

Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989) 321–333
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
JOM 09870

Molekülstrukturen und photochemisches Verhalten von $[\eta^2\text{-1,2-Bis(diphenylarsino)ethan}]$ bis(4-fluorphenyl)platin(II) und $[\eta^2\text{-1,2-Bis(diphenylarsino)benzol}]$ bis[4-(trifluormethyl)phenyl]platin(II). Ein Beitrag zum Mechanismus der reduktiven Photo-Eliminierung des Biphenyl-Systems aus Bis(phenyl)platin(II)-Verbindungen

Hans-Albert Brune *, Rainer Klotzbücher,

Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität Ulm (B.R.D.)

Klaus Berhalter und Tony Debaerdemaeker

Sektion Röntgenbeugung der Universität Ulm, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm / Donau (B.R.D.)

(Eingegangen den 7. Februar 1989)

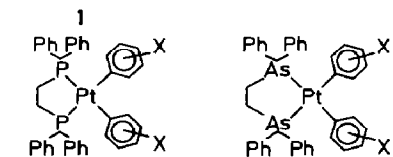
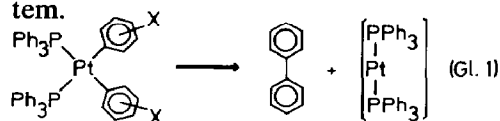
Abstract

The crystal and molecular structures of $[\eta^2\text{-1,2-bis(diphenylarsino)ethane}]$ bis(4-fluorophenyl)platinum(II) and $[\eta^2\text{-1,2-bis(diphenylarsino)benzene}]$ bis[4-(trifluoromethyl)phenyl]platinum(II) have been determined by X-ray diffraction studies. The differing molecular structures in the liquid and crystalline phase and the unique photochemical reactivity of each compound in the liquid phase, and the mechanism of the light-induced elimination of the biphenyl-system from *cis*-bis(phenyl)bis(ligand)platinum(II) compounds in the crystal phase are elucidated.

Zusammenfassung

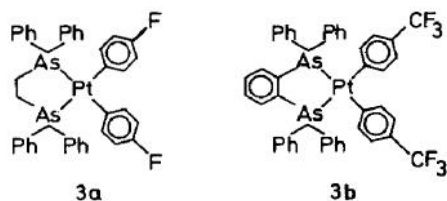
Die Kristall- und Molekül-Strukturen von $[\eta^2\text{-1,2-Bis(diphenylarsino)ethan}]$ bis(4-fluorphenyl)platin(II) und $[\eta^2\text{-1,2-Bis(diphenylarsino)benzol}]$ bis[4-(trifluormethyl)phenyl]platin(II) wurden durch Röntgen-Strukturanalysen bestimmt. Aus den unterschiedlichen Molekül-Strukturen in flüssiger und kristalliner Phase und dem konträren photochemischen Verhalten jeder Verbindung in flüssiger Phase und im Kristall wird der Mechanismus der photochemischen Eliminierung des Biphenyl-Systems aus *cis*-Bis(phenyl)bis(ligand)platin(II)-Verbindungen aufgeklärt.

Verbindungen vom Typ *cis*-Bis(phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (**1**) eliminieren thermisch unter relativ milden Bedingungen [1–14] das Biphenyl-System.



An Verbindungen vom Typ **1** und **2** wurde nachgewiesen, daß diese Eliminierung (Gl. 1) auch photochemisch bei tiefen Temperaturen realisiert werden kann [15–17]. Sie tritt jedoch nur nach Anregung in die längstwellige Absorptionsbande (310–320 nm) ein. Anregung in kürzerwellige Absorptionsbanden (um 280, 270 und 254 nm) erzeugt – trotz der höheren Energien der anregenden Photonen – *keine* Eliminierung; lediglich am Verbindungstyp **1** tritt *cis* → *trans*-Isomerisierung ein [18] (weil diese die Aufklärung des Mechanismus der photochemischen Eliminierung (Gl. 1) kompliziert, wurden die folgenden Untersuchungen an Typ **2** durchgeführt).

Die reduktive Eliminierung (Gl. 1) verläuft – sowohl bei thermischer als auch bei licht-induzierter Reaktionsführung streng intramolekular und stereospezifisch [3–9,15,16] und ist ein Beispiel für eine konzertierte pericyclische Reaktion an einem Übergangsmetall. Sie tritt bei den Verbindungstypen **1** und **2** sowohl in Lösung und in kristalliner Phase ein. Kürzlich wiesen wir nach [19], daß auch aus den Verbindungen vom Typ Bis(phenyl)(diarsan)platin(II) (Typ **3**) nach Anregung in die längstwellige Absorptionsbande (≈ 320 nm) bei Reaktionsführung in Lösung in einer ebenfalls streng intramolekularen pericyclischen und daher stereospezifischen Reaktion das Biphenyl-System eliminiert wird, während sie gegenüber Anregung mit kürzerwelliger und damit energie-reicherer UV-Strahlung (290–250 nm) – analog den Phosphan-Komplexen vom Typ **2** – photostabil waren. Im Gegensatz zu den Verbindungstypen **1** und **2**, an denen die durch Anregung in die längstwellige Absorptionsbande induzierte Biphenyl-Eliminierung sowohl in Lösung *und* in kristalliner Phase eintrat, beobachteten wir die licht-induzierte Eliminierung an den zu **2** strukturanalogen Diarsan-Komplexen des Typs **3** ausschließlich im gelösten Zustand; in kristalliner Phase verhielten sich die Verbindungen **3** unter sonst gleichen Bedingungen im gesamten untersuchten Wellenlängenbereich dagegen *photostabil*. Angesichts der in Lösung übereinstimmenden photochemischen Reaktivität der Diphosphan-(**2**) und Diarsan-Komplexe (**3**) und der damit nachgewiesenen prinzipiellen Photoreaktivität auch von **3** vermuteten wir als mögliche Ursache für die unterschiedliche Reaktivität der Verbindungstypen **2** und **3** in kristalliner Phase einen wesentlichen Unterschied in den im Kristallverband ausgebildeten Molekülstrukturen. Daher haben wir von den zwei für den Typ **3** repräsentativen Vertretern [η^2 -1,2-Bis(diphenylarsino)ethan]bis(4-fluorophenyl)platin(II) (**3a**) und [η^2 -1,2-Bis(diphenylarsino)benzol]bis[4-(trifluoromethyl)phenyl]platin(II) (**3b**), von denen wir geeignete Einkristalle erhalten konnten, jeweils eine Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt.



Die Synthesen von **3a** und **3b** wurden bereits in Lit. [19] beschrieben.

Kristall- und Molekülstruktur von **3a** [20*]

3a kristallisiert mit gut ausgebildeten Flächen in triklinen Kristallen der Raumgruppe $P\bar{1}$ ($Z=2$) mit den Gitterkonstanten $a = 10.502(1)$, $b = 11.342(1)$, $c = 14.161(8)$ Å; $\alpha = 79.81(3)$, $\beta = 79.30(3)$, $\gamma = 82.72(1)^\circ$. Die Atomkoordinaten, die intramolekularen Atomabstände (mit Ausnahme der Wasserstoff-Atome) und Strukturwinkel sind in den Tabellen 1, 2 und 3 zusammengefaßt.

Figur 1 zeigt eine überlagerungsfreie Darstellung des Moleküls mit der Atomnumerierung, Fig. 2 die Elementarzelle von **3a**.

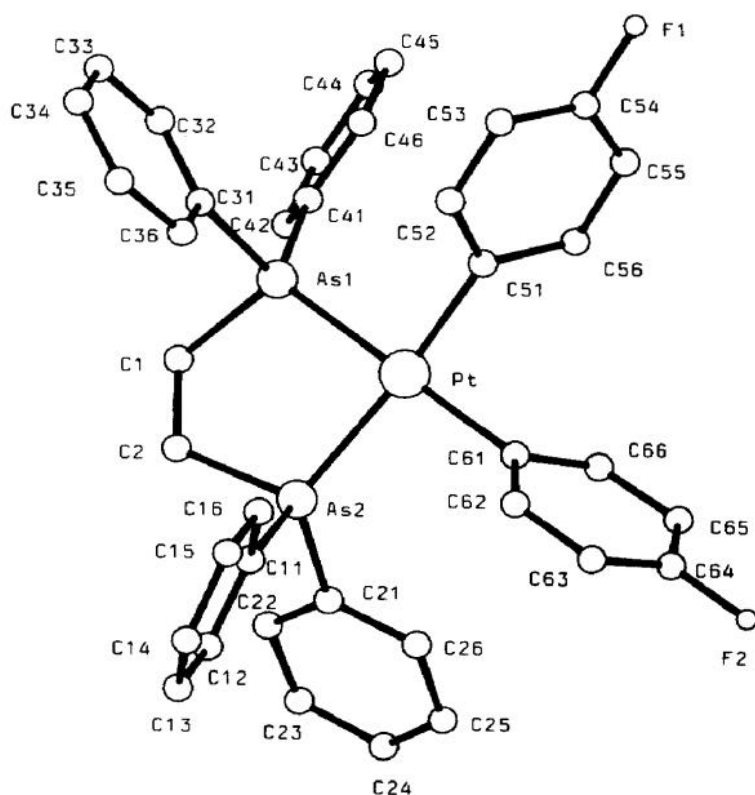


Fig. 1. Molekülstruktur der Verbindung **3a** (mit Atomnumerierung).

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

Tabelle 1

Atomkoordinaten für Verbindung **3a** ($U_{eq} = 1/3 \sum_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j U_{ij}$)

Atom	x	y	z	U_{eq}
Pt	0.2505(1)	0.1690(1)	0.2481(1)	0.035(1)
As(1)	0.3521(1)	-0.0344(1)	0.2687(1)	0.056(1)
As(2)	0.4266(1)	0.2161(1)	0.3180(1)	0.044(1)
C(1)	0.527(1)	-0.0295(9)	0.302(1)	0.16(1)
C(2)	0.536(1)	0.0650(9)	0.348(1)	0.13(1)
C(11)	0.3686(7)	0.2640(6)	0.4453(5)	0.048(4)
C(12)	0.4438(8)	0.3259(7)	0.4874(6)	0.060(5)
C(13)	0.394(1)	0.3593(8)	0.5784(7)	0.073(6)
C(14)	0.273(1)	0.3316(9)	0.6256(6)	0.075(6)
C(15)	0.1975(9)	0.2699(8)	0.5846(6)	0.066(5)
C(16)	0.2464(9)	0.2350(7)	0.4939(6)	0.058(5)
C(21)	0.5487(8)	0.3333(7)	0.2541(5)	0.055(4)
C(22)	0.6824(9)	0.307(1)	0.2418(7)	0.077(6)
C(23)	0.762(1)	0.396(1)	0.1945(9)	0.094(8)
C(24)	0.713(1)	0.506(1)	0.1612(8)	0.101(9)
C(25)	0.578(1)	0.533(1)	0.1720(8)	0.091(8)
C(26)	0.4967(9)	0.4458(8)	0.2185(7)	0.072(6)
C(31)	0.2743(9)	-0.1572(7)	0.3670(6)	0.061(5)
C(32)	0.290(1)	-0.2774(7)	0.3556(6)	0.064(5)
C(33)	0.239(1)	-0.3647(8)	0.4312(7)	0.071(6)
C(34)	0.174(1)	-0.330(1)	0.5177(7)	0.080(7)
C(35)	0.155(1)	-0.215(1)	0.5285(7)	0.096(8)
C(36)	0.205(1)	-0.1267(8)	0.4541(7)	0.078(6)
C(41)	0.4024(7)	-0.1118(6)	0.1540(6)	0.052(4)
C(42)	0.5277(9)	-0.1189(8)	0.102(1)	0.086(7)
C(43)	0.554(1)	-0.175(1)	0.015(1)	0.087(8)
C(44)	0.458(2)	-0.213(1)	-0.0167(8)	0.099(9)
C(45)	0.338(1)	-0.205(1)	0.0327(8)	0.091(8)
C(46)	0.3067(9)	-0.1525(9)	0.1176(6)	0.066(5)
C(51)	0.0974(6)	0.1162(6)	0.2019(5)	0.043(4)
C(52)	0.0129(8)	0.0400(7)	0.2634(6)	0.057(4)
C(53)	-0.0893(8)	-0.0035(8)	0.2314(7)	0.067(5)
C(54)	-0.1054(8)	0.034(1)	0.1367(8)	0.079(6)
C(55)	-0.0274(8)	0.110(1)	0.0732(6)	0.072(6)
C(56)	0.0710(7)	0.1522(8)	0.1062(6)	0.058(5)
F(1)	-0.2031(6)	-0.0119(7)	0.1057(5)	0.114(5)
C(61)	0.1744(7)	0.3432(6)	0.2206(6)	0.048(4)
C(62)	0.1097(9)	0.4077(7)	0.2919(6)	0.059(5)
C(63)	0.0588(8)	0.5272(8)	0.2723(7)	0.067(5)
C(64)	0.0676(9)	0.5826(7)	0.1793(8)	0.068(5)
C(65)	0.127(1)	0.5257(8)	0.1045(7)	0.081(7)
C(66)	0.183(1)	0.4074(7)	0.1253(6)	0.063(5)
F(2)	0.0127(7)	0.6987(5)	0.1612(6)	0.105(5)

Die beiden Kohlenstoff-Atome C(51) und C(61) der Phenyl-Liganden und die Arsen-Atome As(1) und As(2) sind angenähert quadratisch planar um das Platin-Atom angeordnet. Die gemessenen Atom-Koordinaten von C(51), C(61), Pt, As(1) und As(2) weichen jeweils um weniger als 0.1 Å von der aus diesen Atomlagen berechneten "besten Ebene" ab. Die beiden unmittelbar an das Platin gebundenen Phenyl-Ringe bilden mit dieser besten Ebene Winkel von 63.5 bzw. 107.1° und

Tabelle 2

Bindungsabstände (Å) mit Standardabweichungen (in Klammern) für Verbindung 3a

Pt-As(1)	2.407(1)	C(23)-C(24)	1.336(19)
Pt-As(2)	2.409(1)	C(24)-C(25)	1.396(19)
Pt-C(51)	2.035(8)	C(25)-C(26)	1.383(15)
Pt-C(61)	2.034(6)	C(21)-C(26)	1.372(12)
As(1)-C(1)	1.984(16)	C(31)-C(32)	1.386(11)
As(2)-C(2)	1.965(10)	C(32)-C(33)	1.400(11)
As(1)-C(31)	1.931(7)	C(33)-C(34)	1.383(14)
As(1)-C(41)	1.938(8)	C(34)-C(35)	1.325(17)
As(2)-C(11)	1.942(7)	C(35)-C(36)	1.393(14)
As(2)-C(21)	1.951(8)	C(31)-C(36)	1.389(12)
C(1)-C(2)	1.374(21)	C(41)-C(42)	1.385(12)
C(11)-C(12)	1.392(13)	C(42)-C(43)	1.448(19)
C(12)-C(13)	1.395(12)	C(43)-C(44)	1.319(22)
C(13)-C(14)	1.372(15)	C(44)-C(45)	1.319(19)
C(14)-C(15)	1.380(16)	C(45)-C(46)	1.403(15)
C(15)-C(16)	1.398(12)	C(41)-C(46)	1.373(14)
C(11)-C(16)	1.388(11)	C(51)-C(52)	1.391(10)
C(21)-C(22)	1.383(12)	C(52)-C(53)	1.413(14)
C(22)-C(23)	1.388(16)	C(53)-C(54)	1.369(15)
C(54)-C(55)	1.364(13)	C(64)-C(65)	1.351(14)
C(55)-C(56)	1.376(14)	C(65)-C(66)	1.398(12)
C(51)-C(56)	1.413(11)	C(61)-C(66)	1.409(11)
C(61)-C(62)	1.377(1)	C(54)-F(1)	1.379(14)
C(62)-C(63)	1.393(11)	C(64)-F(2)	1.369(9)
C(63)-C(64)	1.348(14)		

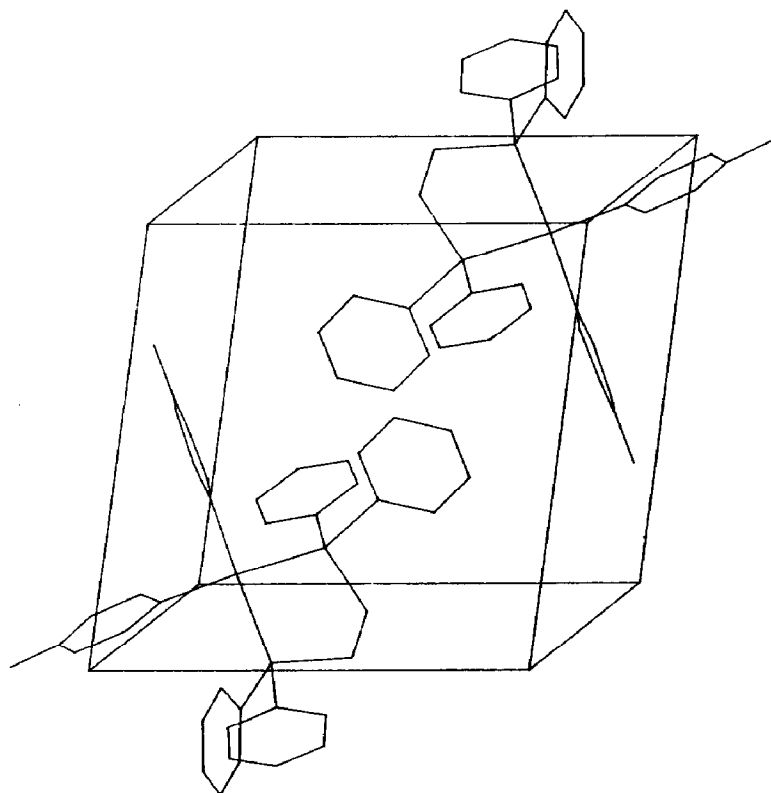


Fig. 2. Räumliche Darstellung der Elementarzelle von 3a.

Tabelle 3

Bindungswinkel (Grad) mit Standardabweichungen (in Klammern) für Verbindung **3a**

As(1)–Pt–As(2)	85.2(0)	C(14)–C(15)–C(16)	119.3(8)
As(1)–Pt–C(51)	91.4(2)	C(11)–C(16)–C(15)	120.1(9)
As(1)–Pt–C(61)	175.5(2)	C(22)–C(21)–C(26)	119.6(8)
As(2)–Pt–C(51)	174.0(2)	C(21)–C(22)–C(23)	119.6(9)
As(2)–Pt–C(61)	94.3(2)	C(22)–C(23)–C(24)	121.2(10)
Pt–As(1)–C(1)	107.5(3)	C(23)–C(24)–C(25)	119.7(12)
Pt–As(1)–C(31)	120.9(2)	C(24)–C(25)–C(26)	119.8(10)
Pt–As(1)–C(41)	117.7(2)	C(21)–C(26)–C(25)	120.1(9)
Pt–As(2)–C(2)	107.3(4)	C(32)–C(31)–C(36)	118.0(7)
Pt–As(2)–C(11)	112.7(2)	C(31)–C(32)–C(33)	120.4(8)
Pt–As(2)–C(21)	124.4(2)	C(32)–C(33)–C(34)	119.2(9)
C(51)–Pt–C(61)	89.4(3)	C(33)–C(34)–C(35)	121.0(9)
Pt–C(51)–C(52)	121.4(6)	C(34)–C(35)–C(36)	120.5(10)
Pt–C(51)–C(56)	122.8(5)	C(31)–C(36)–C(35)	120.8(9)
Pt–C(61)–C(62)	123.6(5)	C(42)–C(41)–C(46)	117.9(9)
Pt–C(61)–C(66)	121.9(6)	C(41)–C(42)–C(43)	119.1(10)
C(1)–As(1)–C(31)	104.4(5)	C(42)–C(43)–C(44)	120.3(11)
C(1)–As(1)–C(41)	99.6(6)	C(43)–C(44)–C(45)	120.6(13)
C(31)–As(1)–C(41)	103.9(3)	C(44)–C(45)–C(46)	121.9(13)
C(2)–As(2)–C(11)	102.4(5)	C(41)–C(46)–C(45)	120.1(9)
C(2)–As(2)–C(21)	105.0(4)	C(52)–C(51)–C(56)	115.8(7)
C(11)–As(2)–C(21)	102.7(3)	C(51)–C(52)–C(53)	122.4(8)
As(1)–C(1)–C(2)	114.4(9)	C(52)–C(53)–C(54)	117.6(8)
As(2)–C(2)–C(1)	118.3(11)	C(53)–C(54)–C(55)	122.9(10)
As(2)–C(11)–C(12)	122.5(5)	C(54)–C(55)–C(56)	118.4(9)
As(2)–C(11)–C(16)	117.3(6)	C(51)–C(56)–C(55)	122.8(7)
As(2)–C(21)–C(22)	123.4(6)	C(62)–C(61)–C(66)	114.5(6)
As(2)–C(21)–C(26)	117.1(6)	C(61)–C(62)–C(63)	123.2(8)
As(1)–C(31)–C(32)	122.2(6)	C(62)–C(63)–C(64)	119.3(8)
As(1)–C(31)–C(36)	119.7(6)	C(63)–C(64)–C(65)	121.5(8)
As(1)–C(41)–C(42)	123.6(8)	C(64)–C(65)–C(66)	118.6(8)
As(1)–C(41)–C(46)	118.3(6)	C(61)–C(66)–C(65)	122.8(8)
C(12)–C(11)–C(16)	120.2(7)	C(53)–C(54)–F(1)	117.0(8)
C(11)–C(12)–C(13)	119.1(8)	C(55)–C(54)–F(1)	120.1(9)
C(12)–C(13)–C(14)	120.4(10)	C(63)–C(64)–F(2)	118.6(9)
C(13)–C(14)–C(15)	120.9(9)	C(65)–C(64)–F(2)	119.(9)

stehen daher mit einem Winkel von 98.5° zwischen ihren Flächennormalen nahezu senkrecht zueinander.

Kristall- und Molekülstruktur von **3b** [21*]

Die Gitterkonstanten der triklinen Kristalle von **3b** mit der Raumgruppe $P\bar{1}$ ($Z = 2$) betragen $a = 11.333(1)$, $b = 11.392(1)$, $c = 17.851(2)$ Å; $\alpha = 71.55(2)$, $\beta = 86.72(1)$, $\gamma = 60.53(2)^\circ$. Die Atomkoordinaten, die wichtigsten intramolekularen Atom-Abstände (mit Ausnahme der Bindungen zu den Wasserstoff-Atomen) und die zwischen benachbarten Bindungen errechneten Strukturwinkel sind in den Tabellen 4, 5 und 6 zusammengefaßt.

Figur 3 zeigt eine überlagerungs-freie Darstellung des Moleküls mit der – infolge der unterschiedlichen Konstitution von derjenigen von **3a** abweichenden – Atomnumerierung, Fig. 4 die Elementarzelle von **3b**.

Tabelle 4

Atomkoordinaten von Verbindung 3b ($U_{eq} = 1/3 \sum_{ij} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j U_{ij}$)

Atom	x	y	z	U_{eq}
Pt	0.1963(1)	0.4974(11)	0.2481(1)	0.030(1)
As(1)	0.2833(1)	0.6435(1)	0.1679(1)	0.031(1)
As(2)	0.4205(1)	0.3521(1)	0.3200(1)	0.033(1)
C(1)	0.1120(5)	0.3990(5)	0.3301(3)	0.040(3)
C(2)	0.1395(7)	0.2582(7)	0.3466(4)	0.073(4)
C(3)	0.0852(8)	0.1955(7)	0.4082(5)	0.073(4)
C(4)	0.0054(6)	0.2717(6)	0.4566(5)	0.049(3)
C(5)	-0.0279(7)	0.4115(7)	0.4399(4)	0.067(4)
C(6)	0.0232(7)	0.4746(6)	0.3761(4)	0.061(4)
C(7)	-0.0512(7)	0.2041(7)	0.5225(4)	0.061(4)
F(1)	0.0345(5)	0.0670(5)	0.5603(4)	0.088(3)
F(2)	-0.0846(6)	0.2659(6)	0.5786(3)	0.123(4)
F(3)	-0.1628(6)	0.2104(7)	0.4999(3)	0.128(4)
C(11)	0.0223(5)	0.6044(5)	0.1707(3)	0.034(2)
C(12)	0.0019(5)	0.5310(5)	0.1275(3)	0.046(3)
C(13)	-0.0999(5)	0.5986(5)	0.0653(3)	0.044(3)
C(14)	-0.1895(5)	0.7449(5)	0.0445(3)	0.041(3)
C(15)	-0.1778(5)	0.8213(5)	0.0887(3)	0.043(3)
C(16)	-0.0720(5)	0.7503(5)	0.1511(3)	0.041(3)
C(17)	-0.3008(6)	0.8197(6)	-0.0229(3)	0.052(3)
F(4)	-0.2658(5)	0.7641(5)	-0.0803(3)	0.092(3)
F(5)	-0.3439(5)	0.9567(4)	-0.0569(3)	0.080(3)
F(6)	-0.4111(5)	0.8116(6)	-0.0012(3)	0.106(4)
C(21)	0.1885(5)	0.8370(5)	0.1703(3)	0.041(3)
C(22)	0.0966(5)	0.9512(6)	0.1055(4)	0.045(3)
C(23)	0.0226(7)	1.0884(6)	0.1123(5)	0.064(4)
C(24)	0.0385(8)	1.1085(7)	0.1826(6)	0.081(5)
C(25)	0.129(1)	0.9931(9)	0.2473(5)	0.095(6)
C(26)	0.2038(7)	0.8577(6)	0.2409(4)	0.061(4)
C(31)	0.3035(4)	0.6607(5)	0.0576(3)	0.032(2)
C(32)	0.3283(5)	0.7646(5)	0.0058(3)	0.041(3)
C(33)	0.3472(6)	0.7675(6)	-0.0733(3)	0.051(3)
C(34)	0.3410(6)	0.6666(6)	-0.0990(3)	0.049(3)
C(35)	0.3189(6)	0.5643(6)	-0.0474(3)	0.055(3)
C(36)	0.2967(5)	0.5606(5)	0.0310(3)	0.042(3)
C(41)	0.4519(6)	0.3035(6)	0.4337(3)	0.044(3)
C(42)	0.404(1)	0.4150(8)	0.4622(4)	0.084(5)
C(43)	0.417(1)	0.389(1)	0.5448(5)	0.102(6)
C(44)	0.483(1)	0.255(1)	0.5958(4)	0.094(6)
C(45)	0.535(1)	0.142(1)	0.5677(5)	0.117(8)
C(46)	0.516(1)	0.1672(8)	0.4858(4)	0.097(6)
C(51)	0.5252(5)	0.1718(5)	0.2982(3)	0.042(3)
C(52)	0.6598(7)	0.0769(7)	0.3262(5)	0.072(4)
C(53)	0.7287(8)	-0.0493(8)	0.3081(6)	0.088(6)
C(54)	0.6592(8)	-0.0771(7)	0.2609(5)	0.073(4)
C(55)	0.5246(7)	0.0182(6)	0.2315(3)	0.059(4)
C(56)	0.4580(6)	0.1461(6)	0.2485(3)	0.047(3)
C(61)	0.5272(5)	0.4469(5)	0.2805(3)	0.038(3)
C(62)	0.4659(5)	0.5739(5)	0.2155(3)	0.035(2)
C(63)	0.5386(6)	0.6455(6)	0.1851(3)	0.048(3)
C(64)	0.6710(6)	0.5885(6)	0.2192(3)	0.055(3)
C(65)	0.7313(6)	0.4613(7)	0.2832(3)	0.056(3)
C(66)	0.6587(6)	0.3929(6)	0.3149(3)	0.047(3)

Tabelle 5

Bindungsabstände (Å) mit Standardabweichungen (in Klammern) für Verbindung 3b

Pt–As(1)	2.396(1)	C(31)–C(32)	1.395(8)
Pt–As(2)	2.396(1)	C(32)–C(33)	1.408(8)
Pt–C(1)	2.042(6)	C(33)–C(34)	1.397(12)
Pt–C(11)	2.040(5)	C(34)–C(35)	1.362(10)
As(1)–C(62)	1.949(5)	C(35)–C(36)	1.398(8)
As(2)–C(61)	1.958(7)	C(31)–C(36)	1.402(9)
As(1)–C(21)	1.934(5)	C(41)–C(42)	1.366(11)
As(1)–C(31)	1.927(5)	C(42)–C(43)	1.410(1)
As(2)–C(41)	1.932(5)	C(43)–C(44)	1.336(11)
As(2)–C(51)	1.957(6)	C(44)–C(45)	1.374(15)
C(1)–C(2)	1.406(10)	C(45)–C(46)	1.406(12)
C(2)–C(3)	1.400(11)	C(41)–C(46)	1.364(8)
C(3)–C(4)	1.388(10)	C(51)–C(52)	1.368(8)
C(4)–C(5)	1.374(10)	C(52)–C(53)	1.394(12)
C(5)–C(6)	1.402(10)	C(53)–C(54)	1.385(16)
C(1)–C(6)	1.388(8)	C(54)–C(55)	1.372(9)
C(4)–C(7)	1.489(10)	C(55)–C(56)	1.399(9)
C(11)–C(12)	1.403(10)	C(51)–C(56)	1.382(10)
C(12)–C(13)	1.374(8)	C(61)–C(62)	1.401(6)
C(13)–C(14)	1.391(7)	C(62)–C(63)	1.404(10)
C(14)–C(15)	1.397(10)	C(63)–C(64)	1.393(9)
C(15)–C(16)	1.401(7)	C(64)–C(65)	1.394(7)
C(11)–C(16)	1.398(6)	C(65)–C(66)	1.380(11)
C(14)–C(17)	1.496(8)	C(61)–C(66)	1.393(8)
C(21)–C(22)	1.403(6)	C(7)–F(1)	1.325(7)
C(22)–C(23)	1.406(9)	C(7)–F(2)	1.335(10)
C(23)–C(24)	1.381(14)	C(7)–F(3)	1.310(2)
C(24)–C(25)	1.402(10)	C(17)–F(4)	1.313(9)
C(25)–C(26)	1.388(11)	C(17)–F(5)	1.315(7)
C(21)–C(26)	1.388(10)	C(17)–F(6)	1.325(9)

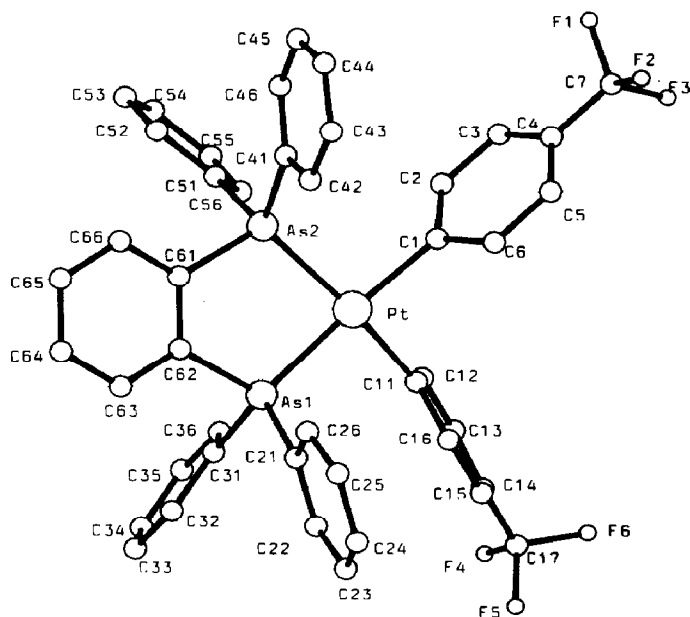


Fig. 3. Molekülstruktur der Verbindung 3b (mit Atomnumerierung).

Tabelle 6

Bindungswinkel (rad) mit Standardabweichungen (in Klammern) für Verbindung 3b

As(1)–Pt–As(2)	85.2(0)	As(1)–C(62)–C(63)	121.7(3)
As(1)–Pt–C(1)	168.4(2)	As(2)–C(61)–C(66)	122.3(4)
As(1)–Pt–C(11)	91.8(2)	C(1)–C(2)–C(3)	121.8(7)
As(2)–Pt–C(11)	169.2(1)	C(2)–C(3)–C(4)	119.7(7)
As(1)–Pt–C(1)	94.6(1)	C(3)–C(4)–C(5)	119.7(6)
Pt–As(1)–C(62)	108.7(2)	C(4)–C(5)–C(6)	1119.9(6)
Pt–As(1)–C(21)	113.6(2)	C(1)–C(6)–C(5)	122.3(6)
Pt–As(1)–C(31)	121.3(2)	C(2)–C(1)–C(6)	116.3(6)
Pt–As(2)–C(61)	109.1(1)	C(3)–C(4)–C(7)	119.4(7)
Pt–As(2)–C(41)	122.4(2)	C(5)–C(4)–C(7)	120.7(6)
Pt–As(2)–C(51)	112.4(2)	C(11)–C(12)–C(13)	122.6(5)
C(1)–Pt–C(11)	90.4(2)	C(12)–C(13)–C(14)	119.8(6)
Pt–C(1)–C(2)	125.7(4)	C(13)–C(14)–C(15)	119.7(5)
Pt–C(1)–C(6)	117.9(5)	C(14)–C(15)–C(16)	119.4(4)
Pt–C(11)–C(12)	118.1(3)	C(11)–C(16)–C(15)	121.7(6)
Pt–C(11)–C(16)	124.8(5)	C(12)–C(11)–C(16)	116.7(5)
C(21)–As(1)–C(31)	105.6(2)	C(13)–C(14)–C(17)	120.3(6)
C(21)–As(1)–C(62)	101.3(3)	C(15)–C(14)–C(17)	120.0(4)
C(31)–As(1)–C(62)	104.2(2)	C(21)–C(22)–C(23)	119.0(7)
As(1)–C(62)–C(61)	118.9(5)	C(22)–C(23)–C(24)	120.0(5)
C(41)–As(2)–C(51)	105.8(2)	C(23)–C(24)–C(25)	120.4(8)
C(41)–As(2)–C(61)	102.2(3)	C(24)–C(25)–C(26)	119.9(9)
C(51)–As(2)–C(61)	102.9(2)	C(21)–C(26)–C(25)	119.9(6)
As(2)–C(61)–C(62)	117.4(4)	C(22)–C(21)–C(26)	120.7(5)
As(2)–C(41)–C(42)	116.6(4)	C(31)–C(32)–C(33)	119.3(6)
As(2)–C(41)–C(46)	124.2(5)	C(32)–C(33)–C(34)	119.9(6)
As(2)–C(51)–C(52)	123.3(6)	C(33)–C(34)–C(35)	120.1(6)
As(2)–C(51)–C(56)	116.5(3)	C(34)–C(35)–C(36)	121.3(7)
As(1)–C(21)–C(22)	121.1(5)	C(31)–C(36)–C(35)	119.0(6)
As(1)–C(21)–C(26)	117.9(3)	C(32)–C(31)–C(36)	120.2(5)
As(1)–C(31)–C(32)	122.4(5)	C(41)–C(42)–C(43)	120.1(7)
As(1)–C(31)–C(36)	117.3(4)	C(42)–C(43)–C(44)	120.8(9)
C(43)–C(44)–C(45)	119.6(8)	C(61)–C(66)–C(65)	120.1(5)
C(44)–C(45)–C(46)	120.0(7)	C(62)–C(61)–C(66)	120.3(6)
C(41)–C(46)–C(45)	120.2(8)	C(4)–C(7)–F(1)	113.8(5)
C(42)–C(41)–C(46)	119.2(6)	C(4)–C(7)–F(2)	112.3(8)
C(51)–C(52)–C(53)	120.4(9)	C(4)–C(7)–F(3)	114.0(5)
C(52)–C(53)–C(54)	119.2(7)	F(1)–C(7)–F(2)	105.3(5)
C(53)–C(54)–C(55)	120.9(7)	F(1)–C(7)–F(3)	105.5(8)
C(54)–C(55)–C(56)	119.2(8)	F(2)–C(7)–F(3)	105.2(6)
C(51)–C(56)–C(55)	120.0(5)	C(14)–C(17)–F(4)	112.9(4)
C(52)–C(51)–C(56)	120.1(6)	C(14)–C(17)–F(5)	114.7(7)
C(61)–C(62)–C(63)	119.4(5)	C(14)–C(17)–F(6)	112.6(5)
C(62)–C(63)–C(64)	119.6(5)	F(4)–C(17)–F(4)	105.9(5)
C(63)–C(64)–C(65)	120.5(7)	F(4)–C(17)–F(6)	104.3(7)
C(64)–C(65)–C(66)	120.1(6)	F(5)–C(17)–F(6)	105.5(5)

Auch in **3b** sind die unmittelbar an das Zentralatom gebundenen Kohlenstoff-Atome C(1) und C(11) der Phenyl-Ringe und die Arsen-Atome As(1) und As(2) angenähert quadratisch planar um das Platin koordiniert. In dieser Verbindung weichen die gemessenen Atom-Koordinaten von C(1), C(11), Pt, As(1) und As(2) um maximal 0.2 Å von der aus diesen Atomlagen berechneten "besten Ebene" ab.

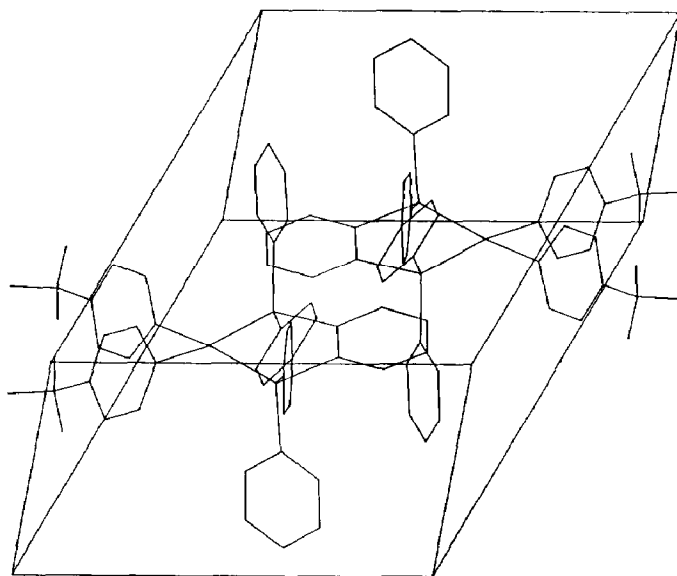


Fig. 4. Räumliche Darstellung der Elementarzelle von **3b**.

Die beiden unmittelbar an das Platin gebundenen Phenyl-Ringe bilden mit dieser Ebene Winkel von 75.6 bzw. 108.6° und stehen daher mit einem Winkel von 78.4° zwischen ihren Flächennormalen wiederum weitgehend senkrecht zueinander. Die Atomlagen der Kohlenstoff-Atome C(61), C(62), C(63), C(64), C(65) und C(66) des zentralen Benzol-Ringes im 1,2-Bis(diphenylarsino)benzol-Liganden weichen um weniger als 0.02 \AA von der oben definierten besten Ebene ab und belegen damit die nahezu verzerrungsfreie planare Struktur des Diarsan-Liganden. Der Winkel zwischen der Flächennormalen des Benzol-Ringes und derjenigen der Koordinations-Ebene beträgt 10.0° .

Diskussion

Der Anlaß zur Bestimmung der Molekülstrukturen von **3a** und **3b** war die Beobachtung, daß zwar die isolierten – d.h. nur vom indifferenten Lösungsmittel umgebenen – und damit konformativ frei beweglichen Moleküle der Typen **2** und **3** übereinstimmende photochemische Reaktivität zeigen, während in kristalliner Phase Typ **3** im Gegensatz zu **2** photochemisch inaktiv ist. Angesichts der prinzipiellen Photoreaktivität der Einzelmoleküle von **2** und **3** resultierte daraus die Vermutung, daß spezielle Unterschiede in der Struktur der in den jeweiligen Kristall eingebauten Moleküle die Ursache für das konträre Verhalten in kristalliner Phase sein könnten. Tatsächlich besteht nun ein grundsätzlicher Unterschied in den Strukturen der in die jeweiligen kristallinen Phasen eingebauten Moleküle von **2** und **3**: In den Bis(phosphan)- und Diphosphan-platin(II)-Komplexen der Typen **1** und **2** stehen – wie frühere Strukturbestimmungen ergeben haben [18,22–28] – die Ebenen der beiden unmittelbar an das Platin gebundenen Phenyl-Ringe stets senkrecht oder nahezu senkrecht zu derjenigen Ebene, welche durch die vom dsp^2 -hybridisierten (quasi “quadratisch ebenen”) Platin ausgehenden Valenzen bestimmt wird; damit liegen ihre Flächennormalen, denen die aromatischen π -Elektronensysteme

bildenden $2p_z$ -Orbitale parallel liegen, gemeinsam in oder nahezu in dieser Ebene. Im Gegensatz dazu stehen die Flächennormalen dieser platin-gebundenen Phenyl-Ringe in den Diarsan-Komplexen vom Typ 3 – soweit die Strukturen von 3a und 3b als repräsentativ für diesen Verbindungstyp gelten dürfen – jeweils nahezu senkrecht zueinander. In Lösung dagegen stehen – wie ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Untersuchungen ergeben haben [29–34] – die beiden platingebundenen Phenyl-Ringe übereinstimmend in 1, 2 und 3 in stabilen Konformationen mit, im Zeitmittel, jeweils gemeinsam senkrecht zur Koordinationsebene orientierten Molekülebenen.

Aus der Zusammenfassung der Ergebnisse der photochemischen Untersuchungen und der spektroskopischen und röntgenographischen Strukturanalysen kann daher abgeleitet werden, daß offenbar die gemeinsame Senkrechtstellung – oder angenäherte Senkrechtstellung – der beiden Phenyl-Ringe zur Platin-Ebene notwendige strukturelle Voraussetzung für das Eintreten der licht-induzierten – und damit angesichts der stereochemisch übereinstimmenden Produktbildung wohl auch der thermisch induzierten - Eliminierung (Gl. 1) des Biphenyl-Systems ist. Diese Erkenntnis liefert folgende grundlegende Information über den elektronischen Mechanismus der Reaktion (Gl. 1).

Über den Verlauf der Eliminierung werden zwei denkbare Mechanismen diskutiert:

(a) Die von den beiden Kohlenstoff-Atomen (C(1) und C(1')) (chemische Numerierung gegenüber der röntgen-kristallographischen in den Fig. 1 bzw. 3) der Phenyl-Ringe und vom Platin zur Ausbildung der Platin-Kohlenstoff- σ -Bindungen beigesteuerten Hybrid-Orbitale erzeugen im Übergangszustand der Reaktion ein 3-Zentren-4-Elektronen-Bindungssystem, das dann unter Ausbildung einer σ -Bindung zwischen C(1) und C(1') zum Biphenyl und der Entstehung eines nicht-bindenden Elektronenzustandes am – dadurch von der oxidativen Wertigkeit +2 zu 0 reduzierten – Platin zerfällt. An diesem Reaktionsverlauf sind ausschließlich Wechselwirkungen von σ -Symmetrie beteiligt (" σ -Mechanismus"); nach dem Prinzip von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie erweist er sich als symmetrie-erlaubt [35].

(b) Aus den beiden $2p_z$ -Orbitalen von C(1) und C(1') beginnt sich – unter partieller Aufhebung des aromatischen Charakters in beiden Phenyl-Ringen – eine σ -Bindung zur Verknüpfung beider Ringe auszubilden; die bei der konzertierten Lösung der beiden Platin-Kohlenstoff-Bindungsbeziehungen frei werdenden Elektronenpaare stellen dann – unter Umhybridisierung der von C(1) und C(1') zu den Bedingungen zum Platin beigesteuerten sp^2 -Hybride zu reinen $2p_z$ -Orbitalen – den aromatischen Charakter im entstehenden Biphenyl und einen nicht-bindenden Elektronenzustand am Platin her (" π -Mechanismus").

Bisher ergaben die Ergebnisse zweier experimenteller Untersuchungen Hinweise für den Verlauf der Reaktion über den π -Mechanismus: (a) Kinetische Messungen offenbarten eine ausgeprägte Abhängigkeit der Aktivierungs-Enthalpien der reduktiven Eliminierung (Gl. 1) von den – durch gezielte Einführung Substituenten unterschiedlichen elektronischen Charakters in die verschiedenen Positionen der platin-gebundenen Phenyl-Ringe planmäßig modifizierten – π -Elektronendichten auf den unmittelbar an das Platin gebundenen Kohlenstoff-Atomen C(1) und C(1') [3–8], wobei besonders niedrige Aktivierungs-Enthalpien stets dann auftraten, wenn auf C(1) eine relativ hohe, auf C(1') dagegen eine besonders niedrige π -Elektronendichte vorhanden war. Diese besonders niedrigen Aktivierungs-Enthalpien waren stets mit stark negativen Aktivierungs-Entropien gekoppelt. Wir deuteten diese

Ergebnisse durch eine Donator–Akzeptor-Wechselwirkung zwischen den Atomen C(1) und C(1') beider Phenyl-Ringe, welche die zur Eliminierung führende Wechselwirkung beider Phenyl-Ringe einleitet und den Übergangszustand der Eliminierung stabilisiert. Dies ist jedoch nur unter Beteiligung der π -Elektronenzustände beider Phenyl-Ringe möglich, und das kinetische Ergebnis daher ein Hinweis auf den Verlauf über den π -Mechanismus. (b) Zwingt man die Ringebenen der beiden platin-gebundenen Phenyl-Ringe durch eine *ortho*-Verknüpfung zwischen C(2) und C(2') in eine koplanare Einstellung zur Platin-Ebene [36], so wird hierdurch die Möglichkeit einer Wechselwirkung ihrer beiden π -Elektronenzustände verhindert; damit bleibt nur noch die Möglichkeit des Reaktionsverlaufs über den σ -Mechanismus. Im Experiment tritt jedoch bei dieser Orientierung der beiden Phenyl-Ringe – thermisch wie auch photochemisch – keine Eliminierung ein.

Aus der in dieser Arbeit beschriebenen Untersuchung resultiert nun die Erkenntnis, daß die Photo-Eliminierung in **3** bei der in Lösung möglichen gemeinsamen Senkrechtstellung beider Phenyl-Ringe zur Platin-Ebene und damit der sterisch möglichen π -Wechselwirkung tatsächlich eintritt, durch die als Konsequenz der Packung im Kristallgitter resultierende Senkrechtstellung beider Phenyl-Ringe zueinander jedoch vollständig verhindert wird. In dieser Senkrechtstellung zueinander wird die π -Wechselwirkung unmöglich gemacht, während der Verlauf über den σ -Mechanismus dagegen nicht beeinträchtigt wird. Wir deuten daher das hier beobachtete gegensätzliche Verhalten der Verbindungen vom Typ **3** in Lösung einerseits und in kristalliner Phase andererseits als einen weiteren gewichtigen Hinweis für den Verlauf der Eliminierung (Gl. 1) über den π -Mechanismus.

Experimentelles

Die *Synthesen* von **3a** und **3b** wurden bereits beschrieben [19].

Geeignete *Einkristalle* von **3a** wurden aus einer bei Raumtemp. gesättigten Lösung in Dichlormethan erhalten, die vorsichtig mit n-Hexan überschichtet und dann bei Raumtemp. sich selbst überlassen wurde. Im Falle von **3b** wurde die bei Raumtemp. gesättigte Lösung in Dichlormethan mit absol. Ethanol überschichtet und 72 h bei -15°C gehalten.

Röntgen-Strukturanalysen

Die Kristalle wurden bei Raumtemp. auf einem Philips-PW-1100 Einkristall-Diffraktometer mit Mo-K_{α} -Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.7101 \text{ \AA}$; θ - 2θ -Abtastung) vermessen. Für **3a** wurden 7189 Reflexe gemessen, davon hatten 6720 eine Intensität größer als $1.0\sigma(I_{hkl})$ und wurden als beobachtet gekennzeichnet. Für **3b** wurden 6791 Reflexe vermessen, davon 6403 mit einer Intensität größer als $1.5\sigma(I_{hkl})$ und als beobachtet genommen. Das Platin-Atom wurde jeweils mit der Patterson-Methode gefunden, die Lagen der übrigen Atome (mit Ausnahme von Wasserstoff) wurden mit der anschließenden Fourier-Synthese ermittelt. Die Atomlagen des erhaltenen Strukturmodells wurden jeweils nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme mit dem Programm von Sheldrick [37] erst mit isotropen, dann mit anisotropen Temperaturfaktoren solange verfeinert, bis die Parameterverschiebungen kleiner als die Standard-Abweichungen waren. Die endgültigen *R*-Werte betragen 0.050 (**3a**) bzw. 0.032 (**3b**).

Literatur

- 1 P.S. Braterman, R.J. Cross und G.B. Young, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 1306; (1977) 1982.
- 2 W. Böse, Diplom-Arbeit, Univ. Ulm, 1977.
- 3 H.-A. Brune und J. Ertl, *Liebigs Ann. Chem.*, (1980) 928.
- 4 H.-A. Brune, J. Ertl, D. Grafl und D. Schmidtberg, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1141.
- 5 U. Bayer und H.-A. Brune, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 226.
- 6 U. Bayer und H.-A. Brune, *Z. Naturforsch. B*, 38 (1983) 621.
- 7 H.-A. Brune, R. Hess und G. Schmidtberg, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 1772.
- 8 H.-A. Brune, R. Hess und G. Schmidtberg, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 2011.
- 9 H.-A. Brune, R. Hess und G. Schmidtberg, *J. Organomet. Chem.*, 303 (1986) 429.
- 10 H.-A. Brune, B. Stapp und G. Schmidtberg, *Chem. Ber.*, 119 (1986) 1845.
- 11 H.-A. Brune, B. Stapp und G. Schmidtberg, *J. Organomet. Chem.*, 307 (1986) 129.
- 12 H.-A. Brune, G. Schmidtberg und M. Wiege, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 517.
- 13 H.-A. Brune, M. Falck, R. Hemmer und H.G. Alt, *Chem. Ber.*, 117 (1984) 2803.
- 14 B. Stapp, G. Schmidtberg und H.-A. Brune, *Z. Naturforsch. B*, 41 (1986) 514.
- 15 R. Klotzbücher und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 299 (1986) 399.
- 16 U. Mayr und H.-A. Brune, *Z. Naturforsch. B*, 41 (1986) 1281.
- 17 H. Palkovits, U. Ziegler, G. Schmidtberg und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 338 (1988) 119.
- 18 J. Ertl, T. Debaerdemaeker und H.-A. Brune, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 3860.
- 19 H.-A. Brune, R. Klotzbücher und G. Schmidtberg, *J. Organomet. Chem.*, (1989), im Druck.
- 20 Die vollständigen Strukturdaten für **3a** sind beim Fachinformationszentrum Energie, Physik beim Kernforschungszentrum Karlsruhe unter der Reg.-Nr. CSD-53460 hinterlegt.
- 21 Die vollständigen Strukturdaten für **3b** sind beim Fachinformationszentrum Energie, Physik beim Kernforschungszentrum Karlsruhe unter der Reg.-Nr. CSD-53460 hinterlegt.
- 22 H.-A. Brune, M. Wiege und T. Debaerdemaeker, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 359.
- 23 H.-A. Brune, M. Wiege und T. Debaerdemaeker, *Z. Naturforsch. B*, 39 (1984) 907.
- 24 T. Debaerdemaeker, B. Stapp und H.-A. Brune, *Acta Cryst.*, C 43 (1987) 473.
- 25 T. Debaerdemaeker, R. Baumgärtner und H.-A. Brune, *Z. Kristallogr.*, 180 (1987) 171.
- 26 R. Baumgärtner, H.-A. Brune und T. Debaerdemaeker, *Acta Cryst.*, (1989), im Druck.
- 27 T. Debaerdemaeker, K. Berhalter, C. Weisemann und H.-A. Brune, *Acta Cryst.*, C 43 (1987) 1253.
- 28 T. Debaerdemaeker, C. Weisemann und H.-A. Brune, *Acta Cryst.*, C 43 (1987) 432.
- 29 R. Baumgärtner, G. Laube, G. Schmidtberg und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 221.
- 30 R. Baumgärtner und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 379.
- 31 R. Baumgärtner und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 350 (1988) 115.
- 32 C. Weisemann, G. Schmidtberg und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 362 (1989) 63.
- 33 H.-A. Brune, W. Schäfer, K.-H. Spohn und C. Weisemann, *J. Organomet. Chem.*, 316 (1986) 367.
- 34 C. Weisemann, G. Schmidtberg und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, (1989), im Druck.
- 35 P.S. Braterman, *Topics Curr. Chem.* 92 (1980) 149.
- 36 R. Hohenadel und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 359 (1988) 359 (1988) 101.
- 37 G. Sheldrick, SHELX-76-Programm für Kristallstrukturbestimmung, Univ. Cambridge, United Kingdom 1976.