

Bestimmung der Potentialbarrieren für die *E,Z*-Konformations-Isomerisierung um sterisch behinderte Platin–Kohlenstoff- σ -Bindungen

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 11. Februar 1988)

Abstract

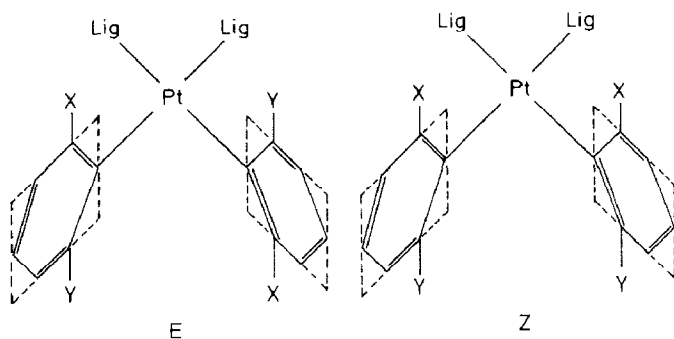
Rotation about platinum–carbon σ -bonds is sterically hindered by the *ortho*-substituents in the phenyl rings in chloro(1,2,5,6- η^4 -cycloocta-1,5-diene)(2-methoxymethylphen-1-yl)platinum(II) (**1a**), chloro(1,2,5,6- η^4 -cycloocta-1,5-diene)(2-methoxymethyl-6-methyl-phen-1-yl)platinum(II) (**1b**), (1,2,5,6- η^4 -cycloocta-1,5-diene)bis(2-methoxymethyl-phen-1-yl)platinum(II) (**2a**) and (1,2,5,6- η^4 -cycloocta-1,5-diene)-bis(2-methoxymethyl-6-methyl-phen-1-yl)platinum(II) (**2b**). Activation energies for the isomerization between the conformations of the phenyl rings that take place via this rotation have been determined as far as possible by the application of various ^1H NMR spectroscopic methods.

Zusammenfassung

In den Verbindungen Chloro(1,2,5,6- η^4 -cycloocta-1,5-dien)(2-methoxymethylphen-1-yl)platin(II) (**1a**), Chloro(1,2,5,6- η^4 -cycloocta-1,5-dien)(2-methoxymethyl-6-methyl-phen-1-yl)platin(II) (**1b**), (1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)bis(2-methoxymethyl-phen-1-yl)platin(II) (**2a**) und (1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)bis(2-methoxymethyl-6-methyl-phen-1-yl)platin(II) (**2b**) sind die Rotationen um die Platin–Kohlenstoff- σ -Bindungen durch die *ortho*-ständigen Substituenten in den Phenyl-Ringen sterisch gehindert. Die Aktivierungs-Parameter für die über diese Rotationen verlaufenden Isomerisierungen zwischen den stabilen Konformationen der Phenyl-Ringe wurden – soweit zugänglich – mit verschiedenen ^1H -NMR-spektroskopischen Methoden bestimmt.

In Verbindungen vom Typ *cis*-Bis(phenyl)bis(ligand)platin(II) stehen nach Strukturbestimmungen in kristalliner Phase die beiden platin-gebundenen Phenyl-Ringe senkrecht – oder nahezu senkrecht – zu derjenigen Ebene, welche durch die vom dsp^2 -hybridisierten (quasi “quadratisch-ebenen”) Platin ausgehenden Valenzen definiert wird [1–8]. Führt man in jeweils eine *ortho*-Position jedes Phenyl-Ringes einen Substituenten X (Y = H) oder in die beiden *ortho*-Positionen jedes der beiden

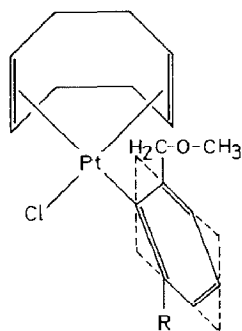
Phenyl-Ringe zwei verschiedene Substituenten X und Y ein, so sind *E*, *Z*-Konformere denkbar.



Alle bisher röntgenographisch untersuchten Verbindungen kristallisierten jedoch ausschliesslich in der stabileren *E*-Konformation [9–11]. Dagegen konnte in Lösung ¹H-NMR-spektroskopisch die Existenz miteinander im thermischen Gleichgewicht stehender *E*, *Z*-Konformerer nachgewiesen werden [9–11]. Die Lebensdauern dieser Konformerer reichten zwar für deren NMR-spektroskopischen Nachweis aus, waren jedoch als Folge zu niedriger Potentialbarrieren für die Rotation um die Platin-Kohlenstoff- σ -Bindungen für eine Trennung und Isolierung zu kurz. Durch Einführung besonders voluminöser und konformativ starrer zweizähliger Co-Liganden (LigLig) gelang schliesslich auch die Isolierung stabiler *E*- und *Z*-Konformerer im präparativen Massstab [11].

Wir haben uns nun für die Höhe der die Lebensdauern der Konformerer bestimmenden Potentialbarrieren der Rotation um die Platin-Kohlenstoff- σ -Bindungen und für ihre Abhängigkeit vom Charakter der *ortho*-ständigen Substituenten und von den Nachbar-Liganden interessiert und berichten in dieser Arbeit über die ¹H-NMR-spektroskopische Bestimmung der Aktivierungsparameter für die *E*, *Z*-Konformationsisomerisierung. Die dafür geeigneten Bestimmungsmethoden werden jeweils durch die Lebensdauern der Konformerer bestimmt; die Messergebnisse werden in der Reihenfolge steigender Potentialbarrieren referiert.

Bereits in der Verbindung vom Typ **1a** lässt sich eine zeitlich stationäre senkrechte Orientierung des Phenyl-Ringes zu der durch die vom *dsp*²-hybridisierten

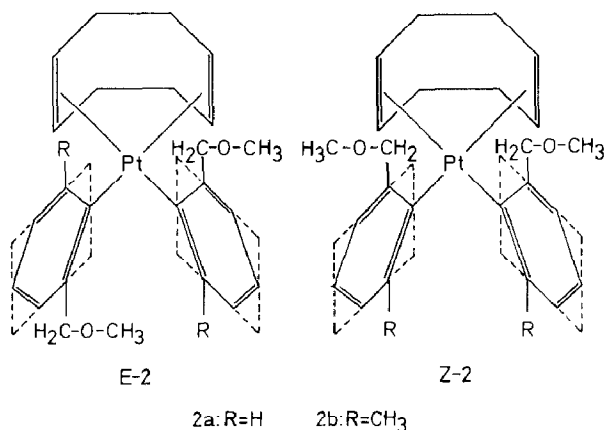


- 1a R=H
1b R=CH₃

Platin ausgehenden Valenzen definierten Ebene (im Folgenden als "Platin-Ebene" abgekürzt) und eine Konformationsisomerisierung zwischen zwei – allerdings in achiralen Lösungsmitteln ununterscheidbaren, weil zueinander enantiomeren – Konformeren nachweisen ($\text{CH}_2\text{-O-CH}_3$ oberhalb bzw. unterhalb der Platin-Ebene): im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erzeugen die beiden Methylen-Protonen des $\text{CH}_2\text{-O-CH}_3$ -Substituenten bei Raumtemperatur ein doppeltes Dublett; dieses AB-Spektrum ($\delta_{\text{A}} = 5.51$; $\delta_{\text{B}} = 5.06$ ppm) zeigt den diastereotopen Charakter beider Protonen und damit die – innerhalb der Zeitskala der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie – zeitlich stationäre senkrechte (oder annähernd senkrechte) Anordnung des Phenyl-Rings zur Platin-Ebene auch für das nicht in einen Kristall eingebaute sondern in Lösung befindliche – also quasi-freie – Molekül an. Temperatur-Erhöhung erzeugt bei 110°C Koaleszenz beider Signale als Folge des schnellen Platzwechsels beider Protonen durch reversible Isomerisierung zwischen beiden ununterscheidbaren Konformeren (s.o.). Aus der – bei Raumtemperatur und 60 MHz bestimmten – Frequenzdifferenz $\Delta\nu = 27$ Hz ergibt sich damit die Geschwindigkeitskonstante für die Isomerisierung bei der Koaleszenztemperatur zu $k_{\text{koal}} = 60 \text{ s}^{-1}$ [12]. Daraus errechnet sich für die freie Aktivierungsenthalpie bei $T_{\text{koal}} 383.2 \text{ K}$ $\Delta G^\ddagger 81.5 \text{ kJ/mol}$ (19.5 kcal/mol). An **1b** kann bis 140°C (Lösungsmittel Chlorbenzol) lediglich eine Linienverbreiterung, jedoch keine Koaleszenz beobachtet werden. Eine weitere Steigerung der Temperatur ist wegen der begrenzten thermischen Stabilität von **1b** ausgeschlossen. Daher lässt sich aus der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchung nur ableiten, dass auch in **1b** die gleiche Konformationsisomerisierung möglich ist, deren freie Aktivierungsenthalpie als Konsequenz der zusätzlichen *ortho*-Methylgruppe (bei praktisch gleicher Frequenzdifferenz $\delta\text{H}_{\text{A}} - \delta\text{H}_{\text{B}}$ und $T_{\text{koal}} > 140^\circ\text{C}$) grösser als 82 kJ/mol ist. Der Austauschmechanismus, über den in **1a** die bei tiefen Temperaturen diastereotopen Protonen der $\text{CH}_2\text{-O-Gruppe}$ oberhalb der Koaleszenztemperatur ununterscheidbar werden, ist die Rotation des *ortho*-substituierten Phenyl-Rings um die Platin-Kohlenstoff- σ -Bindung. Fügt man der Lösung von **1b** das Verschiebungsreagenz $\text{Pr}(\text{fod})_3$ [Tris(1,1,1,2,2,3,3-heptafluor-7,7-dimethyl-4,6-octandionato) praseodym(III)] hinzu, so resultiert eine Verringerung der Frequenzdifferenz $\Delta\nu$; dies hat nach Lit. [13] eine Absenkung der Koaleszenztemperatur zur Folge. Zwar kann in dem oben umschriebenen Temperaturbereich auch unter diesen Bedingungen der Koaleszenzpunkt der Signale noch nicht erreicht werden, doch wird durch eine vergrößerte Linienverbreiterung die weitere Annäherung an die Koaleszenz und damit die Beschleunigung des Austauschprozesses als Folge der Temperaturerhöhung nachgewiesen. Damit ist nun zweifelsfrei die Möglichkeit der Rotation des Phenyl-Rings um die Platin-Kohlenstoff- σ -Bindung auch für **1b** bestätigt.

Für die Bis(phenyl)platin(II)-Verbindungen **2a** und **2b**, die in kristalliner Form ausschliesslich in der *E*-Konformation isoliert werden [8,10], treten in Lösung $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch unterscheidbare *E*- und *Z*-Konformere auf.

Dabei bilden die chiralen *E*-Konformeren jeweils Enantiomerenpaare [11]. Die aus Mittelwerten der zehnfach gemessenen Intensitäten der $\text{CH}_3\text{O-}$ (**2a**) bzw. $\text{CH}_3\text{O-}$ und CH_3 -Signale (**2b**) errechneten Gleichgewichtskonstanten $K = X_{\text{E}}/X_{\text{Z}}$ (X = Molenbrüche) der sich nach ausreichend langer Zeit nach dem Auflösen der Kristalle von **2a,b** einstellenden stationären Konzentrationen betragen für **2a** (in CD_2Cl_2 ; -20 bis $+10^\circ\text{C}$) 4.556 und für **2b** (CDCl_3 ; -20 bis $+40^\circ\text{C}$) 1.326 und sind in den angegebenen Temperaturbereichen im Rahmen der Messgenauigkeit



temperaturunabhängig. Daraus errechnen sich die Differenzen ΔG_0 der freien Standard-Enthalpien zu:

	T (K)		ΔG_0 (kJ/mol)
2a	253.2	CD ₂ Cl ₂	-3.2
	313.2	CD ₂ Cl ₂	-3.9
2b	253.2	CDCl ₃	-0.5
	313.2	CDCl ₃	-0.8

Im ¹H-NMR-Spektrum von **2a** erscheinen die Signale der CH₂O-Gruppen als Koaleszenz-Signal; erst unterhalb -10 °C erzeugen die *E*- und *Z*-Konformationen separate Signale. Da jedoch das *Z*-Konformer zu nur 18% am Gleichgewichtsgemisch beteiligt ist, verschwindet das AB-Spektrum seiner CH₂-Protonen der Methoxymethyl-Substituenten unter den intensiven Signalen des *E*-Konformeren und entzieht sich so der exakten Intensitätsmessung. Daher wurden für **2a** die Aktivierungsparameter der *E*, *Z*-Isomerisierung (Gleichgewichtseinstellung) mit der Linienformanalyse nach Gutowski und Holm [13] aus der Linienform von im Koaleszenzbereich auftretenden Signalen austauschender Kerne durch Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Signalformen ("trial- and error"-Verfahren) bestimmt. Dabei wurde ein ausreichend grosser Unterschied der Präzisionsfrequenzen durch Zugabe geringer Mengen des Verschiebungsreagenzes Pr(fod)₃ hergestellt; die Anwesenheit dieser paramagnetischen Verbindung stört die Analyse nicht, weil die durch sie verursachte Linienverbreiterung lediglich eine T_1 -Verkürzung zur Folge hat und für alle Temperaturen gleich in die Halbwertsbreite Δ der Signale eingeht. Aus den mit den gemessenen Linienbreiten zusammenhängenden temperaturabhängigen transversalen Relaxationszeiten T_2 [12] wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten für den Wechsel der Larmor-Frequenzen und damit für die *E*, *Z*-Isomerisierung abgeleitet. Die durch Modifizierung der Bloch'schen Gleichungen für den chemischen Austausch erhaltene Gleichung [12] für die Linienform des Resonanzsignals der CH₃OCH₂-Protonen wurde in Anlehnung an das Programm von Günther [12] in Fortran 77 programmiert. Als systembedingte Grössen wurden die experimentellen Werte $X_E = 0.82$; $X_Z = 0.18$; $\delta\nu = 15$ Hz; $\Delta = 3$ Hz; ν für den Bereich um den Mittelpunkt des Signals von -50 bis +40

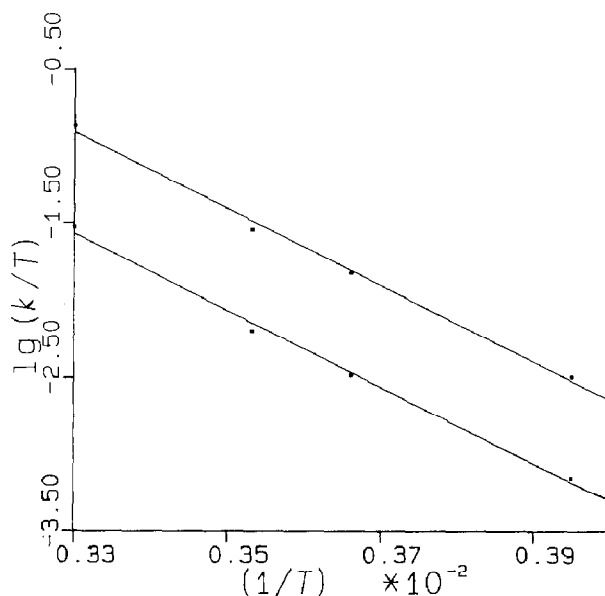


Fig. 1. Lineare Regression von $\lg(k/T)$ gegen $1/T$ für Z-2a (obere Gerade) und E-2a (untere Gerade).

Hz eingesetzt. Mit diesen festen Werten wurden dann für verschiedene Lebensdauern τ die theoretischen Linienformen berechnet und solange variiert, bis vollständige Übereinstimmung mit den experimentellen temperaturabhängigen Spektren erreicht war. Auf diese Weise konnten bestimmten Temperaturen τ -Werte zugeordnet werden, aus denen sich nach

$$\tau_E = \tau/X_Z = 1/k_E \quad \text{und} \quad \tau_Z = \tau/X_E = 1/k_Z$$

folgende Geschwindigkeitskonstanten k_E und k_Z ergaben:

T (K)	k_Z (s^{-1})	k_E (s^{-1})
253.2	0.820	0.180
273.2	4.100	0.900
283.2	8.200	1.800
303.2	41.000	9.009

Aus diesen Geschwindigkeitskonstanten wurden auf der Grundlage der Eyring-Theorie in bekannter Weise [12] aus der Steigung und dem Achsenabschnitt der durch Auftragung von $\log(k/T)$ gegen $1/T$ resultierenden Geraden (s. Fig. 1) folgende Aktivierungsparameter erhalten.

Geschwindigkeitskonstante (s^{-1})	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (J/mol K)
k_Z	47.3 ± 2.2	-58.7 ± 8.0
k_E	47.3 ± 2.2	-71.3 ± 8.0

Die Standardabweichungen wurden dazu nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme [14] errechnet. Aus ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger ergeben sich für die

Gleichgewichtseinstellung die freien Aktivierungs-Enthalpien ΔG^\ddagger :

Geschwindigkeitskonstante (s^{-1})	T (K)	ΔG^\ddagger (kJ/mol)
k_Z	273.2	63.4 ± 4.5
	293.2	64.5 ± 4.5
k_E	273.2	66.8 ± 4.4
	293.2	68.2 ± 4.5

Für die nach bekannten Verfahren [15] durch Auftragen von $\log k$ gegen $1/T$ erhältliche – im Gegensatz zu ΔH^\ddagger temperaturabhängige – Arrhenius-Aktivierungsenergien ergeben sich aus den Steigungen der Regressionsgeraden und aus den Achsenabschnitten die Parameter:

Geschwindigkeitskonstante (s^{-1})	E_{Arrh} (kJ/mol)	A
k_Z	49.6 ± 6.2	10.1 ± 0.4
k_E	49.6 ± 6.2	9.5 ± 0.4

In den Konformeren von **2b** ist durch die Einführung der Methyl-Gruppe in die zweite *ortho*-Position jedes der beiden Phenyl-Ringe die Potentialbarriere der Rotation soweit erhöht, dass sie über dem mit der NMR-Linienformanalyse zugänglichen Bereich von 20 bis 90 kJ/mol liegt. Vielmehr ist die *E*, *Z*-Gleichgewichtseinstellung der Konformeren, von denen wiederum nur die *E*-Konformation in kristalliner Form isoliert werden kann [11], in Lösung bereits so langsam, dass sie sich $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch durch klassische Kinetik analysieren lässt. Dazu wurde das *E/Z*-Verhältnis durch Integration der Intensitäten der CH_3O -Gruppen beider Konformerer als Funktion der Isomerisierungszeit nach Auflösen der Kristalle von (*E*)-**2b** bei vier verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die Messwerte sind im experimentellen Teil referiert; der Konzentrations-Zeit-Verlauf ist in Fig. 1 graphisch dargestellt (s.u.).

Für den zeitlichen Anstieg des Molenbruchs X_Z des *Z*-Konformeren durch Isomerisierung aus der *E*-Konformation gilt nach Lit. [15]: $dX_Z/dt = k_E \cdot X_E - k_Z \cdot X_Z$. Daraus folgt mit $K_X = X_E/X_Z = k_Z/k_E$ für die Bildungsgeschwindigkeit des *Z*-Konformeren $dX_Z/dt = k_E[1 - (1 + K_X) \cdot X_Z]$ und nach Variablentrennung und Integration

$$y = -(1 + K_X) \cdot \ln[1 - (1 + K_X) \cdot X_Z] = k_E \cdot t + C \quad (1)$$

Die Gleichgewichtskonstante ist (vgl. experim. Teil) temperaturunabhängig $K_X = 1.326$. Aus der linearen Regression von y gegen die Zeit t wurde aus der Steigung k_E und aus dem Achsenabschnitt die Integrationskonstante C erhalten. k_Z wurde dann aus $k_Z = K_X \cdot k_E$ errechnet. Für die Gleichgewichtseinstellung zwischen (*E*)- und (*Z*)-**2b** in CDCl_3 wurden so folgende kinetische Daten (mit Standardabweichungen) erhalten:

T (K)	C [16]	$k_Z \times 10^{-4}$ (s^{-1})	$k_E \times 10^{-4}$ (s^{-1})
298.2	0.099	0.942 ± 0.030	0.711 ± 0.022
303.2	0.074	1.639 ± 0.077	1.236 ± 0.058
308.7	0.000	4.061 ± 0.206	3.064 ± 0.156
314.2	0.037	8.108 ± 0.291	6.114 ± 0.220

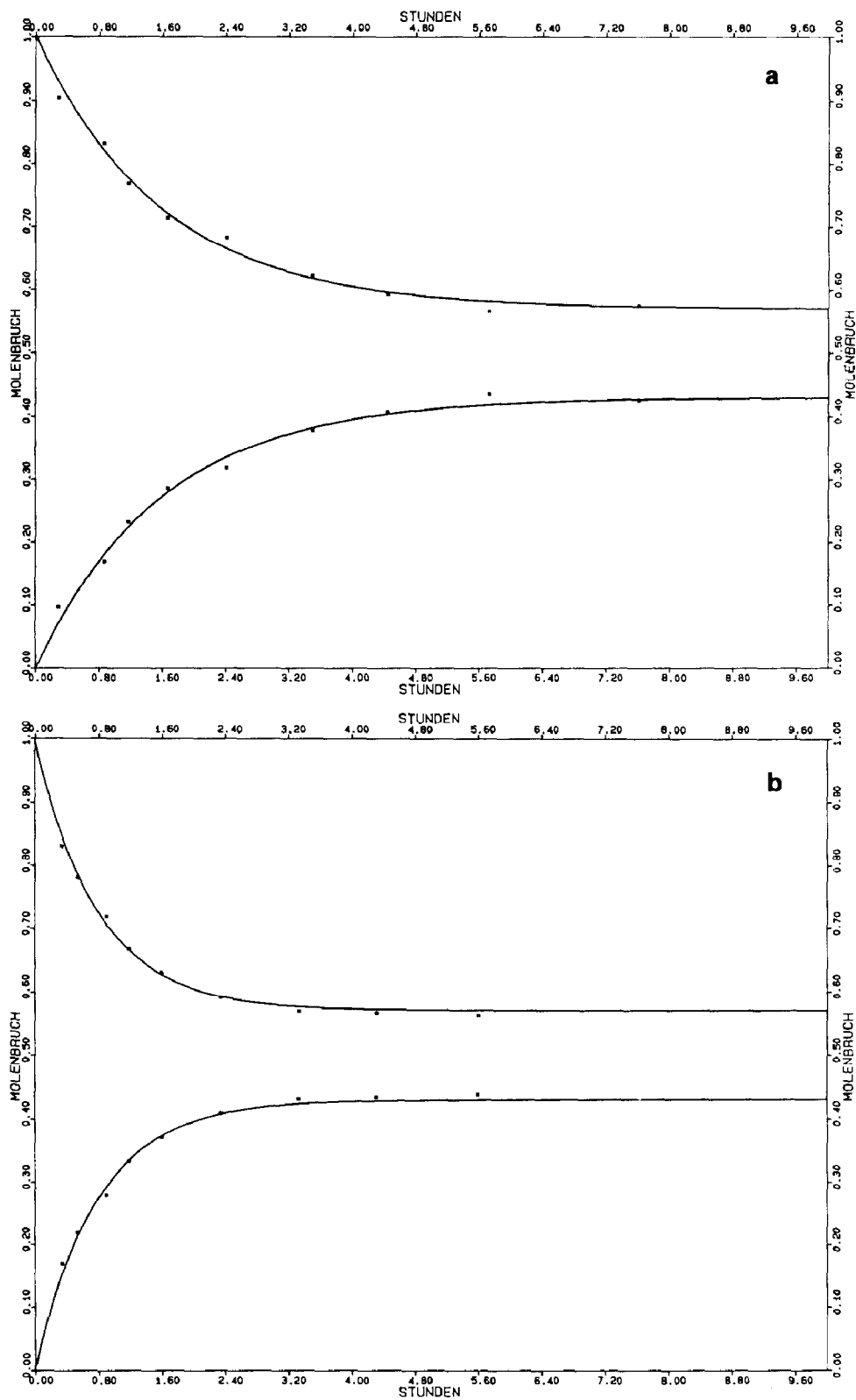


Fig. 2. (a) Molenbruch/Zeit-Diagramm der Gleichgewichtseinstellung *E-2b*/*Z-2b* nach dem Auflösen von *E-2b* in CDCl_3 ; $T\ 35.5^\circ\text{C}$. (b) $T\ 41.0^\circ\text{C}$.

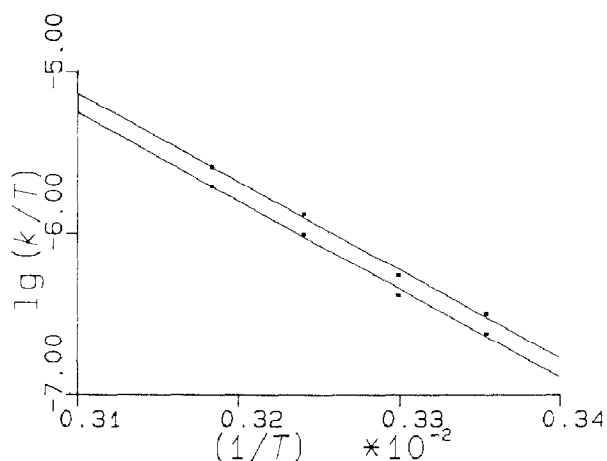


Fig. 3. Lineare Regression von $\lg(k/T)$ gegen $1/T$ für Z-2b (oben) und E-2b (unten).

Durch Auflösen von Gl. 1 nach X_Z wird

$$X_Z = 1/(1 + K_X) - \exp(-k_E \cdot t - C)/(1 + K_X)/(1 + K_X) \quad (2)$$

erhalten; ausserdem gilt

$$X_E = 1 - X_Z \quad (3)$$

Gln. 2 und 3 wurden programmiert und die aus den ermittelten Werten für k_E und C (s.o.) berechneten Kurven für 35.5 und 41.0 °C (bei diesen beiden Temperaturen stellten sich innerhalb einer Gesamtmesszeit von 10 h die Gleichgewichtskonzentrationen vollständig ein) zum Vergleich mit den experimentellen Werten gegen die Zeit aufgetragen (Fig. 2a und Fig. 2b).

Aus den obigen Geschwindigkeitskonstanten wurden durch Auftragen von $\log k/T$ gegen $1/T$ die in Fig. 3 wiedergegebenen Regressionsgeraden erhalten, deren Steigungen und Achsenabschnitte folgende Aktivierungsparameter lieferten:

	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (J/mol K)	ΔG^\ddagger (kJ/mol)	T (K)
k_Z	104.5 ± 5.7	$+28.5 \pm 18.6$	96.8 ± 10.8	273.2
			96.2 ± 11.2	293.2
k_E	104.5 ± 5.7	$+25.9 \pm 18.3$	97.4 ± 10.7	273.2
			96.9 ± 11.1	293.2

Analog wurden die Arrhenius-Parameter bestimmt:

	E_{Arrh} (kJ/mol)	A
k_Z	107.1 ± 5.6	33.9 ± 2.2
k_E	107.1 ± 5.6	33.6 ± 2.2

Für die Aktivierungsparameter der Verbindungen **2a,b** ergeben sich die sehr guten Korrelationen 0.998 (**2a**) bzw. 0.997 (**2b**) für die linearen Regressionen. Dennoch errechnet sich für die Aktivierungsentropie ein relativ grosser Fehler; dies erklärt sich aus dem Rechenverfahren, in dem dieser Parameter durch Differenzbildung aus zwei relativ grossen Werten entsteht.

Diskussion

Aus den Messergebnissen lassen sich folgende Aussagen über den Übergangszustand und den Verlauf der *E,Z*-Konformations-Isomerisierung in den untersuchten Verbindungstypen **1** und **2** ableiten:

1. Die Einführung einer Methyl-Gruppe jeweils in die zweite *ortho*-Position der Phenyl-Ringe erzeugt in den Verbindungen **1** (Übergang **1a** nach **1b**) und **2** (**2a** nach **2b**) eine deutliche Erhöhung der freien Aktivierungsenthalpie der über die Rotation um die Platin-Phenyl- σ -Bindungen ablaufenden *E,Z*-Konformations-Isomerisierungen. Diese Erhöhung wird – wie die Werte für das Verbindungspaar **2a/2b** demonstrieren – wesentlich durch den Anstieg der Aktivierungsenthalpie bestimmt. Sie wird dadurch erklärt, dass sich im Übergangszustand der Isomerisierung in **1** der Phenyl-Ring, in **2** einer der beiden Phenyl-Ringe koplanar zur Platin-Ebene einstellen und im Verlauf der Reaktion an seinen Nachbarn vorbeidrehen muss. Diese koplanare Einstellung ist bei nur einseitig *ortho*-substituiertem Phenyl-Ring – wie Molekülmodelle zeigen – noch ohne wesentliche Deformation der vom Zentralatom und von den unmittelbar an dieses gebundenen Atomen ausgehenden Bindungen möglich. Besetzt man jedoch auch die zweite *ortho*-Position mit einem voluminösen Substituenten, so wird die koplanare Anordnung im Übergangszustand nur durch tiefgreifende Deformation der Koordinationssphäre möglich, und durch die dazu erforderliche Deformationsarbeit wird die Energie des Übergangszustandes erhöht.
2. Mit diesem Modell des Übergangszustandes steht auch der Anstieg der ΔG^\ddagger -Werte beim Übergang von der Bis(phenyl)platin-Verbindung **2a** zur Chloro(phenyl)platin-Verbindung **1a** im Einklang: Stellt sich nämlich der Phenyl-Ring koplanar zur Platin-Ebene ein, so wirkt sich das grössere Van-der-Waals-Volumen eines *cis*-Chloro-Liganden in **1a** – verglichen mit demjenigen eines C(1)-Atoms eines *cis*-Phenyl-Liganden in **2a** – stärker hemmend auf die Ausbildung des Übergangszustandes aus und erhöht so ΔH^\ddagger und entsprechend ΔG^\ddagger .
3. Sowohl in **2a** als auch in **2b** sind die Aktivierungsenthalpien für die Einstellung des Übergangszustandes von der *E*- und der *Z*-Konformation aus für jedes Konformerpaar im Rahmen der Messgenauigkeit jeweils gleich. Die in den Gleichgewichtskonstanten zum Ausdruck kommende Bevorzugung der jeweiligen *E*-Konformation ($k_Z > k_E$) ist daher eine Konsequenz des Einflusses der Aktivierungsentropien. Sie sind für das *Z*-Konformer jeweils kleiner (bei **2a** negativer) als für das *E*-Konformer. Der Vorzeichenwechsel beim Übergang von **2a** zu **2b** ist offenbar eine Folge der starken Deformation im Übergangszustand von **2b** (s.o.), lässt sich jedoch nicht in elementarer Weise deuten.

Experimenteller Teil

Verwendete Geräte und Methoden wie in Lit. [9]. Im Folgenden werden nur diejenigen spektroskopischen Daten referiert, die unmittelbar als Grundlage für Konstitutions- und Konfigurations-Bestimmungen dienen; vollständige Daten können für Vergleichszwecke angefordert werden.

Temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: JEOL C-60 HL.

Tabelle 1

Aus den Signalintensitäten der CH_3O -Substituenten bestimmte Molenbrüche X_E und X_Z für (*E*)-**2b** und (*Z*)-**2b** als Funktion der Zeit nach dem Auflösen der Kristalle von (*E*)-**2b** in CDCl_3

T ($^{\circ}\text{C}$)	Einwaage (<i>E</i>)- 2b (mg in 0.35 ml)	Zeit (min)									
25.0	22.7	39	63	104	145	236	337	506			
		X_E	0.951	0.929	0.895	0.857	0.789	0.750	0.694		
		X_Z	0.049	0.071	0.105	0.143	0.211	0.250	0.306		
30.0	20.4	44	63	96	147	236	337	510			
		X_E	0.943	0.902	0.860	0.774	0.705	0.669	0.630		
		X_Z	0.057	0.098	0.140	0.226	0.295	0.331	0.370		
35.5	21.5	17	52	70	100	145	210	267	344	457	
		X_E	0.904	0.831	0.768	0.714	0.682	0.622	0.593	0.575	0.575
		X_Z	0.096	0.169	0.232	0.286	0.318	0.378	0.407	0.435	
41.0	19.7	20	32	54	71	96	141	200	259	336	
		X_E	0.831	0.781	0.720	0.667	0.630	0.591	0.569	0.563	0.564
		X_Z	0.169	0.219	0.280	0.333	0.370	0.409	0.431	0.437	

Synthesen

Die Synthese von **2b** wurde bereits beschrieben [10].

(1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)(*E*)-bis(2-methoxymethyl-phen-1-yl)platin(II) (**2a**)

Zu einer aus 1.00 g (5.0 mmol) 2-Methoxymethyl-brombenzol [16–18] und 0.12 g (5.0 mmol) Magnesium in 10 ml absol. Tetrahydrofuran unter Rückfluss hergestellten Lösung der entsprechenden Grignard-Verbindung wurden unter Ar-Gegenstrom bei 0 °C 0.37 g (1.0 mmol) Dichloro(1,2,5,6- η^4 -cycloocta-1,5-dien)platin(II) [19] in einer Portion gegeben und das Reaktionsgemisch intensiv gerührt. Nachdem sich die Platin-Verbindung vollständig gelöst hatte (ca. 15 min), wurde langsam auf Raumtemp. erwärmt und dann noch 1.5 h weitergerührt. Dann wurde auf 50 g Eiswasser gegossen und das Gemisch dreimal mit je 30 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Von den über Na₂SO₄ getrockneten vereinigten organischen Phasen wurde das Lösungsmittel abgezogen und dann der verbliebene trockene Rückstand 1.5 h durch Rühren mit 5 ml niedrig-sied. Petrolether digeriert. Der auf einer Glasfritte gesammelte kristalline Rückstand wurde nochmals mit 5 ml Petrolether gewaschen, über P₂O₅ getrocknet und schliesslich in CH₂Cl₂ in einer 40 cm Säule (2 cm inn. D.) an Al₂O₃ chromatographiert. Die Lösung der Produktfraktion wurde vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in dem gerade erforderlichen Volumen CH₂Cl₂ gelöst und diese Lösung dann mit 10 ml Petrolether überschichtet. Nach 24 h bei –20 °C wurden 0.32 g (59%, bezogen auf die eingesetzte Pt-Verbindung) **2a** isoliert; farblose Kristalle vom Schmp. 149 °C. IR (KBr, cm⁻¹): 2830 (ν [CH₃O]) 1095 (ν [C(*sp*³)-O]), 745 (1,2-disubstituierter Phenyl-Ring [20]) 450 (ν [Pt(C=C)₂]). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.23–2.73 (kompl. m der 8H_{aliph} aus COD), 3.43 (s, CH₃O), 4.33–5.10 (AB-Subspektrum von CH₂O im Koaleszenzbereich, 5.08 (verbr. s, 4-H_{olefin} aus COD, ²J[¹⁹⁵Pt,H] 40 Hz), 6.67–7.30 (kompl. m, 3-, 4-, 5-H_{aromat}), 7.43 (verbr. d, 6-H_{aromat}, ³J[¹⁹⁵Pt,H_{ortho}] 70, ³J[H(5),H(6)] 7 Hz); gem. Int.-Verh. 8.0/6.1/4.1/4.0/4.1/8.1 (ber. 8/6/4/4/4/(6+2)). MS (EI; 70 eV): M⁺ m/e = 545 (ber. 545 für ¹⁹⁵Pt). Analyse: Gef.: C, 53.47; H, 5.60. C₂₄H₃₀O₂Pt (545.6) ber.: C, 52.84; H, 5.54%.

Chloro(1,2,5,6- η^4 -cycloocta-1,5-dien)(2-methoxymethyl-phen-1-yl)platin(II) (**1a**)

Zu einer Lösung von 1.89 g (3.36 mmol) **2a** in 50 ml absol. Benzol wurde unter Feuchtigkeitsausschluss die äquimolare Menge von 2.2 ml (3.47 mmol) einer 1.58 molaren Lösung von Chlorwasserstoff in absol. Diethylether unter intensivem Rühren innerhalb von 5 min bei Raumtemp. getropft; dann wurde noch 1 h weitergerührt. Das Lösungsmittelgemisch wurde im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand über Nacht durch Rühren mit 30 ml eines 1/2-Gemisches aus Diethylether/Petrolether digeriert. Die auf einer Fritte isolierten Kristalle wurden in CH₂Cl₂ an Al₂O₃ chromatographiert, die Produktfraktion wurde bis zur gerade beginnenden Trübung eingengt und dann mit 30 ml Petrolether überschichtet. Nach 24 h bei –20 °C wurden 1.37 g (86%) farblose Kristalle vom Schmp. 183 °C isoliert. IR (KBr): 2820 (ν [CH₃O]); 1110 (ν [C(*sp*³)-O]), 763 (1,2-disubstituierter Phenyl-Ring [20]), 480, 430 (ν [Pt(C=C)₂]), 325 (ν [Pt-Cl]). ¹H-NMR (CDCl₃): 1.52–3.03 (kompl. m der 8H_{aliph} aus COD), 4.37 (s, CH₃O), 4.48 (B-Teil des AB-Subspektrums von CH₂O; ²J[A,B] 11, ⁴J[¹⁹⁵Pt,H_B] 7 Hz), 4.93 (A-Teil; ²J[B,A] 11, ⁴J[¹⁹⁵Pt,H_A] 6 Hz), 5.77 (verbr. s, 2H_{olefin} von COD *trans* zu Phenyl, ²J[¹⁹⁵Pt,H] 36 Hz), 4.63 (verbr. s, 2H_{olefin} *trans* zu Cl, ²J[¹⁹⁵Pt,H] 76 Hz), 6.83–7.37 (kompl. m; 3-, 4-, 5-H_{aromat}), 7.57 (kompl. m, 6H_{aromat}, ³J[¹⁹⁵Pt,H_{ortho}] 68 Hz), gem. Int.-Verh.

Tabelle 2

Aus den zeitlichen Abhängigkeiten der Molenbrüche X_E und X_Z berechnete Geschwindigkeitskonstanten der *E,Z*-Isomerisierung von **2b**

T (°C)	k_Z (h ⁻¹)	k_E (h ⁻¹)	Korrelation
25.0	0.339 ± 0.011	0.256 ± 0.008	0.997
30.0	0.590 ± 0.028	0.445 ± 0.021	0.994
35.5	1.462 ± 0.074	1.103 ± 0.056	0.994
41.0	2.919 ± 0.105	2.201 ± 0.079	0.998

8.0/3.0/4.1/2.0/4.2 (ber. 8/3/(1 + 1 + 2)/2/(3 + 1)). MS (FD): M^+ $m/e = 459$ (ber. 459 für ¹⁹⁵Pt, ³⁵Cl). Analyse: Gef.: C, 41.77; H, 4.67. C₁₆H₂₁ClO₂Pt (459.9) ber.: C, 41.79; H, 4.60%.

Chloro(1,2,5,6-η⁴-cycloocta-1,5-dien)(2-methoxymethyl-6-methyl-phen-1-yl)platin(II)
(**1b**)

Analog zu **1a** aus 0.20 g (0.35 mmol) **2b** [10] in 10 ml Benzol, 0.23 ml (0.35 mmol) 1.55 M HCl in Diethylether; digerieren mit 10 ml Diethylether/Petrolether (1/2). Ausb. 90 mg (54%), farblose Nadeln vom Schmp. 182° C. IR (KBr): 2820 (ν [CH₃O]), 1095 (ν [C(sp³)-O]), 765 (1,2,3-trisubstituierter Phenyl-Ring [20]), 472, 425 (ν [Pt(C=C)₂]), 309 (ν [Pt-Cl]). ¹H-NMR (CDCl₃): 2.03–3.00 (kompl. m der 8H_{aliph} von COD), 2.62 (s, CH₃), 3.48 (s, CH₃O), 4.57 (B-Teil des AB-Subspektrums von CH₂O/²J[A,B] 11, ⁴J[¹⁹⁵Pt,H_B] 7 Hz), 5.00 (A-Teil, ²J[B,A] 11, ⁴J[¹⁹⁵Pt,H_A] 7 Hz), 4.67 (verbr. s, ²J[¹⁹⁵Pt,H] 76 Hz, 2H_{olefin} aus COD *trans* zu Cl), 5.80 (verbr. s, ²J[¹⁹⁵Pt,H] 36 Hz, 2H_{olefin} aus COD *trans* zu Phenyl), 6.83, 7.27 (kompl. m der 3H_{aromat}), gem. Int.-Verh. 10.8/3.0/4.0/2.1/3.1 (ber. (8 + 3)/3/(1 + 1 + 2)/2/3). MS (FD): M^+ $m/e = 473$ (ber. 473 für ¹⁹⁵Pt, ³⁵Cl). Analyse: Gef.: C, 43.15; H, 4.94. C₁₇H₂₃ClO₂Pt (473.9) ber.: C, 43.08; H, 4.89%.

Dank

Den 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. 180 (1987) 171.
- 5 T. Debaerdemaeker, C. Weisemann und H.-A. Brune, Cryst. Acta, C43 (1987) 432.
- 6 T. Debaerdemaeker, B. Stapp und H.-A. Brune, Cryst. Acta, C43 (1987) 473.
- 7 T. Debaerdemaeker, K. Berhalter, C. Weisemann und H.-A. Brune, Cryst. Acta, C43 (1987) 1253.
- 8 U. Thewalt, R. Baumgärtner und H.-A. Brune, Z. Naturforsch. B, im Druck.
- 9 R. Baumgärtner, G. Laube, G. Schmidtberg und H.-A. Brune, J. Organomet. Chem., 332 (1987) 221.
- 10 R. Baumgärtner und H.-A. Brune, J. Organomet. Chem., 332 (1987) 379.
- 11 R. Baumgärtner, G. Schmidtberg und H.-A. Brune, J. Organomet. Chem., im Druck.
- 12 H. Günther, NMR-Spektroskopie, 2. Aufl., S. 212–231, Thieme-Verlag, Stuttgart, 1983.
- 13 H.S. Gutowski und C.H. Holm, J. Chem. Phys., 25 (1959) 1228.

- 14 H.D. Försterling und H. Kuhn, *Physikalische Chemie in Experimenten*, Verlag Chemie, Weinheim, 1971, S. 42.
- 15 A.A. Frost und R.G. Pearson, *Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim, 1973, S. 173.
- 16 F.G. Holliman und F.G. Mann, *J. Chem. Soc.*, (1947) 1634.
- 17 R.G. Fuson und B. Freedman, *J. Org. Chem.*, 23 (1958) 1161.
- 18 K.L. Bee, P.J. Garrett und M.M. Mansuri, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 7076.
- 19 H.C. Clark und L.E. Manzer, *J. Organomet. Chem.*, 59 (1973) 411.
- 20 D.H. Williams und I. Fleming, *Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung*, 3. Aufl., Thieme-Verlag, Stuttgart, 1977, 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.