

Photochemische Untersuchungen an Bis(phenyl)(diarsan)platin(II)-Verbindungen

Hans-Albert Brune ^{*a}, Rainer Klotzbücher ^a und Günther Schmidtberg ^b

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

(Eingegangen den 30. September 1988)

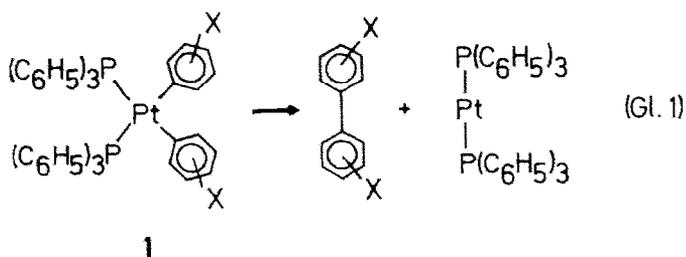
Abstract

The compounds (η^2 -diarsane)bis(phenyl)platinum(II) [diarsane = 1,2-bis(diphenylarsino)ethane; *cis*-1,2-bis(diphenylarsino)ethene; 1,2-bis(diphenylarsino)benzene] with either a CH₃, (CH₃)₂CH, (CH₃)₃C, F, Br, CF₃, (CH₃)₃Si in the 4-position of the platinum-bound phenyl rings have been synthesized and studied photochemically. After excitation into the longest wavelength absorption band they eliminate the two substituted, platinum-bound phenyl rings as a biphenyl, but are photo-stable when excited by shorter wavelength UV-radiation. The elimination is exclusively intramolecular and stereospecific; it is an example of a concerted pericyclic reaction at a transition metal.

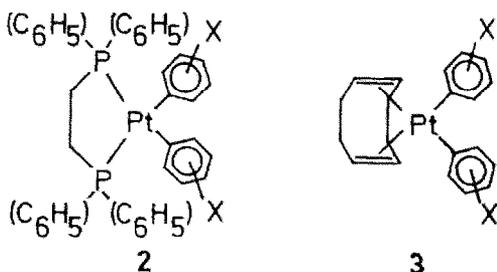
Zusammenfassung

Die Verbindungen (η^2 -Diarsan)bis(phenyl)platin(II) [Diarsan = 1,2-Bis(diphenylarsino)ethan; *cis*-1,2-Bis(diphenylarsino)ethen; 1,2-Bis(diphenylarsino)benzol] mit den Substituenten CH₃, (CH₃)₂CH, (CH₃)₃C, F, Br, CF₃ bzw. (CH₃)₃Si in den 4-Positionen der platingebundenen Phenyl-Ringe wurden synthetisiert und im Hinblick auf ihr photochemisches Verhalten untersucht. Sie eliminieren bei Anregung in die längstwellige Absorptionsbande die beiden platin-gebundenen substituierten Phenyl-Ringe als Biphenyl-System; dagegen sind sie bei Anregung in die kürzerwelligen Absorptionsbanden photostabil. Die Eliminierung verläuft streng intramolekular and stereospezifisch; sie ist damit ein Beispiel für eine konzertierte pericyclische Reaktion an einem Übergangsmetall.

Verbindungen vom Typ *cis*-Bis(phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (1) eliminieren unter relativ milden Bedingungen thermisch das Biphenyl-System [1,2]; die zugehörigen *trans*-Konfigurationsisomeren sind dagegen unter vergleichbaren Bedingungen thermisch stabil.



Durch Untersuchung der Eliminierung (Gl. 1) an Derivaten vom Typ **1**, die in den verschiedenen Positionen der platin-gebundenen Phenyl-Ringe Substituenten trugen, und Bestimmung der Substituenten-Positionen in den aus **1** durch die reduktive Eliminierung (Gl. 1) entstandenen zweifach substituierten Biphenylen [2–8] und insbesondere durch “Kreuzungs”-Eliminierungen [2–6] wurde nachgewiesen, daß die Reaktion Gl. 1 ein gesichertes Beispiel für eine konzertierte, stereospezifische electrocyclische Reaktion an einem Übergangsmetall ist. Komplexiert man dagegen das Platin – statt wie in **1** durch zwei einzählige Phosphane – durch Diphosphane wie in Typ **2** oder Diene (Typ **3**), so sind die Verbindungen unter



gleichen Bedingungen wie bei der Eliminierung (Gl. 1) thermisch stabil; erst oberhalb 250 °C setzt eine komplexe Zersetzung ein. Dagegen wird in **2** – ebenso auch in **1** [9] – nach elektronischer Anregung in die längstwellige Absorptionsbande sogar bei tiefen Temperaturen ebenfalls das Biphenyl-System eliminiert; auch für diese Photo-Eliminierung wurde durch Kreuzungs-Experimente ein – trotz des durch die UV-Strahlung zugeführten hohen Energiebetrages – stereospezifischer konzertierter Verlauf über einen pericyclischen Übergangszustand nachgewiesen [10,11]. Freie Radikale traten nicht auf.

Wir haben nun die Frage gestellt, in welcher Weise der Verlauf der Photo-Eliminierung (Gl. 1) des Biphenyl-Systems durch die neutralen Co-Liganden mitbestimmt wird. Dazu synthetisierten wir zunächst Verbindungen vom Typ *cis*-Bis(arsan)bis(phenyl)platin(II) (**4**) und untersuchten deren photochemisches Verhalten. Da die Eliminierung nur zwischen *cis*-konfigurierten Phenyl-Ringen eintreten kann, Verbindungen vom Typ **1** mit einzähligen Liganden bei elektronischer Anregung jedoch auch in die zugehörigen *trans*-Konfigurationen isomerisiert werden [12], stabilisierten wir die *cis*-Konfigurationen in den Verbindungen **4** durch Einbau von Diarsanen mit passenden Brücken zwischen den beiden Arsan-Zentren.

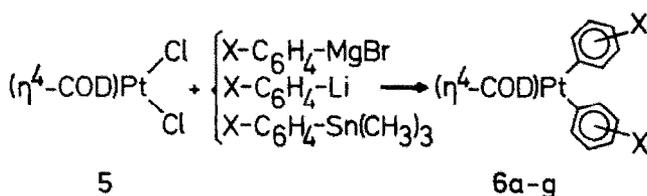
Synthesen

Aus Dichloro(1,2,5,6- η^4 -cycloocta-1,5-dien)platin(II) (**5**) [13] und substituiertem Phenylmagnesiumbromid (Methode A), Phenyllithium (Methode B) bzw. Trimethyl(phenyl)stannan (Methode C) wurden zunächst die entsprechend substituierten Verbindungen (1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)bis(phenyl)platin(II) (**6a–g**) synthetisiert [14].

Aus **6a–g** wurden durch Ligandenaustausch mit 1,2-Bis(diphenylarsino)ethan (**7**) [18], *cis*-1,2-Bis(diphenylarsino)ethan (**8**) [19] bzw. 1,2-Bis(diphenylarsino)benzen (**9**) [20] die in den platin-gebundenen Phenyl-Ringen substituierten Verbindungen [η^2 -1,2-Bis(diphenylarsino)ethan]bis(phenyl)platin(II) (**10a–f**), [η^2 -*cis*-1,2-Bis(diphenylarsino)ethan]bis(phenyl)platin(II) (**11a–g**) und [η^2 -1,2-Bis(diphenylarsino)benzol]bis(phenyl)platin(II) (**12a–g**) erhalten.

UV-spektroskopische Untersuchungen

Für die Durchführung wellenlängen-abhängiger photochemischer Untersuchungen bedarf es zur gezielten Einleitung der Reaktionen der Kenntnis der Elektronen-Anregungs-Spektren. Daher wurden zunächst die UV-Spektren der synthetisierten Verbindungen registriert. Die Verbindungen vom Typ **10**, **11** und **12** zeigen – von 350 nm beginnend – übereinstimmend eine zu kürzeren Wellenlängen bis 240 nm kontinuierlich ansteigende Extinktion (bei 240 nm setzt die Eigenabsorption des einzigen brauchbaren Lösungsmittels ausreichenden Lösungsvermögen Dichlormethan ein und verhindert eine weitere Registrierung im kürzerwelligen Bereich). In den ansteigenden Extinktionskurven registriert man vier relative Absorptionsmaxima um 320, 290, 270 und < 270 nm, die jedoch meist nur als Schultern erkennbar sind und deren genaue Wellenlängen erst durch die Ableitungskurve bestimmt werden können. Als Beispiel für dieses Absorptionsverhalten sind in der



	6a–g			
6	a	b	c	d
X=	4-CH ₃	4-(CH ₃) ₂ CH	4-(CH ₃) ₃ C	4-F
Meth.	A	A	A	A
Ausb.%	46	51	53	57
Lit.	15		16	15
	e	f	g	
X=	4-Br	4-CF ₃	4-(CH ₃) ₃ Si	
Meth.	C	B	B	
Ausb.%	53	59	43	
Lit.	17	16	17	

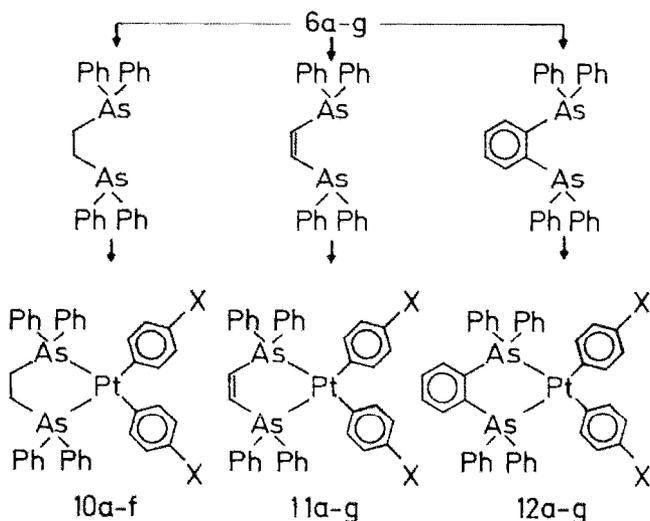


Tabelle 1 für die Verbindungsreihe **10** die Werte für λ_{\max} und für die Extinktionskoeffizienten ϵ_{\max} zusammengestellt.

Für die Verbindungsreihen **11** und **12** stimmen die registrierten Werte für den experimentell zugänglichen Wellenlängenbereich im Rahmen der Meßgenauigkeit mit denen der Tabelle 1 überein und werden daher nicht gesondert referiert. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß auch Übereinstimmung mit den Absorptionsspektren der zu den Verbindungsreihen **10**, **11** und **12** strukturalogen Verbindungen mit den Neutralliganden 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan, *cis*-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen bzw. 1,2-Bis(diphenylphosphino)benzol [9] besteht.

Von besonderem Interesse ist in diesen Elektronen-Spektren die längstwellige Absorptionsbande; denn nach Anregung in diese Bande tritt – ebenfalls analog zu den Diphosphan-Komplexen – Photoeliminierung des Biphenyl-Systems ein (s. "Photochemische Reaktionen"). Daher ist die Zuordnung dieser Absorptionsbande wichtig für das Verständnis des photochemischen Reaktionsmechanismus. Trägt

Tabelle 1

Absorptionsmaxima λ_{\max} (nm) und Logarithmen der Extinktionskoeffizienten ϵ_{\max} ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) in den UV-Spektren der Verbindungen **10a-f**

	1		2		3		4	
	λ_{\max}	$\log \epsilon$						
10a	322	3.44	297	3.97	277	4.30	258	4.49
10b	323	3.57	297	4.08	277	4.37	258	4.57
10c	323	3.60	297	4.10	277	4.41	258	4.61
10d	318	3.20	292	4.32	275	4.79	255	4.90
10e	317	3.98	291	4.60	– "		– "	
10f	316	3.56	284	4.33	– "		– "	

" In der ansteigenden Extinktionskurve nur noch als wenig ausgeprägte Schulter erkennbar, deren λ_{\max} -Wert nicht mehr sicher zu lokalisieren ist.

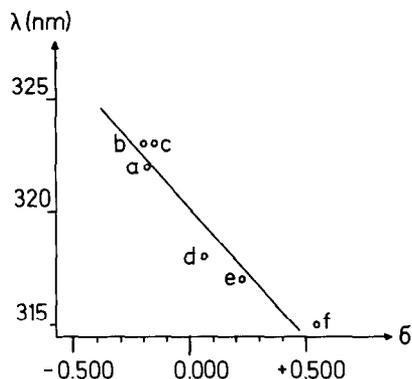


Fig. 1. Zusammenhang zwischen λ_{\max} der längstwelligsten Absorptionsbande und den Substituenten-Konstanten σ .

man – vgl. dazu Fig. 1 – für die Verbindungsreihe **10** die Wellenlänge des längstwelligsten Absorptionsmaximums gegen die Substituenten-Konstanten σ der in die 4-Positionen der platin-gebundenen Phenyl-Ringe eingeführten Substituenten [9,21] auf, so resultiert eine gute lineare Korrelation der Art, daß mit steigender Donor-(Akzeptor-)Wirkung der Substituenten eine langwellige (kurzwellige) Verschiebung resultiert.

Aus diesem Zusammenhang zwischen λ_{\max} der längstwelligsten Absorptionsbande und den Substituenten-Konstanten lassen sich über den Charakter des durch diese Absorption erzeugten angeregten Zustandes folgende Schlußfolgerungen ziehen:

1. Die substituierten platin-gebundenen Phenyl-Ringe sind unmittelbar oder auch nur mittelbar in den Übergang einbezogen. Im 1,4-disubstituierten Benzol-System erzeugen sowohl Elektronen-Donatoren wie auch -Akzeptoren *gleichsinnig* eine langwellige Verschiebung des Absorptionsmaximums [22]; dagegen verursachen im Falle der hier untersuchten 1,4-disubstituierten Phenyl-Ringe Donatoren eine langwellige, Akzeptoren dagegen eine kurzwellige Verschiebung. Damit kann für den hier diskutierten Anregungsvorgang der Charakter eines Innerligand-Überganges mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden.
2. Die Lage des längstwelligsten Überganges und seine Substituenten-Abhängigkeit stimmt in den Diphosphan-Komplexen im Rahmen der Erfäßbarkeit mit dem Verhalten in den Diarsan-Komplexen überein. Damit scheiden – vgl. dazu auch die ausführliche Argumentation in Lit. [9] – offenbar Pt \rightarrow As- und As \rightarrow Pt-Charge-Transfer-Übergänge ebenfalls als Ursache für den längstwelligen Übergang aus.
3. Ein Platin \rightarrow Phenyl-Charge-Transfer-Übergang sollte mit steigender Donator-(Akzeptor-)Wirkung der Substituenten im Phenyl-Ring kurzwellig (langwellig) verschoben werden. Die für die längstwellige Absorptionsbande gemessenen Werte zeigen genau entgegengesetztes Verhalten. Demgegenüber läßt sich für einen Phenyl \rightarrow Platin-Charge-Transfer-Übergang eine langwellige (kurzwellige) Verschiebung mit steigender Donator-(Akzeptor-)Wirkung des Substituenten voraussagen; da allein diese Schlußfolgerung mit dem tatsächlichen Verhalten übereinstimmt, erscheint die Zuordnung der längstwelligen Absorptionsbande – bei aller notwendigen Vorsicht hinsichtlich der Zuordnungen in den Spektren

übergangsmetall-organischer Verbindungen – zu einem Phenyl → Platin-CT-Übergang begründet. Die chemische Auswirkung dieses Überganges wird im Zusammenhang mit dem Mechanismus der Photo-Eliminierung (Gl. 1) diskutiert.

Photochemische Untersuchungen

(a) Belichtung der einzelnen Verbindungen

Zunächst wurden 10^{-3} -molare Lösungen der Verbindungen **10a–f**, **11a–g**, **12a–g** in Methylenchlorid bei 16°C mit – durch Interferenzfilter aus der Emission einer Quecksilber-Hochdrucklampe isoliertem – Licht der Wellenlängen $\lambda = 254, 278, 298, 313, 330$ und 348 nm jeweils 5 h lang angeregt. Anschließend wurden die in den Lösungen enthaltenen Komponenten säulenchromatographisch aufgetrennt und durch Vergleich ihrer Massenspektren und ihrer dünnenschicht-chromatographischen R_F -Werte mit denjenigen gesondert synthetisierter authentischer Verbindungen identifiziert. Diese Untersuchungen lieferten folgende Ergebnisse:

1. Nach Anregung in die längstwellige Absorptionsbande (Einstrahlung mit $\lambda = 313$ nm) trat eine reduktive Eliminierung des Biphenyl-Systems ein; in – als Folge des niedrigen Extinktions-Koeffizienten – geringem Ausmaß auch noch bei Anregung mit $\lambda = 330$ nm. Außerdem entstanden bei der Photoeliminierung aus **10a–f** Dichloro[η^2 -1,2-bis(diphenylarsino)ethan]platin(II) (**13**), aus **11a–g** Dichloro[η^2 -*cis*-1,2-bis(diphenylarsino)ethen]platin(II) (**14**) und aus **12a–g** Dichloro[η^2 -1,2-bis(diphenylarsino)benzol]platin(II) (**15**); sie bildeten sich offensichtlich aus der Reaktion des nach der Eliminierung (Gl. 1) des Biphenyl-Systems verbliebenen koordinativ ungesättigten Platin(0)-Fragments mit dem Lösungsmittel Dichlormethan.

Im Gegensatz zur Photo-Eliminierung nach Anregung mit $\lambda = 313$ nm verhielten sich alle untersuchten Verbindungen bei 348 nm ($\epsilon \approx 0$) und ebenfalls nach Anregung mit den kürzerwelligen elektro-magnetischen Strahlungen von $\lambda = 298, 278$ und 254 nm – trotz der wesentlich höheren Energien der Photonen – photochemisch inaktiv.

2. Als Eliminierungsprodukte wurden ausschließlich 4,4'-disubstituierte Biphenyle identifiziert; Biphenyle mit den Substituenten in anderen Positionen – oder ohne Substituenten – in einem oder gar beiden Phenyl-Ringen konnten trotz intensiver Nachforschungen nicht aufgefunden werden. Die Biphenyle entstehen mithin aus den unmittelbar an das Platin gebundenen Phenyl-Ringen; ihre Verknüpfung verläuft stereospezifisch über diejenigen Kohlenstoff-Atome, die in den Edukten direkt an das Platin gebunden sind.

(b) Kreuzungs-Experimente

Zur Gewinnung weiterer Einblicke in den Reaktionsverlauf wurden anschließend in "Kreuzungs-Eliminierungen" Mischungen äquimolarer Mengen von jeweils zwei Komponenten der Verbindungen **10a–f**, **11a–g** bzw. **12a–g** in Dichlormethan mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda = 313$ nm ebenfalls 5 h lang bei 16°C belichtet. Die nachfolgende mit den gleichen Methoden durchgeführte Produktanalyse lieferte *ohne Ausnahme* nur symmetrisch 4,4'-disubstituierte Biphenyle; sie konnten also jeweils nur intramolekular aus einer der beiden Komponenten der Mischungen entstanden sein. Gemischt substituierte Biphenyle, die nur aus der Rekombination eliminiertes Phenyl-Fragmente zweier unterschiedlich substituierter Edukt-Moleküle entstanden sein konnten, ließen sich trotz intensiver Suche nicht nachweisen.

Diskussion der Ergebnisse

Aus den Ergebnissen der beschriebenen Experimente lassen sich über das photochemische Verhalten der Verbindungsreihen **10**, **11** und **12** folgende Aussagen ableiten:

1. Bis(phenyl)(η^2 -diarsan)platin(II)-Verbindungen eliminieren – völlig analog wie die strukturanalogen Bis(phenyl)(η^2 -diphosphan)platin(II)-Verbindungen [10] – nach Anregung in die längstwellige Absorptionsbande ($\lambda = 313$ nm) stereospezifisch die beiden an das Platin gebundenen Phenyl-Ringe als Biphenyl-System. Gegenüber Anregung mit energie-reicherer elektromagnetischer Strahlung sind sie photostabil.
2. Auch die Photo-Eliminierung verläuft – wie die Kreuzungs-Experimente belegen – streng intramolekular. Die Beteiligung freier Phenyl-Radikale oder -Ionen kann im Rahmen der massenspektrometrischen und chromatographischen Nachweisbarkeit ausgeschlossen werden. Die photochemischen Eliminierungen aus den Verbindungen vom Typ **10**, **11** und **12** sind damit Beispiele für konzertierte pericyclische Reaktionen am Übergangsmetall.
3. Die Eliminierung ist wellenlängen-abhängig und tritt – wie bereits betont – nur nach Anregung in die längstwellige Absorptionsbande ein. Als Ursache für diese Absorptionsbande wurde aus der Substituenten-Abhängigkeit der Wellenlänge von den elektronischen Eigenschaften der Substituenten ein Phenyl \rightarrow Platin-Charge-Transfer-Übergang wahrscheinlich gemacht. Hieraus ergeben sich Hinweise auf den Mechanismus der Photo-Eliminierung. Kinetische Untersuchungen der *thermischen* Biphenyl-Eliminierung (Gl. 1) [4–9,12] hatten ergeben, daß immer dann ungewöhnlich niedrige Aktivierungs-Enthalpien und stark negative Aktivierungs-Entropien auftraten, wenn in einem der beiden Phenyl-Ringe durch Substituenten eine hohe π -Elektronendichte auf dem unmittelbar mit dem Platin verbundenen Kohlenstoff-Atom C(1) und im anderen Phenyl-Ring eine ausgeprägt niedrige Elektronendichte an C(1') auftritt. Aus dieser Beobachtung folgerten wir, daß die Eliminierung durch eine Donator–Akzeptor-Wechselwirkung zwischen diesen Kohlenstoff-Atomen beider Phenyl-Ringe eingeleitet wird und eine solche Wechselwirkung den Übergangszustand absenkt. Nun verändert der Phenyl \rightarrow Platin-Charge-Transfer den Phenyl-Ring in Richtung zu einem Phenyl- π -Radikalkation und macht damit diesen Ring zu einem potentiellen Elektronen-Akzeptor. Damit kann sich zwischen ihm und dem am Platin benachbarten Phenyl-Ring ebenfalls eine Donator–Akzeptor-Wechselwirkung ausbilden und die Eliminierung begünstigen. Damit wird wahrscheinlich gemacht, daß thermische und photochemische Eliminierung über verwandte konzertierte Mechanismen verlaufen.

Experimenteller Teil

Verwendete Geräte und Methoden wie in Lit. [10]. Zur Platzersparnis werden im Folgenden nur diejenigen spektroskopischen Daten referiert, die unmittelbar als Grundlage für Konstitutions- und Konfigurations-Aussagen verwendet wurden;

vollständige Angaben – gegebenenfalls Spektrenkopien – können für Vergleichszwecke angefordert werden.

Synthesen

Alle präparativen Arbeiten wurden – soweit erforderlich (dann Hinweis im Text) – in scharf getrockneten Gefäßen unter Argon-Schutzgas nach der Schlenk-Technik durchgeführt. Die eingesetzten absol. Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren getrocknet und anschließend mit Argon gesättigt.

(1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)bis[4-(prop-2-yl)phenyl]platin(II) (**6b**). Zu einer aus 1.20 g (50.0 mmol) Magnesium und 7.56 ml (50.0 mmol) 4-Bromcumol in 100 ml absol. Tetrahydrofuran unter Argon-Schutzgas hergestellten Lösung von 4-(Prop-2-yl)phenylmagnesiumbromid wurden zunächst 50 ml absol. Benzol und dann bei Raumtemp. unter intensivem Rühren in kleinen Portionen 2.00 g (5.4 mmol) Dichloro(1,2,5,6- η^4 -cycloocta-1,5-dien)platin(II) (**5**) [13] so zugegeben, daß die folgende Portion zugefügt wurde, nachdem sich die vorhergehende vollständig gelöst hatte. Die Lösung wurde 12 h bei Raumtemp. weitergerührt, dann wurde unter Eiskühlung das überschüssige Grignard-Reagenz mit CO₂ carboxyliert. Nach weiterer Zugabe von 100 ml Wasser und Phasentrennung wurde die wässrige Phase fünfmal mit je 50 ml CH₂Cl₂ extrahiert; die vereinigten organischen Phasen wurden mit 30 ml Wasser ausgeschüttelt, über Na₂SO₄ getrocknet und schließlich im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der trockene Rückstand wurde in dem gerade erforderlichen Volumen CH₂Cl₂ gelöst und durch Chromatographie in einer 50 cm-Säule an SiO₂ in CH₂Cl₂ gereinigt. Ausb. 1.48 g (51%, bezogen auf eingesetztes **5**); Schmp. 160 °C. IR (KBr; cm⁻¹): 810 (1,4-disubstituierter Benzol-Ring [23,24]). ¹H-NMR (CDCl₃; 60 MHz): δ = 0.8–1.5 (kompl. m von 14H_{aliph} aus (CH₂)₂CH); 2.0–3.0 (m. von 8H_{aliph} aus COD); 4.7–5.6 (m von 4H_{olefin} aus COD mit ¹⁹⁵Pt-H-Satelliten, ²J [¹⁹⁵Pt,H] 34 Hz); 6.5–7.9 (m von 8H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 13.6/8.4/3.8/8.0 (ber. 14/8/4/8). Massenspektrum (Felddesorption): M⁺ m/e = 541 (ber. 541 für ¹⁹⁵Pt). Analyse: Gef.: C, 57.62; H, 6.29. C₂₆H₃₄Pt (541.7) ber.: C, 57.65; H, 6.32%.

[η^2 -1,2-Bis(diphenylarsino)ethan]bis(4-methylphenyl)platin(II) (**10a**). Zu einer Lösung von 0.20 g (0.42 mmol) **6a** [14,15] in 10 ml CH₂Cl₂ wurde bei Raumtemp. unter Argon-Atmosphäre eine ebenfalls unter O₂-Ausschluß hergestellte Lösung von 0.21 g (0.43 mmol) 1,2-Bis(diphenylarsino)ethan (**7**) [18] (nachfolgend als BDPA-an abgekürzt) in 20 ml CH₂Cl₂ getropft und intensiv gerührt. Anschließend wurde 48 h lang zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit 30 ml Ethanol versetzt und das Gesamtvolumen an CH₂Cl₂ im Vakuum abdestilliert. Der ausgefallene Niederschlag wurde isoliert, in dem gerade erforderlichen Volumen CHCl₃ wieder gelöst und chromatographisch an SiO₂ in CHCl₃ gereinigt. Ausb. 0.25 g (70%, bezogen auf eingesetztes **6a**). Schmp. 198 °C. ¹H-NMR (CDCl₃; 60 MHz): δ = 2.10 (s; CH₃); 2.2–2.5 (m; CH₂–CH₂); 7.1–8.2 (kompl. m von 28H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 9.6/28.0 (ber. (6 + 4)/28). IR (KBr): 2960–2860 (ν [CH₃], ν [CH₂]); 800 (γ [C–H_{aromat}]; 1,4-Disubstitution [23,24]); 580 (ν [As–C]). MS (FD): M⁺ m/e = 863 (ber. 863 für ¹⁹⁵Pt). Analyse: Gef.: C, 55.12; H, 4.53. C₄₀H₃₈As₂Pt (863.7) ber.: C, 55.62; H, 4.43%.

[η^2 -1,2-Bis(diphenylarsino)ethan]bis[4-(prop-2-yl)phenyl]platin(II) (**10b**). Analog zu **10a** aus 0.20 g (0.37 mmol) **6b** und 0.19 g (0.40 mmol) BDPA-an (**7**) [18] in 10 ml CH₂Cl₂; 48 h unter Rückfluß; Reinigung wie bei **10a**. Ausb. 0.29 g (84%); Schmp.

198°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.8–1.7 (kompl. m von $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 2.0–2.4 (m; $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 6.6–8.3 (kompl. m von $28\text{H}_{\text{aromat}}$); gem. Int.-Verh. 14.4/4.1/28.0 (ber. 14/4/28). IR (KBr): 2970–2870 ($\nu[\text{CH}_3]$, $\nu[\text{CH}_2]$); 815 (1,4-Disubstitution [23,24]); 570 ($\nu[\text{As-C}]$). MS (FD): M^+ $m/e = 919$ (ber. 919 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 57.40; H, 5.08. $\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{As}_2\text{Pt}$ (919.8) ber.: C, 57.47; H, 5.04%.

$[\eta^2\text{-1,2-Bis(diphenylarsino)ethan}]\text{bis[4-(t-butyl)phenyl]platin(II)}$ (**10c**). Analog zu **10a** aus 0.20 g (0.35 mmol) **6c** [16] und 0.17 g (0.35 mmol) BDPA-an (**7**) [18]; 48 h unter Rückfluß; Reinigung wie **10a**. Ausb. 0.25 g (75%); Schmp. 194°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.25 (s; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1.8–2.4 (m; $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 6.7–8.2 (kompl. m von $28\text{H}_{\text{aromat}}$); gem. Int.-Verh. 16.6/4.6/28.0 (ber. 18/4/28). IR (KBr): 2980–2870 ($\nu[\text{CH}_3]$; $\nu[\text{CH}_2]$); 815 ($\gamma[\text{C-H}_{\text{aromat}}]$; 1,4-Disubstitution [23,24]); 570 ($\nu[\text{As-C}]$). MS (FD): M^+ $m/e = 947$ (ber. 947 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 58.23; H, 5.44. $\text{C}_{46}\text{H}_{50}\text{As}_2\text{Pt}$ (947.8) ber.: C, 58.29; H, 5.31%.

$[\eta^2\text{-1,2-Bis(diphenylarsino)ethan}]\text{bis[4-fluorphenyl]platin(II)}$ (**10d**). Analog zu **10a** aus 0.20 g (0.41 mmol) **6d** [14–16] und 0.21 g (0.44 mmol) BDPA-an (**7**) [18]; 60 h unter Rückfluß. Ausb. 0.26 g (73%); Schmp. 237°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.9–2.5 (m; $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 6.3–8.2 (kompl. m von $28\text{H}_{\text{aromat}}$); gem. Int.-Verh. 3.8/28.0 (ber. 4/28). IR (KBr): 2930 ($\nu[\text{CH}_2]$); 1210 ($\nu[\text{C}(sp^2)\text{-F}]$); 815 ($\gamma[\text{C-H}_{\text{aromat}}]$; 1,4-Disubstitution [23,24]); 570 ($\nu[\text{As-C}]$). MS (FD): M^+ $m/e = 871$ (ber. 871 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 51.99; H, 3.77. $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{As}_2\text{F}_2\text{Pt}$ (871.6) ber.: C, 52.36; H, 3.70%.

$[\eta^2\text{-1,2-Bis(diphenylarsino)ethan}]\text{bis[4-bromphenyl]platin(II)}$ (**10e**). Analog zu **10a** aus 0.20 g (0.33 mmol) **6e** und 0.17 g (0.34 mmol) BDPA-an (**7**) [18]; 72 h unter Rückfluß. Ausb. 0.24 g (73%); Schmp. 227°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.0–2.6 (m; $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 6.7–8.3 (m von $28\text{H}_{\text{aromat}}$); gem. Int.-Verh. 4.1/28.0 (ber. 4/28). IR (KBr): 2920 ($\nu[\text{CH}_2]$); 1070 ($\nu[\text{C}(sp^2)\text{-Br}]$); 800 ($\gamma[\text{C-H}_{\text{aromat}}]$; 1,4-Disubstitution [23,24]); 570 ($\nu[\text{As-C}]$). MS (FD): M^+ $m/e = 991$ (ber. 991 für ^{79}Br , ^{195}Pt). Analyse: Gef. C, 45.86; H, 3.20. $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{As}_2\text{Br}_2\text{Pt}$ (993.4) ber.: C, 45.94; H, 3.24%.

$[\eta^2\text{-1,2-Bis(diphenylarsino)ethan}]\text{bis[4-(trifluormethyl)phenyl]platin(II)}$ (**10f**). Analog zu **10a** aus 0.20 g (0.34 mmol) **6f** [14–16] und 0.18 g (0.36 mmol) 1,2-Bis(diphenylarsino)ethan (**7**) [18] 96 h unter Rückfluß. Ausb. 0.17 g (51%); Schmp. 198°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.0–2.3 (m; $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 6.7–8.2 (kompl. m von $28\text{H}_{\text{aromat}}$); gem. Int.-Verh. 4.0/28.1 (ber. 4/28). IR (KBr): 2820 ($\nu[\text{CH}_2]$); 1320 ($\nu[\text{CF}_3]$); 820 ($\gamma[\text{C-H}_{\text{aromat}}]$; 1,4-Disubstitution [23,24]); 580 ($\nu[\text{As-C}]$). MS (FD): M^+ $m/e = 971$ (ber. 971 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 48.88; H, 3.31. $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{As}_2\text{F}_6\text{Pt}$ (971.6) ber.: C, 49.45; H, 3.32%.

$[\eta^2\text{-cis-1,2-Bis(diphenylarsino)ethen}]\text{bis[4-methylphenyl]platin(II)}$ (**11a**). Analog zu **10a** aus 0.20 g (0.42 mmol) **6a** [14–16] und 0.21 g (0.44 mmol) *cis*-1,2-Bis(diphenylarsino)ethen (**8**) [19]; 72 h unter Rückfluß. Ausb. 0.20 g (54%); Schmp. 231°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 2.15 (s; CH_3); 7.30 (s; $-\text{HC}=\text{CH}-$); 6.5–8.1 (kompl. m von $28\text{H}_{\text{aromat}}$); gem. Int.-Verh. 6.7/30.0 (ber. 6/(2+28)). IR (KBr): 2960, 2860 (ν_{as} , $\nu_{\text{s}}[\text{CH}_3]$); 800 ($\gamma[\text{C-H}_{\text{aromat}}]$; 1,4-Disubstitution [23,24]); 570 ($\nu[\text{As-C}]$). MS (FD): M^+ $m/e = 861$ (ber. 861 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 55.76; H, 4.26. $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{As}_2\text{Pt}$ (861.7) ber.: C, 55.75; H, 4.21%.

$[\eta^2\text{-cis-1,2-Bis(diphenylarsino)ethen}]\text{bis[4-(prop-2-yl(phenyl)]platin(II)}$ (**11b**). Analog zu **10a** aus 0.20 g (0.37 mmol) **6b** [14–16] und 0.19 g (0.40 mmol) *cis*-1,2-Bis(diphenylarsino)ethen (**8**) [19]; 96 h unter Rückfluß. Ausb. 0.16 g (48%); Schmp. 160°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.9–1.6 (kompl. m von $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 7.30 (s;

–HC=CH–); 6.6–8.2 (kompl. m von $28H_{\text{aromat}}$); gem. Int.-Verh. 14.5/30.0 (ber. 14/(2 + 28)). IR (KBr): 2970, 2870 ($\nu_{\text{as}}, \nu_{\text{s}}[\text{CH}_3]$); 815 ($\gamma[\text{C}-H_{\text{aromat}}$]; 1,4-Disubstitution [23,24]); 575 ($\nu[\text{As}-\text{C}]$). MS (FD): $M^+ m/e = 917$ (ber. 917 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 57.48; H, 5.13. $\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{As}_2\text{Pt}$ (917.8) ber.: C, 57.58; H, 4.83%.

$[\eta^2\text{-cis-1,2-Bis(diphenylarsino)ethen}]bis[4\text{-}(t\text{-butyl)phenyl}]platin(II)$ (**11c**). Analog zu **10a** aus 0.20 g (0.35 mmol) **6c** [14–16] und 0.18 g (0.36 mmol) *cis*-1,2-Bis(diphenylarsino)ethen (**8**) [19]; 120 h unter Rückfluß. Ausb. 0.20 g (61%); Schmp. 178 °C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.25 (s; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 7.30 (s; –HC=CH–); 6.7–8.2 (kompl. m von $28H_{\text{aromat}}$); gem. Int.-Verh. 19.2/30.0 (ber. 18/(2 + 28)). IR (KBr): 2970–2870 ($\nu_{\text{as}}, \nu_{\text{s}}[\text{CH}_3]$); 810 ($\gamma[\text{C}-H_{\text{aromat}}$]; 1,4-Disubstitution [23,24]); 580 ($\nu[\text{As}-\text{C}]$). MS (FD): $M^+ m/e = 945$ (ber. 945 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 58.18; H, 5.29. $\text{C}_{46}\text{H}_{48}\text{As}_2\text{Pt}$ (945.8) ber.: C, 58.41; H, 5.11%.

$[\eta^2\text{-cis-1,2-Bis(diphenylarsino)ethen}]bis[4\text{-fluorphenyl}]platin(II)$ (**11d**). Analog zu **10a** aus 0.20 g (0.41 mmol) **6d** und 0.22 g (0.48 mmol) *cis*-1,2-Bis(diphenylarsino)ethen (**8**) [19]; 80 h unter Rückfluß. Ausb. 0.24 g (67%); Schmp. 247 °C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.3 (s; –CH=CH–); 6.7–8.0 (m von $28H_{\text{aromat}}$). IR (KBr): 1210 ($\nu[\text{C}(sp^2)\text{-F}]$); 815 ($\gamma[\text{C}-H_{\text{aromat}}$]; 1,4-Disubstitution [23,24]); 575 ($\nu[\text{As}-\text{C}]$). MS (FD): $M^+ m/e = 869$ (ber. 869 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 51.65; H, 3.68. $\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{As}_2\text{F}_2\text{Pt}$ (869.6) ber.: C, 52.48; H, 3.47%.

$[\eta^2\text{-cis-1,2-Bis(diphenylarsino)ethen}]bis[4\text{-bromphenyl}]platin(II)$ (**11e**). Analog zu **10a** aus 0.20 g (0.33 mmol) **6e** und 0.21 g (0.43 mmol) *cis*-1,2-Bis(diphenylarsino)ethen (**8**) [19]; 96 h unter Rückfluß. Ausb. 0.26 g (80%); Schmp. 240 °C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.3 (s; –HC=CH–); 6.8–8.3 (kompl. m von $28H_{\text{aromat}}$). IR (KBr): 1075 ($\nu[\text{C}(sp^2)\text{-Br}]$); 810/800 ($\gamma[\text{C}-H_{\text{aromat}}$]; 1,4-Disubstitution [23,24]); 570 ($\nu[\text{As}-\text{C}]$). MS (FD): $M^+ m/e = 989$ (ber. 989 für ^{79}Br , ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 45.91; H, 3.15. $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{As}_2\text{Br}_2\text{Pt}$ (991.4) ber.: C, 46.03; H, 3.05%.

$[\eta^2\text{-cis-1,2-Bis(diphenylarsino)ethen}]bis[4\text{-}(trifluormethyl)phenyl}]platin(II)$ (**11f**). Analog zu **10a** aus 0.20 g (0.34 mmol) **6f** und 0.21 g (0.43 mmol) *cis*-1,2-Bis(diphenylarsino)ethen (**8**) [19]; 96 h unter Rückfluß. Ausb. 0.15 g (47%); Schmp. 223 °C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 7.3 (s; –HC=CH–); 6.7–8.2 (kompl. m von $28H_{\text{aromat}}$). IR (KBr): 1320 ($\nu[\text{CF}_3]$); 820 ($\gamma[\text{C}-H_{\text{aromat}}$]; 1,4-Disubstitution [23,24]); 570 ($\nu[\text{As}-\text{C}]$). MS (FD): $M^+ m/e = 969$ (ber. 969 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 49.66; H, 3.07. $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{As}_2\text{F}_6\text{Pt}$ (969.5) ber.: C, 49.55; H, 3.12%.

$[\eta^2\text{-cis-1,2-Bis(diphenylarsino)ethen}]bis[4\text{-}(trimethylsilyl)phenyl}]platin(II)$ (**11g**). Analog zu **10a** aus 0.20 g (0.33 mmol) **6g** [14–16] und 0.18 g (0.36 mmol) *cis*-1,2-Bis(diphenylarsino)ethen (**8**) [19]; 55 h unter Rückfluß. Ausb. 0.20 g (61%); Schmp. 178 °C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.25 (s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 7.3 (s; –HC=CH–); 6.7–7.9 (kompl. m von $28H_{\text{aromat}}$); gem. Int.-Verh. 18.7/30.0 (ber. 18/(2 + 28)). IR (KBr): 2950, 2850 ($\nu_{\text{as}}, \nu_{\text{s}}[\text{CH}_3]$); 840, 830 ($\gamma[\text{C}-H_{\text{aromat}}$]; 1,4-Disubstitution [23,24]); 620 ($\nu[\text{Si}-\text{C}]$); 570 ($\nu[\text{As}-\text{C}]$). MS (FD): $M^+ m/e = 977$ (ber. 977 für ^{195}Pt , ^{28}Si). Analyse: Gef.: C, 54.14; H, 5.03. $\text{C}_{44}\text{H}_{48}\text{As}_2\text{PtSi}_2$ (978.0) ber.: C, 54.04; H, 4.94%.

$[\eta^2\text{-1,2-Bis(diphenylarsino)benzol}]bis[4\text{-methylphenyl}]platin(II)$ (**12a**). Analog zu **10a** aus 0.20 g (0.42 mmol) **6a** [14–16] und 0.25 g (0.48 mmol) 1,2-Bis(diphenylarsino)benzol; 60 h bei Raumtemp.; Reinigung durch Chromatographie an SiO_2 in CHCl_3 . Ausb. 0.23 g (65%); Schmp. 220 °C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 60 MHz): 2.10 (s; CH_3); 6.5–8.2 (kompl. m von $32H_{\text{aromat}}$); gem. Int.-Verh. 5.8/32.0 (ber. 6/32). IR (KBr): 2940, 2860 ($\nu_{\text{as}}, \nu_{\text{s}}[\text{CH}_3]$); 805, 790 ($\gamma[\text{C}-H_{\text{aromat}}$]; 1,4-Disubstitu-

tion [23,24]). MS (FD): $M^+ m/e = 911$ (ber. 911 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 57.68; H, 4.53. $\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{As}_2\text{Pt}$ (911.7) ber.: C, 57.96; H, 4.20%.

$[\eta^2-1,2\text{-Bis(diphenylarsino)benzol}]_{\text{bis}}[4\text{-}(prop\text{-}2\text{-yl)phenyl}]_{\text{platin(II)}} (12b)$. Analog zu **10a** aus 0.20 g (0.42 mmol) **6b** [14–16] und 0.25 g (0.46 mmol) 1,2-Bis(diphenylarsino)benzol; 48 h bei Raumtemp.; Reinigung durch Chromatographie an SiO_2 in CHCl_3 . Ausb. 0.22 g (64%); Schmp. 228°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 60 MHz): 0.6–1.4 (kompl. m von $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 6.4–8.2 (kompl. m von $32\text{H}_{\text{aromat}}$); gem. Int.-Verh. 14.5/32.0 (ber. 14/32). IR (KBr): 2970, 2870 ($\nu_{\text{as}}[\text{CH}_3]$, $\nu_{\text{s}}[\text{CH}_3]$); 815, 805 ($\gamma[\text{C-H}_{\text{aromat}}]$; 1,4-Disubstitution [23,24]). MS (FD): $M^+ m/e = 967$ (ber. 967 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 59.49; H, 5.09. $\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{As}_2\text{Pt}$ (967.8) ber.: C, 59.57; H, 4.79%

$[\eta^2-1,2\text{-Bis(diphenylarsino)benzol}]_{\text{bis}}[4\text{-}(t\text{-butyl)phenyl}]_{\text{platin(II)}} (12c)$. Analog zu **10a** aus 0.20 g (0.35 mmol) **6c** [14–16] und 0.20 g (0.37 mmol) 1,2-Bis(diphenylarsino)benzol (**9**) [20]; 60 h bei Raumtemp.; Reinigung durch Chromatographie an SiO_2 in CHCl_3 . Ausb. 0.27 g (78%); Schmp. 226°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1.29 (s; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 6.7–8.3 (kompl. m von $32\text{H}_{\text{aromat}}$); gem. Int.-Verh. 18.8/32.0 (ber. 18/32). IR (KBr): 2980, 2870 ($\nu_{\text{as}}[\text{CH}_3]$; $\nu_{\text{s}}[\text{CH}_3]$); 810 ($\gamma[\text{C-H}_{\text{aromat}}]$; 1,4-Disubstitution [23,24]). MS (FD): $M^+ = 995$ (ber. 995 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 59.74; H, 5.04. $\text{C}_{50}\text{H}_{50}\text{As}_2\text{Pt}$ (995.9) ber.: C, 60.30; H, 5.06%.

$[\eta^2-1,2\text{-Bis(diphenylarsino)benzol}]_{\text{bis}}[4\text{-fluorphenyl}]_{\text{platin(II)}} (12d)$. Analog zu **10a** aus 0.20 g (0.41 mmol) **6d** [14–16] und 0.23 g (0.43 mmol) 1,2-Bis(diphenylarsino)benzol (**9**) [20]; 140 h bei Raumtemp.; Reinigung durch Chromatographie an SiO_2 in CHCl_3 . Ausb. 0.24 g (63%); Schmp. 252°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 6.4–8.1 (kompl. m der $32\text{H}_{\text{aromat}}$). IR (KBr): 1210 ($\nu[\text{C}(sp^2)\text{-F}]$); 820, 805 ($\gamma[\text{C-H}_{\text{aromat}}]$; 1,4-Disubstitution [23,24]). MS (FD): $M^+ m/e = 919$ (ber. 919 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 54.80; H, 3.46. $\text{C}_{42}\text{H}_{32}\text{As}_2\text{F}_2\text{Pt}$ (919.6) ber.: C, 54.85; H, 3.50%.

$[\eta^2-1,2\text{-Bis(diphenylarsino)benzol}]_{\text{bis}}[4\text{-bromphenyl}]_{\text{platin(II)}} (12e)$. Analog zu **10a** aus 0.20 g (0.33 mmol) **6e** [14–16] und 0.20 g (0.38 mmol) 1,2-Bis(diphenylarsino)benzol (**9**) [20]; 55 h bei Raumtemp.; Reinigung durch Chromatographie an SiO_2 in CHCl_3 . Ausb. 0.26 g (76%); Schmp. 247°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 6.8–8.2 (kompl. m der $32\text{H}_{\text{aromat}}$). IR (KBr): 1075 ($\nu[\text{C}(sp^2)\text{-Br}]$); 810, 800 ($\gamma[\text{C-H}_{\text{aromat}}]$; 1,4-Disubstitution [23,24]). MS (FD): $M^+ m/e = 1039$ (ber. 1039 für ^{195}Pt , ^{79}Br). Analyse: Gef. C, 47.94; H, 3.03. $\text{C}_{42}\text{H}_{32}\text{As}_2\text{Br}_2\text{Pt}$ (1041.5) ber.: C, 48.43; H, 3.09%.

$[\eta^2-1,2\text{-Bis(diphenylarsino)benzol}]_{\text{bis}}[4\text{-}(trifluormethyl)phenyl]_{\text{platin(II)}} (12f)$. Analog zu **10a** aus 0.20 g (0.34 mmol) **6f** [14–16] und 0.21 g (0.39 mmol) 1,2-Bis(diphenylarsino)benzol (**9**) [20]; 48 h bei Raumtemp., Reinigung durch Chromatographie an SiO_2 in CHCl_3 . Ausb. 0.21 g (60%); Schmp. 240°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 6.80–8.30 (kompl. m der $32\text{H}_{\text{aromat}}$). IR (KBr): 1320 ($\nu[\text{CF}_3]$); 820 ($\nu[\text{C-H}_{\text{aromat}}]$; 1,4-Disubstitution [23,24]). MS (FD): $M^+ m/e = 1019$ (ber. 1019 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 51.66; H, 3.28. $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{As}_2\text{F}_6\text{Pt}$ (1019.6) ber.: C, 51.83; H, 3.16%.

$[\eta^2-1,2\text{-Bis(diphenylarsino)benzol}]_{\text{bis}}[4\text{-}(trimethylsilyl)phenyl]_{\text{platin(II)}} (12g)$. Analog zu **10a** aus 0.20 g (0.33 mmol) **6g** [14–16] und 0.20 g (0.37 mmol) 1,2-Bis(diphenylarsino)benzol; 75 h bei Raumtemp.; Reinigung durch Chromatographie an SiO_2 in CHCl_3 . Ausb. 0.27 g (79%); Schmp. 125°C . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.40 (s; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 6.7–8.1 (kompl. m von $32\text{H}_{\text{aromat}}$); gem. Int.-Verh. 17.3/32.0

(ber. 18/32). IR (KBr): 2970, 2890 ($\nu_{as}[\text{CH}_3]$, $\nu_s[\text{CH}_3]$); 840, 830 ($\gamma[\text{C}-\text{H}_{\text{aromat}}]$; 1,4-Disubstitution 23,24); 620 ($\nu[\text{C}(sp^2)-\text{Si}]$). MS (FD): M^+ $m/e = 1027$ (ber. 1027 für ^{195}Pt , ^{28}Si). Analyse: Gef.: C, 56.13; H, 4.92. $\text{C}_{48}\text{H}_{50}\text{As}_2\text{PtSi}_2$ (1028.0) ber.: C, 56.08; H, 4.90%.

Analyse der Photoprodukte

Nach beendeter Anregung wurden die Reaktionslösungen im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und die Rückstände an Kieselgel in Dichlormethan in die Komponenten aufgetrennt. Diese wurden anschließend massenspektrometrisch über ihre Molekülpeaks und Fragmentierungsmuster sowie über ihre dünn-schicht-chromatographischen R_F -Werte durch Vergleich mit den Spektren und R_F -Werten authentischer Proben von **10a–f**, **11a–g** und **12a–g** dieser Arbeit und der aus früheren Untersuchungen [2–12] vorhandenen Biphenyle **16a–g** identifiziert:

Edukte	Photoprodukte
10a	$\left. \begin{array}{l} \mathbf{13} \\ \mathbf{14} \\ \mathbf{15} \end{array} \right\} + 4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3\text{-(4)}$ (16a)
11a	
12a	
10b	$\left. \begin{array}{l} \mathbf{13} \\ \mathbf{14} \\ \mathbf{15} \end{array} \right\} + 4\text{-(CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH(CH}_3)_2\text{-(4')}$ (16b)
11b	
12b	
10c	$\left. \begin{array}{l} \mathbf{13} \\ \mathbf{14} \\ \mathbf{15} \end{array} \right\} + 4\text{-(CH}_3)_3\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C(CH}_3)_3\text{-(4')}$ (16c)
11c	
12c	
10d	$\left. \begin{array}{l} \mathbf{13} \\ \mathbf{14} \\ \mathbf{15} \end{array} \right\} + 4\text{-F-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-F-(4')}$ (16d)
11d	
12d	
10e	$\left. \begin{array}{l} \mathbf{13} \\ \mathbf{14} \\ \mathbf{15} \end{array} \right\} + 4\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Br-(4')}$ (16e)
11e	
12e	
10f	$\left. \begin{array}{l} \mathbf{13} \\ \mathbf{14} \\ \mathbf{15} \end{array} \right\} + 4\text{-CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-(4')}$ (16f)
11f	
12f	
11g	$\left. \begin{array}{l} \mathbf{14} \\ \mathbf{15} \end{array} \right\} + 4\text{-(CH}_3)_3\text{Si-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Si(CH}_3)_3\text{-(4')}$ (16g)
12g	

Ergebnisse der Kreuzungs-Eliminierungen

Edukte	Resultierende Biphenyle
10a + 10b	16a + 16b , kein 4- $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH(CH}_3)_2\text{-(4')}$
10a + 10c	16a + 16c , kein 4- $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C(CH}_3)_3\text{-(4')}$
10b + 10c	16b + 16c , kein 4- $\text{(CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C(CH}_3)_3\text{-(4')}$
10e + 10f	16e + 16f , kein 4- $\text{CF}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Br-(4')}$
10d + 10e	16d + 16e , kein 4- $\text{F-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Br-(4')}$
10c + 10f	16c + 16f , kein 4- $\text{(CH}_3)_3\text{C-C}_6\text{H}_4\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3\text{-(4')}$

Edukte	Resultierende Biphenyle
11a + 11b	16a + 16b , kein 4-(CH ₃) ₂ CH-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -CH ₃ -(4')
11a + 11c	16a + 16c , kein 4-(CH ₃) ₃ C-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -CH ₃ -(4')
11d + 11f	16d + 16f , kein 4-CF ₃ -C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -F-(4')
11d + 11e	16d + 16e , kein 4-F-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -Br-(4')
11c + 11g	16c + 16g , kein 4-(CH ₃) ₃ C-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -Si(CH ₃) ₃ -(4')
11f + 11g	16f + 16g , kein 4-(CH ₃) ₃ Si-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -CF ₃ -(4')
12a + 12b	16a + 16b , kein 4-(CH ₃) ₂ CH-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -CH ₃ -(4')
12a + 12c	16a + 16c , kein 4-(CH ₃) ₃ C-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -CH ₃ -(4')
12e + 12f	16e + 16f , kein 4-CF ₃ -C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -Br-(4')
12d + 12e	16d + 16e , kein 4-F-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -Br-(4')
12c + 12g	16c + 16e , kein 4-(CH ₃) ₃ C-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -Si(CH ₃) ₃ -(4')
12f + 12g	16f + 16g , kein 4-(CH ₃) ₃ Si-C ₆ H ₄ -C ₆ H ₄ -CF ₃ -(4')

Dank

Dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie – danken wir für großzügige Förderung. Die Arbeit wurde außerdem im Rahmen des Forschungsschwerpunktes 45 durch das Land Baden-Württemberg gefördert.

Literatur

- 1 P.S. Braterman, R.J. Cross und G.B. Young, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1976) 1306; (1977) 1892.
- 2 H.A. Brune und J. Ertl, Liebigs Ann. Chem., (1980) 928.
- 3 J. Ertl, D. Grafl, H.A. Brune und G. Schmidtberg, Chem. Ber., 115 (1982) 1141.
- 4 U. Bayer und H.A. Brune, Z. Naturforsch. B, 38 (1983) 226.
- 5 U. Bayer und H.A. Brune, Z. Naturforsch. B, 38 (1983) 621.
- 6 H.A. Brune, R. Hess und G. Schmidtberg, Chem. Ber., 118 (1985) 2011.
- 7 H.A. Brune, R. Hess und G. Schmidtberg, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 1772.
- 8 H.A. Brune, R. Hess und G. Schmidtberg, J. Organomet. Chem., 303 (1986) 429.
- 9 H. Palkovits, U. Ziegler, G. Schmidtberg und H.A. Brune, J. Organomet. Chem., 338 (1988) 119.
- 10 R. Klotzbücher und H.A. Brune, J. Organomet. Chem., 299 (1986) 399.
- 11 H.A. Brune, U. Mayr und G. Schmidtberg, Z. Naturforsch. B, 41 (1986) 1281.
- 12 J. Ertl, Dissertation Univ. Ulm, 1982.
- 13 H.C. Clark und L.E. Manzer, J. Organomet. Chem., 59 (1973) 411.
- 14 Einzelheiten in: R. Klotzbücher, Dissertation Univ. Ulm, 1987.
- 15 N. Chaudbury, J. Organomet. Chem., 84 (1975) 105.
- 16 H.A. Brune, J. Unsin, H.G. Alt, G. Schmidtberg und K.-H. Spohn, Chem. Ber., 117 (1984) 1606.
- 17 C. Eaborn, J. Odell und A. Pidcock, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1978) 357.
- 18 A. Tzschach und W. Lange, Chem. Ber., 95 (1962) 1360.
- 19 A.M. Aguiar, J.T. Mague, H.J. Aguiar, T.G. Archibald und G. Prejean, J. Org. Chem., 33 (1968) 1681.
- 20 W. Levason und C.A. McAuliffe, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1974) 2238.
- 21 H.H. Jaffé, Chem. Rev., 53 (1953) 191.
- 22 C.N.R. Rao, Ultra-Violet and Visible Spectroscopy, 3. Aufl., Butterworths, London, 1975.
- 23 D.H. Williams und I. Fleming, Strukturaufklärung in der Organischen Chemie, 5. Aufl. S. 65, Thieme Verlag, Stuttgart, 1985; E. Steger, B. Adler, J. Brunn, K. Doerfell, W. Höbold, J. Krause, A. Melhorn, E. Müller und D. Treibmann, Fachstudium Chemie, Arbeitsbuch 3: Strukturaufklärung - Spektroskopie und Röntgenbeugung, S. 227, Verlag Chemie, Weinheim, 1973.
- 24 W.-D. Müller und H.A. Brune, J. Organomet. Chem., 299 (1986) 391.