

Journal of Organometallic Chemistry, 424 (1992) 225–241

Elsevier Sequoia S.A., Lausanne

JOM 22298

Untersuchungen zum Mechanismus der reduktiven Photo-Eliminierung des Biphenyl-Systems aus *cis*-Bis(phenyl)platin(II)-Verbindungen

Hans-Albert Brune ^{*.a}, Edith Hupfer ^b, Günther Schmidtberg ^c
und Andrea Baur ^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 9 August 1991)

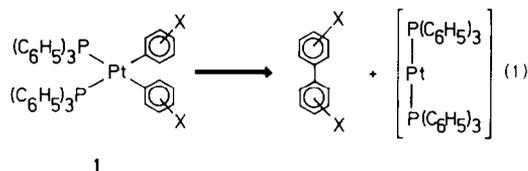
Abstract

In compounds of the type $[(\eta^2\text{-diphosphine})\text{bis(phenyl)platinum(II)}]$ (diphosphine = 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane, *cis*-1,2-bis(diphenylphosphino)ethene, 1,2-bis(diphenylphosphino)benzene), substituents of increasing van der Waals volumes have been introduced into the *ortho*- or *meta*-positions of the platinum-bonded phenyl rings in order to influence the relative orientations of these rings with respect to the plane defined by the four valences of the central platinum. The consequences of the different conformations on the photochemical elimination of the biphenyl system from the bis(phenyl)platinum compounds have been studied in the crystalline and liquid phases, with the result that such elimination can only occur if both phenyl rings are orientated perpendicular (or nearly perpendicular) to the platinum plane.

Zusammenfassung

An Verbindungen vom Typ $[(\eta^2\text{-Diphosphin})\text{bis(phenyl)platin(II)}]$ (Diphosphin = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan, *cis*-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen, 1,2-Bis(diphenylphosphino)benzol) 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 den Verlauf der photochemischen Biphenyl-Eliminierung in kristalliner und in 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) (**1**) eliminieren thermisch unter relativ milden Bedingungen das Biphenyl-System (Gl. 1) [1–14].



Diese Eliminierung kann auch photochemisch bei tiefen Temperaturen ausgelöst werden [15–17]. Sie tritt jedoch nur nach Anregung in die längstwellige Absorptionsbande (310–330 nm) ein; Anregungen in die kürzerwelligen Absorptionsbanden (um 280, 270 und 255 nm [17]) erzeugen—trotz der höheren Energien der anregenden Photonen—keine Eliminierung. Die reduktive Eliminierung (Gl. 1) verläuft—sowohl bei thermischer als auch bei lichtinduzierter Reaktionsführung—streng intramolekular und stereospezifisch und ist ein Beispiel für eine konzertierte pericyclische Reaktion an einem Übergangsmetall. Sie kann sowohl in Lösung als auch in kristalliner Phase realisiert werden.

Über den Verlauf der Eliminierung werden zwei mögliche Mechanismen diskutiert: (1) Die von den beiden Kohlenstoff-Atomen C-1 und C-1' und vom Platin zur Ausbildung der Platin-Kohlenstoff- σ -Bindungen in **1** beigesteuerten Hybrid-Orbitale erzeugen im Übergangszustand der Reaktion (Gl. 1) ein Drei-Zentren-vier-Elektronen-Bindungssystem. Dieses stabilisiert sich dann unter Ausbildung einer σ -Bindung zwischen C-1 und C-1' zum Biphenyl-System unter gleichzeitiger Entstehung eines nichtbindenden Elektronenzustandes am Metall. Das formal zweiwertige Platin geht dabei in eine koordinativ ungesättigte Spezies der formal nullwertigen Oxidationsstufe über. An diesem Reaktionsverlauf sind ausschließlich Orbitale von σ -Symmetrie beteiligt (sog. " σ -Mechanismus"); er wäre nach dem Prinzip von der Erhaltung der Orbital-Symmetrie thermisch symmetrie-erlaubt [18]. (2) Durch Überlappung der beiden $2p_z$ -Orbitale von C-1 und C-1' beginnt sich—unter partieller Aufhebung des aromatischen Charakters in den beiden platin-gebundenen Phenyl-Ringen—die σ -Bindung des entstehenden Biphenyls auszubilden. Von den beiden durch die konzertierte ablaufende Lösung der beiden Platin-Kohlenstoff-Bindungen frei werdenden Elektronenpaaren regenerieren zwei Elektronen den aromatischen Charakter im entstehenden Biphenyl, und ein Elektronenpaar erzeugt einen nicht-bindenden 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 (sog. " π -Mechanismus").

Einige bisher in diesem Zusammenhang erhaltene experimentelle Ergebnisse wurden als Hinweis auf den Verlauf der Reaktion über den π -Mechanismus gedeutet [5,6,19,20], ein endgültiger Beweis steht jedoch noch aus. Angesichts der Überlegung, daß der π -Mechanismus nur dann ablaufen kann, wenn die beiden platin-gebundenen Phenyl-Ringe gemeinsam senkrecht (oder wenigstens angenähert senkrecht) zu der von den vier Valenzen des dsp^2 -hybridisierten (quasi "quadratisch-ebenen") Platins definierten Ebene stehen, während der σ -Mechanismus in allen Orientierungen der Phenyl-Ringe zu dieser Ebene möglich ist, haben wir versucht, die räumlichen Orientierungen der Phenyl-Ringe zur Koordinationsebene zu fixieren.

Führt man in die *ortho*-Positionen der Phenyl-Ringe voluminöse Substituenten ein, so stellen sie sich im freien Molekül (d.h. in Lösung im indifferenten Lösungsmittel) gemeinsam senkrecht zur Platin-Ebene [21–23] ein; in kristalliner

Phase dagegen wird ihre Konformation als Folge der Tendenz zur dichtest-möglichen Packung—soweit es die eigenen Raumerfüllungen zulassen—in eine zur Koordinationsebene weitgehend koplanare Orientierung verdreht, oder, je nach dem Charakter der neutralen Coliganden, ein Ring steht senkrecht, der zweite angenähert parallel zur Platin-Ebene [24,25]. Beide Orientierungen würden einen Reaktionsverlauf über den π -Mechanismus verhindern, den σ -Mechanismus dagegen ungehindert ablaufen lassen. Würde man daher in solchen *ortho*-substituierten *cis*-Bis(phenyl)platin(II)-Verbindungen sowohl in kristalliner Phase wie auch in Lösung das Eintreten der reduktiven Biphenyl-Eliminierung beobachten, so wäre dies der Beweis für den Reaktionsverlauf über den σ -Mechanismus; tritt dagegen die Eliminierung nur in Lösung ein, unterbleibt dagegen in der kristallinen Phase, so wäre hiermit der Reaktionsverlauf über den σ -Mechanismus widerlegt und damit der Verlauf über den π -Mechanismus belegt.

Angesichts dieser Überlegungen haben wir eine Reihe von Verbindungen des Typs **1** mit Substituenten in den *ortho*-Positionen der platin-gebundenen Phenyl-Ringe—und zum Vergleich auch in den *meta*-Positionen, in denen die Substituenten keinen Einfluss mehr auf die Konformationen der Phenyl-Ringe ausüben [26*]—synthetisiert und ihr photochemisches Eliminierungs-Verhalten in Lösung und in kristalliner Phase mit einander verglichen. Um, sowohl in Lösung wie in kristalliner Phase, dabei den Einfluss der beiden Triphenylphosphin-Liganden im Typ **1** konstant zu halten, haben wir beide Liganden durch relativ starre zweizählige Diphosphin-Liganden ersetzt.

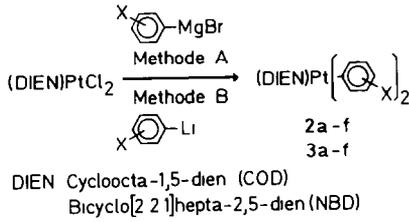
Synthesen

Dichloro[1,2,5,6- η^4 -cycloocta-1,5-dien]platin(II) [28] (Abk. (COD)PtCl₂) oder Dichloro(2,3,5,6- η^4 -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)platin(II) [29] (Abk. (NBD)PtCl₂) wurden mit *ortho*- bzw. *meta*-substituiertem Phenylmagnesiumbromid (Methode A) bzw. Phenyllithium (Methode B) in die substituierten Dien-bis(phenyl)platin(II)-Komplexe **2a–f** (*ortho*) und **3a–f** (*meta*) umgewandelt. Aus **2a–f** und **3a–f** konnten durch Ligandenaustausch mit 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (Abk. bdppan), *cis*-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen (bdppen) bzw. 1,2-Bis(diphenylphosphino)benzol (bdppbenz) die in den platin-gebundenen Phenyl-Ringen substituierten Verbindungen [(2-X-C₆H₄)₂Pt(η^2 -bdppan)] (**4a–f**), [(2-X-C₆H₄)₂Pt(η^2 -bdppen)] (**5a–f**), [(2-X-C₆H₄)₂Pt(η^2 -bdppb)] (**6a–f**), [(3-X-C₆H₄)₂Pt(η^2 -bdppan)] (**7a–f**), [(3-X-C₆H₄)₂Pt(η^2 -bdppen)] (**8a–f**) und schliesslich [(3-X-C₆H₄)₂Pt(η^2 -bdppb)] (**9a–f**) erhalten werden.

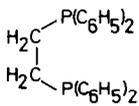
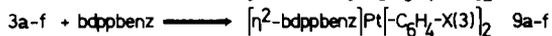
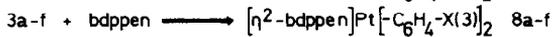
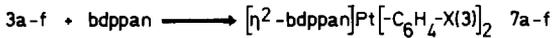
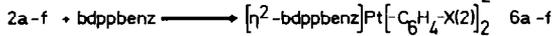
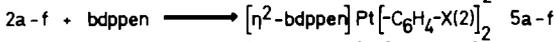
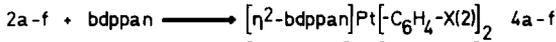
Photochemische Untersuchungen

Zur Bestimmung der für die Einleitung der Photoreaktionen erforderlichen Anregungs-Wellenlängen wurden zunächst die Elektronen-Anregungsspektren der synthetisierten Verbindungen im UV-VIS-Bereich registriert. Alle Verbindungen erzeugen in Lösung (übereinstimmend von $\lambda = 340$ nm beginnend zu kürzeren Wellenlängen eine kontinuierlich ansteigende Absorption bis 235 nm (von hier ab

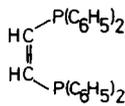
* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an



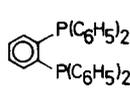
	2a[27]	2b[27]	2c	2d	2e[22]	2f
DIEN=	COD	COD	COD	NBD	COD	COD
X =	2-F ₃ C-	2-H ₃ C-	2-H ₅ C ₂ -	2-(CH ₃) ₂ CH-	2-CH ₃ OCH ₂ -	2-C ₆ H ₅ -
Meth	B	A	A	B	A	B
	3a[27]	3b[27]	3c	3d	3e[22]	3f
DIEN=	COD	COD	COD	COD	COD	COD
X =	3-F ₃ C-	3-H ₃ C-	3-H ₅ C ₂ -	3-(CH ₃) ₂ CH-	3-CH ₃ OCH ₂ -	3-C ₆ H ₅ -
Meth	B	A	A	A	A	A



bdppan



bdppen



bdppbenz

verhindert die Eigenabsorption des einzig geeigneten Lösungsmittels Methylchlorid eine weitere Registrierung) mit nur mehr oder weniger als Schultern in dieser kontinuierlichen Absorption identifizierbaren relativen Absorptionsmaxima: In jedem Spektrum erscheint eine eindeutig vermessbare längstwellige Absorption um 310–320 nm, die mit steigender Donatorstärke des jeweiligen Substituenten im platin-gebundenen Phenyl-Ring langwellig verschoben wird. Als Folge sich überlagernder Übergänge treten im kürzerwelligen Bereich 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.

Die in die Untersuchung einbezogenen Verbindungen wurden in Lösung (CH₂Cl₂) und in kristalliner Phase mit Licht der—durch Interferenzfilter aus der Emission einer Xenon- bzw. Quecksilber-Hochdrucklampe isolierten—Wellen-

Tabelle 1

Ergebnisse der Anregungen mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 313$ nm. *ortho*-substituierte Komplexe

Verbindung	Anregung in Lösung		Anregung im Kristall	
	Anregungszeit (h)	Eliminierung	Anregungszeit (h)	Eliminierung
4a	19.8	—	7.5	—
5a	16.0	—	7.5	—
6a	17.0	—	8.5	—
4b	18.0	—	23.2	—
5b	31.5	—	18.7	—
6b	25.5	—	8.0	—
4c	15.7	—	8.7	—
5c	24.0	—	7.5	—
6c	17.2	—	8.2	—
4d	22.0	—	8.0	—
5d	23.5	—	16.5	—
6d	15.0	—	7.0	—
4e	15.5	—	9.0	—
5e	18.0	—	8.0	—
6e	20.0	—	8.0	—
4f	16.0	+	8.5	+
5f	24.0	+	8.0	+
6f	14.5	+	13.0	+

längen 313 und 256 nm angeregt. Die Auswirkungen der Anregung wurden an regelmässig entnommenen Proben dünn-schicht-chromatographisch im Hinblick auf das Eintreten einer Photoeliminierung kontrolliert. In den Fällen des Eintretens einer Eliminierung wurde nach Abschluss der, in den Tab. 1 und 2 angegebenen, Anregungszeiten das jeweilige Produkt säulenchromatographisch abgetrennt und durch Vergleich der IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren mit den Spektren authentischer Substanzen identifiziert.

Die Ergebnisse der Anregungen mit $\lambda = 313$ nm sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefasst. Die Anregung mit $\lambda = 256$ löste dagegen, trotz der wesentlich höheren Energie der anregenden Photonen, bei keiner der in die Untersuchung einbezogenen Verbindungen eine Eliminierung aus.

Die Zusammenfassung der Ergebnisse der photochemischen Untersuchungen lieferte folgende Erkenntnisse:

(1) Die in den *meta*-Positionen der platin-gebundenen Phenyl-Ringe substituierten Verbindungen **7a–e**, **8a–e** und **9a–e** eliminieren ohne Ausnahme bei Anregung in die längstwellige Absorptionsbande (um 313 nm) sowohl in flüssiger als auch in kristalliner Phase produktspezifisch dasjenige disubstituierte Biphenyl, in dem die Substituenten, bezogen auf die Verknüpfungs-Kohlenstoff-Atome C-1 und C-1', die gleichen Positionen besetzen wie—hier bezogen auf die direkt an das Platin gebundenen Kohlenstoff-Atome—in den Edukten. **7f**, **8f** und **9f** eliminieren dagegen nur in der flüssigen Phase, sind jedoch im Kristall vollkommen photostabil (Erklärung s. u.). Im Gegensatz zum Verhalten nach Anregung mit 313 nm sind alle Verbindungen **7**, **8** und **9** sowohl in kristalliner wie in flüssiger Phase gegenüber

Tabelle 2

Ergebnisse der Anregungen mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 313$ nm. *meta*-substituierte Verbindungen

Verbindung	Anregung in Lösung		Anregung im Kristall	
	Anregungszeit (h)	Eliminierung	Anregungszeit (h)	Eliminierung
7a	20 2	+	5 0	+
8a	35 0	+	12 0	+
9a	20 0	+	10 0	+
7b	27 0	+	5 7	+
8b	20 0	+	5 0	+
9b	25 0	+	6 0	+
7c	16 7	+	8 5	+
8c	13 0	+	8 5	+
9c	16 2	+	8 0	+
7d	15 5	+	8 0	+
8d	15 5	+	8 0	+
9d	16 0	+	7 0	+
7e	15 5	+	7 0	+
8e	15 5	+	7 2	+
9e	18 5	+	8 5	+
7f	15 5	+	8 0	—
8f	15 0	+	8 0	—
9f	15 2	+	8 0	—

Anregung mit kürzerwelligem Licht (256 nm) trotz der höheren Energie der anregenden Photonen absolut photostabil.

(2) Die in den *ortho*-Positionen der platin-gebundenen Phenyl-Ringe substituierten Verbindungen **4a–e**, **5a–e** und **6a–e** (Ausnahmen jeweils Substitutionstyp **f**; s. u.) sind in kristalliner Phase und auch—entgegen der oben-formulierten Voraussage—in Lösung gegenüber Anregung mit beiden Wellenlängen (313 und 256 nm) photostabil.

(3) Im Gegensatz zum Verhalten der unter (2) diskutierten Verbindungen eliminieren **4f**, **5f** und **6f** mit dem Phenyl-Ring als Substituenten jeweils in der *ortho*-Position jedes der platin-gebundenen Phenyl-Ringe in Lösung und in kristalliner Phase nach Anregung in die längstwellige Absorptionsbande produktspezifisch das *ortho*-Terphenyl; gegenüber kürzerwelliger Anregung sind auch diese Verbindungen in beiden Aggregatzuständen photostabil.

Die Erklärung dieses unter (1)–(3) zusammengefaßten und im Hinblick auf die einleitenden Überlegungen und auf die bisherigen experimentellen Erfahrungen zunächst unverständlich und sogar teilweise widersprüchlich erscheinenden Eliminierungs-Verhaltens lieferte die genaue Untersuchung von Molekül-Modellen, die unter Berücksichtigung der dreidimensionalen Raumerfüllungen (Van-der-Waals-Volumina) der beteiligten Atome aufgebaut wurden. Danach werden die Konformationen der beiden platin-gebundenen Phenyl-Ringe massgeblich durch die beiden Diphenylphosphino-Strukturelemente mitbestimmt; ihre räumliche Orientierung ist—im Gegensatz zu den frei rotierenden Triphenylphosphin-Liganden in **1**—durch die sie verbindende Brücke weitgehend starr festgelegt:

(1) In den *meta*-substituierten Komplexen **7**, **8** und **9** interferieren die Volumina der Substituenten an den platin-gebundenen Phenyl-Ringen nicht mit den phosphor-gebundenen Phenyl-Ringen. Die platin-gebundenen Phenyl-Ringe können sich daher in Lösung beide frei in ihre sterisch (und damit energetisch) günstigste Konformation weitgehend senkrecht zur Platin-Ebene mit vorzugsweiser *anti*-Orientierung der Substituenten zueinander (lokale Symmetrie C_2) einstellen. Diese Orientierung erscheint auch die günstigste bei der Bildung der kristallinen Phase; denn in dieser Geometrie der Einzelmoleküle kann im Kristallgitter eine besonders dichte und damit stabile Packung erreicht werden.

(2) In den Verbindungen **4a–e**, **5a–e** und **6a–e** mit den Substituenten in den *ortho*-Positionen der platin-gebundenen Phenyl-Ringe werden die Substituenten-Positionen durch die beiden konformativ fixierten Diphenylphosphino-Gruppen festgelegt: als Folge der sterischen Wechselwirkung mit den vier phosphor-gebundenen Phenyl-Ringen erscheint eine gemeinsame *anti*-parallele Senkrechtstellung beider platin-gebundener Phenyl-Ringe wesentlich benachteiligt gegenüber einer Struktur, in der der eine platin-gebundene Phenyl-Ring sich nahezu senkrecht zur Platin-Ebene einstellt, wobei das Ausmass der Abweichung von der Senkrechtstellung durch die Abstossung zwischen dem *ortho*-Substituenten und der benachbarten Diphenylphosphino-Gruppe bestimmt wird. Der zweite platin-gebundene Phenyl-Ring erreicht seine am wenigsten gehinderte Konformation dadurch, dass sich sein *ortho*-Substituent zwischen die beiden Phenyl-Ringe der benachbarten Diphenylphosphino-Gruppe einlagert. Durch diese Einflüsse stellt sich zwischen den Ebenen der beiden platin-gebundenen Phenyl-Ringe ein Winkel von—je nach Grösse der Substituenten—65–85° ein.

Diese Molekülstruktur bleibt offenbar auch beim Einbau des Moleküls in den Kristall als günstigste unverändert. Eine—infolge schlechter Kristallqualität allerdings nicht sehr präzise—Röntgen-Strukturanalyse [30] bestätigt die Überlegungen am Modell.

(3) Im Gegensatz zu den unter (2) diskutierten *ortho*-substituierten Verbindungen verhalten sich die Komplexe **4f**, **5f** und **6f**; sie sind ebenfalls—und zwar mit dem voluminösesten zur Verfügung stehenden Substituenten—in jeweils einer *ortho*-Position der platin-gebundenen Phenyl-Ringe substituiert und eliminieren dennoch produkt-spezifisch sowohl in Lösung wie in kristalliner Phase zum *ortho*-Terphenyl. Aber gerade diese Ausnahmen stützen offensichtlich die an den Modellen abgeleitete Erklärung: nach dem masstäblichen Modell reicht nämlich in den Molekülen **4f**, **5f** und **6f** der zwischen den beiden phosphor-gebundenen Phenyl-Ringen vorhandene Raum nicht mehr für die Unterbringung des Phenyl-Substituenten in der *ortho*-Position des platin-gebundenen Phenyl-Ringes aus; damit wird die zur Platin-Ebene koplanare Einstellung dieses Ringes durch seinen besonders voluminösen Substituenten ausgeschlossen. Als einzig mögliche Orientierung der beiden platin-gebundenen Phenyl-Ringe verbleibt nur noch die gemeinsame angenäherte Senkrechtstellung zur Koordinationsebene mit antiparalleler Stellung der Substituenten. Dies gilt für die Lösung und für den Kristall; damit sind in beiden Aggregatzuständen die strukturellen Voraussetzungen für das Eintreten der Eliminierung über den π -Mechanismus erfüllt. Stehen—Verbindungen **7f**, **8f** und **9f**—die Phenyl-Substituenten dagegen in den *meta*-Positionen der platin-gebundenen Phenyl-Ringe, tritt infolge des grösseren Abstandes keine wesentliche sterische Wechselwirkung mit den phosphor-gebundenen Phenyl-

Ringen ein. In Lösung ist dann die Senkrechtstellung der platin-gebundenen Phenyl-Ringe mit *anti*-Konformation der Substituenten ungehindert ausgebildet und der π -Mechanismus möglich. Im Kristall dagegen erzwingen die Gitterkräfte eine möglichst dichte Packung der Moleküle und die platin-gebundenen Phenyl-Ringe büßen ihre Senkrechtstellung zur Platin-Ebene ein; der π -Mechanismus wird dadurch unmöglich.

Aus der Gesamtheit der geschilderten Beobachtungen wird daher ein weiterer gewichtiger und in sich konsistenter Hinweis darauf erhalten, dass die reduktive Eliminierung der Gl. 1 ausschliesslich über den π -Mechanismus verläuft. Als "Beweis" hat diese Argumentation jedoch die Schwäche, dass sie auf—wenn auch begründeten und teilweise experimentell untermauerten—Modellbetrachtungen basiert. Wir haben daher—insbesondere zur Absicherung der für **4f**, **5f** und **6f** gegebenen Begründung—versucht, diese Schlussfolgerungen experimentell auf unabhängigem Wege zu untermauern. Dazu synthetisierten wir zunächst die in allen vier *ortho*-Positionen der Phenyl-Ringe substituierten Komplexe (1,2,5,6- η^4 -cycloocta-1,5-dien)-bis(2,6-dimethylphenyl)platin(II) (**2g**) und (2,3,5,6- η^4 -bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)-bis(2,6-dimethylphenyl)platin(II) (**2h**). Weder an **2g** noch an **2h** konnte—offenbar als Folge der sterischen Abschirmung des Zentralatoms durch die vier *ortho*-ständigen Methylgruppen—mit den zweizähligen Chelat-Liganden Bis(diphenylphosphino)ethan, -ethen bzw. -benzol ein Ligandenaustausch realisiert werden. Demgegenüber gelang an **2h** (wegen des voluminöseren Co-Liganden dagegen nicht an **2g**) der Ligandenaustausch mit Triphenylphosphin zum *cis*-Bis(2,6-dimethylphenyl)-bis(triphenylphosphin)platin(II). In **10** erzwingen die insgesamt vier *ortho*-Substituenten sowohl in Lösung wie auch im Kristall eine Senkrechtstellung der beiden platin-gebundenen Phenyl-Ringe zur Platin-Ebene ohne eine Rotationsmöglichkeit um die Platin-Kohlenstoff-Bindung. **10** eliminiert in Lösung und im Kristall, thermisch, als Folge der sterischen Beanspruchung, schon unter sehr milden Bedingungen und photochemisch bei tiefen Temperaturen das 2,2',6,6'-Tetramethylbiphenyl. Damit ist die Gültigkeit der für das Eliminierungs-Verhalten von **4f**, **5f**, **6f** gegebenen Erklärung belegt.

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 Elektronenstossionisation (EI) mit 70 eV Anregungsenergie oder Felddesorption. UV-VIS: Perkin-Elmer Lambda 17; Dichlormethan. 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. D.; Kieselgel 60 (70–230 mesh; Grace) bzw. Al_2O_3 507 C (neutral, 100–125 mesh, Fluka) jeweils mit 1% Fluoreszenzindikator 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 im 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 CH₂Cl₂, Festkörperbelichtungen: 0.030 mmol.

Synthesen

Die zur Identifizierung der eliminierten Biphenyle eingesetzten authentischen Proben wurden nach Literatur-Angaben synthetisiert.

(1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)bis[2-(ethyl)phenyl]platin(II) (**2c**). Zu einer aus 1.22 g (50 mmol) Mg und 2-Ethyl-brombenzol in 40 ml absol. Tetrahydrofuran hergestellten und dann mit 25 ml Benzol versetzten Lösung der Grignard-Verbindung wurden bei Raumtemp. innerhalb 30 min 1.63 g (4.35 mmol) [(COD)PtCl₂] in kleinen Portionen unter intensivem Rühren zugegeben und dann 15 h weitergerührt. Dann wurde das überschüssige Grignard-Reagenz mit festem CO₂ carboxyliert, nach Zugabe von 50 ml Wasser und Phasentrennung die wässrige Phase viermal mit je 20 ml CH₂Cl₂ ausgeschüttelt. Von den mit Wasser gewaschenen und über Na₂SO₄ getrockneten vereinigten organischen Phasen wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in dem gerade erforderlichen Volumen Ethanol/CH₂Cl₂ (1/1) gelöst. Anschliessend wurde das leichter flüchtige CH₂Cl₂ im Rotationsverdampfer langsam abgezogen; die dabei ausgefallenen Kristalle wurden isoliert und durch Chromatographie in CH₂Cl₂ an SiO₂ gereinigt. Ausb. 1.78 g (80%); farblose Kristalle, Schmp. 220°C (Zers.). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.20 (t; CH₃; ³J[CH₃,CH₂] 8 Hz); 1.95–2.80 (kompl. m; H_{aliph} von COD); 3.10 (q; CH₂; ³J[CH₂,CH₃] 8 Hz); 4.4–5.4 (m; H_{olefin} aus COD; ²J[¹⁹⁵Pt,H] 38 Hz); 6.5–8.1 (m; H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 6.3/8.3/3.8/4.0/8.0 (ber. 6/8/4/4/8). IR (KBr): 450 (ν [Pt–(C=C)]). MS (EI): M^+ m/e = 513 (ber. 513 für ¹⁹⁵Pt). Analyse. Gef.: C, 56.28; H, 5.75. C₂₄H₃₀Pt (513.6) ber.: C, 56.13; H, 5.84%.

(2,3,5,6- η^4 -Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)bis[2-(isopropyl)phenyl]platin(II) (**2d**). Zu einer auf –78°C gekühlten und intensiv gerührten Lösung von 4.98 g (25 mmol) 2-Brom-isopropylbenzol in 50 ml absol. Diethylether wurden unter Ar-Schutzgas 15.6 ml (25 mmol) einer 1.6-molaren Lösung von Butyllithium in n-Hexan so langsam zugetropft, daß die Innentemp. –70°C nicht überstieg. Dann wurde 4 h bei –78°C weitergerührt und schließlich auf 0°C langsam erwärmt. Dann wurde Trockeneis hinzugefügt und wie bei **2c** weitergearbeitet. Ausb. 1.13 g (86%); Schmp. 175°C. ¹H-NMR (CDCl₃): 1.17 (d; CH(CH₃)₂; ³J[CH₃,CH] 8 Hz); 1.62 (t; ³J 4 Hz; CH₂ aus NBD); 3.75 (sept; CH(CH₃)₂; ³J[CH,CH₃] 8 Hz); 4.15 (m; H_{Brkopf} aus NBD); 5.5 (m; H_{olefin} aus NBD; ²J[¹⁹⁵Pt,H] 40 Hz); 6.5–8.0 (m; H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 12.0/2.0/2.0/2.2/4.0/8.2 (ber. 12/2/2/2/4/8). MS (EI): M^+ m/e = 525 (ber. 525 für ¹⁹⁵Pt). Analyse. Gef.: C, 57.16; H, 5.75. C₂₅H₃₀Pt (525.6) ber.: C, 57.13; H, 5.75%.

(1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)bis[2-(phenyl)phenyl]platin(II) {(1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)bis(biphenyl-2-yl)platin(II)} (**2f**). Analog zu **2d** aus 3.49 g (15 mmol) 2-Brombiphenyl, 9.4 ml (15 mmol) 1.6 M n-Butyllithium/Hexan und 1.12 g (3 mmol) [(COD)PtCl₂]. Ausb. 1.40 g (70%); Schmp. 198°C. ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ = 1.9–2.8 (m; CH₂ aus COD); 4.3–5.8 (m; H_{olefin} aus COD; ²J[¹⁹⁵Pt,H] 38 Hz); 6.1–7.7 (m; H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 8.4/4.0/18.0 (ber. 8/4/18). IR (KBr): 450

($\nu[\text{Pt}-\text{C}(=\text{C})]$). MS (EI): M^+ $m/e = 609$ (ber. 609 für ^{195}Pt). Analyse. Gef.: C, 63.23; H, 5.01. $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{Pt}$ (609.7) ber.: C, 63.04; H, 4.92%.

(1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)bis[3-(ethyl)phenyl]platin(II) (**3c**). Analog zu **2b** aus 0.63 g (26 mmol) Mg, 4.63 g (25 mmol) 3-Brom-ethylbenzol in 50 ml THF und 1.87 g (5 mmol) [(COD)PtCl₂]. Ausb. 1.74 g (68%); Schmp. 97°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.18$ (t; CH_2CH_3 ; 3J 7 Hz); 2.2–2.9 (m der H_{aliph} aus COD und CH_2CH_3); 5.1 (m; H_{olefin} aus COD; $^2J[^{195}\text{Pt},\text{H}]$ 40 Hz); 6.3–7.9 (m; H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 6.3/11.7/3.9/8.0 (ber. 6/(8+4)/4/8). IR (KBr): 440 ($\nu[\text{Pt}-\text{C}(=\text{C})]$). MS (EI): M^+ $m/e = 513$ (ber. 513 für ^{195}Pt). Analyse. Gef.: C, 56.24; H, 5.92. $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{Pt}$ (513.6) ber.: C, 56.13; H, 5.84%.

(1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)bis[3-(isopropyl)phenyl]platin(II) (**3d**). Analog zu **2b** aus 0.68 g (28 mmol) Mg, 4.95 g (25 mmol) 3-Brom-isopropylbenzol in 50 ml THF und 1.87 g (5 mmol) [(COD)PtCl₂]. Ausb. 2.27 g (84%); Schmp. 53°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.17$ (d; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; 3J 8 Hz); 2.53 (m; H_{aliph} aus COD); 2.65 (sept; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; 3J 8 Hz); 5.1 (m; H_{olefin} aus COD; $^2J[^{195}\text{Pt},\text{H}]$ 39 Hz); 6.4–7.9 (m; H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 12.0/9.8/4.0/8.3 (ber. 12/(8+2)/4/8). IR (KBr): 450 ($\nu[\text{Pt}-\text{C}(=\text{C})]$). MS (EI): M^+ $m/e = 541$ (ber. 541 für ^{195}Pt). Analyse. Gef.: C, 58.09; H, 6.35. $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{Pt}$ (541.4) ber.: C, 57.68; H, 6.28%.

(1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)bis[3-(phenyl)phenyl]platin(II) { (1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)bis(biphenyl-3-yl)platin(II) } (**3f**). Analog zu **2b** aus 0.68 g (28 mmol) Mg, 5.83 g (25 mmol) 3-Brombiphenyl in 50 ml THF und 1.87 g (5 mmol) [(COD)PtCl₂]. Ausb. 2.26 g (74%); Schmp. 115°C. $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 2.0$ –3.1 (m; H_{aliph} aus COD); 5.1 (m; H_{olefin} aus COD; $^2J[^{195}\text{Pt},\text{H}]$ 38 Hz); 6.4–8.1 (m; H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 7.7/3.7/18.0 (8/4/18). IR (KBr): 445 ($\nu[\text{Pt}-\text{C}(=\text{C})]$). MS (EI): M^+ $m/e = 609$ (ber. 609 für ^{195}Pt). Analyse. Gef.: C, 63.23; H, 4.99. $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{Pt}$ (609.7) ber.: C, 63.04; H, 4.92%.

[η^2 -1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan]-bis[2-(trifluormethyl)phenyl]platin(II) (**4a**). 0.20 g (0.33 mmol) **2a** und 0.14 g (0.34 mmol) bdppan wurden unter Argon-Atmosphäre in 50 ml Toluol—unter dünnschicht-chromatographischer Kontrolle des Reaktionsverlaufs—12 h unter Rückfluss erhitzt. Dann wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in dem gerade erforderlichen Volumen eines Gemisches aus CH_2Cl_2 /Ethanol (2/1) gelöst und das Volumen des leichter flüchtigen CH_2Cl_2 wieder abgezogen. Die dabei ausgefallenen Kristalle wurden isoliert und in CH_2Cl_2 an SiO_2 chromatographiert. Ausb. 0.202 g (68%); farblose Nadeln, Schmp. 330°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 60 MHz; CAT 182 Scans): $\delta = 1.9$ –2.3 (m; H_{aliph} aus bdppan); 6.5–8.5 (m; H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 4.0/28.2 ber. 4/28). IR (KBr): 1310 ($\nu[\text{CF}_3]$); 1102 (typisch für PPh_2); 770, 730 (1,2-disubst. Benzol-Ring); 740, 690 (monosubst. Benzol-Ring im PPh_2). MS (FD): M^+ $m/e = 883$ (ber. 883 für ^{195}Pt). Analyse. Gef.: C, 54.17; H, 3.73. $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{P}_2\text{Pt}$ (883.7) ber.: C, 54.37; H, 3.65%.

[η^2 -1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan]-bis[2-(methyl)phenyl]platin(II) (**4b**). Analog zu **4a** aus 0.20 g (0.41 mmol) **2b** und 0.17 g (0.42 mmol) bdppan in 50 ml Toluol 18 h unter Rückfluss. Ausb. 0.25 g (78%); farblose Kristalle, Schmp. 305°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.7$ –2.7 (m; H_{aliph} aus bdppan und CH_3); 6.4–8.4 (m; H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 10.1/28.0 (ber. (4+6)/28). IR (KBr): 1425, 1095 (typ. f. PPh_2); 745 (1,2-Disubstitution); 740, 690 (Monosubstitution). MS (FD): M^+ $m/e = 775$ (ber. 775 für ^{195}Pt). Analyse. Gef.: C, 61.80; H, 5.09. $\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{P}_2\text{Pt}$ (775.7) ber.: C, 61.93; H, 4.94%.

$[\eta^2-1,2\text{-Bis(diphenylphosphino)ethan}]\text{-bis}[2\text{-}(ethyl)phenyl]platin(II)$ (**4c**). 0.19 g (0.36 mmol) **2c**, 0.15 g (0.37 mmol) bdppan in 50 ml Toluol, 12 h unter Rückfluss. Ausb. 0.25 g (85%); Schmp. 297°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; CAT 180 Scans): $\delta = 0.83$ (t; $\text{CH}_2\text{-CH}_3$; 3J 8 Hz); 1.6–3.4 (m; H_{aliph} aus bdppan und CH_2); 6.2–8.2 (m; H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 5.8/6.4/28.0 (ber. 6/8/28). IR (KBr): 1425, 1095 (PPh_2); 745 (1,2-Disubstitution); 740, 690 (Monosubst.). MS (FD): $M^+ m/e = 803$ (ber. 803 für ^{195}Pt). Analyse. Gef.: C, 62.07; H, 5.33. $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{P}_2\text{Pt}$ (803.8) ber.: C, 62.76; H, 5.27%.

$[\eta^2-1,2\text{-Bis(diphenylphosphino)ethan}]\text{-bis}[2\text{-}(isopropyl)phenyl]platin(II)$ (**4d**). 0.160 g (0.30 mmol) **2d**, 0.13 g (0.32 mmol) bdppan in 50 ml Toluol, 16 h Rückfluss. Ausb. 0.180 g (72%); Schmp. 334°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; CAT 182 Scans): $\delta = 1.7\text{--}2.2$ (kompl. m; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ und H_{aliph} aus bdppan); 3.8 (sept; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 6.2–8.1 (m; H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 16.0/1.8/28.1 (ber. 16/2/28). IR (KBr): 1425 (PPh_2) 1370 ($\delta[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$); 1095 (PPh_2); 760, 745, 735, 690 (1,2-Di- und Monosubstitution). MS (FD): $M^+ m/e = 831$ (ber. 831 für ^{195}Pt). Analyse. Gef.: C, 63.55; H, 5.57. $\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{P}_2\text{Pt}$ (831.8) ber.: C, 63.53; H, 5.57%.

$[\eta^2-1,2\text{-Bis(diphenylphosphino)ethan}]\text{-bis}[2\text{-}(methoxymethyl)phenyl]platin(II)$ (**4e**). 0.20 g (0.36 mmol) **2e**, 0.15 g (0.38 mmol) bdppan, 50 ml Toluol, 20 h unter Rückfluss. Reinigung in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$ (1/1) an SiO_2 . Ausb. 0.240 g (79%); farblose Nadeln, Schmp. 284°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.7\text{--}2.5$ (m; H_{aliph} aus bdppan); 3.08 (s; CH_3O); 4.08, 4.80 (d,d; CH_2OCH_3); 6.4–8.1 (m; H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 4.0/6.0/4.2/28.0 (ber. 4/6/4/28). IR (KBr): 2810 ($\nu[\text{CH}_3\text{O}]$); 1428 (PPh_2); 1090 ($\nu[\text{P-Ph}]$); 750 (1,2-Disubstitution); 740, 690 (Monosubstitution). MS (FD): $M^+ m/e = 835$ (ber. 835 für ^{195}Pt). Analyse. Gef.: C, 60.31; H, 5.13. $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (835.8) ber.: C, 60.36; H, 5.06%.

$[\eta^2-1,2\text{-Bis(diphenylphosphino)ethan}]\text{-bis}[2\text{-}(phenyl)phenyl]platin(II)$ $\{[\eta^2-1,2\text{-Bis(diphenylphosphino)ethan}]\text{-bis}[biphenyl-2\text{-yl}]platin(II)\}$ (**4f**). 0.16 g (0.27 mmol) **2f**, 0.11 g (0.28 mmol) bdppan, 50 ml Toluol, 16 h Rückfluss. Ausb. 0.23 g (94%); farblose Nadeln, Schmp. 270°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz, CAT 16 Scans): $\delta = 1.80\text{--}1.93$ (br. m; H_{aliph} aus bdppan); 6.2–7.8 (m; H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 3.7/38.0 (ber. 3/38). IR (KBr): 1430 (PPh_2); 1005 ($\nu[\text{P-Ph}]$); 745 (1,2-Disubstitution); 690, 730 (Monosubstitution). MS (FD): $M^+ m/e = 899$ (ber. 899 für ^{195}Pt). Analyse. Gef.: C, 66.56; H, 4.70. $\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{P}_2\text{Pt}$ (899.9) ber.: C, 66.73; H, 4.70%.

$[\eta^2\text{-cis-}1,2\text{-Bis(diphenylphosphino)ethen}]\text{-bis}[2\text{-}(trifluormethyl)phenyl]platin(II)$ (**5a**). Analog zu **4a** aus 0.20 g (0.33 mmol) **2a**, 0.14 g (0.34 mmol) *cis*-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen (Abk. bdppen) in 50 ml Toluol, 16 h unter Rückfluss. Ausb. 0.21 g (70%); farblose Nadeln, Schmp. 285°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 60 MHz, CAT 185 Scans): $\delta = 6.6\text{--}8.2$ (kompl. m; $\text{H}_{\text{olefin}} + \text{H}_{\text{aromat}}$). IR (KBr): 1430 (PPh_2); 1095 ($\nu[\text{P-Ph}]$); 740 (1,2-Disubstitution); 730, 690 (Monosubstitution). MS (FD): $M^+ m/e = 881$ (ber. 881 für ^{195}Pt). Analyse. Gef.: C, 54.48; H, 3.71. $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{P}_2\text{Pt}$ (881.7) ber.: C, 54.49; H, 3.43%.

$[\eta^2\text{-cis-}1,2\text{-Bis(diphenylphosphino)ethen}]\text{-bis}[2\text{-}(methyl)phenyl]platin(II)$ (**5b**). 0.13 g (0.27 mmol) **2b**, 0.11 g (0.28 mmol) bdppen, 40 ml Toluol; 18 h unter Rückfluss. Ausb. 0.16 g (77%); Schmp. 304°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 60 MHz, CAT 16 Scans): $\delta = 2.0$ (br. s; CH_3); 6.4–8.0 ($\text{H}_{\text{olefin}} + \text{H}_{\text{aromat}}$). IR (KBr): 1430 (PPh_2); 1100 ($\nu[\text{P-Ph}]$); 770, 740, 730, 690 (1,2-Di- und Monosubstitution). MS (FD): $M^+ m/e = 773$ (ber. 773 für ^{195}Pt). Analyse. Gef.: C, 62.20; H, 4.63. $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{Pt}$ (773.7) ber.: C, 62.09; H, 4.69%.

[η^2 -cis-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen]-bis[2-(ethyl)-phenyl]platin(II) (5c). 0.19 g (0.37 mmol) **2c**, 0.15 g (0.38 mmol) bdppen, 50 ml Toluol, 14 h unter Rückfluss. Ausb. 0.228 g (77%); farblose Blättchen, Schmp. 321°C (Zers.). ¹H-NMR (CDCl₃; 60 MHz, 189 Scans): δ = 1.9–3.1 (m; CH₃-CH₂-); 6.3–8.3 (m; H_{olefin} + H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 10.4/30.0 (ber. 10/30). IR (KBr): 1425 (PPh₂); 1100 (ν [P-Ph]); 745 (1,2-Disubst.); 740, 690 (Monosubst.). MS (FD): M^+ m/e = 801 (ber. 801 für ¹⁹⁵Pt). Analyse. Gef.: C, 63.11; H, 4.90. C₄₂H₄₀P₂Pt (801.8) ber.: C, 62.92; H, 5.03%.

[η^2 -cis-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen]-bis[2-(i-propyl)phenyl]platin(II) (5d). 0.16 g (0.30 mmol) **2d**, 0.13 g (0.32 mmol) bdppen, 50 ml Toluol, 6 h unter Rückfluss. Ausb. 0.20 g (80%); Schmp. 320°C (Zers.). ¹H-NMR (CDCl₃; 60 MHz, CAT 183 Scans): δ = 1.4 (d; CH(CH₃)₂); 3.6 (sept; CH(CH₃)₂); 6.2–8.0 (m; H_{olefin} + H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 13.0/2.2/30.0 (ber. 12/2/30). IR (KBr): 1430 (PPh₂); 1100 (ν [P-Ph]); 765, 740 (1,2-Disubst.); 735, 695 (Monosubst.). MS (FD): M^+ m/e = 829 (ber. 829 für ¹⁹⁵Pt). Analyse. Gef.: C, 63.00; H, 5.40. C₄₄H₄₄P₂Pt (829.8) ber.: C, 63.63; H, 5.34%.

[η^2 -cis-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen]-bis[2-(methoxymethyl)phenyl]platin(II) (5e). 0.13 g (0.24 mmol) **2e**, 0.10 g (0.25 mmol) bdppen, 40 ml Toluol; 20 h unter Rückfluss. Ausb. 0.17 g (86%); farblose Nadeln, Schmp. 287°C (Zers.). ¹H-NMR (CDCl₃; 60 MHz, CAT 189 Scans): δ = 2.98 (s; CH₃O); 3.8, 5.0 (d,d; CH₂O); 6.3–8.2 (m; H_{olefin} + H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 5.8/4.0/30.0 (ber. 6/4/30). IR (KBr): 2810 (ν [H₃CO]); 1430 (PPh₂); 1095 (ν [P-Ph]); 745 (1,2-Disubst.); 690 (Monosubst.). MS (FD): M^+ m/e = 883 (ber. 883 für ¹⁹⁵Pt). Analyse. Gef.: C, 59.97; H, 4.68. C₄₂H₄₀O₂P₂Pt (833.8) ber.: C, 60.50; H, 4.84%.

[η^2 -cis-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen]-bis[2-(phenyl)phenyl]platin(II) { [η^2 -cis-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen]-bis(biphenyl-2-yl)platin(II) } (5f). 0.16 g (0.27 mmol) **2f**, 0.11 g (0.28 mmol) bdppen, 40 ml Toluol; 16 h unter Rückfluss. Ausb. 0.230 g (95%); Schmp. 340°C (Zers.). ¹H-NMR: infolge Schwerlöslichkeit kein Spektrum. IR (KBr): 1425 (PPh₂); 1095 (ν [P-Ph]); 740 (1,2-Disubst.); 735, 690 (Monosubst.). MS (FD): M^+ m/e = 897 (ber. 897 für ¹⁹⁵Pt). Analyse. Gef.: C, 66.82; H, 4.54. C₅₀H₄₀P₂Pt (897.8) ber.: C, 66.88; H, 4.49%.

[η^2 -1,2-Bis(diphenylphosphino)benzol]-bis[2-(trifluormethyl)phenyl]platin(II) (6a). Analog zu **4a** aus 0.196 g (0.33 mmol) **2a** und 0.150 g (0.34 mmol) 1,2-Bis(diphenylphosphino)benzol (Abk. bdppbenz) in 50 ml Toluol; 28 h unter Rückfluss. Ausb. 0.140 g (46%); farblose Blättchen, Schmp. 315°C (Zers.). ¹H-NMR (CDCl₃; 60 MHz, CAT 17 Scans): δ = 6.4–8.2 (kompl. m). IR (KBr): 1430 (PPh₂); 1310 (ν [CF₃]); 1095 (ν [P-Ph]); 740 (1,2-Disubst.); 745, 690 (Monosubst.). MS (FD): M^+ m/e = 931 (ber. 931 für ¹⁹⁵Pt). Analyse. Gef.: C, 56.76; H, 3.50. C₄₄H₃₂F₆P₂Pt (931.7) ber.: C, 56.72; H, 3.46%.

[η^2 -1,2-Bis(diphenylphosphino)benzol]-bis[2-(methyl)phenyl]platin(II) (6b). 0.19 g (0.39 mmol) **2b**, 0.18 g (0.41 mmol) bdppbenz, 50 ml Toluol; 15 h unter Rückfluss. Zusätzliche Reinigung in CH₂Cl₂/CCl₄ (1/1) an SiO₂. Ausb. 0.13 g (41%); farblose Blättchen, Schmp. 315°C (Zers.). ¹H-NMR (CDCl₃; 60 MHz, CAT 26 Scans): δ = 1.96 (s; CH₃); 6.3–8.0 (Kompl. m; H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 5.9/32.0 (ber. 6/32). IR (KBr): 1430 (PPh₂); 770 (1,2-Disubst.); 745, 700 (Monosubst.). MS (FD): M^+ m/e = 823 (ber. 923 für ¹⁹⁵Pt). Analyse. Gef.: C, 64.41; H, 4.75. C₄₄H₃₈P₂Pt (823.8) ber.: C, 64.15; H, 4.65%.

[η^2 -1,2-Bis(diphenylphosphino)benzol]-bis[2-(ethyl)phenyl]platin(II) (6c). 0.19 g

(0.38 mmol) **2c**, 0.17 g (0.37 mmol) **bdppbenz**, 50 ml Toluol; 10 h unter Rückfluss. Zusätzliche chromatographische Reinigung in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ (1/1) an SiO_2 . Ausb. 0.09 g (28%); Schmp. 270°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.65$ (t; 3J 7 Hz; $\text{CH}_3\text{-CH}_2$); 2.50 q; 3J 7 Hz; $\text{CH}_3\text{-CH}_2$); 6.1–8.0 (kompl. m; H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 6.0/3.9/32.0 (ber. 6/4/32). IR (KBr): 1430 (PPh_2); 1095 ($\nu[\text{P-Ph}]$); 740 (1,2-Disubst.); 695 (Monosubst.). MS (FD): M^+ $m/e = 851$ (ber. 851 für ^{195}Pt). Analyse. Gef.: C, 64.50; H, 4.91. $\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{P}_2\text{Pt}$ (851.8) ber.: C, 64.68; H, 4.97%.

$[\eta^2\text{-1,2-bis(diphenylphosphino)benzol-bis[2-(i-propyl)phenyl]platin(II)}$ (**6d**). 0.16 g (0.30 mmol) **2d**, 0.14 g (0.32 mmol) **bdppbenz**, 50 ml Toluol; 16 h unter Rückfluss. Ausb. 0.19 g (68%); farblose Blättchen, Schmp. 320°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.47$ (d; 3J 7 Hz; $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 3.70 (sept; 3J 7 Hz; $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 6.2–8.0 (m; H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 11.8/1.9/32.0 (ber. 12/2/32). IR (KBr): 1430 (PPh_2); 1090 ($\nu[\text{P-Ph}]$); 762, 749 (1,2-Disubst.); 730, 690 (Monosubst.). MS (FD): M^+ $m/e = 879$ (ber. 879 für ^{195}Pt). Analyse. Gef.: C, 65.91; H, 5.54. $\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{P}_2\text{Pt}$ (879.9) ber.: C, 65.52; H, 5.27%.

$[\eta^2\text{-1,2-Bis(diphenylphosphino)benzol-bis[2-(methoxymethyl)phenyl]platin(II)}$ (**6e**). 0.16 g (0.30 mmol) **2e**, 0.14 g (0.31 mmol) **bdppbenz**, 50 ml Toluol; 32 h unter Rückfluss. Zusätzliche Reinigung: Chromatographie in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ (1/1) an Al_2O_3 . Ausb. 0.15 g (57%); farblose Nadeln, Schmp. 273°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 60 MHz, CAT 16 Scans): $\delta = 3.00$ (s; CH_3O); 4.05, 4.65 (AB-Subspektrum; CH_2O); 6.1–7.9 (m; H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 5.8/3.7/32.0 (ber. 6/4/32). IR (KBr): 2810 ($\nu[\text{H}_3\text{CO}]$); 1430 (PPh_2); 1095 ($\nu[\text{P-Ph}]$); 745 (1,2-Disubst.); 690 (Monosubst. PPh_2). MS (FD): M^+ $m/e = 883$ (ber. 883 für ^{195}Pt). Analyse. Gef.: C, 62.19; H, 4.88. $\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (883.8) ber.: C, 62.51; H, 4.79%.

$[\eta^2\text{-1,2-Bis(diphenylphosphino)benzol-bis[2-(phenyl)phenyl]platin(II)}$ $\{[\eta^2\text{-1,2-Bis(diphenylphosphino)benzol-bis(biphenyl-2-yl)platin(II)}\}$ (**6f**). 0.16 g (0.27 mmol) **2f**, 0.13 g (0.28 mmol) **bdppbenz**, 50 ml Toluol; 24 h unter Rückfluss. Zusätzliche Reinigung: Chromatographie in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CCl}_4$ (1/1) an SiO_2 . Ausb. 0.10 g (39%); farblose Blättchen, Schmp. 296°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 5.7\text{--}8.0$ (kompl. m). IR (KBr): 1430 (PPh_2); 1100 ($\nu[\text{P-Ph}]$); 745 (1,2-Disubst.); 735; 700 (Monosubst. PPh_2). MS (FD): M^+ $m/e = 947$ (ber. 947 für ^{195}Pt). Analyse. Gef.: C, 68.45; H, 4.50. $\text{C}_{54}\text{H}_{42}\text{P}_2\text{Pt}$ (947.9) ber.: C, 68.43; H, 4.50%.

$[\eta^2\text{-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan-bis[3-(trifluormethyl)phenyl]platin(II)}$ (**7a**). Analog zu **4a** aus 0.20 g (0.34 mmol) **3a**, 0.14 g (0.34 mmol) **bdppan** in 50 ml Toluol; 12 h unter Rückfluss. Ausb. 0.20 g (67%); farblose Blättchen, Schmp. 223°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.17, 2.47$ (t, t; $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 6.6–8.1 (kompl. m; H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 3.8/28.0 (ber. 4/28). IR (KBr): 1430 (PPh_2); 1310 ($\nu[\text{CF}_3]$); 1005 ($\nu[\text{P-Ph}]$); 860 (1,3-Disubst.); 745, 695 (Monosubst.). MS (FD): M^+ $m/e = 883$ (ber. 883 für ^{195}Pt). Analyse. Gef.: C, 54.35; H, 3.49. $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{P}_2\text{Pt}$ (883.7) ber.: C, 54.37; H, 3.65%.

$[\eta^2\text{-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan-bis[3-(methyl)phenyl]platin(II)}$ (**7b**). 0.25 g (0.52 mmol) **3b**, 0.21 g (0.52 mmol) **bdppan**, 50 ml Toluol; 6 h unter Rückfluss. Zusätzliche Reinigung durch Chromatographie in CH_2Cl_2 an SiO_2 . Ausb. 0.31 g (77%); farblose Blättchen, Schmp. 222°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.83$ (s; CH_3); 2.12, 2.43 (t, t; $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 6.1–7.7 (m; H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 6.0/3.9/28.0 (ber. 6/4/28). IR (KBr): 1430 (PPh_2); 1100 ($\nu[\text{P-Ph}]$); 875 (1,3-Disubst.); 743, 690 (Monosubst.). MS (FD): M^+ $m/e = 775$ (ber. 775 für ^{195}Pt). Analyse. Gef.: C, 61.70; H, 4.94. $\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{P}_2\text{Pt}$ (775.7) ber.: C, 61.93; H, 4.96%.

[η^2 -1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan]-bis[3-(ethyl)phenyl]platin(II) (7c). 0.15 g (0.30 mmol) **3c**, 0.12 g (0.31 mmol) bdppan, 50 ml Toluol; 24 h unter Rückfluss. Zusätzliche Reinigung durch Chromatographie in CH_2Cl_2 an SiO_2 . Ausb. 0.13 g (54%); farblose Blättchen; Schmp. 203°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; CAT 196 Scans): $\delta = 0.91$ (t; 3J 8 Hz; $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 1.7–2.7 (m; $\text{CH}_2\text{-CH}_2 + \text{CH}_2\text{-CH}_3$); 6.2–7.7 (m; H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 5.7/7.7/28.0 (ber. 6/(4 + 4)/28). IR (KBr): 1425 (PPh_2); 1095 ($\nu[\text{P-Ph}]$). MS (FD): $M^+ m/e = 803$ (ber. 803 für ^{195}Pt). Analyse. Gef.: C, 62.62; H, 5.12. $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{P}_2\text{Pt}$ (803.8) ber.: C, 62.76; H, 5.27%.

*[η^2 -1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan]-bis[3-(*t*-propyl)phenyl]platin(II) (7d).* 0.16 g (0.30 mmol) **3d**, 0.13 g (0.32 mmol) bdppan, 40 ml CH_2Cl_2 ; 40 h unter Rückfluss. Ausb. 0.165 g (79%); Schmp. 176°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; CAT 128 Scans): $\delta = 0.96$ (d; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; 3J 7 Hz); 1.7–2.9 (m; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_2\text{-CH}_2$); 6.3–8.2 (m; H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 11.7/6.1/28.0 (ber. 12/(2 + 4)/28). IR (KBr): 1430 (PPh_2); 1100 ($\nu[\text{P-Ph}]$). MS (FD): $M^+ m/e = 831$ (ber. 831 für ^{195}Pt). Analyse. Gef.: C, 63.19; H, 5.61. $\text{C}_{44}\text{H}_{46}\text{P}_2\text{Pt}$ (831.8) ber.: C, 63.53; H, 5.57%.

[η^2 -1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan]-bis[3-(methoxymethyl)phenyl]platin(II) (7e). 0.13 g (0.24 mmol) **3e**, 0.10 g (0.25 mmol) bdppan, 50 ml CH_2Cl_2 ; 16 h unter Rückfluss. Ausb. 0.120 g (60%); farblose Blättchen, Schmp. 161°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.13, 2.43$ (t, t; $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 3.08 (s; CH_3OCH_2); 4.02 (s; CH_3OCH_2); 6.4–8.1 (m; H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 4.3/5.8/3.8/28.0 (ber. 4/6/4/28). IR (KBr): 1475 (PPh_2); 1100 ($\nu[\text{P-Ph}]$). MS (FD): $M^+ m/e = 835$ (ber. 835 für ^{195}Pt). Analyse. Gef.: C, 60.28; H, 5.03. $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (835.8) ber.: C, 60.36; H, 5.06%.

[η^2 -1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan]-bis[3-(phenyl)phenyl]platin(II) { [η^2 -1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan]-bis[biphenyl-3-yl]platin(II) } (7f). 0.17 g (0.27 mmol) **3f**, 0.11 g (0.28 mmol) bdppan, 50 ml CH_2Cl_2 ; 24 h unter Rückfluss. Ausb. 0.20 g (82%); Schmp. 228°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; CAT 24 Scans): $\delta = 2.17, 2.47$ (t, t; $\text{CH}_2\text{-CH}_2$); 6.4–8.1 (m; H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 4.2/38.0 (ber. 4/38). IR (KBr): 1430 (PPh_2); 1105 ($\nu[\text{P-Ph}]$); 750, 690 (Monosubst.); 700 (δ -Ring; 1,3-Disubst.). MS (FD): $M^+ m/e = 899$ (ber. 899 für ^{195}Pt). Analyse. Gef.: C, 66.33; H, 4.44. $\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{P}_2\text{Pt}$ (899.9) ber.: C, 66.73; H, 4.70%.

[η^2 -cis-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen]-bis[3-(trifluormethyl)phenyl]platin(II) (8a). 0.20 g (0.34 mmol) **3a**, 0.14 g (0.34 mmol) bdppen, 50 ml Toluol; 12 h unter Rückfluss. Ausb. 0.25 g (83%); farblose Blättchen, Schmp. 210°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.5\text{--}8.0$ (kompl. m; $\text{H}_{\text{olefin}} + \text{H}_{\text{aromat}}$). IR (KBr): 1430 (PPh_2); 1310 ($\nu[\text{CF}_3]$); 1100 ($\nu[\text{P-Ph}]$). MS (FD): $M^+ m/e = 881$ (ber. 881 für ^{195}Pt). Analyse. Gef.: C, 54.37; H, 3.56. $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{F}_6\text{P}_2\text{Pt}$ (881.8) ber.: C, 54.49; H, 3.43%.

[η^2 -cis-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen]-bis[3-(methyl)phenyl]platin(II) (8b). 0.20 (0.41 mmol) **3b**, 0.17 g (0.42 mmol) bdppen, 50 ml Toluol; 8 h unter Rückfluss. Ausb. 0.21 g (66%); Schmp. 216°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.93$ (s; CH_3); 6.2–8.0 (m; $\text{H}_{\text{olefin}} + \text{H}_{\text{aromat}}$); gem. Int.-Verh. 5.8/30.0 (ber. 6/30). IR (KBr): 1425 (PPh_2); 1095 ($\nu[\text{P-Ph}]$); 745, 690 (Monosubst.); 715 (1,3-Disubst.). MS (FD): $M^+ m/e = 773$ (ber. 773 für ^{195}Pt). Analyse. Gef.: C, 61.94; H, 4.66. $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{Pt}$ (773.7) ber.: C, 62.07; H, 4.69%.

[η^2 -cis-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen]-bis[3-(ethyl)phenyl]platin(II) (8c). 0.15 g (0.30 mmol) **3c**, 0.12 g (0.31 mmol) bdppen, 50 ml Toluol; 24 h unter Rückfluss. Ausb. 0.173 g (72%); Schmp. 202°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.92$ (t; 3J 8 Hz; $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 2.27 (q; 3J 8 Hz; $\text{CH}_2\text{-CH}_3$); 6.3–7.8 (m; $\text{H}_{\text{olefin}} + \text{H}_{\text{aromat}}$); gem. Int.-Verh. 5.9/3.9/30.0 (ber. 6/4/30). IR (KBr): 1425 (PPh_2); 1095 ($\nu[\text{P-Ph}]$);

745, 695 (Monosubst.); 710 (1,3-Disubst.). MS (FD): $M^+ m/e = 801$ (ber. 801 für ^{195}Pt). Analyse. Gef.: C, 61.92; H, 4.96. $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{P}_2\text{Pt}$ (801.8) ber.: C, 62.92; H, 5.03%.

$[\eta^2\text{-cis-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen}]\text{-bis[3-(isopropyl)phenyl]platin(II)}$ (**8d**). 0.20 g (0.36 mmol) **3d**, 0.15 g (0.37 mmol) **bdppen**, 50 ml CH_2Cl_2 ; 16 h unter Rückfluss. Ausb. 0.28 g (94%); Schmp. 215°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; CAT 189 Scans): $\delta = 1.00$ (d; 3J 7 Hz; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 2.53 (sept; 3J 7 Hz; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 6.3–8.2 (m; $\text{H}_{\text{olefin}} + \text{H}_{\text{aromat}}$); gem. Int.-Verh. 12.1/2.1/30.0 (ber. 12/2/30). IR (KBr): 1428 (PPh_2); 1100 ($\nu[\text{P-Ph}]$); 745, 695 (Monosubst.); 710 (1,3-Disubst.). MS (FD): $M^+ m/e = 829$ (ber. 829 für ^{195}Pt). Analyse. Gef.: C, 62.98; H, 5.37. $\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{P}_2\text{Pt}$ (829.8) ber.: C, 63.68; H, 5.34%.

$[\eta^2\text{-cis-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen}]\text{-bis[3-(methoxymethyl)phenyl]platin(II)}$ (**8e**). 0.13 g (0.24 mmol) **3e**, 0.10 g (0.25 mmol) **bdppen**, 50 ml Toluol; 24 h unter Rückfluss. Ausb. 0.166 g (81%); farblose Nadeln, Schmp. 184°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.10$ (s; $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2$); 4.10 (s; $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2$); 6.3–7.9 (m; $\text{H}_{\text{olefin}} + \text{H}_{\text{aromat}}$); gem. Int.-Verh. 6.0/4.3/30.0 (ber. 6/4/30). IR (KBr): 1430 (PPh_2); 1095 ($\nu[\text{P-Ph}]$); 750, 700 (Monosubst.); 715 (1,3-Disubst.). MS (FD): $M^+ m/e = 833$ (ber. 833 für ^{195}Pt). Analyse. Gef.: C, 60.22; H, 4.91. $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (833.8) ber.: C, 60.50; H, 4.84%.

$[\eta^2\text{-cis-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen}]\text{-bis[3-(phenyl)phenyl]platin(II)}$ $\{[\eta^2\text{-cis-1,2-Bis(diphenylphosphino)ethen}]\text{-bis[biphenyl-3-yl]platin(II)}\}$ (**8f**). 0.16 g (0.27 mmol) **3f**, 0.11 g (0.28 mmol) **bdppen**, 50 ml CH_2Cl_2 ; 24 h unter Rückfluss. Ausb. 0.19 g (78%); farblose Nadeln, Schmp. 218°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.4\text{--}8.3$ (m; $\text{H}_{\text{olefin}} + \text{H}_{\text{aromat}}$). IR (KBr): 1428 (PPh_2); 1100 ($\nu[\text{P-Ph}]$); 750, 690 (Monosubst.); 705 (1,3-Disubst.). MS (FD): $M^+ m/e = 897$ (ber. 897 für ^{195}Pt). Analyse. Gef.: C, 66.45; H, 4.50. $\text{C}_{50}\text{H}_{40}\text{P}_2\text{Pt}$ (897.9) ber.: C, 66.88; H, 4.49%.

$[\eta^2\text{-1,2-Bis(diphenylphosphino)benzol}]\text{-bis[3-(trifluormethyl)phenyl]platin(II)}$ (**9a**). Analog zu **4a** aus 0.20 g (0.34 mmol) **3a**, 0.15 g (0.34 mmol) 1,2-Bis(diphenylphosphino)benzol (Abk. **bdppbenz**), 50 ml Toluol; 24 h unter Rückfluss. Zusätzliche Reinigung durch Chromatographie in CH_2Cl_2 an SiO_2 . Ausb. 0.180 g (59%); farblose Blättchen, Schmp. 247°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.2\text{--}8.2$ (m; H_{aromat}). IR (KBr): 1425 (PPh_2); 1310 ($\nu[\text{CF}_3]$); 1110 ($\nu[\text{P-Ph}]$). MS (FD): $M^+ m/e = 931$ (ber. 931 für ^{195}Pt). Analyse. Gef.: C, 56.79; H, 3.60. $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{P}_2\text{Pt}$ (931.9) ber. C, 56.72; H, 3.46%.

$[\eta^2\text{-1,2-Bis(diphenylphosphino)benzol}]\text{-bis[3-(methyl)phenyl]platin(II)}$ (**9b**). 0.16 g (0.33 mmol) **3b**, 0.15 g (0.34 mmol) **bdppbenz**, 50 ml Benzol; 16 h unter Rückfluss. Ausb. 0.11 g (41%); farblose Blättchen, Schmp. 220°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.92$ (s; CH_3); 6.3–8.1 (m; H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 5.7/32.0 (ber. 6/32). IR (KBr): 1430 (PPh_2); 1095 ($\nu[\text{P-Ph}]$); 765 (1,2-Disubst.); 705 (1,3-Disubst.); 745, 690 (Monosubst.). MS (FD): $M^+ m/e = 823$ (ber. 823 für ^{195}Pt). Analyse. Gef.: C, 64.18; H, 4.64. $\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{P}_2\text{Pt}$ (823.8) ber.: C, 64.15; H, 4.65%.

$[\eta^2\text{-1,2-Bis(diphenylphosphino)benzol}]\text{-bis[3-(ethyl)phenyl]platin(II)}$ (**9c**). 0.15 g (0.30 mmol) **3c**, 0.14 g (0.31 mmol) **bdppbenz**, 50 ml CH_2Cl_2 ; 24 h unter Rückfluss. Ausb. 0.045 g (18%); Schmp. 199°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.93$ (t; 3J 8 Hz; $\text{CH}_3\text{-CH}_2$); 2.23 (q; 3J 8 Hz; $\text{CH}_3\text{-CH}_2$); 6.3–7.8 (m; H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 6.2/4.2/32.0 (ber. 6/4/32). IR (KBr): 1425 (PPh_2); 705 (1,3-Disubst.); 740, 690 (Monosubst.). MS (FD): $M^+ m/e = 851$ (ber. 851 für ^{195}Pt). Analyse. Gef.: C, 64.99; H, 4.96. $\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{P}_2\text{Pt}$ (851.8) ber.: C, 64.86; H, 4.97%.

[η^2 -1,2-Bis(diphenylphosphino)benzol]-bis[3-(isopropyl)phenyl]platin(II) (9d). 0.14 g (0.26 mmol) **3d**, 0.12 g (0.27 mmol) bdppbenz, 50 ml CH_2Cl_2 ; 24 h unter Rückfluss. Ausb. 0.070 g (31%); Schmp. 218°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; CAT 185 Scans): $\delta = 0.94$ (d; 3J 8 Hz; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 2.47 (sept; 3J 8 Hz; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 6.3–8.5 (m; H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 12.3/1.7/32.0 (ber. 12/2/32). IR (KBr): 1428 (PPh_2); 1095 ($\nu[\text{P-Ph}]$); 745 (1,2-Disubst.); 710 (1,3-Trisubst.); 695 (Monosubst.). MS (FD): $M^+ m/e = 879$ (ber. 879 für ^{195}Pt). Analyse. Gef.: C, 65.81; H, 5.46. $\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{P}_2\text{Pt}$ (879.9) ber.: C, 65.52; H, 5.27%.

[η^2 -1,2-Bis(diphenylphosphino)benzol]-bis[3-(methoxymethyl)phenyl]platin(II) (9e). 0.164 g (0.30 mmol) **3e**, 0.138 g (0.31 mmol) bdppbenz, 50 ml CH_2Cl_2 ; 36 h unter Rückfluss. Ausb. 0.150 g (57%); Schmp. 192°C. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.12$ (s; $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2$); 4.12 (br. s; $\text{CH}_3\text{-OCH}_2$); 6.4–8.2 (m; H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 5.7/3.7/32.0 (ber. 6/4/32). IR (KBr): 1428 (PPh_2); 1095 ($\nu[\text{P-Ph}]$); 745 (1,2-Disubst.); 710 (1,3-Trisubst.); 690 (Monosubst.). MS (FD): $M^+ m/e = 883$ (ber. 883 für ^{195}Pt). Analyse. Gef.: C, 62.30; H, 4.90. $\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (883.8) ber.: C, 62.51; H, 4.79%.

[η^2 -1,2-Bis(diphenylphosphino)benzol]-bis[3-(phenyl)phenyl]platin(II) {[η^2 -1,2-Bis(diphenylphosphino)benzol]-bis[biphenyl-3-yl]platin(II)} (9f). 0.16 g (0.27 mmol) **3f**, 0.13 g (0.28 mmol) bdppbenz, 50 ml CH_2Cl_2 ; 24 h unter Rückfluss. Zusätzliche Reinigung durch Chromatographie in CH_2Cl_2 an SiO_2 . Ausb. 0.16 g (63%); feine farblose Kristalle, Schmp. 246°C (Zers.). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.7$ –8.3 (m; H_{aromat}). IR (KBr): 1425 (PPh_2); 1095 ($\nu[\text{P-Ph}]$); 750 (1,2-Disubst.); 705 (1,3-Monosubst.); 690 (Monosubst.). MS (FD): $M^+ m/e = 947$ (ber. 947 für ^{195}Pt). Analyse. Gef.: C, 65.90; H, 4.41. $\text{C}_{54}\text{H}_{42}\text{P}_2\text{Pt} \cdot 0.5\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (989.8) ber.: C, 66.08; H, 4.49%.

(1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)-bis(2,6-dimethylphenyl)platin(II) (2g). Zunächst analog zu **2a** aus 1.86 g (10.0 mmol) 2,6-Dimethylbrombenzol, 6.4 ml (10.0 mmol) 1.6 M n-Butyllithium/n-Hexan, 0.75 g (2.0 mmol) (COD) PtCl_2 , 30 ml absol. Diethylether; 24 h bei Raumtemp. Nach Hydrolyse mit Eiswasser wurde der ausgefallene Niederschlag isoliert, die Phasen getrennt und von der über Na_2SO_4 getrockneten Etherphase das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde mit dem vorher isolierten und im Vakuum getrockneten Niederschlag vereinigt und die Gesamtmenge aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 0.50 g (50%); Schmp. 195°C (Zers.). IR (CsI): 3037 ($\nu[\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}]$); 2980 ($\nu_{\text{as}}[\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}]$); 2933 ($\nu_{\text{s}}[\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}]$); 1574 (Gerüstschw.); 1477 ($\nu[\text{C}=\text{C}]$, COD); 1426 ($\delta[\text{CH}_3]$); 763, 719 (1,2,3-Trisubst.); 442, 337 ($\nu_{\text{as}}, \nu_{\text{s}}[\text{Pt}-(\text{C}=\text{C})]$). MS (EI): $M^+ m/e = 513$ (ber. 513 für ^{195}Pt); 405 [$\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2)_2$]; 302 [(COD)Pt].

(2,3,5,6- η^4 -Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien)-bis(2,6-dimethylphenyl)platin(II) (2h). 3.72 g (20.0 mmol) 2,6-Dimethylbrombenzol, 12.8 ml (20.0 mmol) 1.6 M n-Butyllithium/Hexan, 1.44 g (4 mmol) (NBD) PtCl_2 , 60 ml absol. Diethylether, Ausb. 1.50 g (75%); Schmp. 173°C. IR (KBr): 2970 ($\nu_{\text{as}}[\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}]$); 2920 ($\nu_{\text{s}}[\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}]$); 1420 ($\nu[\text{C}=\text{C}]$, COD); 1295 ($\delta[\text{C-H}]$; Brückenkopf-H, NBD); 760, 710 (1,2,3-Trisubst.). MS (EI): $M^+ m/e = 497$ (ber. 497 für ^{195}Pt); 405 [$\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2)_2$]; 391 [(NBD)Pt($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$)]; 299 [$\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$)]; 285 [(NBD)Pt-2H].

cis-Bis(2,6-dimethylphenyl)-bis(triphenylphosphin)platin(II) (10). Analog zu **4a** aus 0.200 g (0.4 mmol) **2h**, 0.759 g (2.9 mmol) Triphenylphosphin, 60 ml Toluol; 1 h unter Rückfluß. Der nach dem Abkühlen ausgefallene und isolierte Niederschlag wurde viermal mit je 20 ml Diethylether gewaschen und anschliessend aus 30 ml

Petrolether umkristallisiert, das Kristallisat nochmals mit Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausb. 0.39 g (98%); Schmp. 208°C (Zers.). IR (KBr): 3040 ($\nu[\text{C}(\text{sp}^2)\text{-H}]$); 2900 ($\nu[\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}]$); 1560 (aromat. Gerüstschw.); 1080 ($\nu[\text{C-P}]$); 1005 (typ. für PPh_3); 760 (1,2,3-Trisubstitution); 730, 685 (Monosubst.); 520, 510, 495, 480 (*cis*-Konfiguration). MS (FD): M^+ $m/e = 929$ (ber. 929 für ^{195}Pt); EI (70 eV): 719 [$^{195}\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$]; 210 (Tetramethylbiphenyl).

Die zur Identifizierung der Eliminierungsprodukte als authentische Proben eingesetzten Biphenyle wurden nach Literaturangaben synthetisiert: 3,3'-Bis(trifluormethyl)biphenyl [31]; 3,3'-Bis(methyl)biphenyl [32]; 3,3'-Bis(ethyl)biphenyl [33]; 3,3'-Bis(isopropyl)biphenyl [33]; 3,3'-Bis(methoxymethyl)biphenyl [34]; 2,2'-bis(phenyl)biphenyl [35]; 3,3'-Bis(phenyl)biphenyl [36].

Literatur und Bemerkungen

- 1 P.S. Braterman, R.J. Cross und G.B. Young, J Chem Soc, Dalton Trans, (1976) 1306, (1977) 1982
- 2 W. Bose, 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. B, 38 (1983) 226
- 6 U. Bayer und H.-A. Brune, Z. Naturforsch. B, 38 (1983) 621
- 7 H.-A. Brune, R. Hess und G. Schmidtberg, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 1772.
- 8 H.-A. Brune, R. Hess und G. Schmidtberg, Chem. Ber., 118 (1985) 2011
- 9 H.-A. Brune, R. Hess und G. Schmidtberg, J. Organomet. Chem., 303 (1986) 429.
- 10 H.-A. Stapp, B. Stapp und G. Schmidtberg, Chem. Ber., 119 (1986) 1845
- 11 H.-A. Brune, B. Stapp und G. Schmidtberg, J. Organomet. Chem., 307 (1986) 129
- 12 H.-A. Brune, G. Schmidtberg und M. Wiege, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 517
- 13 H.-A. Brune, M. Falck, R. Hemmer und H.-G. Alt, Chem. Ber., 117 (1984) 2803
- 14 B. Stapp, G. Schmidtberg und H.-A. Brune, Z. Naturforsch. B, 41 (1986) 514
- 15 R. Klotzbucher und H.-A. Brune, J. Organomet. Chem., 299 (1986) 399
- 16 U. Mayr und H.-A. Brune, Z. Naturforsch. B, 41 (1986) 1281
- 17 H. Palkovits, Z. Ziegler, G. Schmidtberg und H.-A. Brune, J. Organomet. Chem., 338 (1988) 119
- 18 P.S. Braterman, Topics Curr. Chem., 92 (1980) 149
- 19 J. Ertl, Dissertation, Univ. Ulm, 1982
- 20 H.-A. Brune, R. Hohenadel, G. Schmidtberg und U. Ziegler, J. Organomet. Chem., 402 (1991) 171.
- 21 R. Baumgärtner, G. Laube, G. Schmidtberg und H.-A. Brune, J. Organomet. Chem., 332 (1987) 221
- 22 R. Baumgärtner und H.-A. Brune, J. Organomet. Chem., 332 (1987) 379
- 23 R. Baumgärtner und H.-A. Brune, J. Organomet. Chem., 350 (1988) 115
- 24 T. Debaerdemaeker, R. Baumgärtner und H.-A. Brune, Z. Kristallogr., 180 (1987) 171.
- 25 T. Debaerdemaeker, C. Weisemann und H.-A. Brune, Acta Cryst., C 43 (1987) 437
- 26 Für die in den *para*-Positionen substituierten Verbindungen vom Typ I wurde die Photoreaktivität sowohl in Lösung als auch in kristalliner Phase bereits nachgewiesen [17,27]
- 27 H. Palkovits, Dissertation, Univ. Ulm, 1987
- 28 H.C. Clark und L.E. Manzer, J. Organomet. Chem., 59 (1973) 711
- 29 D.W. Wertz und M.A. Moseley, Spectrochim. Acta, 36 A (1980) 462
- 30 E. Hupfer, Dissertation, Univ. Ulm 1989
- 31 C.K. Bradsher und J.B. Bond, J. Amer. Chem. Soc., 71 (1949) 2659
- 32 L.H. Bock, W.W. Moyer und R. Adams, J. Amer. Chem. Soc., 52 (1930) 2954.
- 33 P.M. Everitt, D.M. Hall und E.E. Turner, J. Chem. Soc., (1956) 2286
- 34 R. Baumgärtner, Dissertation, Univ. Ulm. 1987
- 35 W.E. Bachmann und H.T. Clarke, J. Amer. Chem. Soc., 49 (1927) 2089
- 36 S.T. Bowden, J. Chem. Soc., (1931) 1111