

Synthesen von *cis*-Bis(tetrahydrothiophen)-bis(η^2 -biphenyl-2,2'-diyl)platin(IV)-Verbindungen

Hans-Albert Brune ^{*a}, Herbert Roth ^b und Günther Schmidtberg ^c

^a Sektion Röntgenbeugung, ^b Abteilung für Organische Chemie I und ^c Sektion Massenspektrometrie der Universität Ulm, Albert-Einstein-Allee 11, W-7900 Ulm/Donau (Deutschland)

(Eingegangen den 23. Januar 1991)

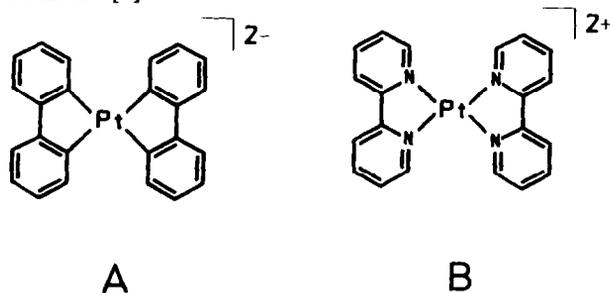
Abstract

Reactions between *cis*-dichlorobis(tetrahydrothiophen)platinum(II) with 2,2'-dilithio-4,4'-bis(trifluoromethyl)biphenyl or 2,2'-dilithio-4,4'-difluorobiphenyl resulted in the unexpected formation of the sixfold coordinated platinum(IV)-complexes *cis*-bis(tetrahydrothiophen)bis(η^2 -4,4'-bis(trifluoromethyl)biphen-2,2'-diyl)platinum(IV) or *cis*-bis(tetrahydrothiophen)bis(η^2 -4,4'-difluorobiphen-2,2'-diyl)platinum(IV).

Zusammenfassung

Bei Reaktionen von *cis*-Dichloro-bis(tetrahydrothiophen)platin(II) mit 2,2'-Dilithio-4,4'-bis(trifluormethyl)-biphenyl bzw. 2,2'-Dilithio-4,4'-difluorbiphenyl wurden unerwartet die sechsfach koordinierten Komplexe des formal vierwertigen Platins *cis*-Bis(tetrahydrothiophen)-bis(η^2 -4,4'-bis(trifluormethyl)biphen-2,2'-diyl)platin(IV) bzw. *cis*-Bis(tetrahydrothiophen)-bis(η^2 -4,4'-difluorbiphen-2,2'-diyl)platin(IV) gebildet.

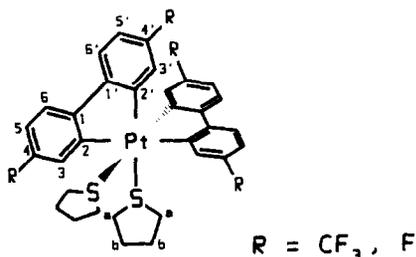
Für Platin-Komplexe, in denen Anionen vom Typ **A** mit dem Kation **B** in kristalliner Phase kombiniert sind, erwarteten wir als Konsequenz der Möglichkeit von Charge-Transfer-Wechselwirkungen zwischen **A** und **B** in geordneten Stapeln aus alternierend angeordneten Anionen und Kationen spezielle elektronische Eigenschaften [1].



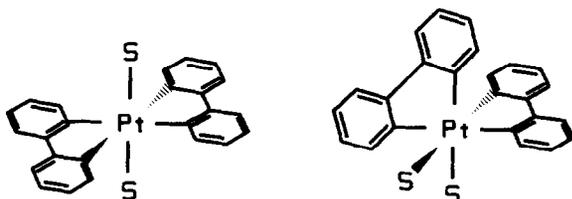
Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen berichten wir hier über weitere [1] Versuche zur Synthese von Verbindungen mit Anionen vom Typ A.

Synthesen

Anionen vom Typ A werden zweifellos durch elektronenziehende Substituenten in den Biphen-2,2'-diyl-Liganden stabilisiert; außerdem war vorauszusehen, daß in geeigneten Edukten vom Typ $[(\text{Ligand})_2\text{PtCl}_2]$ die beiden Neutral-Liganden—zusätzlich zu den beiden leicht substituierbaren Chloro-Liganden—nur dann durch den zweibindigen Biphen-2,2'-diyl-Liganden ersetzt werden können, wenn sie relativ schwach an das Platin gebunden sind. Auf Grund dieser Überlegungen wurden 2,2'-Dibrom-4,4'-bis(trifluormethyl)biphenyl (**1a**) bzw. 2,2'-Dibrom-4,4'-difluorbiphenyl (**1b**) zunächst mit *n*-Butyllithium zu 2,2'-Dilithio-4,4'-bis(trifluormethyl)biphenyl (**2a**) bzw. 2,2'-Dilithio-4,4'-difluorbiphenyl (**2b**) metalliert. Anschliessend wurden (Einzelheiten im experiment. Teil) **2a** bzw. **2b** mit *cis*-Dichloro-bis(tetrahydrothiophen)platin(II) [2] umgesetzt. Statt der erwarteten Verbindungen mit Anionen vom Typ A wurden aus diesen Reaktionen jedoch die sechsfach koordinierten Komplexe *cis*-Bis(tetrahydrothiophen)-bis(η^2 -4,4'-bis(trifluormethyl)biphen-2,2'-diyl)platin(IV) (**3a**) bzw. *cis*-Bis(tetrahydrothiophen)-bis(η^2 -4,4'-difluorbiphen-2,2'-diyl)platin(IV) (**3b**) mit formal vierwertigem Platin isoliert:



Konstitutionen und Konfigurationen von **3a** und **3b** ergaben sich zunächst auf der Basis folgender spektroskopischer Messergebnisse (detaillierte Daten im Experiment. Teil): Die Molekülpeaks der Massenspektren zeigten, daß zwei Tetrahydrothiophen-Liganden und ausserdem zwei Biphenyl-Liganden an das Zentralatom gebunden sind. Durch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, in denen im aromatischen Bereich die Signale von nur drei Protonen nachgewiesen werden konnten, wurde zusätzlich zur Molekülmasse belegt, daß die Biphenyl-Systeme zweizählig als (η^2 -Biphen-2,2'-



diyl)-Liganden gebunden und damit das Platin sechsfach koordiniert war. Würden die beiden Tetrahydrothiophen-Liganden das Zentralatom in der *trans*-Konfiguration koordinieren, so wäre als Folge der Inversionssymmetrie für die aromatischen Protonen 3-H, 5-H und 6-H ein ABC-Spektrum mit nur drei Signal-Gruppen zu

erwarten ; ausserdem wäre als Folge der Symmetrie nur eine einzige [$^{195}\text{Pt},3\text{-H}$]-Kopplungskonstante möglich. Tatsächlich werden jedoch für die aromatischen Protonen ein ABC- und ein weiteres A'B'C'-Aufspaltungsmuster registriert, d.h. es sind Protonenpaare (3-H,3'-H), (5-H,5'-H) bzw. (6-H,6'-H) zu unterscheiden, wobei die chemischen Verschiebungen innerhalb der einzelnen Paare um so stärker differieren, je näher sie dem Koordinationszentrum liegen. Ausserdem wurden sowohl in **3a** wie in **3b** jeweils zwei stark unterschiedliche [$^{195}\text{Pt},3\text{-H}$]-Kopplungskonstanten ($^3J[^{195}\text{Pt},3\text{-H}] \neq ^3J[^{195}\text{Pt},3'\text{-H}]$) gemessen. Beide Messergebnisse sind nur mit einer C_2 -Symmetrie des Moleküls und damit mit der *cis*-Koordination der beiden Tetrahydrothiophen-Liganden vereinbar. Die stark differierenden [$^{195}\text{Pt},3\text{-H}$]-Kopplungskonstanten resultieren dabei aus dem unterschiedlichen *trans*-Effekt des Schwefels bzw. des (carbanionoiden) Kohlenstoffs auf die jeweils gegenüberliegenden Platin-Kohlenstoff-Bindungen. Die aus den spektroskopischen Daten abgeleitete Struktur wurde durch eine Röntgen-Strukturanalyse von **3a** [3] gesichert; sie zeigt zusätzlich signifikant unterschiedliche Bindungslängen der beiden oben diskutierten Platin-Kohlenstoff-Bindungen.

Als Konsequenz der *cis*-Konfiguration der beiden Tetrahydrothiophen-Liganden sind **3a** und **3b** chiral. Versuche, das racemische Gemisch der jeweiligen Enantiomeren, die gemeinsam inversions-symmetrisch in der Elementarzelle ($Z = 4$) [3] kristallisieren, zu trennen, wurden zunächst noch nicht unternommen, sind jedoch angesichts der möglicherweise zu erwartenden hohen Drehwerte der Enantiomeren von Interesse. Der Weg, auf dem das eingesetzte formal zweiwertige Platin unter den angewendeten Reaktionsbedingungen in die vierwertige Oxidationsstufe übergeführt wird, ist bisher ungeklärt.

Experimenteller Teil

Geräte

$^1\text{H-NMR}$: Bruker MSL 300 (300 MHz); chemische Verschiebungen auf der δ -Skala in ppm gegen Tetramethylsilan inn. Stand. ($\delta[\text{TMS}] = 0.00$), Lösungsmittel Aceton- d_6 . $^{19}\text{F-NMR}$: Varian EM 360 L (60 MHz), chemische Verschiebungen auf der δ -Skala gegen Hexafluorbenzol inn. Stand. ($\delta[\text{C}_6\text{F}_6] = -163.0$ ppm), Lösungsmittel Aceton- d_6 . IR: Perkin-Elmer Gitterspektrometer 577, Aufnahmen als KBr-Presslinge, Frequenzangaben in cm^{-1} . Massenspektren: Varian MAT 711, Ionisierung durch Felddesorption. Analysen: Heraeus CHN-O-Rapid.

Synthesen

Die Lösungsmittel wurden—sofern erforderlich—nach bekannten Verfahren [4] gereinigt, getrocknet und durch Einleiten von trockenem Reinststickstoff von Sauerstoff befreit. Die Synthesen wurden in scharf ausgeheizten Reaktionsgefässen nach der Schlenk-Technik durchgeführt.

cis-Bis(tetrahydrothiophen)-bis[η^2 -4,4'-bis(trifluormethyl)biphen-2,2'-diyl]platin(IV) (**3a**). 1.73 g (3.86 mmol) 2,2'-Dibrom-4,4'-bis(trifluormethyl)biphenyl [5] werden unter Schutzgas in 50 ml frisch absolutiertem Diethylether gelöst und dann bei -70°C durch Zutropfen einer Lösung von 4.7 ml (7.50 mmol) 1.6 M n-Butyllithium in n-Hexan in den 2,2'-Positionen lithiiert. Der Reaktionsansatz wird 3 h weitergerührt und während dieser Zeit auf Raumtemperatur erwärmt. Zu der wieder

auf -70°C abgekühlten Lösung des entstandenen 2,2'-Dilithio-4,4'-bis(trifluormethyl)biphenyl werden dann 330 mg (0.75 mmol) Dichlorobis(tetrahydrothiophen)platin(II) [2] in einer Portion gegeben; das Reaktionsgemisch wird unter langsamer Erwärmung auf Raumtemp. 18 h weitergerührt. Dann wird mit wasser gesättigtem Diethylether hydrolysiert, das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer vollständig abgezogen, der Rückstand in Aceton aufgenommen, vom unlöslichen Rückstand abfiltriert und schliesslich vom Filtrat das Lösungsmittel wieder abgezogen. Der Rückstand wird in dem gerade erforderlichen Volumen warmem Methanol gelöst und die Lösung im Kühlschrank sich selbst überlassen. Der Niederschlag wird auf einer Fritte isoliert, mit wenig kaltem Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausb. 230 mg (28.1%, bezogen auf eingesetztes Dichlorobis(tetrahydrothiophen)platin(II)); feine farblose Kristalle, Schmp. 267°C (Zers.). IR (KBr): 3060 ($\nu[\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}]$); 2950, 2870 ($\nu[\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}]$); 1585 (Gerüstschw.); 1315 ($\nu[\text{CF}_3]$); 825 ($\gamma[\text{C-H}_{\text{aromat.}}]$). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz; Aceton- d_6): $\delta = 1.48$ (m; $\beta\text{-CH}_2$ aus Tetrahydrothiophen); 2.89 (m; $\alpha\text{-CH}_2$ aus Thth); 6.72 (d; 3'-H; $^4J[3'\text{-H},5'\text{-H}]$ 1.3 Hz; $^3J[^{195}\text{Pt},3'\text{-H}]$ 49.8 Hz); 7.28 (nicht aufgel. m; 5'-H); 7.65 (nicht aufgel. m; 5-H); 7.84 (d; 6'-H; $^3J[6'\text{-H},5'\text{-H}]$ 8.5 Hz; $^5J[^{195}\text{Pt},6'\text{-H}]$ 6.2 Hz); 8.02 (d; 6-H; $^3J[6\text{-H},5\text{-H}]$ 8.0 Hz); 8.28 (d; $^4J[3\text{-H},5\text{-H}]$ 1.1 Hz; $^3J[^{195}\text{Pt},3\text{-H}]$ 18.8 Hz). Die Zuordnung basiert ausser auf der Multipllett-Struktur und den Beträgen der [H,H]- und [^{195}Pt ,H]-Kopplungskonstanten auf Überlegungen über die unterschiedlichen *trans*-Effekte von platin-gebundenem S bzw. C auf die [^{195}Pt ,H]-Kopplungskonstanten und über die Auswirkungen der magnetischen Anisotropien der Phenyl-Ringe auf die chemischen Verschiebungen. Gem. Int.-Verh.: 4.0/4.0/2.3/2.5/2.6/2.0/1.9/2.2 (ber. 4/4/2/2/2/2/2/2). Massenspektrum (Felddes.): M^+ $m/e = 947$ (ber. 947 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 45.62; H, 3.06. $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{F}_{12}\text{S}_2\text{Pt}$ (947.80) ber.: C, 45.66; H, 2.98%.

cis-Bis(tetrahydrothiophen)-bis[η^2 -4,4'-difluorbiphen-2,2'-diyl]platin(IV) (**3b**). Analog zu **3a** aus 1.38 g (4.0 mmol) 2,2'-Dibrom-4,4'-difluorbiphenyl, 4.9 ml (7.90 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium/*n*-Hexan und 330 mg (0.75 mmol) *cis*-Dichlorobis(tetrahydrothiophen)platin(II) [2] in 50 ml Diethylether. Abweichend von **3a** wird jedoch bei der Metallierung von 2,2'-Dibrom-4,4'-difluorbiphenyl nicht auf Raumtemp. erwärmt, sondern 5 h bei -70°C gerührt und dann das $[\text{Pt}(\text{Thth})_2\text{Cl}_2]$ zugegeben. Man erhält zunächst bei der Aufarbeitung analog **3a** ein gelbes Öl, das in 10 ml Methanol gelöst wird. Aus dieser Lösung kristallisiert bei -25°C **3b** in feinen farblosen Kriställchen aus, die mit wenig kaltem Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

Ausb. 70 mg (12.5%); Schmp. 235°C (Zers.). IR (KBr): 3060 ($\nu[\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}]$); 2960, 2865 ($\nu_{\text{as}}, \nu_{\text{s}}[\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}]$); 1570, 1435 (Gerüstschw.); 1115 ($\nu[\text{C}(\text{sp}^2)\text{-F}]$); 840, 805 ($\gamma[\text{C-H}_{\text{aromat.}}]$). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz; Aceton- d_6): $\delta = 1.34$ (nicht aufgel. m; $\beta\text{-CH}_2$ aus Thth); 2.75 (nicht aufgel. m; $\alpha\text{-CH}_2$ aus Thth); 6.03 (d,d; 3'-H; $^3J[3'\text{-H},4'\text{-F}]$ 9.8 Hz; $^4J[3'\text{-H},5'\text{-H}]$ 2.7 Hz; $^3J[^{195}\text{Pt},3'\text{-H}]$ 56.0 Hz); 6.49 (d,d,d; 5'-H; $^3J[5'\text{-H},6'\text{-H}]$ 8.6 Hz; $^3J[5'\text{-H},4'\text{-F}]$ 8.6 Hz; $^4J[5'\text{-H},3'\text{-H}]$ 2.7 Hz); 6.81 (d,d,d; 5-H; $^3J[5\text{-H},6\text{-H}]$ 8.5 Hz; $^3J[5\text{-H},4\text{-F}]$ 8.5 Hz; $^4J[5\text{-H},3\text{-H}]$ 2.7 Hz); 7.33 (d,d; 6'-H; $^3J[6'\text{-H},5'\text{-H}]$ 8.5 Hz; $^4J[6'\text{-H},4'\text{-F}]$ 5.9 Hz; $^4J[^{195}\text{Pt},6'\text{-H}]$ 12.0 Hz); 7.47 (d,d; 3-H; $^3J[3\text{-H},4\text{-F}]$ 9.0 Hz; $^4J[3\text{-H},5\text{-H}]$ 2.6 Hz; $^3J[^{195}\text{Pt},3\text{-H}]$ 21.5 Hz); 7.51 (d,d; 6-H; $^3J[6\text{-H},5\text{-H}]$ 8.6 Hz; $^4J[6\text{-H},4\text{-F}]$ 7.5 Hz); gem. Int.-Verh. 4.0/3.9/3.8/2.5/4.6/3.8 (ber. 4/4/(2+2)/2/(2+2)/(2+2)). $^{19}\text{F-NMR}$ (60 MHz; Aceton- d_6): $\delta = -115.7$

ppm. MS (FD): M^+ $m/e = 747$ (ber. 747 für ^{195}Pt). Analyse: Gef.: C, 51.66; H, 3.75. $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{F}_4\text{S}_2\text{Pt}$ (747.78) ber.: C, 51.40; H, 3.77%.

Literatur

- 1 H.-A. Brune, H. Roth, T. Debaerdemaeker und H.-M. Schiebel, *J. Organomet. Chem.*, 402 (1991) 435.
- 2 R. Uson, J. Fornies, Fr. Martinez und M. Tomas, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 888.
- 3 T. Debaerdemaeker, H. Roth und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 412 (1991) 243.
- 4 *Organikum* (Autorenkollektiv), 18. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1977.
- 5 H.-A. Brune, R. Hohenadel, G. Schmidtberg und U. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 402 (1991) 171.