

JOM 23264

Tetra-*ortho*-substituierte *cis*-Bis(phenyl)platin(II)-Verbindungen: Synthesen und photochemisches Verhalten

Hans-Albert Brune ^a, Jürgen Lerche ^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 28. September 1992)

Abstract

Complexes of the type *cis*-bis(phenyl)bis(triphenyl-phosphine)platinum(II) with substituents of different van-der-Waals volumina and different electronic character in both *ortho*-positions of each platinum-bonded phenyl ring have been synthesized and studied with respect to substituent influences on their photochemical reactivity.

Zusammenfassung

Verbindungen vom Typ *cis*-Bis(phenyl)bis(triphenyl-phosphin)platin(II) mit Substituenten unterschiedlichen van-der-Waals-Volumens und unterschiedlichen elektronischen Charakters in beiden *ortho*-Positionen jedes der beiden platin-gebundenen Phenyl-Ringe wurden synthetisiert und auf das photochemische Verhalten untersucht.

1. Einleitung

cis-Bis(phenyl)bis(phosphin)platin(II)-Verbindungen [1 und dort zitierte Lit.] und *cis*-Bis(phenyl)bis(arsin)platin(II)-Verbindungen [2] eliminieren in einer konzertierten pericyclischen—und daher streng intramolekularen—Reaktion am Übergangsmetall thermisch unter sehr milden Bedingungen und photochemisch bei tiefen Temperaturen in Lösung und in kristalliner Phase regiospezifisch das Biphenyl-System; an den zugehörigen *trans*-konfigurierten Isomeren tritt diese Reaktion unter vergleichbaren Bedingungen nicht ein.

Bisherige Untersuchungen, in denen die Orientierungen der Ebenen der platin-gebundenen Phenyl-Ringe hinsichtlich der Koordinationsebene des *dsp*²-hybridisierten zweiwertigen Platins planmäßig variiert wurden [1,3,4], lieferten Hinweise darauf, daß diese Eliminierung stets dann, aber auch nur dann eintritt, wenn die Ebenen der Phenyl-Ringe senkrecht zur Ko-

ordinationsebene orientiert sind bzw. im Verlaufe von Rotationen um die Platin-Kohlenstoff- σ -Bindungen senkrechte Konformationen zur Platin-Ebene einnehmen können. Die Eliminierung wird durch eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen den beiden *cis*-konfigurierten Phenyl-Ringen eingeleitet. Diesen bisher als experimentell abgesichert geltenden Erkenntnissen schien das Ergebnis einer kürzlich durchgeführten Untersuchung [1,2] zu widersprechen: In Verbindungen vom Typ Bis(phenyl)(η^2 -diphosphin- bzw. diarsin)platin(II) wurde jeder der beiden platin-gebundenen Phenyl-Ringe in der *ortho*-Position substituiert; hierdurch sollte die Rotation um die Platin-Kohlenstoff- σ -Bindung verhindert und eine weitgehend starre Einstellung der Phenyl-Ringe senkrecht—oder nahezu senkrecht—zur Koordinations-Ebene erzwungen werden. Diese Verbindungen eliminieren zwar in Lösung das Biphenyl-System, in kristalliner Phase dagegen blieb die Eliminierung aus. Dieses Ergebnis erweckte Zweifel an der Allgemeingültigkeit der bisher erarbeiteten und in sich konsistent erscheinenden Erkenntnisse [1–4] und erforderte daher eine kritische Überarbeitung. Eine an Modellen durchgeführte

Correspondence to: Prof. Dr. H.-A. Brune.

Betrachtung der Packung der Moleküle im Kristallgitter führte nun jedoch zu der Vermutung, daß durch die Tendenz nach dichtester Packung eine Änderung der Struktur dahingehend induziert wird, daß zwar ein *ortho*-substituierter Phenyl-Ring sich angenähert senkrecht zur, der zweite sich dagegen koplplanar in die Koordinations-Ebene orientiert; damit wäre die geometrische Voraussetzung für das Eintreten der Eliminierung in kristalliner Phase nicht mehr erfüllt.

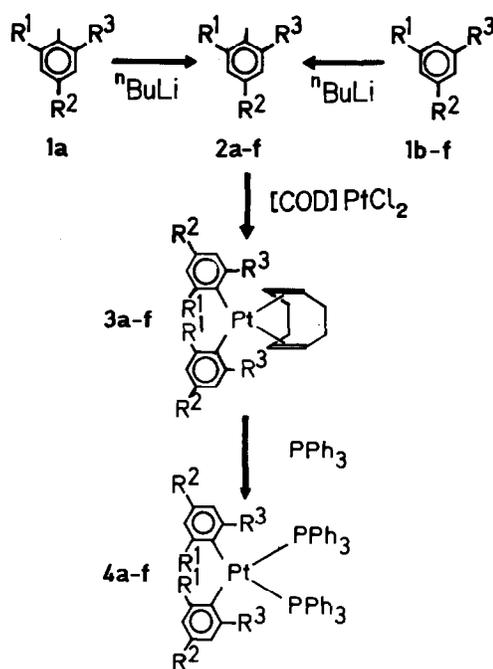
Zur Prüfung dieser Hypothese haben wir—trotz der voraussehbaren sterischen Hinderungen—versucht, solche *cis*-Bis(phenyl)platin(II)-Komplexe zu synthetisieren, in denen jeder der beiden platin-gebundenen Phenyl-Ringe in jeweils beiden *ortho*-Positionen zum Platin voluminöse Substituenten trägt. In diesen Verbindungen würden die vier *ortho*-Substituenten eine Einebnung der Molekülstruktur—auch im Kristall—vollständig verhindern.

2. Synthesen

1,3-Bis(methoxy)benzol (**1b**), 1,3-Bis(trifluormethyl)benzol (**1c**), 1,3,5-Tris(methoxy)benzol (**1d**), 1-Methoxy-3,5-dimethylbenzol (**1e**) und 1-Ethoxy-3,5-dimethylbenzol (**1f**) wurden direkt mit *n*-Butyllithium zu 2,6-Bis(methoxy)phenyllithium (**2b**), 2,6-Bis(trifluormethyl)phenyllithium (**2c**), 2,4,6-Tris(methoxy)phenyllithium (**2d**), 2-Methoxy-4,6-dimethylphenyllithium (**2e**) und 2-Ethoxy-4,6-dimethylphenyllithium (**2f**) lithiiert. Beim 1,3-Dimethylbenzol versagte die direkte Metallierung; daher wurde 2,6-Dimethylphenyllithium (**2a**) mit *n*-Butyllithium aus 2,6-Dimethylbrombenzol dargestellt. Aus **2a–f** wurden mit Dichloro-(1,2,5,6- η^4 -cycloocta-1,5-dien)platin(II) [5] die entsprechend substituierten Bis(phenyl)(1,2,5,6- η^4 -cycloocta-1,5-dien)platin(II)-Komplexe **3a–f** (vollständige Bezeichnungen im experimentellen Teil) erhalten, aus denen durch Ligandenaustausch mit Triphenylphosphin die substituierten *cis*-Bis(phenyl)bis(triphenylphosphin)platin(II)-Verbindungen **4a–f** entstanden.

3. Photochemische Untersuchungen

4a–f erzeugen (in Lösung) in den Elektronenspektren von $\lambda \approx 340$ 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 ein eindeutig vermeßbares langstwelliges Absorptions-Maximum um 320–310 nm. Als Konsequenz sich überlagernder Übergänge treten im kürzerwelligen Bereich keine klar identifizierbaren Maxima sondern nur noch als schwach ausgeprägte Schultern erkennbare



	R ¹	R ²	R ³
a	CH ₃	H	CH ₃
b	OCH ₃	H	OCH ₃
c	CF ₃	H	CF ₃
d	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃
e	OCH ₃	CH ₃	CH ₃
f	OC ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃

Scheme 1.

Absorptionen um 285, 270 und 255 nm auf; sie sind häufig nur durch Anwendung der Derivativ-Technik nachweisbar. In den in kristalliner Phase registrierten Reflexions-Spektren sind die Absorptionsbanden—offenbar als Folge intermolekularer Wechselwirkungen—geringfügig bathochrom verschoben.

4a–f wurden in Lösung in Dichlormethan und in kristalliner Phase jeweils 30 h lang mit der Strahlung einer Quecksilber-Höchstdrucklampe (Einzelheiten im experimentellen Teil) belichtet. Die Auswirkungen der Anregung wurden an regelmäßig entnommenen Proben dünnschicht-chromatographisch auf das Eintreten einer Photo-Eliminierung kontrolliert. Nach Beendigung der Belichtungen wurden die kristallinen Phasen in dem gerade erforderlichen Volumen Dichlormethan gelöst und mit *n*-Heptan überschichtet. Die Dichlormethan-Lösungen der Lösungsbelichtungen wurden unmittelbar mit *n*-Heptan überschichtet. Von den nach dem Abziehen des leichter flüchtigen Dichlormethans verbliebenen *n*-Heptan-Lösungen wurden die infolge Unlöslichkeit ausgefallenen Platin-Verbindungen abge-

TABELLE 1. Ergebnisse der photo-chemischen Biphenyl-Eliminierungen aus den *cis*-Bis(phenyl)bis(triphenylphosphin)platin-(II)-Verbindungen 4a–f (+ Eliminierung des Biphenyls; 0 keine Eliminierung)

Verbindung	Belichtung in Lösung	Belichtung in kristalliner Phase
4a	+	+
4b	– ^a	+
4c	+	+
4d	+	+
4e	+	0
4f	+	0

^a 4b ist in Lösung unbeständig.

trennt. In Lösung blieben die durch Photo-Eliminierung entstandenen Biphenyle; sie wurden isoliert und durch Vergleich ihrer R_F -Werte, IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren mit den Spektren authentischer Substanzen identifiziert.

Die photo-chemischen Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

4. Diskussion

In Lösung eliminieren alle sechs Verbindungen 4a–f ohne Ausnahme das entsprechend substituierte Biphenyl, in dem die Bindung jeweils zwischen denjenigen Kohlenstoff-Atomen der Phenyl-Ringe ausgebildet ist, die in der Ausgangsverbindung direkt an das Platin gebunden waren. Andere organische Eliminierungs-Produkte werden—trotz der sterischen Abschirmung der beteiligten Zentren—nicht beobachtet.

In kristalliner Phase eliminieren die jeweils in den 2,6-Positionen jedes der platin-gebundenen Phenyl-Ringe symmetrisch, d.h. mit identischen Gruppen disubstituierten Verbindungen 4a–d ebenfalls regiospezifisch das entsprechend substituierte Biphenyl. Im Gegensatz dazu sind die beiden in den 2,6-Positionen der platin-gebundenen Phenyl-Ringe jeweils unsymmetrisch disubstituierten Verbindungen 4e und 4f, die in Lösung eliminieren, unter allen von der Strahlungsquelle emittierten Wellenlängen absolut photostabil. Dieses Ergebnis scheint zunächst darauf hinzuweisen, daß für das Eintreten der Eliminierung—außer der erwähnten strukturellen Voraussetzung der Senkrechstellung der eliminierenden Phenyl-Ringe zur Platin-Ebene—noch eine weitere, bisher nicht bekannte Bedingung erfüllt sein muß.

Nun war die 2,6-Disubstitution gerade deshalb eingeführt worden, um die Senkrechstellung der Phenyl-Ringe zur Platin-Ebene zu fixieren und an diesen Verbindungen kritisch zu prüfen, ob immer dann—wenn diese geometrische Voraussetzung erfüllt ist—die Eliminierung auch tatsächlich eintritt und daher nach

dem π -Mechanismus abläuft. Dies wird an 4a–d am Einzelmolekül in Lösung und im Kristall an dem in das Kollektiv eingebauten Molekül tatsächlich erreicht. Auch die Einzelmoleküle von 4e und 4f nehmen offensichtlich diese Geometrie ein und eliminieren. Nun haben jedoch—im Gegensatz zu 4a–d—4e und 4f in ihren 2,6-Positionen sehr stark in ihren van-der-Waals-Volumina differierende Substituenten (das Gesamtvolumen der Methoxy-Gruppe ist etwa doppelt so groß die dasjenige der Methyl-Gruppe [6]). Diese erzwingen zwar in Lösung die für die Eliminierung erforderliche Senkrech-Stellung der Phenyl-Ringe. In dieser Geometrie können sie jedoch als Konsequenz der unterschiedlichen Raumerfüllung ihrer Substituenten das die Kristallstrukturen von Molekül-Kristallen bestimmende Prinzip der dichtest-möglichen Packung [6] nicht erfüllen; dies zeigen maßstäbliche Molekülmodelle. Damit die als Folge der Kristallbildung resultierende dichteste Packung erreicht werden kann, werden die unsymmetrisch *o,o'*-disubstituierten Phenyl-Ringe aus der Senkrech-Stellung in Lösung beim Übergang in den Kristall in Richtung zur Koordinations-Ebene verdrillt; hierdurch kann—wie die Modelle zeigen—eine erheblich dichtere Packung entstehen. Die Modellbetrachtungen lassen einen—vom Volumen der Alkoxy-Gruppen abhängigen—Verdrillungswinkel von bis zu 45° erkennen. Unter diesem Ausmaß der Einebnung ist eine für die Eliminierung ausreichende π -Wechselwirkung zwischen beiden Ringen offensichtlich verhindert. Damit ist gerade das Ausbleiben der Eliminierung aus den—in Lösung photo-aktiven—Verbindungen 4e und 4f in kristalliner Phase ein weiterer Hinweis für den Verlauf der Biphenyl-Eliminierung über den π -Mechanismus [1].

5. Experimentelles

¹H-NMR 60 MHz: Varian EM 360 mit V-2028 Signal-Averager; 200 MHz: Bruker AC 200; δ -Werte in ppm gegen Tetramethylsilan intern. Stand. (δ [TMS] = 0.00); verwendete Lösungsmittel sind bei den einzelnen Verbindungen angegeben. ³¹P-NMR: Bruker MSL 300, breitband-entkoppelt; H₃PO₄ ext. Stand. IR: Perkin-Elmer 577; CsI-Preßlinge; Frequenzangaben in cm⁻¹. Massenspektren: Varian-MAT 711; Ionisierung durch Elektronenstoß-Ionisation (EI) mit 70 eV Anregungs-Energie oder Felddesorption (FD). UV-VIS: Perkin-Elmer Lambda 17; Dichlormethan. Gaschromatographie: Spectra-Physics SP 7100. Dünnschicht-Chromatographie: Merck-DC-Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄. Photochemie: Lampe Osram HBO 500 W/2 im Schoeffel-Lampengehäuse mit Fokussier-System, Wasserfilter zur Ausschaltung der Wärmestrahlung; Quarzküvette für Lösungs-Belichtungen 0.025 mmol in 3 ml

CH₂Cl₂; Festkörper-Belichtungen: 0.030 mmol in Quarz-Festkörperküvette.

5.1. Synthesen

(1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)bis(2,6-dimethylphenyl)platin(II) (**3a**) nach [1].

5.1.1. (1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)bis[2,6-bis(methoxy)phenyl]platin(II) (**3b**)

Zu einer Lösung von 2.74 g (0.02 mol) 1,3-Bis(methoxy)benzol in 40 ml absol. Diethylether unter Argon-Atmosphäre wurde unter intensivem Rühren bei -5°C langsam eine Lösung von 12.5 ml n-Butyllithium in n-Hexan (1.6 molar; 0.02 mol) getropft. Diese Lösung wurde dann 30 h bei Raumtemp. weitergerührt. Nach dem Abkühlen auf 0°C wurden unter Ar-Gegenstrom in einer Portion 1.50 g (0.004 mol) Dichloro(1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)platin(II) [5] (Abk. [COD]PtCl₂) zugefügt, das Reaktionsgemisch 24 h bei Raumtemp. weitergerührt und schließlich—zur Zerstörung nicht-umgesetzten lithiorganischen Reagenzes—auf Eiswasser gegossen. Das Hydrolysat wurde dreimal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert. Von den über Natriumsulfat getrockneten vereinigten organischen Phasen wurde das Lösungsmittel im Rotations-Verdampfer abgezogen und der Rückstand in Dichlormethan an Kieselgel chromatographiert. Die so gereinigte Verbindung wurde in dem gerade erforderlichen Volumen Dichlormethan gelöst, mit Methanol überschichtet, 48 h im Kühlschrank sich selbst überlassen und schließlich in Form farbloser Kristalle isoliert. Ausb. 1.07 g (53%, bezogen auf eingesetztes [COD]PtCl₂); Schmp. 208°C (Zers.). ¹H-NMR (60 MHz; CDCl₃): δ = 2.11–2.59 (kompl. m, -CH₂-CH₂- aus COD); 3.60 (s, CH₃O); 5.10 (t, ³J 7.0 Hz, H_{olefin} aus COD); 6.12–6.41 (m, 3-H, 5-H_{aromat}); 6.69–6.92 (m, 4-H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 8.0/12.5/4.1/4.3/2.0 (ber. 8/12/4/4/2). IR (CsI): 3020 (ν [C(sp²)-H]); 2900 (ν [C(sp³)-H]); 2810 (ν [OCH₃]); 1220 (ν [C(sp²)-O]); 750, 700 (γ [C-H_{aromat}]); 1,2,3-trisubst. Benzol-Ring [7]; 430 (ν [Pt(C=C)]). MS (EI): M⁺ m/e = 577 (ber. 577 für Pt-195). Analyse: Gef.: C, 49.7; H, 5.2. C₂₄H₃₀O₄Pt (577.5) ber.: C, 49.9; H, 5.2%.

5.1.2. (1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)bis[2,6-bis(trifluormethyl)phenyl]platin(II) (**3c**)

Analog zu **3b** 4.28 g (0.02 mol) 1,3-Bis(trifluormethyl)benzol in 40 ml Diethylether, 12.5 ml 1.6 M n-Butyllithium (0.02 mol) in Hexan und 1.50 g (0.004 mol) [COD]PtCl₂ [5]. Reaktionszeit 30 h. Ausb. 1.40 g (51%); farblose Kristalle, Schmp. 149°C (Zers.). ¹H-NMR (60 MHz; CDCl₃): δ = 2.32–2.80 (m, -CH₂CH₂- aus COD); 4.81–5.29 (m, H_{olefin} aus COD); 7.21–8.13 (m, H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 8.0/4.0/6.1 (ber. 8/4/6).

IR (CsI): 2956 (ν [C(sp³)-H]); 1613 (ν [C=C]); 1346 (ν [CF₃]); 749, 691 (γ [C-H_{aromat}]); 1,2,3-Trisubst. [7]. MS (EI): M⁺ m/e = 729 (ber. 729 für Pt-195). Analyse: Gef.: C, 39.48; H, 2.48. C₂₄H₁₈F₁₂Pt (729.61) ber.: C, 39.51; H, 2.46%.

5.1.3. (1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)bis[2,4,6-tris(methoxy)phenyl]platin(II) (**3d**)

Analog zu **3b** aus 3.36 g (0.02 mol) 1,3,5-Tris(methoxy)benzol, 40 ml Diethylether, 12.5 ml 1.6 M n-Butyllithium (0.02 mol) in Hexan und 1.50 g (0.004 mol) [COD]PtCl₂ [5]; Reaktionsdauer 30 h. Ausb. 1.51 g (29%); farblose Kristalle, Schmp. 187°C (Zers.). ¹H-NMR (60 MHz; CDCl₃): δ = 2.10–2.49 (m, -CH₂-CH₂- aus COD); 3.60 (verbr. s, CH₃O); 4.78–5.01 (t, ³J 7.0 Hz, H_{olefin} aus COD); 5.71–6.05 (m, H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 7.8/18.0/4.0/3.7 (ber. 8/18/4/4). IR (CsI): 3064 (ν [C(sp²)-H]); 2943 (ν [C(sp³)-H]); 2824 (ν [OCH₃]); 1620 (ν [C=C]); 1214 (ν [C(sp²)-O]); 797 (γ [C-H_{aromat}]); 1,2,4,6-Tetrasubst. [7]; 441 (ν [Pt(C=C)]). MS (EI): M⁺ m/e = 637 (ber. 637 für Pt-195). Analyse: Gef.: C, 48.93; H, 5.34. C₂₆H₃₄O₆Pt (637.76) ber.: C, 48.98; H, 5.34%.

5.1.4. (1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)bis[2-methoxy-4,6-dimethylphenyl]platin(II) (**3e**)

Analog zu **3b** aus 2.70 g (0.02 mol) 3,5-Dimethylanisol, 40 ml Diethylether, 12.5 ml 1.6 M n-Butyllithium (0.02 mol) in n-Hexan und 1.50 g (0.004 mol) [COD]PtCl₂ [5]; Reaktionsdauer 100 h. Ausb. 0.54 g (24%); farblose Kristalle, Schmp. 207°C (Zers.). ¹H-NMR (60 MHz; CDCl₃): δ = 2.15 (s, CH₃); 2.19–2.61 (m, -CH₂-CH₂- aus COD); 3.72 (s, CH₃O); 4.60–5.18 (m, H_{olefin} aus COD); 6.05–6.42 (m, H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 20.1/6.2/4.0/4.0 (ber. (6 + 6 + 8)/6/4/4). IR (CsI): 2890 (ν [OCH₃]); 1620 (ν [C=C]); 1210 (ν [C(sp²)-O]); 819 (γ [C-H_{aromat}]); 1,2,4,6-Tetrasubst. [7]. MS (EI): M⁺ m/e = 573 (ber. 573 für Pt-195). Analyse: Gef.: C, 54.07; H, 5.98. C₂₆H₃₄O₂Pt (573.78) ber.: C, 54.44; H, 5.97%.

5.1.5. (1,2,5,6- η^4 -Cycloocta-1,5-dien)bis[2-ethoxy-4,6-dimethylphenyl]platin(II) (**3f**)

Analog zu **3b** aus 3.00 g (0.02 mol) 1-Ethoxy-3,5-dimethylbenzol, 40 ml Diethylether, 12.5 ml 1.6 M n-Butyllithium (0.02 mol) in n-Hexan und 1.50 g (0.004 mol) [COD]PtCl₂ [5]. Reaktionszeit 100 h. Ausbeute 0.62 g (41%); farblose Kristalle, Schmp. 200°C (Zers.). ¹H-NMR (60 MHz; CCl₄): δ = 1.50 (t, ³J 7.0 Hz, O-CH₂-CH₃); 2.13 (s, CH₃); 2.33 (s, CH₃); 2.11–2.81 (m, -CH₂-CH₂- aus COD); 3.90 (q, ³J 7.0 Hz, CH₃-CH₂-O); 5.05 (verbr. s, H_{olefin} aus COD); 6.08 (s, H_{aromat}); 6.33 (s, H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 6.2/20.2/4.0/4.0/2.0/2.0 (ber. 6/(6 + 6 + 8)/4/4/2/2). IR

(CsI): 2980, 2900 (ν [C–H]); 1590 (ν [C=C]); 1070 (ν [C(sp³)–O]); 805 (γ [C–H_{aromat}]; 1,2,4,6-Tetrasubst. [7]). MS (EI): M⁺ *m/e* = 601 (ber. 601 für Pt-195). Analyse: Gef.: C, 55.77; H, 7.07. C₂₈H₃₈O₂Pt (601.8) ber.: C, 55.91; H, 6.32%.

5.1.6. *cis*-Bis(2,6-dimethylphenyl)bis(triphenylphosphin)platin(II) (**4a**) nach [1]

5.1.7. *cis*-Bis[2,6-bis(methoxy)phenyl]bis(triphenylphosphin)platin(II) (**4b**)

0.200 g (0.35 mmol) **3b** wurden in 10 ml absol. Aceton unter Argon-Schutzgas 170 h lang mit 0.205 g (0.75 mmol) Triphenylphosphin unter Rückfluß erhitzt. Dann wurden das Lösungsmittel und der überwiegende Teil des durch Ligandenaustausch freigesetzten Cycloocta-1,5-dien im Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wurde zunächst in Chloroform an Kieselgel chromatographiert. Die so vorgereinigte Verbindung wurde dann in dem gerade erforderlichen Volumen Dichlormethan gelöst, die Lösung mit Methanol überschichtet und im Kühlschrank 48 h sich selbst überlassen. Schließlich wurden die gebildeten Kristalle isoliert. Ausb. 0.160 g (46%, bezogen auf eingesetztes **3b**; farblose Kristalle, Schmp. 199°C (Zers.). ¹H-NMR (60 MHz; CDCl₃): δ = 3.40 (s, OCH₃); 5.82 (d, ³J 7.0 Hz, 3-H_{aromat}, 5-H); 6.53 (t, ³J 7.0 Hz, 4-H); 6.84–7.42 (kompl. m der H_{aromat} aus Triphenylphosphin); gem. Int.-Verh. 12.0/4.0/1.9/30.4 (ber. 12/4/2/30). ³¹P-NMR (CDCl₃): ¹J[¹⁹⁵Pt, ³¹P] 2178 Hz (*cis*-Konfiguration [8]). IR (CsI): 2816 (ν [O–CH₃]); 1226 (ν [C(sp²)–O]); 1029 (ν [C(sp³)–O]); 803 (γ [C–H_{aromat}]; Trisubstitution [7]); 749, 693 (γ [C–H] aus PPh₃; Monosubst. [7]); 538 (*cis*-Konfiguration [9]). MS (FD): M⁺ *m/e* = 993 (ber. 993 für Pt-195). Analyse: Gef.: C, 60.68; H, 4.99. C₅₂H₄₈O₄P₂Pt (994.09) ber.: C, 60.84; H, 4.83%.

5.1.8. *cis*-Bis[2,6-bis(trifluormethyl)phenyl]bis(triphenylphosphin)platin(II) (**4c**)

Analog zu **4b** aus 0.255 g (0.36 mmol) **3c** und 0.201 g (0.75 mmol) PPh₃, 10 ml Aceton; Reaktionsdauer 170 h. Ausb. 0.250 g (62%); farblose Kristalle, Schmp. 227°C (Zers.). ¹H-NMR (60 MHz; CDCl₃): δ = 7.60–8.10 (kompl. m, H_{aromat}). ³¹P-NMR (CDCl₃): ¹J[¹⁹⁵Pt, ³¹P] = 1976 Hz; *cis*-Konfiguration [8]). IR (CsI): 2958 (ν [C(sp²)–H]); 1166 (ν [CF₃]); 837 (γ [C–H_{aromat}]; 1,2,3-Trisubst. [7]); 745, 693 (γ [C–H_{aromat}] aus PPh₃); 540 (*cis*-Konfiguration [9]). MS (FD): M⁺ *m/e* = 1145 (ber. 1145 für Pt-195). Analyse: Gef.: C, 53.97; H, 3.72. C₅₂H₃₆F₁₂P₂Pt (1146.00) ber. C, 54.67; H, 3.74%.

5.1.9. *cis*-Bis[2,4,6-tris(methoxy)phenyl]bis(triphenylphosphin)platin(II) (**4d**)

Analog zu **4b** aus 0.223 g (0.36 mmol) **3d** und 0.201 g (0.75 mmol) PPh₃ in 10 ml Aceton; Reaktionsdauer 150 h. Ausb. 0.170 g (46%); farblose Kristalle, Schmp.

180°C (Zers.). ¹H-NMR (60 MHz; CDCl₃): δ = 3.40 (s, 2-, 6-CH₃O); 3.60 (s, 4-CH₃O); 6.83–7.54 (m, H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 12.0/6.0/34.5 (ber. 12/6/34). IR (CsI): 2972 (ν [C(sp²)–H]); 2820 (ν [CH₃O]); 1214 (ν [C(sp²)–O]); 1075 (ν [C(sp³)–O]); 800 (γ [C–H_{aromat}]; 1,2,4,6-Tetrasubst. [7]); 536 (*cis*-Konfiguration [9]). MS (FD): M⁺ *m/e* = 1053 (ber. 1053 für Pt-195). Analyse: Gef.: C, 61.60; H, 5.36. C₅₄H₅₂O₆P₂Pt (1054.15) ber.: C, 61.54; H, 4.94%.

5.1.10. *cis*-Bis(2-methoxy-4,6-dimethylphenyl)bis(triphenylphosphin)platin(II) (**4e**)

Analog zu **4b** aus 0.200 g (0.36 mmol) **3e** und 0.202 g (0.75 mmol) PPh₃ in 10 ml Aceton; Reaktionsdauer 140 h. Ausb. 0.220 g (59%); farblose Kristalle, Schmp. 188°C (Zers.). ¹H-NMR (60 MHz; CDCl₃): δ = 2.00 (s, CH₃); 3.51 (s, CH₃O); 5.48 (s, H_{aromat}); 6.17 (s, H_{aromat}); 6.85–7.48 (m, H_{aromat} aus PPh₃); gem. Int.-Verh. 11.7/5.8/2.0/1.9/31.0 (ber. 12/6/2/2/30). ³¹P-NMR (CDCl₃): ¹J[¹⁹⁵Pt, ³¹P] = 1998 Hz (*cis*-Konfiguration [8]). IR (CsI): 3040 (ν [C(sp²)–H]); 2900 (ν [C(sp³)–H]); 2820 (ν [CH₃O]); 1240 (ν [C(sp²)–O]); 1080 (ν [C(sp³)–O]); 810 (γ [C–H_{aromat}]; 1,2,4,6-Tetrasubst. [7]); 685 (γ [C–H_{aromat}] aus PPh₃); 530 (*cis*-Konfiguration [9]). MS (FD): M⁺ *m/e* = 989 (ber. 989 für Pt-195). Analyse: Gef.: C, 66.01; H, 5.51. C₅₄H₅₂O₂P₂Pt (990.15) ber.: C, 65.49; H, 5.29%.

5.1.11. *cis*-Bis(2-ethoxy-4,6-dimethylphenyl)bis(triphenylphosphin)platin(II) (**4f**)

Analog zu **4b** aus 0.210 g (0.35 mmol) **3f**, 0.202 g (0.75 mmol) PPh₃ und 10 ml Aceton; Reaktionsdauer 100 h. Ausb. 0.210 g (69%); farblose Kristalle, Schmp. 176°C (Zers.). ¹H-NMR (60 MHz; CDCl₃): σ = 1.69 (t, ³J 7.1 Hz, CH₃–CH₂–O); 1.98 (s, CH₃); 2.22 (s, CH₃); 3.10 (q, d, A-Teil von CH₃–CH_AH_B–O); 3.68 (q, d, B-Teil); 5.50 (verbr. s, H_{aromat}); 6.18 (verbr. s, H_{aromat}); 6.81–7.34 (m, H_{aromat} aus PPh₃); gem. Int.-Verh. 6.0/6.0/6.5/2.0/2.1/2.0/2.0/31.8 (ber. 6/6/6/2/2/2/30). IR (CsI): 3048 (ν [C(sp²)–H]); 2974, 2917 (ν [C(sp³)–H]); 2865 (ν [CH₂–O]); 1222 (ν [C(sp²)–O]); 812 (γ [C–H_{aromat}]; 1,2,4,6-Tetrasubst. [7]); 734, 681 (γ [C–H_{aromat}] aus PPh₃); 530 (*cis*-Konfiguration [9]). MS (FD): M⁺ *m/e* = 1017 (ber. 1017 für Pt-195). Analyse: Gef.: C, 66.95; H, 5.95. C₅₆H₅₆O₂P₂Pt (1018.17) ber.: C, 66.41; H, 5.54%.

Zur Identifizierung der durch Eliminierung gebildeten substituierten Biphenyle wurden als authentische Verbindungen synthetisiert: 2,2',6,6'-Tetramethylbiphenyl nach [1]. 2,2',6,6'-Tetramethoxybiphenyl nach [10].

5.1.12. 2,2',6,6'-Tetrakis(trifluormethyl)biphenyl

10.2 g (0.03 mol) 2,6-Bis(trifluormethyl)iodbenzol wurden mit 20.0 g Kupferpulver fein verrieben; dann

wurde die Mischung mit einem IR-Heizbad 8 h auf 270°C erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und mit heißem Methanol erschöpfend extrahiert. Das nach dem Abrotieren des Lösungsmittels verbliebene Öl wurde bei 50°C/0.01 Torr sublimiert, wobei sich das reine Produkt in farblosen Kristallen vom Schmp. 85°C abschied. Ausb. 2.1 g (33%). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.60–8.05 (kompl. m). IR (KBr): 2993 (ν[C(sp²)–H]); 1277 (ν[CF₃]); 762 (γ[C–H_{aromat}]; 1,2,3-Trisubst. [7]). MS (EI): M⁺ m/e = 426 (ber. 426). Analyse: Gef.: C, 44.91; H, 1.43. C₁₆H₆F₁₂ (426.21) ber.: C, 45.09; H, 1.42%.

5.1.13. 2,2',4,4',6,6'-Hexakis(methoxy)biphenyl nach [11]. 2,2'-Bis(methoxy)-4,4',6,6'-tetramethylbiphenyl

Eine Mischung aus 6.0 g (0.025 mol) 2,2'-Dihydroxy-4,4',6,6'-tetramethylbiphenyl [12], 3.0 g NaOH, 18.9 g (0.2 mol) Dimethylsulfat, 1.75 g (0.005 mol) Benzyltris(n-butyl)-ammoniumbromid, 200 ml Wasser und 250 ml Dichlormethan wurde 12 h lang intensiv bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 150 ml Dichlormethan extrahiert. Von den vereinigten organischen Phasen wurde im Rotationsverdampfer das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit 200 ml Wasser versetzt und das Gemisch schließlich dreimal mit je 150 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden jeweils zweimal mit je 100 ml verd. wässrigem Ammoniak (75 ml Wasser und 25 ml konz. Ammoniak) und 200 ml 2-N Natronlauge gewaschen und schließlich über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abrotieren des Ethers verblieb ein farbloser Feststoff, der mit kaltem Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Ausb. 5.4 g (80%); farblose Kristalle, Schmp. 124°C. ¹H-NMR (60 MHz; CDCl₃): δ = 1.90 (s, CH₃); 2.47 (s, CH₃); 3.70 (s, CH₃O); 6.73, 7.67 (s, s, C–H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 6.0/6.0/6.0/2.1/2.0 (ber. 6/6/6/2/2). IR (KBr): 2997 (ν[C(sp²)–H]); 2913 (ν[C(sp³)–H]); 1096 (ν[C(sp³)–O]); 823 (γ[C–H_{aromat}]; 1,2,4,6-Tetrasubst. [7]). MS (EI): M⁺ m/e = 270 (ber. 270). Analyse: Gef.: C, 79.65; H, 8.33. C₁₈H₂₂O₂ (270.36) ber.: C, 79.96; H, 8.20%.

5.1.14. 2,2'-Bis(ethoxy)-4,4',6,6'-tetramethylbiphenyl

Die Mischung aus 6.1 g (0.025 mol) 2,2'-Dihydroxy-4,4',6,6'-tetramethylbiphenyl [12], 3.0 g (0.075 mol) NaOH, 21.8 g (0.2 mol) Bromethan, 1.75 g (0.05 mol) Benzyltris(n-butyl)ammoniumbromid, 100 ml Wasser und 200 ml Dichlormethan wurde 24 h unter Rückfluß erhitzt und dabei intensiv gerührt. Aufarbeitung wie oben beim 2,2'-Bis(methoxy)-4,4',6,6'-tetramethylbiphenyl. Ausb. 7.3 g (98%); farblose Kristalle, Schmp. 91°C. ¹H-NMR (60 MHz; CDCl₃): δ = 1.13 (t, ³J 7.0 Hz, CH₃–CH₂–O-); 1.87 (s, CH₃); 2.33 (s, CH₃); 3.70 (q, ³J 7.0 Hz; CH₃–CH₂–O-); 6.53, 6.63 (s, s, H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 6.2/6.1/6.3/4.0/1.9/2.0 (ber. 6/6/6/4/2/2). IR (KBr): 2970 (ν[C(sp²)–H]); 2900 (ν[C(sp³)–H]); 2860 (ν[CH₂O]); 1259 (ν[C(sp²)–O]); 810 (γ[C–H_{aromat}]; 1,2,4,6-Tetrasubst. [7]). MS (EI): M⁺ m/e = 298 (ber. 298). Analyse: Gef.: C, 80.20; H, 8.67. C₂₀H₂₆O₂ (298.41) ber.: C, 80.49; H, 8.78%.

Literatur

- 1 H.-A. Brune, E. Hupfer, G. Schmidtberg und A. Baur, *J. Organomet. Chem.*, 424 (1992) 225.
- 2 H.-A. Brune, E. Hupfer und G. Schmidtberg, U. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 440 (1992) 303.
- 3 R. Hohenadel und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 350 (1988) 101.
- 4 H.-A. Brune, R. Hohenadel, G. Schmidtberg und U. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 402 (1991) 171.
- 5 H. C. Clark und L. E. Manzer, *J. Organomet. Chem.*, 59 (1973) 411.
- 6 A. I. Kitaigorodsky, *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press, New York, 1973; H. A. Stuart, *Die Struktur des freien Moleküls*, Springer Verlag, Berlin, 1952, S. 97.
- 7 M. Hesse, H. Meier und B. Zeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 2. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, 1984, S. 72.
- 8 H.-A. Brune, M. Falck, R. Hemmer und H.-G. Alt, *Chem. Ber.*, 177 (1984) 2803.
- 9 S. H. Mastin, *Inorg. Chem.*, 113 (1974) 1002.
- 10 H. Lettre und A. Jahn, *Chem. Ber.*, 85 (1952) 346.
- 11 W. Riedl, *Liebigs Ann. Chem.*, 597 (1955) 148.
- 12 D. R. Armstrong, C. Cameron und D. C. Nonhebel, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, (1983) 53.