

Journal of Organometallic Chemistry, 440 (1992) 303–316
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22826

Synthesen und photochemische Untersuchungen von *ortho*- und *meta*-substituierten Bis(phenyl)[η^2 -1,2-bis(diphenylarsino)ethan bzw. -ethen]platin(II)-Verbindungen

Hans-Albert Brune ^a, Edith Hupfer ^b, Günther Schmidtberg ^c und Ulrich Ziegler ^b

^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 6. April 1992)

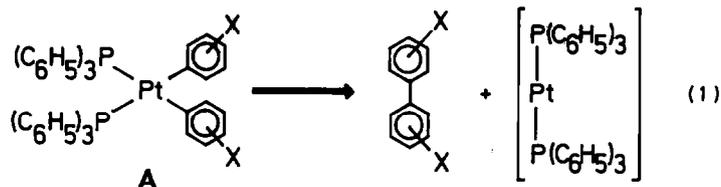
Abstract

In compounds of the type [η^2 -diarsine]bis(phenyl)platinum(II) (diarsine = 1,2-bis(diphenylarsino)ethane, *cis*-1,2-bis(diphenylarsino)ethene) substituents of increasing Van-der-Waals volume have been introduced into the *ortho*- or *meta*-positions of the platinum bonded phenyl rings in order to affect the relative orientations of these rings with respect to the plane defined by the four valences of central platinum. The consequences of having different conformations upon photochemical elimination of the biphenyl system from the [bis(phenyl)platinum] compounds have been studied in both the crystalline and liquid phase, showing that the elimination can occur only if both the phenyl rings are orientated perpendicularly (or nearly perpendicularly) with respect to the platinum plane.

Zusammenfassung

An Verbindungen vom Typ [η^2 -Diarsin]bis(phenyl)platin(II) (Diarsin = 1,2-Bis(diphenylarsino)ethan, *cis*-1,2-Bis(diphenylarsino)ethen) wurden durch Substituenten steigenden Van-der-Waals-Volumens in den *ortho*- oder *meta*-Positionen der platin-gebundenen Phenyl-Ringe die relativen Orientierungen dieser Ringe zu der von den vier Valenzen des Zentralatoms definierten Ebene beeinflusst und die Auswirkungen dieser unterschiedlichen Konformationen auf der Verlauf der photochemischen Biphenyl-Eliminierung in kristalliner und flüssiger Phase untersucht. Es wurde nachgewiesen, dass die Eliminierung nur dann eintreten kann, wenn beide Phenyl-Ringe senkrecht—oder angenähert senkrecht—zur Platin-Ebene stehen.

Verbindungen vom Typ *cis*-Bis(phenyl)bis(triphenylphosphin)platin(II) (A) eliminieren thermisch [1–14] unter milden Bedingungen und photochemisch [15–18] sogar bei tiefen Temperaturen das Biphenyl-System (Gl. 1).

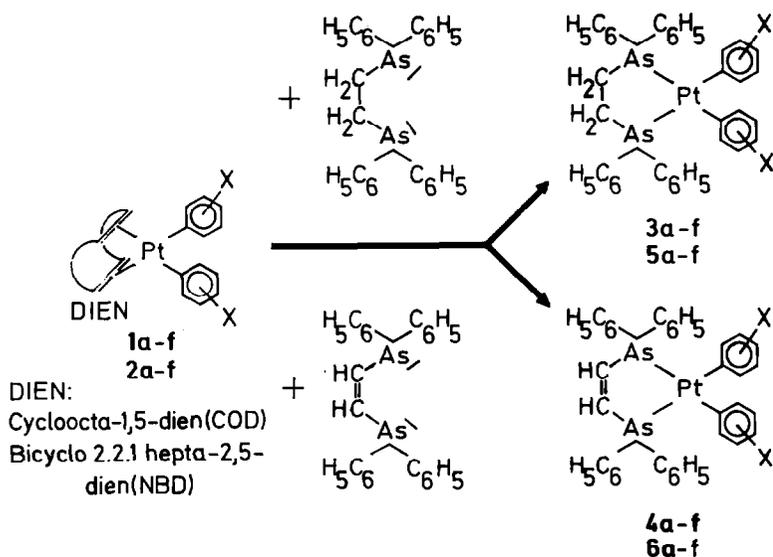


Die photochemische Eliminierung tritt jedoch nur nach Anregung in die längstwellige Absorptionbande (310–330 nm) ein; gegenüber Anregungen in die kürzerwelligen Absorptionbanden (um 280, 270 und 255 nm) sind die Verbindungen dagegen—trotz der höheren Energien der anregenden Photonen—vollkommen photostabil [17,18]. Die reduktive Eliminierung (Gl. 1) verläuft streng intramolekular und stereospezifisch und ist ein Beispiel für eine konzertierte pericyclische Reaktion an einem Übergangsmetall.

Hinsichtlich des Reaktionsverlaufs wurde inzwischen nachgewiesen [18], daß die Eliminierung nur dann eintreten kann, wenn sich die beiden platin-gebundenen Phenyl-Ringe senkrecht—oder wenigstens angenähert senkrecht—zu der von den vier vom quasi quadratisch-ebenen Platin ausgehenden Valenzen definierten Ebene einstellen können. Verhindert man—z.B. durch geeignete Substitution [18]—diese gemeinsame Senkrechtstellung beider Phenyl-Ringe, so unterbleibt unter allen anwendbaren Reaktionsbedingungen die Eliminierung.

Mit diesen Ergebnissen wurde schliesslich zweifelsfrei nachgewiesen, dass die Eliminierung nach Gl. 1 über einen—bereits von Braterman [1] als möglichen Reaktionsverlauf vorgeschlagenen—sogenannten π -Mechanismus abläuft (zur Gegenüberstellung von σ - und π -Mechanismus vgl. Lit. 1, 18, 19). Danach beginnt sich—unter partieller Aufhebung des aromatischen Charakters in den beiden platin-gebundenen Phenyl-Ringen—durch Überlappung der beiden $2p_z$ -Orbitale von C-1 und C-1' die σ -Bindung des entstehenden Biphenyls auszubilden. Von den beiden durch die konzertiert ablaufende Lösung der beiden Platin-Kohlenstoff-Bindungen frei werdenden Elektronenpaaren regenerieren zwei Elektronen den aromatischen Charakter im entstehenden Biphenyl, und ein Elektronenpaar erzeugt einen nichtbindenden Zustand am Platin. Dabei erfolgt eine Umhybridisierung der ursprünglich zur C-1- bzw. C-1'-Platin-Bindung verwendeten sp^2 -Hybridorbitale zu reinen $2p_z$ -Orbitalen.

Bindet man statt der Phosphin-Liganden in 1 jedoch olefinische Co-Liganden wie Cycloocta-1,5-dien oder Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (Norbornadien) an das *cis*-Bis(phenyl)platin(II)-Fragment, so unterbleibt nach den bisherigen Untersuchungen in den resultierenden η^4 -Dien-bis(phenyl)platin(II)-Komplexen sowohl thermisch als auch photochemisch die Eliminierung. Wir haben daher die Frage nach dem Gültigkeitsbereich des für die *cis*-Bis(phenyl)bis(triphenylphosphin)platin(II) [1–17] bzw. Bis(phenyl)(η^2 -diphosphan)platin(II)-Komplexe [18] abgeleiteten Mechanismus der reduktiven Photo-Eliminierung aufgegriffen und den Umfang der Untersuchungen ausgedehnt. In diesem Zusammenhang berichten wir hier über Experimente an Bis(phenyl)(η^2 -diarsin)platin(II)-Komplexen. Darin wurden wiederum—aufbauend auf den in [18] ausführlich beschriebenen Überlegungen über die räumliche Fixierung der Phenyl-Ringe—in die *ortho*-Positionen der platin-gebundenen Phenyl-Ringe Substituenten steigenden Van-der-Waals-Volumens eingeführt und das photochemische Verhalten der synthetisierten



Verbindungen in Lösung und in kristalliner Phase miteinander verglichen. In den Vergleich wurden schliesslich die strukturanalogen Verbindungen mit den gleichen Substituenten jeweils in den *meta*-Positionen der platin-gebundenen Phenyl-Ringe einbezogen, in denen die Substituenten wegen ihres grösseren Abstandes vom Koordinationszentrum keinen erkennbaren Einfluß mehr auf die Konformationen der Phenyl-Ringe zur Koordinationsebene ausüben.

Synthesen

Durch den Austausch der Neutralliganden an den in den *ortho*-Positionen (1a-f) bzw. *meta*-Positionen (2a-f) der platin-gebundenen Phenyl-Ringe substituierten Cyclo-octa-1,5-dien- oder Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-bis(phenyl)platin(II)-Komplexe mit 1,2-Bis(diphenylarsino)ethan (Abk. bdpaan) bzw. *cis*-1,2-Bis(diphenylarsino)ethen (Abk. bdpaen) wurden die entsprechend substituierten Komplexe [(2-X-C₆H₄)₂Pt(η²-bdppan)] (3a-f), [(2-X-C₆H₄)₂Pt(η²-bdpaen)] (4a-f), [(3-X-C₆H₄)₂Pt(η²-bdpaan)] (5a-f) und [(3-X-C₆H₄)₂Pt(η²-bdpaen)] (6a-f) dargestellt.

Photochemische Untersuchungen

Zur Festlegung der für die Einleitung der Photoreaktionen erforderlichen Anregungs-Wellenlängen wurden zunächst die Elektronen-Spektren der synthetisierten Verbindungen im UV-VIS-Bereich registriert. Alle Verbindungen 3a-f, 4a-f, 5a-f und 6a-f erzeugen übereinstimmend von λ 340 nm beginnend eine zu kürzeren Wellenlängen kontinuierlich ansteigende Absorption bis 235 nm; von hier ab verhindert die Eigenabsorption des einzigen geeigneten Lösungsmittels Dichlormethan eine weitere Registrierung. In jedem Spektrum erscheint eine eindeutig vermessbare längstwellige Absorption um 310–320 nm, die mit

Tabelle 1

Ergebnisse der Anregungen mit Licht der Wellenlänge λ 313 nm an den *ortho*-substituierten Verbindungen 3a–f und 4a–f

Verbindung	Anregung in Lösung		Anregung im Kristall	
	Anregungszeit (h)	Eliminierung	Anregungszeit (h)	Eliminierung
3a	16.0	–	8.0	–
4a	18.5	–	8.5	–
3b	24.0	–	8.2	–
4b	25.5	–	9.1	–
3c	15.5	–	8.2	–
4c	15.5	–	8.2	–
3d	22.5	–	8.5	–
4d	20.0	–	8.5	–
3e	20.0	–	8.5	–
4e	19.0	–	24.0	–
3f	24.0	+	13.0	+
4f	16.0	+	5.5	+

Tabelle 2

Ergebnisse der Anregungen mit Licht der Wellenlänge λ 313 nm an den *meta*-substituierten Verbindungen 5a–f und 6a–f

Verbindung	Anregung in Lösung		Anregung im Kristall	
	Anregungszeit (h)	Eliminierung	Anregungszeit (h)	Eliminierung
5a	18.0	+	10.0	+
6a	19.0	+	11.0	+
5b	12.0	+	12.0	+
6b	17.0	+	9.5	+
5c	15.5	+	19.2	+
6c	16.2	+	8.5	+
5d	15.0	+	8.0	+
6d	15.5	+	7.0	+
5e	16.0	+	8.2	+
6e	16.0	+	8.0	+
5f	24.0	+	18.0	–
6f	15.5	+	17.7	–

Tabelle 3

Ergebnisse der Anregungen mit Licht der Wellenlänge λ 256 nm an den *ortho*-substituierten Verbindungen 3a–f und 4a–f

Verbindung	Anregung in Lösung		Anregung im Kristall	
	Anregungszeit (h)	Eliminierung	Anregungszeit (h)	Eliminierung
3a	16.5	–	8.5	–
4a	15.5	–	8.0	–
3b	15.5	–	8.0	–
4b	15.0	–	8.0	–
3c	15.0	–	8.5	–
4c	24.0	–	8.0	–
3d	16.0	–	8.5	–
4d	15.5	–	8.0	–
3e	15.5	–	8.0	–
4e	19.0	–	8.5	–
3f	15.5	–	8.0	–
4f	16.5	–	7.5	–

Tabelle 4

Ergebnisse der Anregungen mit Licht der Wellenlänge λ 256 nm an den Verbindungen 5a–f und 6a–f

Verbindung	Anregung in Lösung		Anregung im Kristall	
	Anregungszeit (h)	Eliminierung	Anregungszeit (h)	Eliminierung
5a	15.5	–	15.5	–
6a	15.0	–	15.0	–
5b	12.5	–	8.5	–
6b	15.2	–	8.0	–
5c	17.0	–	8.0	–
6c	15.0	–	8.5	–
5d	15.0	–	8.5	–
6d	15.5	–	8.0	–
5e	15.5	–	8.5	–
6e	15.0	–	8.5	–
5f	15.5	–	8.5	–
6f	15.0	–	8.0	–

zunehmender Donatorstärke der jeweiligen Substituenten in den platin-gebundenen Phenyl-Ringen langwellig verschoben wird. Dagegen treten im kürzerwelligen Bereich—offensichtlich als Folge mehrerer sich überlagernder Übergänge—keine klar identifizierbaren Maxima sondern nur noch als schwach ausgeprägte Schultern erkennbare Absorptionen um 285, 270 und 255 nm auf; sie sind häufig nur durch Anwendung der Derivativtechnik nachweisbar. Das Maximum der oben beschriebenen sehr breiten längstwelligen Absorptionsbande (in Lösung um 310–320 nm) ist in den kristallinen Verbindungen—offenbar als Folge zwischenmolekularer Wechselwirkungen—bathochrom nach 315 bis 330 nm verschoben. Die Verbindungen 3a–f, 4a–f, 5a–f und 6a–f wurden in Lösung (Dichlormethan) und in kristalliner Phase mit monochromatischem Licht der—durch Interferenzfilter aus der Emission einer Xenon- bzw. Quecksilber-Hochdrucklampe isolierten—Wellenlängen 313 und 256 nm angeregt. Die Auswirkungen der Anregung wurden an regelmässig entnommenen Proben dünn-schicht-chromatographisch im Hinblick auf das Eintreten einer Photo-Eliminierung kontrolliert. In den Fällen des Eintretens einer Eliminierung wurde nach Abschluss der in den Tabellen 1–4 angegebenen Anregungszeiten das jeweilige Produkt säulenchromatographisch abgetrennt und durch Vergleich der IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren mit denjenigen authentischer Proben identifiziert.

Die Ergebnisse der Anregungen mit λ 313 nm sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefaßt. Die Anregung mit der Wellenlänge λ 256 nm löste dagegen—trotz der erheblich höheren Energie der anregenden Photonen—bei *keiner* der in die Untersuchungen einbezogenen Verbindungen eine Eliminierung aus (Tab. 3 und 4).

Diskussion

Die Zusammenfassung der Ergebnisse der photochemischen Untersuchungen lieferte folgende Erkenntnisse:

(i). Die in der Tabelle 2 enthaltenen Ergebnisse über die Verbindungen 5a–f und 6a–f, in denen keine sterischen Wechselwirkungen zwischen den Substituenten der

platin-gebundenen Phenyl-Ringe und der Koordinations-Sphäre auftreten, belegen, daß das Eintreten der photochemischen reduktiven Eliminierung des Biphenyl-Systems aus *cis*-Bis(phenyl)platin(II)-Verbindungen nicht auf die Komplexe mit Phosphin-Coliganden beschränkt ist. Andererseits tritt die Eliminierung bei den *cis*-Bis(phenyl)platin(II)-Verbindungen mit Dienen als Coliganden nicht ein. Dieses gegensätzliche Verhalten legt die Vermutung nahe, daß die—im Vergleich zu den antibindenden π^* -Orbitalen der Alken-Systeme—energetisch relativ tief liegenden unbesetzten *d*-Elektronen-Zustände von Phosphor bzw. Arsen den Verlauf der Photo-Eliminierung wesentlich mitbestimmen. Diese Folgerung steht im Einklang mit der allgemeinen Erkenntnis, daß reduktive Eliminierungen um so leichter eintreten, je besser am reduzierten Produkt der Eliminierung die erhöhte Ladungsdichte kompensiert bzw. delokalisiert werden kann.

(ii). **5a–e** und **6a–e** eliminieren nach Anregung mit λ 313 nm sowohl in Lösung als auch in kristalliner Phase. An **5f** und **6f**, in denen die platin-gebundenen Phenyl-Ringe besonders voluminös substituiert sind, tritt zwar in Lösung, nicht dagegen in kristalliner Phase die Biphenyl-Eliminierung ein. Eine Erklärung für dieses Verhalten wird unten gegeben.

(iii). **5a–f** und **6a–f** eliminieren jedoch (vgl. Tab. 3, 4) nur nach Anregung in die längstwellige Absorptionsbande; gegenüber Anregung mit der kürzerwelligen Strahlung sind sie—trotz der höheren Energien der anregenden Photonen—vollkommen photostabil.

(iv). Die in den *ortho*-Positionen der platin-gebundenen Phenyl-Ringe substituierten Verbindungen **3a–e** und **4a–e** (Ausnahme jeweils Substitutionstyp **f**; s.u.) sind in Lösung und in kristalliner Phase gegenüber Anregung mit beiden Wellenlängen (313 und 256 nm) absolut photostabil.

(v). Im Gegensatz zum Verhalten der unter (iv) diskutierten Verbindungen eliminieren **3f** und **4f** mit dem Phenyl-Ring als Substituenten jeweils in der *ortho*-Positionen jedes der platin-gebundenen Phenyl-Ringe in Lösung und in der kristallinen Phase nach Anregung in die längstwellige Absorptionsbande produktspezifisch das *ortho*-Terphenyl; gegenüber kürzerwelliger Anregung sind auch diese Verbindungen in beiden Aggregatzuständen photostabil.

Über den Reaktionsverlauf der Eliminierung hatten die bisherigen Untersuchungen ergeben, daß die Eliminierung nur aus derjenigen Geometrie eintreten kann, in der die *cis*-konfigurierten platin-gebundenen Phenyl-Ringe beide senkrecht—oder doch angenähert senkrecht—zu der von den Valenzen des quasi quadratisch-ebenen zweiwertigen Platins definierten Koordinationsebene stehen. Die hier beschriebenen Ergebnisse scheinen sich auf den ersten Blick nicht widerspruchsfrei in diese Modellvorstellungen einzufügen; tatsächlich aber bestätigen sie—wie jetzt nachgewiesen werden soll—das Modell:

(i) In den *meta*-substituierten Komplexen **5** und **6** interferieren die Volumina der Substituenten an den platin-gebundenen Phenyl-Ringen nicht mit den Koordinationspartnern des Platins. Die platin-gebundenen Phenyl-Ringe können sich daher in Lösung beide frei in ihre energetisch günstigste Konformation weitgehend senkrecht zur Platin-Ebene—mit vorzugsweise *anti*-Orientierung der Substituenten zueinander (lokale Symmetrie C_2)—einstellen. Diese Orientierung ist—bei nicht zu großem Eigenvolumen der jeweiligen Substituenten—offenbar auch die günstigste bei der Bildung der kristallinen Phase (Ausnahmen **5f**, **6f**); denn in dieser Geometrie der Einzelmoleküle kann im Kristallgitter eine besonders dichte

und damit stabile Packung erreicht werden. In **5f** und **6f** ragen die als Substituenten in die *meta*-Positionen der platin-gebundenen Phenyl-Ringe eingeführten voluminösen Phenyl-Ringe nach Molekülmodellen so weit aus dem Volumen des eigentlichen Molekülgerüsts heraus, dass bei Senkrechtstellung der platin-gebundenen Phenyl-Ringe keine dichte Packung im Kristall mehr erreicht werden kann. Die in der Kristallphase eingenommene dichte Packung entsteht offenbar erst dadurch, dass die Phenyl-Substituenten unter der Wirkung der Gitterkräfte seitlich abgedrängt werden. Durch diese Abflachung des Gesamtmoleküls werden dann auch die platin-gebundenen Phenyl-Ringe selbst soweit aus der Senkrechtstellung zur Koordinationsebene deformiert, dass die geometrische Voraussetzung für die Eliminierung nicht mehr erfüllt ist.

(ii). In den Verbindungen **3a–e** und **4a–e** mit den Substituenten in den *ortho*-Positionen der platin-gebundenen Phenyl-Ringe werden die räumlichen Anordnungen der Substituenten durch die unmittelbar koordinativ benachbarten und durch die Brücke konformativ fixierten Diphenylarsino-Gruppen festgelegt: als Folge der sterischen Wechselwirkung mit den insgesamt vier arsen-gebundenen Phenyl-Ringen ist nach den Modellbetrachtungen eine gemeinsame *anti*-parallele Senkrechtstellung beider platin-gebundener Phenyl-Ringe wesentlich benachteiligt gegenüber einer Struktur, in der der eine platin-gebundene Phenyl-Ring sich angenähert senkrecht zur Platin-Ebene einstellt, wobei das Ausmass der Abweichung von der Senkrechten durch die Abstossung zwischen dem *ortho*-Substituenten und der benachbarten Diphenylarsino-Gruppe bestimmt wird. Der zweite platin-gebundene Phenyl-Ring erreicht seine am wenigsten gehinderte Konformation durch die Einlagerung seines *ortho*-Substituenten *zwischen* die beiden Phenyl-Ringe der benachbarten Diphenylarsino-Gruppe. Durch diese Einflüsse stellt sich zwischen den Ebenen der beiden platin-gebundenen Phenyl-Ringe ein Winkel von—je nach Grösse ihrer Substituenten—65–85° ein. Damit ist die geometrische Voraussetzung für die Einleitung der Eliminierung durch die Wechselwirkung der π -Elektronen-Systeme beider Ringe nicht mehr erfüllt. Diese molekulare Struktur bleibt offenbar auch beim Einbau des Moleküls in den Kristall als auch für die Packung günstigste unverändert. An einem Beispiel der analog aufgebauten *ortho*-substituierten Bis(phenyl)(η^2 -1,2-bis(diphenylphosphino)ethan)platin(II)-Komplexe wurde diese Modellüberlegung durch eine Röntgen-Strukturanalyse [19] bestätigt.

(v). Im Gegensatz zu den unter (iv) diskutierten *ortho*-substituierten Verbindungen verhalten sich die Komplexe **5f** und **6f**; sie sind ebenfalls—und zwar mit den voluminösesten zur Verfügung stehenden Substituenten—in jeweils einer *ortho*-Position der platin-gebundenen Phenyl-Ringe substituiert und eliminieren dennoch sowohl in Lösung wie auch in kristalliner Phase produkt-spezifisch zum *ortho*-Quaterphenyl. Aber gerade dieses gegensätzliche reaktive Verhalten stützt offensichtlich ebenfalls die Hypothese über die π -Wechselwirkung als einleitendem Schritt der Eliminierung: nach dem massstäblichen Molekülmodell reicht nämlich in den Komplexen **5f** und **6f** der zwischen den beiden arsen-gebundenen Phenyl-Ringen vorhandene Raum nicht mehr für die Unterbringung des Phenyl-Substituenten in der *ortho*-Position des benachbarten platin-gebundenen Phenyl-Ringes aus; damit wird die zur Platin-Ebene koplanare Einstellung dieses Ringes durch seinen voluminösen Substituenten ausgeschlossen. Als einzig mögliche Orientierung der beiden platin-gebundenen Phenyl-Ringe verbleibt nur noch die

gemeinsame angenäherte Senkrechtstellung (*ca.* 75°) zur Koordinationsebene mit *anti*-Orientierung der Substituenten. Dies gilt für das Einzelmolekül in Lösung und für das in den Kristall eingebaute Molekül. Damit sind in beiden Aggregatzuständen die platin-gebundenen Phenyl-Ringe in der für die π -Wechselwirkung erforderlichen Geometrie eingestellt.

Aus der Gesamtheit der Ergebnisse wird daher ein weiterer in sich konsistenter Hinweis darauf erhalten, dass die Eliminierung dann eintritt, wenn die platin-gebundenen Phenyl-Ringe senkrecht (oder angenähert senkrecht) zur Koordinationsebene stehen bzw. sich dazu einstellen können. Wird diese Einstellung dagegen durch sterische Einflüsse verhindert, unterbleibt die Eliminierung. Damit ist offensichtlich die π -Wechselwirkung der die Eliminierung einleitende Vorgang.

Experimentelles

Apparatives

$^1\text{H-NMR}$ 60 MHz, Varian EM 360 mit V-2028 Signal-Averager; 300 MHz, Bruker MSL 300; δ -Werte in ppm gegen Tetramethylsilan intern. Stand. ($\delta[\text{TMS}] = 0.00$), verwendete Lösungsmittel sind bei den einzelnen Verbindungen angegeben. IR: Perkin-Elmer 577; KBr-Presslinge, Frequenzangaben in cm^{-1} . Massenspektren: Varian-MAT 711; Ionisierung durch Elektronenstoss-Ionisation (EI) mit 70 eV Anregungsenergie oder Felddesorption (FD). Kapillar-Gaschromatographie: Spectra-Physics SP 7100, Flammenionisations-Detektor; Schreiber-Integrator SP 4270; Fused-Silica-Kapillare S & W Scientific, 30 m \times 0.2 mm DB-5, Filmdicke 0.1 μm ; Splitinjektion, Verhältnis 1/100; Trägergas N_2 , 100 ml/min, 150 kPa; Injektor- und Detektor-Temp. 300°C. Säulenchromatographie: Quarzsäulen 40, 60 bzw. 80 cm Länge, 2 cm inn. Durchm.; Kieselgel 60 (70–230 mesh; Grace) bzw. Al_2O_3 507C (neutral, 100–125 mesh; Fluka), jeweils mit 1% Fluoreszenz-Indikator F_{254} (Merck). Dünnschicht-Chromatographie: Merck-DC-Fertigplatten Kieselgel 60 F_{254} bzw. Al_2O_3 F_{254} . Photochemie: Hg-Hochdrucklampen Osram HBO 500 W/2 bzw. Xenon-Kurzbogenlampe XBO 450 W/20RF in Schoeffel-Lampengehäuse mit Fokussier-System, Wasserfilter zur Ausschaltung der Wärmestrahlung und gekühlte Interferenzfilter 313 nm (Schott UV-Depil) bzw. 256 nm (Schott UV-M-L); Reaktionsgefäß: 3 ml Quarzküvette für Lösungsbelichtungen bzw. Quarz-Festkörperküvette; Lösungsbelichtungen 0.025 mmol in 3 ml CH_2Cl_2 ; Festkörper-Belichtungen 0.030 mmol.

Synthesen

Die Darstellungen der *ortho*- bzw. *meta*-substituierten (η^4 -Dien)bis(phenyl)platin(II)-Verbindungen wurden bereits in Lit. 18 referiert. Die zur Identifizierung der eliminierten Biphenyle eingesetzten authentischen Proben wurden nach Literaturangaben synthetisiert.

$[\eta^2\text{-1,2-Bis(diphenylarsino)ethan}]\text{-bis[2-trifluormethylphenyl]platin(II)}$ (**3a**). 0.119 g (0.200 mmol) **2a** [20] und 0.100 g (0.205 mmol) 1,2-Bis(diphenylarsino)ethan [21] wurden in einem scharf getrockneten und mit Argon gespülten Schlenk-Kolben in 50 ml O_2 -freiem getrocknetem Toluol gelöst und 9 h unter Rückfluss erhitzt. Der Reaktionsfortschritt wurde dünnschicht-chromatographisch kontrolliert. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen und der ölige Rückstand in dem gerade erforderlichen Volumen eines Gemisches aus

Ethanol/Methylenchlorid (1/2) wieder vollständig gelöst. Dann wurde im Rotationsverdampfer die flüchtigere Komponente solange abgezogen, bis das Produkt auszufallen begann; schliesslich wurde abgekühlt und die Reaktionsmischung 24 h bei 6°C belassen. Die ausgefallenen Kristalle wurden auf einer Fritte isoliert und durch Chromatographie in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ (1/1) an SiO_2 gereinigt. Ausb. 0.190 g (98%); farblose Nadeln; Schmp. 318°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; CAT, 182 Scans): $\delta = 1.2\text{--}2.5$ (kompl. m; CH_2CH_2); 5.8–8.6 (kompl. m; H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 4.1/28.0 (ber. 4/28). IR (KBr): 1430 (typ. für $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$); 1319 ($\nu[\text{CF}_3]$); 1095, 1075, 1020 (typ. für $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$); 770, 735 ($\gamma\text{-C-H}_{\text{aromat}}$; 1,2-disubst. Benzol [22]); 690 ($\gamma\text{-C-H}_{\text{aromat}}$; Monosubst. [22]). MS (FD): $M^+ m/e = 971$ (ber. 971 für ^{195}Pt). *Analyse*. Gef.: C, 49.49; H, 3.42. $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{P}_2\text{Pt}$ (971.6) ber.: C, 49.45; H, 3.32%.

[η^2 -1,2-Bis(diphenylarsino)ethan]-bis[2-methylphenyl]platin(II) (**3b**). Analog zu **3a** aus 0.80 g (1.65 mmol) [1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien]-bis[2-methylphenyl]platin(II) (**1b**) [20] und 0.83 g (1.70 mmol) bdpaan in 50 ml Toluol, 13 h unter Rückfluss. Reinigung in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ (1/1) an SiO_2 . Ausb. 0.090 g (63%); farblose Plättchen, Schmp. 295°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.9\text{--}2.7$ (kompl. m; CH_3 und CH_2CH_2); 6.4–7.7 (kompl. m; H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 10.2/28.0 (ber. 10/28). IR (KBr): 1430, 1075, 1055, 1020 ($\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$); 765, 735 (1,2-Disubstitution [22]); 740, 690 (Monosubst. [22]). MS (FD): $M^+ m/e = 863$ (ber. 863 für ^{195}Pt). *Analyse*. Gef.: C, 55.94; H, 4.47. $\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{As}_2\text{Pt}$ (863.6) ber.: C, 55.63; H, 4.43%.

[η^2 -1,2-Bis(diphenylarsino)ethan]-bis[2-(ethyl)phenyl]-platin(II) (**3c**). Analog zu **3a** aus 0.120 g (0.22 mmol) [1,2,5,5- η^4 -Cycloocta-1,5-dien]-bis[2-(ethyl)phenyl]platin(II) (**1c**) [18] und 0.110 g (0.225 mmol) bdpaan in 50 ml Toluol; 36 h unter Rückfluss. Reinigung in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2/1) an SiO_2 . Ausb. 0.160 g (82%); farblose Nadeln, Schmp. 262°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; CAT 160 Scans): $\delta = 0.85$ (t; CH_3CH_2 ; 3J 7 Hz); 1.6–2.5 (m; CH_2CH_2); 2.5–3.3 (m; CH_2CH_3); 6.5–8.2 (m; H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 6.1/4.0/4.0/28.0 (ber. 6/4/4/28). IR (KBr): 1430, 1080, 1050, 1020 ($\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$); 770, 735 (1,2-Disubst. [22]); 740, 690 (Monosubst. [22]). MS (FD): $M^+ m/e = 891$ (ber. 891 für ^{195}Pt). *Analyse*. Gef.: C, 56.56; H, 8.49. $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{As}_2\text{Pt}$ (891.7) ber.: C, 56.57; H, 8.47%.

[η^2 -1,2-Bis(diphenylarsino)ethan]-bis[2-(isopropyl)phenyl]platin(II) (**3d**). Analog zu **3a** aus 0.15 g (0.28 mmol) (2,3,5,6- η^4 -Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)-bis[2-(isopropyl)phenyl]platin(II) (**1d**) [18] und 0.14 g (0.29 mmol) bdpaan in 50 ml Toluol 6 h unter Rückfluss. Reinigung in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2/1) an SiO_2 . Ausb. 0.23 g (89%); farbloses Pulver, Schmp. 285°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; CAT 226 Scans): $\delta = 1.01$ (d; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; 3J 7 Hz); 1.5–2.5 (m; CH_2CH_2); 3.7–4.4 (m; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 6.3–7.7 (m; H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 11.9/3.7/1.9/28.0 (ber. 12/4/2/28). IR (KBr): 1430, 1080, 1050, 1020 ($\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$); 762, 730 (1,2-Disubstitution [22]); 740, 694 (Monosubst. [22]). MS (FD): $M^+ m/e = 919$ (ber. 919 für ^{195}Pt). *Analyse*. Gef.: C, 57.41; H, 5.06. $\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{As}_2\text{Pt}$ (919.4) ber.: C, 57.48; H, 5.04%.

[η^2 -1,2-Bis(diphenylarsino)ethan]-bis[2-(methoxymethyl)phenyl]platin(II) (**3e**). Analog zu **3a** aus 0.16 g (0.30 mmol) [1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien]bis[2-(methoxymethyl)phenyl]platin(II) (**1e**) [23] und 0.15 g (0.31 mmol) bdpaan in 50 ml Toluol, 20 h unter Rückfluss. Reinigung in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2/1) an SiO_2 . Ausb. 0.21 g (76%); farblose Nadeln, Schmp. 244°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 1.87, 2.28$ (m, m; CH_2CH_2); 3.04 (s; CH_3OCH_2); 4.47, 4.88 (d, d; 2J 11 Hz; CH_3OCH_2); 6.7–7.6 (m; H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 4.4/5.7/3.8/28.0 (ber. 4/3/2

+ 2)/28). IR (KBr): 2805 (ν [H₃CO]); 1430, 1090, 1050, 1020 (As(C₆H₅)₂); 750 (1,2-Disubst. [22]); 735, 690 (Monosubst. [22]). MS (FD): $M^+ m/e = 923$ (ber. 923 für ¹⁹⁵Pt). *Analyse*. Gef.: C, 53.93; H, 4.47. C₄₂H₄₂As₂O₂Pt (923.7) ber.: C, 54.61; H, 4.58%.

[η^2 -1,2-Bis(diphenylarsino)ethan]-bis[biphen-2-yl]platin(II) {[η^2 -1,2-Bis(diphenylarsino)ethan]-bis[2-(phenyl)phenyl]platin(II)} (3f). Analog zu 3a aus 0.16 g (0.27 mmol) [1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien]bis[biphen-2-yl]platin(II) (1f) [18] und 0.14 g (0.28 mmol) bdpaen in 50 ml Toluol, 32 h unter Rückfluss. Chromatographie in CH₂Cl₂ an SiO₂. Ausb. 0.19 g (71%); gelbe Nadeln, Schmp. 325°C (Zers.). ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.6$ –2.5 (m; CH₂CH₂); 6.1–7.7 (m; H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 4.0/38.0 (ber. 4/38). IR (KBr): 1430, 1075, 1060, 1020 (As(C₆H₅)₂); 750 (1,2-Disubst. [22]); 735, 695 (Monosubst. [22]). MS (FD): $M^+ m/e = 987$ (ber. 987 für ¹⁹⁵Pt). *Analyse*. Gef.: C, 60.82; H, 4.09. C₅₀H₄₂As₂Pt (987.8) ber.: C, 60.80; H, 4.29%.

[η^2 -cis-1,2-Bis(diphenylarsino)ethen]-bis[2-(trifluormethyl)phenyl]platin(II) (4a). Analog zu 3a aus 0.119 g (0.200 mmol) 1a [18] und 0.099 g (0.205 mmol) cis-1,2-Bis(diphenylarsino)ethen (Abk. bdpaen) in 50 ml Toluol, 24 h unter Rückfluss. Chromatographie in CH₂Cl₂/C₂H₅OH (1/1) an SiO₂. Ausb. 0.170 g (88%); farblose Plättchen, Schmp. 310°C. ¹H-NMR (CD₂Cl₂): 6.4–7.8 (kompl. m; H_{aromat} + H_{olefin}). IR (KBr): 1305 (ν [CF₃]); 1435, 1090, 1075, 1020 (As(C₆H₅)₂); 770, 735 (1,2-Disubst. [22]); 740, 690 (Monosubst. [22]). MS (FD): $M^+ m/e = 969$ (ber. 969 für ¹⁹⁵Pt). *Analyse*. Gef.: C, 48.95; H, 3.33. C₄₀H₃₀F₆As₂Pt (969.6) ber.: C, 49.55; H, 3.12%.

[η^2 -cis-1,2-Bis(diphenylarsino)ethen]-bis[2-methylphenyl]platin(II) (4b). Analog zu 3a aus 0.14 g (0.28 mmol) 1b [18] und 0.15 g (0.30 mmol) bdpaen in 50 ml Benzol, 36 h unter Rückfluss. Chromatographie in CH₂Cl₂/C₂H₅OH (1/1) an SiO₂. Ausb. 0.10 g (41%); farblose Nadeln, Schmp. 258°C. ¹H-NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 2.13$ (verbr. s; CH₃); 6.3–7.8 (m; H_{aromat} + H_{olefin}); gem. Int.-Verh. 5.9/30.0 (ber. 6/30). IR (KBr): 1430, 1080, 1050, 1020 (As(C₆H₅)₂); 735 (1,2-Disubst. [22]); 740, 690 (Monosubst. [22]). MS (FD): $M^+ m/e = 861$ (ber. 861 für ¹⁹⁵Pt). *Analyse*. Gef.: C, 55.71; H, 4.47. C₄₀H₃₆As₂Pt (861.7) ber.: C, 55.76; H, 4.21%.

[η^2 -cis-1,2-Bis(diphenylarsino)ethen]-bis[2-(ethyl)phenyl]platin(II) (4c). Analog zu 3a aus 0.18 g (0.35 mmol) 1c [18] und 0.17 g (0.36 mmol) bdpaen in 50 ml Toluol, 24 h unter Rückfluss. Chromatographie in CH₂Cl₂/C₂H₅OH (1/1) an SiO₂. Ausb. 0.29 g (93%); farblose Nadeln, Schmp. 272°C. ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.85$ (t; CH₃CH₂; ³J 7 Hz); 2.3–3.1 (d, q; CH₃CH₂); 6.4–7.7 (m; H_{aromat} + H_{olefin}); gem. Int.-Verh. 5.7/4.0/30.0 (ber. 6/(2+2)/30). IR (KBr): 1430, 1080, 1050, 1020 (As(C₆H₅)₂); 745 (1,2-Disubst. [22]); 735, 690 (Monosubst. [22]). MS (FD): $M^+ m/e = 889$ (ber. 889 für ¹⁹⁵Pt). *Analyse*. Gef.: C, 56.77; H, 4.39. C₄₂H₄₀As₂Pt (889.7) ber.: C, 56.70; H, 4.53%.

[η^2 -cis-1,2-Bis(diphenylarsino)ethen]-bis[2-(isopropyl)phenyl]platin(II) (4d). Analog zu 3a aus 0.15 g (0.28 mmol) (2,3,5,6- η^4 -Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)-bis[2-(isopropyl)phenyl]platin(II) (1d) [18] und 0.14 g (0.29 mmol) bdpaen in 50 ml Toluol, 24 h unter Rückfluss. Chromatographie in CH₂Cl₂ an SiO₂. Ausb. 0.17 g (66%); farbloses Pulver, Schmp. 255°C (Zers.). ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.68$ (d; CH(CH₃)₂; ³J 8 Hz); 3.7 (sept.; CH(CH₃)₂; ³J 8 Hz); 6.3–8.0 (m; H_{aromat} + H_{olefin}); gem. Int.-Verh. 12.4/1.8/30.0 (ber. 12/2/30). IR (KBr): 1430, 1075, 1040, 1020 (As(C₆H₅)₂); 762, 735 (1,2-Disubst. [22]); 740, 690 (Monosubst. [22]). MS (FD):

$M^+ m/e = 917$ (ber. 917 für ^{185}Pt). *Analyse*. Gef.: C, 57.58; H, 4.81. $\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{As}_2\text{Pt}$ (917.7) ber.: C, 57.58; H, 4.83%.

$[\eta^2\text{-cis-1,2-Bis(diphenylarsino)ethen}]\text{bis}[2\text{-}(\text{methoxymethyl})\text{phenyl}]\text{platin(II)}$ (**4e**). Analog zu **3a** aus 0.16 g (0.30 mmol) **1e** [23] und 0.15 g (0.31 mmol) bdpaen in 50 ml Toluol, 24 h unter Rückfluss. Chromatographie in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1/1) an SiO_2 . Ausb. 0.23 g (83%); farblose Nadeln, Schmp. 253°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 3.06$ (s; CH_3OCH_2); 4.3–4.6 (d,d; CH_3OCH_2 ; 2J 11 Hz); 6.4–7.6 (m; $\text{H}_{\text{aromat}} + \text{H}_{\text{olefin}}$); gem. Int.-Verh. 5.9/3.9/30.0 (ber. 6/4/30). IR (KBr): 2810 ($\nu[\text{CH}_3\text{O}]$); 1430, 1090, 1045, 1020 ($\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$); 755, 740 (1,2-Disubst. [22]); 730, 695 (Monosubst. [22]). MS (FD): $M^+ m/e = 921$ (ber. 921 für ^{195}Pt). *Analyse*. Gef.: C, 54.85; H, 4.30. $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{As}_2\text{O}_2\text{Pt}$ (921.7) ber.: C, 54.73; H, 4.37%.

$[\eta^2\text{-cis-1,2-Bis(diphenylarsino)ethen}]\text{-bis}[biphen\text{-2-yl}]\text{platin(II)}$ $\{[\eta^2\text{-cis-1,2-Bis(diphenylarsino)ethen}]\text{bis}[2\text{-}(\text{phenyl})\text{phenyl}]\text{platin(II)}\}$ (**4f**). Analog zu **3a** aus 0.16 g (0.27 mmol) **1f** und 0.14 g (0.28 mmol) bdpaen in 50 ml Toluol, 16 h unter Rückfluss. Chromatographie in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1/1) an SiO_2 . Ausb. 0.25 g (94%); farblose Nadeln, Schmp. 300°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 ; CAT 182 Scans): $\delta = 5.8\text{--}7.7$ (m; $\text{H}_{\text{aromat}} + \text{H}_{\text{olefin}}$). IR (KBr): 1430, 1080, 1065, 1022 ($\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$); 755, 740 (1,2-Disubst. [22]); 730, 695 (Monosubst. [22]). MS (FD): $M^+ m/e = 985$ (ber. 985 für ^{195}Pt). *Analyse*. Gef.: C, 60.81; H, 4.09. $\text{C}_{50}\text{H}_{40}\text{As}_2\text{Pt}$ (985.7) ber.: C, 60.92; H, 4.09%.

$[\eta^2\text{-1,2-Bis(diphenylarsino)ethan}]\text{-bis}[3\text{-}(\text{trifluormethyl})\text{phenyl}]\text{platin(II)}$ (**5a**). Analog zu **3a** aus 0.12 g (0.20 mmol) **2a** [18] und 0.10 g (0.21 mmol) 1,2-Bis(diphenylarsino)ethan (bdpaan) in 50 ml Toluol, 16 h unter Rückfluss. Chromatographie in CH_2Cl_2 an SiO_2 . Ausb. 0.14 g (72%); farblose Plättchen, Schmp. 217°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.23$ (m; CH_2CH_2); 6.7–7.9 (m; H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 3.8/28.0 (ber. 3/28). IR (KBr): 1310 ($\nu[\text{CF}_3]$); 1430, 1075, 1055, 1020 (typ. für $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$); 705 (1,3-Disubst. [22]); 740, 690 (Monosubst. [22]). MS (FD): $M^+ m/e = 971$ (ber. 971 für ^{195}Pt). *Analyse*. Gef.: C, 48.96; H, 3.47. $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{As}_2\text{F}_6\text{Pt}$ (971.6) ber.: C, 49.45; H, 3.32%.

$[\eta^2\text{-1,2-Bis(diphenylarsino)ethan}]\text{-bis}[3\text{-methylphenyl}]\text{platin(II)}$ (**5b**). Analog zu **3a** aus 0.12 g (0.25 mmol) **2b** [18] und 0.13 g (0.26 mmol) bdpaan in 50 ml Benzol, 32 h unter Rückfluss. Chromatographie in CHCl_3 an SiO_2 . Ausb. 0.11 g (50%); farblose Plättchen, Schmp. 204°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.97$ (s; CH_3); 2.10 (m; CH_2CH_2); 6.4–8.1 (m; H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 6.3/4.3/28.0 (ber. 6/4/28). IR (KBr): 1430, 1080, 1065, 1020, (typ. für $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$); 738, 690 (Monosubst. [22]); 710 (1,3-Disubst. [22]). MS (FD): $M^+ m/e = 863$ (ber. 863 für ^{196}Pt). *Analyse*. Gef.: C, 55.51; H, 4.47. $\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{As}_2\text{Pt}$ (863.6) ber.: C, 55.63; H, 4.43%.

$[\eta^2\text{-1,2-Bis(diphenylarsino)ethan}]\text{-bis}[3\text{-}(\text{ethyl})\text{phenyl}]\text{platin(II)}$ (**5c**). Analog zu **3a** aus 0.12 g (0.22 mmol) **2c** [18] und 0.11 g (0.23 mmol) bdpaan in 50 ml Toluol, 16 h unter Rückfluss. Chromatographie in CH_2Cl_2 an SiO_2 . Ausb. 0.13 g (66%); farblose Plättchen, Schmp. 195°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; CAT 16 Scans): $\delta = 0.93$ (t; CH_3CH_2 ; 3J 8 Hz); 2.0–2.6 (m; $\text{CH}_3\text{CH}_2 + \text{CH}_2\text{CH}_2$); 6.4–8.0 (m; H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 5.9/8.0/28.0 (ber. 6/(4+4)/28). IR (KBr): 1430, 1080, 1065, 1020 ($\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$); 738, 690 (Monosubst. [22]); 705 (1,3-Disubst. [22]). MS (FD): $M^+ m/e = 891$ (ber. 891 für ^{195}Pt). *Analyse*. Gef.: C, 56.22; H, 4.80. $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{As}_2\text{Pt}$ (891.7) ber.: C, 56.57; H, 4.74%.

$[\eta^2\text{-1,2-Bis(diphenylarsino)ethan}]\text{-bis}[3\text{-}(\text{isopropyl})\text{phenyl}]\text{platin(II)}$ (**5d**). Analog zu **3a** aus 0.16 g (0.30 mmol) **2d** [18] und 0.15 g (0.31 mmol) bdpaan in 40 ml

CH_2Cl_2 ; 24 h unter Rückfluss. Reinigung aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (1/1). Ausb. 0.27 g (98%); farblose Kristalle, Schmp. 185°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; CAT, 12 Scans): $\delta = 0.98$ (d; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; 3J 7.5 Hz); 2.15 (m; CH_2CH_2); 2.56 (sept.; CHCH_3); 3J 7.5 Hz); 6.4–7.8 (m; H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 12.0/3.7/1.8/28.0 (ber. 12/4/2/28). IR (KBr): 1430, 1080, 1068, 1020 ($\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$); 740, 690 (Monosubst. [22]); 710 (1,3-Disubst. [22]). MS (FD): M^+ $m/e = 919$ (ber. 919 für ^{195}Pt). Analyse. Gef.: C, 57.32; H, 5.11. $\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{As}_2\text{Pt}$ (919.4) ber.: C, 57.48; H, 5.04%.

$[\eta^2-1,2\text{-Bis}(\text{diphenylarsino})\text{ethan}]\text{-bis}[3\text{-(methoxymethyl)phenyl}]\text{platin(II)}$ (5e). Analog zu **3a** aus 0.16 g (0.30 mmol) **2e** [23] und 0.15 g (0.31 mmol) bdpaan in 50 ml Toluol, 24 h unter Rückfluss. Reinigung in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (1/1). Ausb. 0.14 g (51%); gelbe Nadeln, Schmp. 165°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.17$ (m; CH_2CH_2); 3.12 (s; CH_2OCH_3); 4.13 (s; CH_2OCH_3); 6.6–7.7 (m; H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 4.1/6.2/4.1/28.0 (ber. 4/6/4/28). IR (KBr): 1430, 1080, 1060, 1020 ($\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$); 735, 690 (Monosubst. [22]); 705 (1,3-Disubst. [22]). MS (FD): M^+ $m/e = 923$ (ber. 923 für ^{195}Pt). Analyse. Gef.: C, 54.59; H, 4.64. $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{As}_2\text{O}_2\text{Pt}$ (923.7) ber.: C, 54.61; H, 4.58%.

$[\eta^2-1,2\text{-Bis}(\text{diphenylarsino})\text{ethan}]\text{-bis}[\text{biphen-3-yl}]\text{platin(II)}$ ($\{\eta^2-1,2\text{-Bis}(\text{diphenylarsino})\text{ethan}\}\text{-bis}[3\text{-(phenyl)phenyl}]\text{platin(II)}$) (**5f**). Analog zu **3a** aus 0.14 g (0.23 mmol) **2f** und 0.12 g (0.24 mmol) bdpaan in 50 ml CH_2Cl_2 , 25 h unter Rückfluss. Reinigung in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1/1). Ausb. 0.10 g (44%); farblose Kristalle, Schmp. 209°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.18$ (m; CH_2CH_2); 6.3–8.4 (m; H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 3.9/38.0 (ber. 4/38). IR (KBr): 1430, 1080, 1065, 1020 ($\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$); 738, 690 (Monosubst. [22]); 705 (1,3-Disubst. [22]). MS (FD): M^+ $m/e = 987$ (ber. 987 für ^{195}Pt). Analyse. Gef.: C, 60.76; H, 4.30. $\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{As}_2\text{Pt}$ (987.8) ber.: C, 60.80; H, 4.29%.

$[\eta^2\text{-cis-1,2-Bis}(\text{diphenylarsino})\text{ethen}]\text{-bis}[3\text{-(trifluormethyl)phenyl}]\text{platin(II)}$ (**6a**). Analog zu **3a** aus 0.12 g (0.20 mmol) **2a** [20] und 0.10 g (0.21 mmol) *cis*-1,2-Bis(diphenylarsino)ethen (Abk. bdpaen) in 50 ml Toluol, 24 h unter Rückfluss. Reinigung in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Ausb. 0.143 g (73%); farblose Nadeln, Schmp. 215°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.4\text{--}8.3$ (kompl. m). IR (KBr): 1310 ($\nu[\text{CF}_3]$); 1435, 1070, 1050, 1020 ($\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$); 710, 700 (1,3-Disubst. [22]); 735, 690 (Monosubst. [22]). MS (FD): M^+ $m/e = 969$ (ber. 969 für ^{195}Pt). Analyse. Gef.: C, 49.39; H, 3.11. $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{As}_2\text{F}_6\text{Pt}$ (969.7) ber.: C, 49.55; H, 3.12%.

$[\eta^2\text{-cis-1,2-Bis}(\text{diphenylarsino})\text{ethen}]\text{-bis}[3\text{-methylphenyl}]\text{platin(II)}$ (**6b**). Analog zu **3a** aus 0.14 g (0.28 mmol) **2b** [20] und 0.15 g (0.30 mmol) bdpaen in 50 ml Benzol, 25 h unter Rückfluss. Reinigung in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1/1). Ausb. 0.19 g (79%); farblose Plättchen, Schmp. 226°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.93$ (s; CH_3); 6.3–7.9 (m; $\text{H}_{\text{aromat}} + \text{H}_{\text{olefin}}$); gem. Int.-Verh. 6.1/30.0 (ber. 6/30). IR (KBr): 1425, 1075, 1060, 1020 ($\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$); 740, 690 (Monosubst. [22]); 700 (1,3-Disubst. [22]). MS (FD): M^+ $m/e = 861$ (ber. 861 für ^{195}Pt). Analyse. Gef.: C, 55.69; H, 4.21. $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{As}_2\text{Pt}$ (861.6) ber.: C, 55.76; H, 4.21%.

$[\eta^2\text{-cis-1,2-Bis}(\text{diphenylarsino})\text{ethen}]\text{-bis}[3\text{-(ethyl)phenyl}]\text{platin(II)}$ (**6c**). Analog zu **3a** aus 0.15 g (0.30 mmol) **2c** [18] und 0.15 g (0.32 mmol) bdpaen in 50 ml Toluol, 16 h unter Rückfluss. Chromatographie in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ (1/1) an SiO_2 . Ausb. 0.04 g (16%); farbloses Pulver, Schmp. 186°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.98$ (t; CH_3CH_2 ; 3J 7 Hz); 2.33 (q; CH_3CH_2 ; 7 Hz); 6.4–8.1 (m; $\text{H}_{\text{aromat}} + \text{H}_{\text{olefin}}$); gem. Int.-Verh. 6.3/3.7/30.0 (ber. 6/4/30). IR (KBr): 1430, 1075, 1060, 1020 ($\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$); 705 (1,3-Disubst. [22]); 735, 690 (Monosubst. [22]). MS (FD):

$M^+ m/e = 889$ (ber. 889 für ^{195}Pt). *Analyse*. Gef.: C, 56.67; H, 4.75. $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{As}_2\text{Pt}$ (889.7) ber.: C, 56.70; H, 4.53%.

[η^2 -cis-1,2-Bis(diphenylarsino)ethen]-bis[3-(isopropyl)phenyl]platin(II) (6d). Analog zu **3a** aus 0.14 g (0.26 mmol) **2d** [18] und 0.13 g (0.27 mmol) bdpaen in 50 ml CH_2Cl_2 , 24 h unter Rückfluss. Reinigung in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1/1). Ausb. 0.20 g (84%); farblose Kristalle, Schmp. 208°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; CAT, 13 Scans): $\delta = 1.01$ (d; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; 3J 8 Hz); 2.60 (sept.; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; 8 Hz); 6.4–8.0 (m; $\text{H}_{\text{aromat}} + \text{H}_{\text{olefin}}$); gem. Int.-Verh. 12.1/1.8/30.0 (ber. 12/2/30). IR (KBr): 1425, 1075, 1060, 1020 ($\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$); 715, 705 (1,3-Disubst. [22]); 735, 690 (Monosubst. [22]). MS (FD): $M^+ m/e = 917$ (ber. 917 für ^{195}Pt). *Analyse*. Gef.: C, 57.51; H, 4.86. $\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{As}_2\text{Pt}$ (917.7) ber.: C, 57.58; H, 4.83%.

[η^2 -cis-1,2-Bis(diphenylarsino)ethen]-bis[3-(methoxymethyl)phenyl]platin(II) (6e). Analog zu **3a** aus 0.16 g (0.30 mmol) **2e** [23] und 0.15 g (0.31 mmol) bdpaen in 50 ml Toluol, 24 h unter Rückfluss. Reinigung in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1/1). Ausb. 0.13 g (48%); gelbe Kristalle, Schmp. 176°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.13$ (s; CH_2OCH_3); 4.13 (s; CH_2OCH_3); 6.6–7.7 (m; $\text{H}_{\text{aromat}} + \text{H}_{\text{olefin}}$); gem. Int.-Verh. 5.9/3.7/30.0 (ber. 6/4/30). IR (KBr): 1430, 1085, 1070, 1020 ($\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$); 710 (1,3-Disubst. [22]); 742, 695 (Monosubst. [22]). MS (FD): $M^+ m/e = 921$ (ber. 921 für ^{195}Pt). *Analyse*. Gef.: C, 54.65; H, 4.42. $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{As}_2\text{O}_2\text{Pt}$ (921.7) ber.: C, 54.73; H, 4.37%.

[η^2 -cis-1,2-Bis(diphenylarsino)ethen]-bis[biphen-3-yl]platin(II) {[η^2 -cis-1,2-Bis(diphenylarsino)ethen]bis[3-(phenyl)phenyl]platin(II) (6f)}. Analog zu **3a** aus 0.14 g (0.23 mmol) **2f** [18] und 0.12 g (0.24 mmol) bdpaen in CH_2Cl_2 , 32 h unter Rückfluss. Reinigung in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1/1). Ausb. 0.18 g (79%); farblose Plättchen, Schmp. 197°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.1$ –8.5 (m; $\text{H}_{\text{aromat}} + \text{H}_{\text{olefin}}$). IR (KBr): 1430, 1075, 1065, 1020 ($\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$); 750, 690 (Monosubst. [22]); 705 (1,3-Disubst. [22]). MS (FD): $M^+ m/e = 985$ (ber. 985 für ^{195}Pt). *Analyse*. Gef.: C, 60.76; H, 4.30. $\text{C}_{50}\text{H}_{40}\text{As}_2\text{Pt}$ (985.6) ber.: C, 60.92; H, 4.09%.

Die zur Identifizierung der Eliminierungsprodukte als authentische Proben eingesetzten Biphenyle wurden nach Literaturangaben synthetisiert: 3,3'-Bis(trifluormethyl)biphenyl [24]; 3,3'-Bis(methyl)biphenyl [25]; 3,3'-Bis(ethyl)biphenyl [26]; 3,3'-Bis(isopropyl)biphenyl [26]; 3,3'-Bis(methoxymethyl)biphenyl [23]; 2,2'-Bis(phenyl)biphenyl [27]; 3,3'-Bis(phenyl)biphenyl [28].

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 G. Schmidtberg, *Chem. Ber.*, 115 (1982) 1141.
- 5 U. Bayer und H.-A. Brune, *Z. Naturforsch., Teil B*, 38 (1983) 226.
- 6 U. Bayer und H.-A. Brune, *Z. Naturforsch., Teil B*, 38 (1983) 621.
- 7 H.-A. Brune, R. Hess und G. Schmidtberg, *Z. Naturforsch., Teil 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., Teil 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., Teil 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., Teil B*, 41 (1986) 1281.
- 17 H.-A. Brune, R. Hohenadel, G. Schmidtberg und U. Ziegler, 402 (1991) 179.
- 18 H.-A. Brune, E. Hupfer, G. Schmidtberg und A. Baur, *J. Organomet. Chem.*, 424 (1992) 225.
- 19 E. Hupfer, Dissertation, Univ. Ulm 1989.
- 20 H. Palkovits, U. Ziegler, G. Schmidtberg und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 338 (1988) 119.
- 21 A. Tzschach und W. Lange, *Chem. Ber.*, 95 (1961) 1360.
- 22 M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 2. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, 1984, S. 71.
- 23 R. Baumgärtner und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 332 (1987) 379; 350 (1988) 115.
- 24 C.K. Bradsher und J.B. Bond, *J. Am. Chem. Soc.*, 71 (1949) 2659.
- 25 L.H. Bock, W.W. Moyer und R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, 52 (1930) 2954.
- 26 P.M. Everitt, D.M. Hall und E.E. Turner, *J. Chem. Soc.*, (1956) 2286.
- 27 W.E. Bachmann und H.T. Clarke, *J. Am. Chem. Soc.*, 49 (1927) 2089.
- 28 S.T. Bowden, *J. Chem. Soc.*, (1931) 1111.