.

2-t-Butoxy-6-trifluormethyl-benzoesäure. Analog zur 2-Methoxy-6-trifluormethyl-benzoesäure aus 3.2 ml (5.1 mmol) 1.6 M n-Butyllithium/Hexan, 0.58 g (5.0 mmol) TMEDA, 1.10 g (5.0 mmol) 1-t-Butoxy-3-trifluormethyl-benzol [20]; Reaktionsdauer 2 h; 20 ml Diethylether; Umkristallisation aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan (1/4). Ausb. 0.87 g (66%); Schmp. 134 °C. IR (KBr): 3100 (br;  $\nu$ [O-H]); 1700 ( $\nu$ [C=O]); 755, 745 (1,2,3-Trisubstitution). <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>3</sub>C-CO-CD<sub>3</sub>): 1.47 (s; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 7.60–8.27 (kompl. m; 3H<sub>aromat</sub>); 10.47 (verbr. s; COOH); gem. Int.-Verh. 9.0/3.1/1.0 (ber. 9/3/1). MS (EI): M<sup>+</sup> m/e = 262 (ber. 262). Analyse: Gef.: C, 54.71; H, 5.04. C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>F<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (262.2) ber.: C, 54.97; H, 5.00%.

2-t-Butoxy-6-trifluormethyl-benzoesäuremethylester. Wie oben aus 0.87 g (3.3 mmol) 2-t-Butoxy-6-trifluormethyl-benzoesäure und Diazomethan [19] in 50 ml Diethylether. Ausb. 0.83 g (91%), farblose Flüssigkeit; Sdp. 74 °C/0.4 Torr. IR (Film): 1725 ( $\nu$ [C=O]); 1320 ( $\nu$ [CF<sub>3</sub>]); 755, 722 (1,2,3-Trisubstitution). <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>; 300 MHz): 1.19 (s; C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); 3.62 (s; COOCH<sub>3</sub>); 6.92 (C-Teil des ABC-Subspektrums; 3-H<sub>aromat</sub>); 6.95 (B-Teil; 4-H); 7.08 (A-Teil; 5-H); <sup>3</sup>J[3-H,4-H] 8.1 Hz; <sup>3</sup>J[4-H,5-H] 7.6 Hz (damit *ortho*-Position zwischen 3-H und 4-H bzw. 4-H und 5-H bewiesen; 1,2,3-Trisubstitution); <sup>4</sup>J[3-H,5-H] 0.9 Hz; gem. Int.-Verh. 9.0/3.1/2.0/1.1 (ber. 9/3/2/1). Analyse: Gef.: C, 56.59; H, 5.44. C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>F<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (276.3) ber.: C, 56.52; H, 5.47%.

*cis-(E)-Bis(2-methoxy-6-trifluormethyl-phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II)* (*cis-(E)-8a*). Zu der – wie oben beschrieben – aus 3.2 ml (5.1 mmol) 1.6 M n-Butyllithium/Hexan, 0.58 g (5.0 mmol) TMEDA, 0.88 g (5.0 mmol) 1-Methoxy-3-trifluormethyl-benzol [18] und 10 ml Diethylether hergestellten Lösung von **7a** wurden unter Ar-Gegenstrom bei Raumtemp. in einer Portion 0.79 g (1.0 mmol) *cis*-Dichlorobis(triphenylphosphan)platin(II) gegeben; das Reaktionssystem wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt, dann auf Eiswasser gegossen und das Hydrolysat dreimal mit je 30 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und dann vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde an SiO<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> chromatographiert, das gereinigte Produkt zur Trockne eingedampft und in dem gerade erforderlichen Volumen CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wieder gelöst. Aus der mit 40 ml Methanol überschichteten Lösung kristallisierten innerhalb 24 h bei –20 °C 0.39 g (34%) *cis-(E)-8a* · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> als farblose, plattenförmige Kristalle aus; Schmp. 173 °C (Zers.). IR (KBr): 2820 ( $\nu$ [CH<sub>3</sub>O]); 1324 ( $\nu$ [CF<sub>3</sub>]); 750, 722 (1,2,3-Trisubstitution); 540 (*cis*-Konfiguration [15]). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 3.52 (s; CH<sub>3</sub>O); 5.22 (s; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); 6.03, 6.53 (m, m; 3-H, 4-H); 6.73–7.57 (kompl. m; 5-H + 30H aus PPh<sub>3</sub>); gem. Int.-Verh. 6.2/2.1/2.1/32.0 (ber. 6/2/2/32). <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>; CFCl<sub>3</sub> int. Stand.):  $\delta$  –62.2 (s). MS (FD):  $M^+$   $m/e$  = 1069 (ber. 1069 für <sup>195</sup>Pt). Analyse: Gef. C, 55.27; H, 3.74. C<sub>53</sub>H<sub>44</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>6</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt (1154.9) ber.: C, 55.12; H, 3.84%.

*cis-(E)-Bis(2-ethoxy-6-trifluormethyl-phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II)* (*cis-(E)-8b*). Analog zu *cis-8a* aus 3.2 ml (5.1 mmol) 1.6 M n-Butyllithium/Hexan, 0.58 g (5.0 mmol) TMEDA, 0.95 g (5.0 mmol) 1-Ethoxy-3-trifluormethyl-benzol [18], 15 ml Diethylether und 0.79 g (1.0 mmol) *cis*-Dichlorobis(triphenylphosphan)platin(II); Reaktionsdauer 18 h; Reinigung durch Chromatographie an SiO<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Lösen in dem gerade erforderlichen Volumen CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Überschichten mit 30 ml Petrolether. Ausb. 0.24 g (20%) *cis-(E)-8b* · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; farblose Platten; Schmp. 176 °C (Zers.). IR (KBr): 2980 ( $\nu$ [CH<sub>3</sub>]); 2870 ( $\nu$ [CH<sub>2</sub>O]); 1325 ( $\nu$ [CF<sub>3</sub>]); 755, 725 (1,2,3-Trisubstitution); 542 (*cis*-Konfiguration [15]). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.67 (t; A<sub>3</sub>-Teil von A<sub>3</sub>XY-Subspektrum; <sup>3</sup>J 7 Hz); 2.70–3.33 (X-Teil; E + Z); 3.47–4.00 (Y-Teil; E + Z); 5.20 (s; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); 6.00, 6.55 (m, m; 3-H, 4-H); 6.71–7.66 (kompl. m; 5-H + PPh<sub>3</sub>); gem. Int.-Verh. 6.2/1.9/2.2/2.1/2.0/1.8/32.0 (ber. 6/2/2/2/2/2/32). <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>; CFCl<sub>3</sub> int. Stand.):  $\delta$  –62.2 (s). MS (FD):  $M^+$   $m/e$  = 1097 (ber. 1097 für <sup>195</sup>Pt). Analyse: Gef. C, 56.37; H, 4.19. C<sub>55</sub>H<sub>48</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>6</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt (1182.9) ber.: C, 55.85; H, 4.09%.

*cis-(E)-Bis(2-isopropoxy-6-trifluormethyl-phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II)* (*cis-(E)-8c*). Analog zu *cis-8a* aus 2.9 ml (4.5 mmol) 1.6 M n-Butyllithium/Hexan, 0.52 g (4.5 mmol) TMEDA, 0.92 g (4.5 mmol) 1-Isopropoxy-3-trifluormethyl-benzol [21], 20 ml Diethylether und 0.70 g (0.9 mmol) *cis*-Dichlorobis(triphenylphosphan)platin(II); Reaktionsdauer 92 h; Reinigung durch Chromatographie an SiO<sub>2</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Überschichten der gesättigten Lösung in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit Petrolether. Ausb. 0.18 g (17%) *cis-(E)-8c* · 0.5CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; farblose Kristalle, Schmp. 150 °C (Zers.). IR (KBr): 2985 ( $\nu$ [CH<sub>3</sub>]); 2930 ( $\nu$ [O-C-H]); 1322 ( $\nu$ [CF<sub>3</sub>]); 750, 720 (1,2,3-Trisubstitution); 538 (*cis*-Konfiguration [15]). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 1.37, 1.46 (d,d; A<sub>3</sub>-, B<sub>3</sub>-Teil vom A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>X-Subspektrum; <sup>3</sup>J 6 Hz, <sup>3</sup>J 6 Hz; Nicht-Äquivalenz beweist *cis*-Konfiguration); 4.02 (quasi-sept durch q, q; X-Teil, <sup>3</sup>J[A,X] = <sup>3</sup>J[B,X] = 6 Hz); 5.23 (s; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); 6.05, 6.50 (m, m; 3-H, 4-H); 6.67–7.60 (kompl. m; 5-H + PPh<sub>3</sub>); gem. Int.-Verh. 12.0/2.1/1.0/1.9/1.9/32.0 (ber. 12/2/1/2/2/32). <sup>19</sup>F-NMR (CDCl<sub>3</sub>; CFCl<sub>3</sub> int. Stand.):  $\delta$  –62.2 (s). MS (FD):  $M^+$   $m/e$  = 1125 (ber. 1125 für <sup>195</sup>Pt).

Analyse: Gef.: C, 58.54; H, 4.63.  $C_{56.5}H_{51}ClF_6O_2P_2Pt$  (1168.5) ber.: C, 58.13; H, 4.40%.

*cis-(E)-Bis(2-t-butoxy-6-trifluormethyl-phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II)* (*cis-(E)-8d*) und *cis-(Z)-Bis(2-t-butoxy-6-trifluormethyl-phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II)* (*cis-(Z)-8d*). Analog zu *cis-8a* aus 3.2 ml (5.1 mmol) 1.6 M n-Butyllithium/Hexan, 0.58 g (5.0 mmol) TMEDA, 1.10 g (5.0 mmol) 1-t-Butoxy-3-trifluormethyl-benzol [20], 20 ml Diethylether und 0.79 g (1.0 mmol) *cis*-Dichlorobis(triphenylphosphan)platin(II); Reaktionsdauer 27 h; Säulenchromatographie an  $SiO_2$  in  $CH_2Cl_2$ ; Überschichten der gesättigten Lösung in  $CH_2Cl_2$  mit 30 ml Methanol; 24 h bei  $-20^\circ C$ . Ausb. 0.39 g (31%) *cis-(E)-8d* ·  $CH_2Cl_2$  + *cis-(Z)-8d* ·  $CH_2Cl_2$  (89/11); Schmelzintervall  $159-165^\circ C$  (Zers.). IR (KBr): 2965 ( $\nu[CH_3]$ ); 1320 ( $\nu[CF_3]$ ); 759, 720 (1,2,3-Trisubstitution); 538 (*cis*-Konfiguration [15]).  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): *E* 1.45 (s;  $C(CH_3)_3$ ); 5.22 (s;  $CH_2Cl_2$ ); 6.03, 6.53 (m, m; 3-H, 4-H); 6.73–7.57 (kompl. m; 5-H +  $PPh_3$ ). *Z* 1.48 (s;  $C(CH_3)_3$ ); *E/Z* = 89/11, sonst wie *E*; gem. Int.-Verh. 18.0/2.1/2.1/1.9/32.0 (ber. 12/2/2/2/32).  $^{19}F$ -NMR ( $CDCl_3$ ;  $CFCl_3$  int. Stand.): *E*  $\delta$  -62.2; *Z*  $\delta$  -61.3 (*E/Z* = 81/19).  $^{31}P$ -NMR ( $CDCl_3$ ;  $H_3PO_4$  ext. Stand.): *E*  $\delta$  12.4;  $^1J[^{195}Pt, ^{31}P]$  1987 Hz (*cis*-Konfiguration [16,17]). *Z*  $\delta$  12.9;  $^1J[^{195}Pt, ^{31}P]$  1990 Hz (*cis*-Konfiguration); gem. Int.-Verh. *E/Z* = 87/13. MS (FD):  $M^+$   $m/e$  = 1153 (ber. 1153 für  $^{195}Pt$ ). Analyse: Gef.: C, 57.18; H, 4.61.  $C_{59}H_{56}Cl_2F_6O_2P_2Pt$  (1239.0) ber.: C, 57.19; H, 4.56%.

*cis-(E)-Bis(2-methoxymethyl-6-methyl-phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II)* (*cis-(E)-9b*) und *cis-(Z)-Bis(2-methoxymethyl-6-methyl-phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II)* (*cis-(Z)-9b*). 0.30 g (0.52 mmol) (1,2,5,6- $\eta^4$ -Cycloocta-1,5-dien)bis(2-methoxymethyl-6-methyl-phenyl)platin(II) (**9a**) [9] wurden mit 0.30 g (1.15 mmol)  $PPh_3$  in 15 ml  $CH_2Cl_2$  gelöst und 24 h bei Raumtemp., dann noch 3 h unter Rückfluss gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in  $CH_2Cl_2$  an Aluminiumoxid chromatographiert, das Produkt in dem gerade erforderlichen Volumen  $CH_2Cl_2$  gelöst und diese Lösung mit 30 ml Petrolether überschichtet. Die nach 24 h bei  $-20^\circ C$  ausgefallenen Kristalle wurden isoliert und im Vakuum über  $P_2O_5$  getrocknet. Ausb. 0.25 g *cis-(E)-9b* + *cis-(Z)-9b* (78/22). IR (KBr): 2810 ( $\nu[H_3CO]$ ); 1095 ( $\nu[C(sp^3)-O]$ ); 772, 728 (1,2,3-Trisubstitution); 537 (*cis*-Konfiguration [15]);  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 2.37, 2.85 (s, s;  $CH_3(E)$ ,  $CH_3(Z)$ ); 3.13, 3.45 (s, s 80/20;  $CH_3O(E)$ ,  $CH_3O(Z)$ ); 4.40–5.67 (kompl. m der nicht-äquival.  $CH_2-O$ ); 6.33–7.90 (kompl. m der  $H_{aromat}$ ); gem. Int.-Verh. 6.0/5.8/4.2/36.0 (ber. 6/6/4/36).  $^{31}P$ -NMR ( $CDCl_3$ ,  $H_3PO_4$  ext. Stand.): *E*  $\delta$  = 10.6;  $^1J[^{195}Pt, ^{31}P]$  = 1703 Hz (*cis*-Konfiguration [16,17]). *Z*  $\delta$  9.8;  $^1J[^{195}Pt, ^{31}P]$  1677 Hz (*cis*-Konfiguration); *E/Z* = 78 : 22. MS (FD):  $M^+$   $m/e$  = 989 (ber. 989 für  $^{195}Pt$ ). Analyse: Gef.: C, 65.36; H, 5.41.  $C_{54}H_{52}O_2P_2Pt$  (989.8) ber.: C, 65.53; H, 5.30%.

(*E*)-*Bis(2-methoxymethyl-6-methyl-phenyl)[N,N'- $\eta^2$ -1,2-bis(dimethylamino)ethan]platin(II)* (*E*)-**9c** und (*Z*)-*Bis(2-methoxymethyl-6-methyl-phenyl)[N,N'- $\eta^2$ -1,2-bis(dimethylamino)ethan]platin(II)* (*Z*)-**9c**. Analog zu *cis-9b* aus 0.20 g (0.35 mmol) **9a** und 0.20 g (1.74 mmol) TMEDA in 7 ml Aceton; Reaktionsdauer 3 h unter Rückfluss; *E* und *Z* trennten sich bei der Chromatographie nicht. Ausb. 0.16 g (82%) [(*E*)-**9c** + (*Z*)-**9c**] (60/40); farblose Nadeln. IR (KBr): 2812 ( $\nu[H_3CO]$ ); 1105 ( $\nu[C(sp^3)-O]$ ); 775, 731 (1,2,3-Trisubstitution).  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): *E* 2.97 (s;  $CH_3$ );  $^4J[^{195}Pt, H]$  9 Hz;  $CH_3$  damit *ortho* zu Pt); 2.17–2.93 (kompl. m der  $-CH_2-CH_2-$ ); 3.40 (s;  $CH_3O$ ); 4.43 (d; B-Teil von  $OCH_AH_B$ ;  $|^2J[H_A, H_B]|$  11 Hz;  $^4J[^{195}Pt, H_B]$  7 Hz;  $CH_2O$  daher *ortho* zu Pt; 1,2,3-Trisubstitution); 5.33 (d; A-Teil;  $|^2J[H_B, H_A]|$

11 Hz;  ${}^4J[{}^{195}\text{Pt},\text{H}_A]$  11 Hz); 6.60–7.73 (kompl. m der  $\text{H}_{\text{aromat}}$ ). Z 2.78 (s;  $\text{CH}_3$ ;  ${}^4J[{}^{195}\text{Pt},\text{H}]$  9 Hz;  $\text{CH}_3$  *ortho* zu Pt); TMEDA-Signale wie bei *E*; 3.50 (s;  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 4.63 (d; B-Teil von  $\text{OCH}_A\text{H}_B$ ;  $|{}^2J[\text{H}_A,\text{H}_B]|$  11 Hz;  ${}^4J[{}^{195}\text{Pt},\text{H}_B]$  7 Hz;  $\text{CH}_2\text{O}$  daher *ortho* zu Pt, 1,2,3-Trisubstitution); 5.52 (d; A-Teil;  $|{}^2J[\text{H}_B,\text{H}_A]|$  11 Hz;  ${}^4J[{}^{195}\text{Pt},\text{H}_A]$  11 Hz);  $\text{H}_{\text{aromat}}$  wie bei *E*; gem. Int.-Verh. 22.0/5.8/2.2/2.0/6.3 (ber. (6 + 16)/6/2/2/6). *E/Z* = 60/40. MS (FD):  $M^+$   $m/e$  = 581 (ber. 581 für  ${}^{195}\text{Pt}$ ). Analyse: Gef.: C, 49.78; H, 6.98; N, 5.04.  $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_2\text{Pt}$  (581.7) ber. C, 49.56; H, 6.59; N, 4.82%.

(*E*)-Bis(2-methoxymethyl-6-methyl-phenyl)[*P,P'*- $\eta^2$ -1,2-bis(diphenylphosphino)ethan]platin(II) (*E*)-**9d** und (*Z*)-Bis(2-methoxymethyl-6-methyl-phenyl)[*P,P'*- $\eta^2$ -1,2-bis(diphenylphosphino)ethan]platin(II) (*Z*)-**9d**. Analog zu *cis*-**9b** aus 0.57 g (1.0 mmol) **9a** und 0.42 g (1.1 mmol) 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan in 25 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Reaktionsdauer 21 h unter Rückfluss. Ausb. 0.67 g (78%) Rohprodukt aus (*E*)-**9d** + (*Z*)-**9d** (32/68).

(*E*)-**9d**. 0.200 g des Rohproduktes wurden in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  an 100 g Aluminiumoxid (50 cm Säule, 2 cm i. D.) chromatographiert. Die erste Fraktion wurde vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in dem gerade erforderlichen Volumen  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und diese Lösung mit 30 ml Methanol überschichtet. Nach 24 h bei  $-20^\circ\text{C}$  wurden 32 mg (48%, bezogen auf in 200 mg Rohprodukt enthaltenem) (*E*)-**9d** als farblose, rautenförmige Kristalle isoliert; sie wurden im Vakuum über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet. Schmp.  $277^\circ\text{C}$  (Zers.). IR (KBr): 2820 ( $\nu[\text{H}_3\text{CO}]$ ); 1095 ( $\nu[\text{C}(\text{sp}^3)-\text{O}]$ ); 880, 830 (typ. für *E*-Konformation); 775, 720 (1,2,3-Trisubstitution).  ${}^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.03 (s;  $\text{CH}_3$ ;  ${}^4J[{}^{195}\text{Pt},\text{H}]$  7 Hz;  $\text{CH}_3$  daher *ortho* zu Pt); 3.00 (s;  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 4.23 (d; B-Teil von  $\text{O-CH}_A\text{H}_B$ ;  $|{}^2J[\text{H}_A,\text{H}_B]|$  12 Hz;  ${}^4J[{}^{195}\text{Pt},\text{H}_B]$  7 Hz;  $\text{CH}_2\text{O}$  daher *ortho* zu Pt, damit 1,2,3-Trisubstitution bewiesen); 4.53 (d; A-Teil;  $|{}^2J[\text{H}_B,\text{H}_A]|$  12 Hz;  ${}^4J[{}^{195}\text{Pt},\text{H}_A]$  8 Hz); 1.97–2.27 (kompl. m der  $\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ); 6.50–7.95 (kompl. m der  $\text{H}_{\text{aromat}}$ ); gem. Int.-Verh. 10.0/6.1/2.1/2.0/26.5 (ber. (6 + 4)/6/2/2/26).  ${}^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext. Stand.):  $\delta$  32.5;  ${}^1J[{}^{195}\text{Pt}, {}^{31}\text{P}]$  1719 Hz. MS (FD):  $M^+$   $m/e$  = 863 (ber. 863 für  ${}^{195}\text{Pt}$ ). Analyse: Gef.: C, 60.96; H, 5.25.  $\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$  (863.9) ber.: C, 61.18; H, 5.37%.

(*Z*)-**9d**. Isolierung aus der 2. Fraktion analog zur Aufarbeitung bei (*E*)-**9d**. Ausb. 51%); farblose Nadeln; Schmp.  $277^\circ\text{C}$  (Zers.). IR (KBr): 2820 ( $\nu[\text{H}_3\text{CO}]$ ); 1100 ( $\nu[\text{C}(\text{sp}^3)-\text{O}]$ ); 875, 820 (typ. für *Z*-Konformation); 775, 720 (1,2,3-Trisubstitution).  ${}^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): 2.05 (s; 6- $\text{CH}_3$ ;  ${}^4J[{}^{195}\text{Pt},\text{H}]$  6 Hz; daher *ortho* zu Pt); 3.12 (s;  $\text{CH}_3\text{O}$ ); 3.93 (d; B-Teil von  $\text{OCH}_A\text{H}_B$ ;  $|{}^2J[\text{H}_A,\text{H}_B]|$  11 Hz;  ${}^4J[{}^{195}\text{Pt},\text{H}_B]$  8.5 Hz, daher auch  $\text{OCH}_2$  *ortho* zu Pt; 1,2,3-Trisubstitution); 4.65 (d; A-Teil;  $|{}^2J[\text{H}_B,\text{H}_A]|$  11 Hz;  ${}^4J[{}^{195}\text{Pt},\text{H}_A]$  9.5 Hz); 1.92–2.60 (kompl. m der  $\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ); 6.50–7.60 (kompl. m der  $\text{H}_{\text{aromat}}$ ); gem. Int.-Verh. 9.5/6.0/1.9/1.9/25.8 (ber. (6 + 4)/6/2/2/26).  ${}^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ;  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext. Stand.):  $\delta$  32.0;  ${}^1J[{}^{195}\text{Pt}, {}^{31}\text{P}]$  1698 Hz. MS (FD):  $M^+$   $m/e$  = 863 (ber. 863 für  ${}^{195}\text{Pt}$ ). Analyse: Gef.: C, 60.88; H, 5.48.  $\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$  (863.9) ber.: C, 61.18; H, 5.37%.

## Dank

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

## Literatur

- 1 J. Ertl, T. Debaerdemaeker und H.-A. Brune, Chem. Ber., 115 (1982) 3860.
- 2 H.-A. Brune, M. Wiege und T. Debaerdemaeker, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 359.
- 3 H.-A. Brune, M. Wiege und T. Debaerdemaeker, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 907.
- 4 T. Debaerdemaeker, R. Baumgärtner und H.-A. Brune, Z. Kristallogr., 1987 (im Druck).
- 5 T. Debaerdemaeker, B. Stapp und H.-A. Brune, Acta Cryst., 1987 (im Druck).
- 6 T. Debaerdemaeker, C. Weisemann und H.-A. Brune, Acta Cryst., 1987 (im Druck).
- 7 T. Debaerdemaeker, K. Berhalter, C. Weisemann und H.-A. Brune, Acta Cryst., 1987 (im Druck).
- 8 R. Baumgärtner, G. Laube, G. Schmidtberg und H.-A. Brune, J. Organomet. Chem., 332 (1987) 221.
- 9 R. Baumgärtner und H.-A. Brune, J. Organomet. Chem., 332 (1987) 379.
- 10 H.C. Clark und L.E. Manzer, J. Organomet. Chem., 59 (1973) 411.
- 11 Das 1-t-Butoxy-3-trifluormethyl-benzol (**6d**) wurde bei dieser Reaktionsfolge zusätzlich zu **6a-c** eingesetzt, um einerseits zu prüfen, ob der Ort der Metallierung ausschließlich durch elektronische oder auch durch sterische Einflüsse bestimmt wird; andererseits sollte durch den t-Butoxy-Substituenten eine maximal erreichbare Potentialbarriere der Rotation in den angestrebten Phenyl-Platin-Bindungen erzeugt werden.
- 12 K.A. Jensen, Z. Anorg. Allg. Chem., 229 (1936) 298.
- 13 Das *E/Z*-Verhältnis wird bei allen denjenigen Verbindungen, in denen als Folge zu niedriger Potentialbarriere die *E, Z*-Isomeren sich bei Raumtemperatur schnell ineinander umlagern, durch die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts bestimmt; in diesen dynamischen Systemen herrscht die *E*-Konformation vor. Bei **9d** ist diese Gleichgewichts-Einstellung bei Raumtemperatur ausgeschlossen; das hier gemessene *E/Z*-Verhältnis (32/78) wird daher durch die Struktur des Übergangszustandes bei der Entstehung von (*E*)- bzw. (*Z*)-**9d** bestimmt. Das Vorherrschen der *Z*-Konformation kann als Konsequenz der geometrischen Verhältnisse beim (zweistufigen) Ligandenaustausch verstanden werden.
- 14 D.H. Williams und I. Fleming, Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung, Thieme Verlag, Stuttgart, 1985, 5. Aufl., S. 65; 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.
- 15 H.-A. Brune, R. Hess und G. Schmidtberg, J. Organomet. Chem., 303 (1986) 429 und dort zitierte Literatur.
- 16 H.-A. Brune, M. Falck, R. Hemmer und H.G. Alt, Chem. Ber., 117 (1984) 2803.
- 17 H.G. Alt, W.-D. Müller, J. Unsin und H.-A. Brune, J. Organomet. Chem., 307 (1986) 121.
- 18 E.T. McBee, R.O. Bolt, P.J. Graham und R.F. Tebbe, J. Am. Chem. Soc., 69 (1947) 947.
- 19 K. Tamao, K. Sumitani und M. Kumada, J. Am. Chem. Soc., 94 (1972) 4374.
- 20 J.I.G. Cadogan, J.K.A. Hall und J.T. Sharp, J. Chem. Soc. C, (1967) 1860.
- 21 A. Mooradien, T.J. Slauson und S.J. Marsala, J. Am. Chem. Soc., 73 (1951) 3470.