

Chirale Bisphosphane VI. Chelatkomplexe von Platin(II) mit racemischen und optisch reinen *trans*-Cyclopentan-1,2-diyl-bis(phosphonigsäurediester)- und *trans*-Cyclopentan-1,2-diyl-bis(phosphonigsäurediamid)-Liganden: Synthesen, Strukturen und C–H-Aktivierungsreaktionen¹

Lutz Dahlenburg*, Corinna Becker, Jürgen Höck, Stefan Mertel

Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Egerlandstraße 1, D-91058 Erlangen, Germany

Eingegangen am 23 Februar 1998; eingegangen in revidierter Form am 31 März 1998

Abstract

New bidentate ligands of the type $C_5H_8(PX_2)_2$ [$PX_2 = P(OMe)_2$ (**2**), $P(OPh)_2$ (**3**), $P[OCH(Me)Et-(S)]_2$ (**4**), $P[OC_6H_9(Me)Pr^i-(1R)]_2$ (**5**), $P[OCH(CO_2Pr^i)-(R)]_2$ (**6**), $P[N(CH_2)_5-cyclo]_2$ (**7**), $P[N(CH_2)_4O-cyclo]_2$ (**8**)] were prepared from rac- $C_5H_8(PCI_2)_2$ (**1**) and the corresponding alcohols, diols, and secondary amines. These reacted with $[(1,5-C_8H_{12})Pt(CH_2CMe_3)_2]$ to give Pt(II) derivatives, $[C_5H_8\{P(OR)_2\}_2Pt(CH_2CMe_3)_2]$ [$P(OR)_2 = P(OMe)_2$ (**9**), $P(OPh)_2$ (**10**), $P[OCH(Me)Et-(S)]_2$ (**11**), $P[OC_6H_9(Me)Pr^i-(1R)]_2$ (**12**), $P[OCH(CO_2Pr^i)-(R)]_2$ (**13**)] and $[C_5H_8\{P(NR_2)_2\}_2Pt(CH_2CMe_3)_2]$ [$P(NR_2)_2 = P[N(CH_2)_5-cyclo]_2$ (**14**), $P[N(CH_2)_4O-cyclo]_2$ (**15**)], respectively. Controlled acidolysis of **9**, **10**, **12**, and **13** yielded the chloro neopentyls $[C_5H_8\{P(OR)_2\}_2Pt(Cl)CH_2CMe_3]$ [$P(OR)_2 = P(OMe)_2$ (**16**), $P(OPh)_2$ (**17**), $P[OC_6H_9(Me)Pr^i-(1R)]_2$ (**18**), $P[OCH(CO_2Pr^i)-(R)]_2$ (**19**)]. Their P–N-bonded analogues $[C_5H_8\{P(NR_2)_2\}_2Pt(Cl)CH_2CMe_3]$ [$P(NR_2)_2 = P[N(CH_2)_5-cyclo]_2$ (**20**), $P[N(CH_2)_4O-cyclo]_2$ (**21**)] were obtained by substituting the diene ligand of $[(1,5-C_8H_{12})Pt(Cl)CH_2CMe_3]$ for bidentates **7** and **8**. Treatment of **20** and **21** with $Na[BH(OMe)_3]$ in THF provided neopentyl hydrides, $[C_5H_8\{P(NR_2)_2\}_2Pt(H)CH_2CMe_3]$ [$P(NR_2)_2 = P[N(CH_2)_5-cyclo]_2$ (**23**), $P[N(CH_2)_4O-cyclo]_2$ (**24**)], which exhibited similar inertness toward reductive elimination at temperatures below 60°C as did the previously investigated P–C-substituted derivative $[C_5H_8\{P(C_6H_{11}-cyclo)_2\}_2Pt(H)CH_2CMe_3]$. The crystal structures of $[(1S,2S)-C_5H_8\{P[OC_6H_9(Me)Pr^i-(1R)]_2\}_2Pt(CH_2CMe_3)_2]$, $(1S,2S)$ -**12**, $[C_5H_8\{P[N(CH_2)_4O-cyclo]_2\}_2Pt(CH_2CMe_3)_2]$, **15**, $[(1S,2S)-C_5H_8\{P[OC_6H_9(Me)Pr^i-(1R)]_2\}_2Pt(Cl)CH_2CMe_3]$, $(1S,2S)$ -**18**, and also of $[C_5H_8\{P(OPh)_2\}_2PtCl_2]$, **22**, were determined by X-ray diffraction.

Zusammenfassung

Neue zweizählige Liganden des Typs $C_5H_8(PX_2)_2$ [$PX_2 = P(OMe)_2$ (**2**), $P(OPh)_2$ (**3**), $P[OCH(Me)Et-(S)]_2$ (**4**), $P[OC_6H_9(Me)Pr^i-(1R)]_2$ (**5**), $P[OCH(CO_2Pr^i)-(R)]_2$ (**6**), $P[N(CH_2)_5-cyclo]_2$ (**7**), $P[N(CH_2)_4O-cyclo]_2$ (**8**)] wurden aus rac- $C_5H_8(PCI_2)_2$ (**1**) und den entsprechenden Alkoholen, Diolen und sekundären Aminen dargestellt. Sie reagierten mit $[(1,5-C_8H_{12})Pt(CH_2CMe_3)_2]$ unter Bildung von Pt(II) Derivaten, $[C_5H_8\{P(OR)_2\}_2Pt(CH_2CMe_3)_2]$ [$P(OR)_2 = P(OMe)_2$ (**9**), $P(OPh)_2$ (**10**), $P[OCH(Me)Et-(S)]_2$ (**11**), $P[OC_6H_9(Me)Pr^i-(1R)]_2$ (**12**), $P[OCH(CO_2Pr^i)-(R)]_2$ (**13**)] bzw. $[C_5H_8\{P(NR_2)_2\}_2Pt(CH_2CMe_3)_2]$ [$P(NR_2)_2 = P[N(CH_2)_5-cyclo]_2$ (**14**), $P[N(CH_2)_4O-cyclo]_2$ (**15**)]. Durch kontrollierte Acidolyse von **9**, **10**, **12**, und **13** wurden die Chloro(neopentyl)-Komplexe $[C_5H_8\{P(OR)_2\}_2Pt(Cl)CH_2CMe_3]$ [$P(OR)_2 = P(OMe)_2$ (**16**), $P(OPh)_2$ (**17**), $P[OC_6H_9(Me)Pr^i-(1R)]_2$ (**18**), $P[OCH(CO_2Pr^i)-(R)]_2$ (**19**)] erhalten. Deren P–N-verknüpfte Analoga $[C_5H_8\{P(NR_2)_2\}_2Pt(Cl)CH_2CMe_3]$ [$P(NR_2)_2 = P[N(CH_2)_5-cyclo]_2$ (**20**), $P[N(CH_2)_4O-cyclo]_2$ (**21**)]

* Corresponding author. Tel.: +49 9131 857387

¹ Teil V: [1].

clo]₂ (**21**) entstanden durch Austausch des Diens von [(1,5-C₈H₁₂)Pt(Cl)CH₂CMe₃] gegen die P₂-Liganden **7** und **8**. Umsetzungen von **20** und **21** mit Na[BH(OMe)₃] in THF führten zu den Hydrido(neopentyl)-Verbindungen [C₅H₈{P(NR₂)₂}₂Pt(H)CH₂CMe₃] [P(NR₂)₂ = P[N(CH₂)₅-cyclo]₂ (**23**), P[N(CH₂)₄O-cyclo]₂ (**24**), die sich gegenüber reduktiver Eliminierung bei Temperaturen unterhalb 60°C als ähnlich inert erwiesen wie das bereits früher untersuchte P-C-substituierte Derivat [C₅H₈{P(C₆H₁₁-cyclo)₂}₂Pt(H)CH₂CMe₃]. Die Kristallstrukturen von [(1*S*,2*S*)-C₅H₈{P[OC₆H₉(Me)Pr^{*i*}-(1*R*)₂}₂Pt(CH₂CMe₃)₂], (1*S*,2*S*)-**12**, [C₅H₈{P[N(CH₂)₄O-cyclo]₂}₂Pt(CH₂CMe₃)₂], **15**, [(1*S*,2*S*)-C₅H₈{P[OC₆H₉(Me)Pr^{*i*}-(1*R*)₂}₂Pt(Cl)CH₂CMe₃], (1*S*,2*S*)-**18**, sowie von [C₅H₈{P(OPh)₂}₂PtCl₂], **22**, wurden durch Röntgenbeugung bestimmt. © 1998 Elsevier Science S.A. All rights reserved.

Keywords: P-ligands; Chirality; Platinum; C–H activation; X-ray structure analysis

1. Einleitung

Alkylhydridoplatin(II)-Chelatkomplexe des allgemeinen Typs [(chel-P₂)Pt(H)CH₂CMe₃] neigen unter relativ milden thermischen Bedingungen zur reduktiven Eliminierung von Neopentan und sind daher als Äquivalente elektronenreicher carbenoider d¹⁰-ML₂-Fragmente [(chel-P₂)Pt(0)] zu betrachten. Als solche besitzen sie ein erhebliches Potential für die Aktivierung von Kohlenstoff-Element-σ-Bindungen [2–4]. In einer früheren Arbeit hatten wir die von den enantiomerenreinen Formen des chiralen Chelatliganden *trans*-Cyclopentan-1,2-diyl-bis(dicyclohexylphosphan) koordinierten Komplexe [(+)-C₅H₈(PCy₂)₂Pt(H)CH₂CMe₃] und [(–)-C₅H₈(PCy₂)₂Pt(H)CH₂CMe₃] in Gegenwart racemischer Biaryle in Cyclohexan thermolysiert, um zu prüfen, ob im Zuge oxidativer C–H-Additionen freier Kohlenwasserstoffe an die reaktiven 14e-Intermediate [(+)-C₅H₈(PCy₂)₂Pt(0)] und [(–)-C₅H₈(PCy₂)₂Pt(0)] Möglichkeiten einer Chiralitätsdifferenzierung bestehen. Die dabei beobachteten unbefriedigenden optischen Ausbeuten hatten wir darauf zurückgeführt, daß die primär gebildeten Biarylhydrid-Derivate, [(+)-C₅H₈(PCy₂)₂Pt(H)biar] bzw. [(–)-C₅H₈(PCy₂)₂Pt(H)biar] (biarH = 2,2'-Di-*t*-butylbiphenyl oder 2,2'-Dimethylbinaphthyl), bei der für die in situ-Freisetzung des 14e-Teilchens erforderlichen Temperatur (68°C) infolge reduktiver Biaryl-Eliminierung und oxidativer Wiederanlagerung weitgehend racemisieren [5]. Von anderer Seite vorliegende Ergebnisse weisen nun darauf hin, daß thermisch aktivierte reduktive Eliminierungsprozesse aus Organoplatin(II)-Komplexen [1,2-C₂H₄(PR₂)₂Pt(H)CH₂CMe₃] dann erheblich erleichtert sind, wenn die Donatorfähigkeit des das Pt(0)-Fragment [1,2-C₂H₄(PR₂)₂Pt(0)] stützenden Chelatphosphans durch Einführung P–O- und P–N-gebundener Substituenten R eingeschränkt ist [6]. Dies veranlaßte uns, die Synthese- und Reaktionsschemie entsprechender Alkylhydridoplatin(II)-Derivate mit chiralen *trans*-Cyclopentan-1,2-diyl-bis(phosphonigsäurediester)- und *trans*-Cyclopentan-1,2-diyl-bis(phosphonigsäurediamid)-Chelatliganden, C₅H₈(PX₂)₂ (X = OR, NR₂), zu untersuchen.

2. Ergebnisse

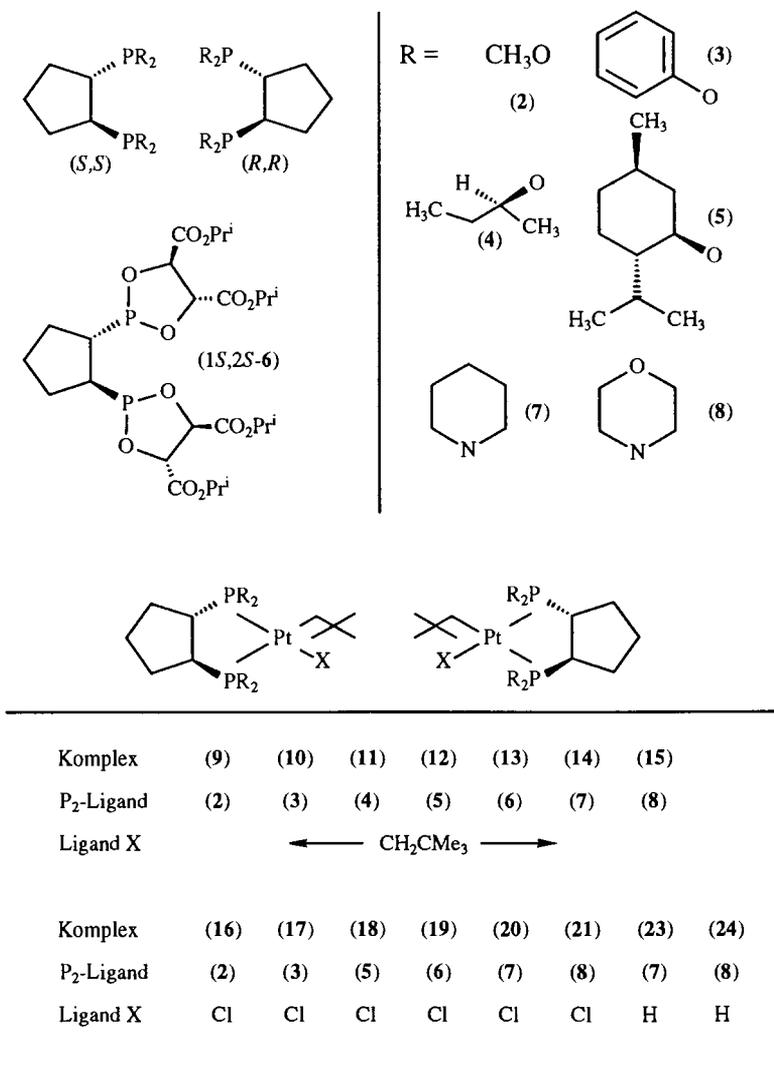
2.1. Synthese der Liganden

In racemischer Form erhielten wir die in Frage stehenden Bis(phosphonigsäurediester), C₅H₈{P(OR)₂}₂ [P(OR)₂ = P(OMe)₂ (**2**), P(OPh)₂ (**3**), P[OCH(Me)Et(*S*)]₂ (**4**), P[OC₆H₉(Me)Pr^{*i*}-(1*R*)₂] (**5**), P[OCH(CO₂Pr^{*i*}-(*R*)]₂ (**6**), und Bis(phosphonigsäurediamide), C₅H₈{P(NR₂)₂}₂ [P(NR₂)₂ = P[N(CH₂)₅-cyclo]₂ (**7**), P[N(CH₂)₄O-cyclo]₂ (**8**), durch Kondensation des Bis(phosphonigsäuredichlorids) rac-C₅H₈(PCl₂)₂ (**1**) [7,8] mit den entsprechenden Alkoholen, 1,2-Diolen oder sekundären Aminen in Diethylether bei –70°C (Schema 1). Die aus den Reaktionen von **1** mit den optisch aktiven OH-Komponenten (*S*)-(+)-2-Butanol, (–)-Menthol und L(+)-Weinsäurediisopropylester erhaltenen Produkte **4–6** fielen erwartungsgemäß als 1:1-Gemische der an den P-verknüpften Fünfring-Kohlenstoffatomen C-1 und C-2 (*S,S*)- bzw. (*R,R*)-konfigurierten Diastereomere an. Die Isolierung von (1*S*,2*S*)-**6** aus dem Isomerengemisch **6** wurde bereits früher beschrieben [9].

2.2. Synthese der Platinkomplexe

Mit den Chelatliganden **2–8** sollten zunächst Organoplatin(II)-Derivate des Dineopentyl-Typs [C₅H₈(PX₂)₂Pt(CH₂CMe₃)₂] sowie des Chloro(neopentyl)-Typs [C₅H₈(PX₂)₂Pt(Cl)CH₂CMe₃] erschlossen werden, um aus letzteren dann die für die beabsichtigten C–H-Aktivierungsreaktionen erforderlichen Hydrido(neopentyl)-Derivate [C₅H₈(PX₂)₂Pt(H)CH₂CMe₃] zu gewinnen (X = OR, NR₂).

Die Koordination von **2–8** an ein Platin(II)-Zentralatom gelang in der erwarteten Weise durch Substitution des Diolefin-Liganden des in dieser Hinsicht labilen Cyclooctadien-Komplexes [(1,5-C₈H₁₂)Pt(CH₂CMe₃)₂] [10], aus dem sich durch Umsetzung mit etwa äquimolaren Mengen des jeweils erforderlichen Bis(phosphonigsäurediesters) oder Bis(phosphonigsäurediamids) in THF bei Temperaturen zwischen 50 und 60°C die Dineopentyl-Verbindungen [C₅H₈{P(OR)₂}₂Pt(CH₂CMe₃)₂] [P(OR)₂ = P(OMe)₂ (**9**),



Schema 1.

P(OPh)₂ (**10**), P[OCH(Me)Et-(*S*)-(+)]₂ (**11**), P[OC₆H₉(Me)Pr^{*i*}-(*1R*)]₂ (**12**), P[OCH(CO₂Pr^{*i*})-(*R*)]₂ (**13**)] und [C₅H₈{P(NR₂)₂]₂Pt(CH₂CMe₃)₂] [P(NR₂)₂ = P[N(C-H₂)₅-cyclo]₂ (**14**), P[N(CH₂)₄O-cyclo]₂ (**15**)] (Schema 1) in guten Ausbeuten darstellen ließen. Da bei diesen Synthesen der Bis(phosphonigsäurediester) **6** als reines Diastereomer (*1S,2S*)-**6** Verwendung fand, wurde dessen Organoplatin-Derivat **13** zwangsläufig als gleichfalls diastereomerenreiner Komplex [(*1S,2S*)-C₅H₈{P[OCH(CO₂Pr^{*i*})-(*R*)]₂}Pt(CH₂CMe₃)₂], (*1S,2S*)-**13**, erhalten. Die Chelatliganden **4** und **5** kamen hingegen als äquimolare Diastereomeregemische zum Einsatz, aus denen die abgeleiteten Komplexe **11** und **12** ohne erkennbare Diastereoselektivität als 1:1-Gemische der jeweiligen [(*1S,2S*)-C₅H₈{P(OR)₂}Pt(CH₂CMe₃)₂]- und [(*1R,2R*)-C₅H₈{P(OR)₂}Pt(CH₂CMe₃)₂]-Formen gebildet wurden. Dies äußerte sich im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von **11** darin, daß für die jeweiligen Stereoisomere deutlich separierte Signale gleicher Inten-

sität bei $\delta = 133.5$ (¹*J*(Pt,P) = 2378 Hz) und $\delta = 135.0$ (¹*J*(Pt,P) = 2390 Hz) zu beobachten waren. In den diastereomeren Molekülen der (*1R*)-Menthoxy-substituierten Verbindung **12** erwiesen sich die ³¹P-Kerne demgegenüber als nahezu isochron und lieferten dementsprechend zwei praktisch zusammenfallende Resonanzsignale bei $\delta = 138.56$ (¹*J*(Pt,P) = 2336 Hz) und $\delta = 138.58$ (¹*J*(Pt,P) = 2355 Hz), deren Verschiebungsdifferenz den Lagen der Zentren der zugehörigen ¹⁹⁵Pt-Satelliten entnommen wurde. Während die diastereomeren Komplexe **11** nicht getrennt werden konnten, ließ sich bei **12** durch Kristallisation aus Ether/Pentan bei Raumtemperatur eines der beiden Stereoisomere, [(*1S,2S*)-C₅H₈{P[OC₆H₉(Me)Pr^{*i*}-(*1R*)]₂}Pt(CH₂CMe₃)₂], (*1S,2S*)-**12**, als einkristallines Material separieren.

Die Chloro(neopentyl)-Verbindungen [C₅H₈{P(OR)₂}₂Pt(Cl)CH₂CMe₃] [P(OR)₂ = P(OMe)₂ (**16**), P(OPh)₂ (**17**), P[OC₆H₉(Me)Pr^{*i*}-(*1R*)]₂ (**18**), P[OCH-

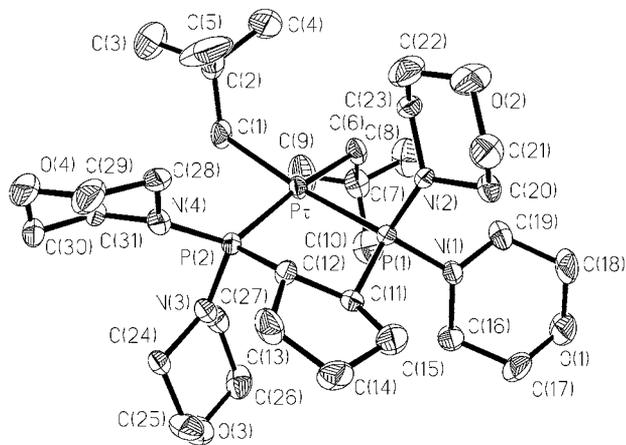


Abb. 2. Strukturmodell von $[\text{C}_5\text{H}_8\{\text{P}[\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O-cyclo}_2\}_2]\text{Pt}(\text{CH}_2\text{-CMe}_3)_2$, **15**. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Valenz- und Torsionswinkel ($^\circ$): Pt–P(1), 2.307(3); Pt–P(2), 2.293(3); Pt–C(1), 2.16(1); Pt–C(6), 2.12(1). P(1)–Pt–P(2), 86.1(1); P(1)–Pt–C(1), 171.0(4); P(1)–Pt–C(6), 92.2(3); P(2)–Pt–C(1), 93.3(3); P(2)–Pt–C(6), 171.7(3); C(1)–Pt–C(6), 89.6(5). P(1)–Pt–P(2)–N(3), -98.4 ; P(1)–Pt–P(2)–N(4), 137.0; P(2)–Pt–P(1)–N(1), 132.8; P(2)–Pt–P(1)–N(2), -103.8 .

THF mit $\text{Na}[\text{BH}(\text{OME})_3]$ umgesetzt, wobei das Fortschreiten der Reaktion $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch bequem zu verfolgen war:

Die Komplexe **20** und **21** reagierten bei Raumtemperatur innerhalb 15 min vollständig zu dementsprechenden Hydridderivaten $[\text{C}_5\text{H}_8\{\text{P}[\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{-cyclo}_2\}_2]\text{Pt}(\text{H})\text{CH}_2\text{CMe}_3$, **23**, und $[\text{C}_5\text{H}_8\{\text{P}[\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O-cyclo}_2\}_2]\text{Pt}(\text{H})\text{CH}_2\text{CMe}_3$, **24**. Diese lagen auch nach zweistündiger Dauer in Lösung noch unverändert vor und wurden nach Entfernen des Lösemittels als nicht

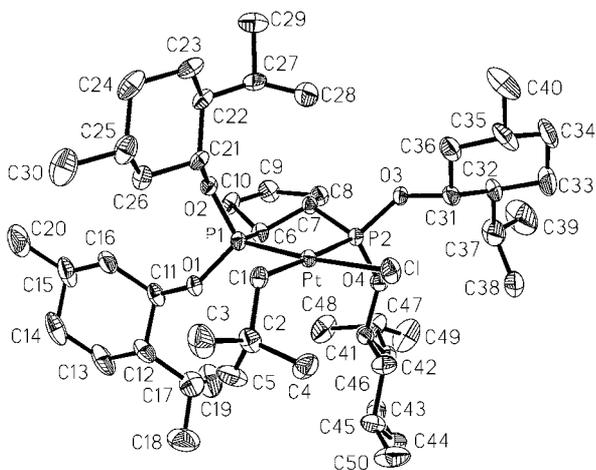


Abb. 3. Strukturmodell von $[(1S,2S)\text{-C}_5\text{H}_8\{\text{P}[\text{OC}_6\text{H}_9(\text{Me})\text{Pr}^i\text{-}(1R)]_2\}_2]\text{Pt}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{CMe}_3$, (1S,2S)-**18**. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Valenz- und Torsionswinkel ($^\circ$): Pt–Cl, 2.366(2); Pt–P(1), 2.185(2); Pt–P(2), 2.295(2); Pt–C(1), 2.117(7). Cl–Pt–P(1), 175.45(8); Cl–Pt–P(2), 92.15(7); Cl–Pt–C(1), 88.9(2); P(1)–Pt–P(2), 86.56(7); P(1)–Pt–C(1), 92.3(2); P(2)–Pt–C(1), 178.2(2). P(1)–Pt–P(2)–O(3), 126.1; P(1)–Pt–P(2)–O(4), -104.5 ; P(2)–Pt–P(1)–O(1), 130.3; P(2)–Pt–P(1)–O(2), -103.4 .

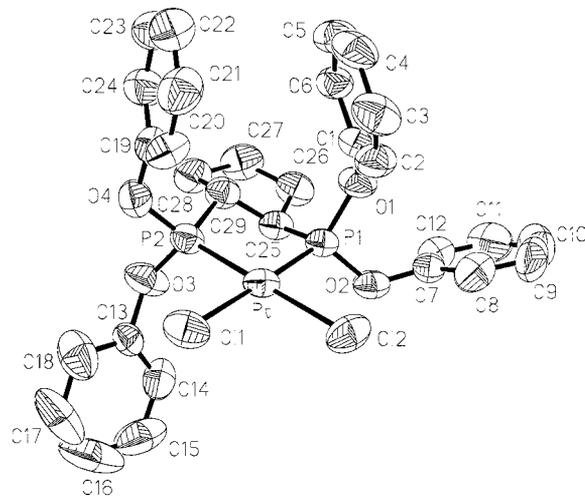


Abb. 4. Strukturmodell von $[\text{C}_5\text{H}_8\{\text{P}(\text{OPh})_2\}_2]\text{PtCl}_2$, **22**. Ausgewählte Bindungslängen (Å), Valenz- und Torsionswinkel ($^\circ$): Pt–Cl(1), 2.347(2); Pt–Cl(2), 2.346(2); Pt–P(1), 2.203(2); Pt–P(2), 2.199(2). Cl(1)–Pt–Cl(2), 90.87(9); Cl(1)–Pt–P(1), 177.72(8); Cl(1)–Pt–P(2), 91.49(9); Cl(2)–Pt–P(1), 91.39(9); Cl(2)–Pt–P(2), 177.47(8); P(1)–Pt–P(2), 86.24(8). P(1)–Pt–P(2)–O(3), 107.1; P(1)–Pt–P(2)–O(4), -131.2 ; P(2)–Pt–P(1)–O(1), 98.8; P(2)–Pt–P(1)–O(2), -137.9 .

kristallisierende Öle erhalten. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Resonanzspektren beider Produkte zeigen, ähnlich wie die der Ausgangsverbindungen **20** und **21**, AX-Spinsysteme mit ^{195}Pt -Satelliten. Während aber **20** und **21** wegen des unterschiedlichen *trans*-Einflusses von Chlorid und Neopentyl auf die direkte ^{195}Pt , ^{31}P -Kopplung jeweils durch eine sehr große Kopplungskonstante $^1J(\text{Pt},\text{P})$ von ca. 5200 Hz (*trans* Pt–Cl) und eine, im Vergleich dazu deutlich herabgesetzte, weitere Platin–Phosphor-Kopplung von ca. 2000 Hz (*trans* Pt–C) gekennzeichnet sind, weisen sich **23** und **24** wegen der Gegenwart der beiden etwa gleich starken *trans*-Einfluß-Liganden Hydrid und Neopentyl durch die dafür typischen Kopplungskonstanten $^1J(\text{Pt},\text{P})$ von ca. 2100 Hz bis maximal ca. 2400 Hz aus.

Die Komplexe **23** und **24** ließen bei Raumtemperatur keinerlei Anzeichen einer reduktiven Eliminierung von Neopentyl erkennen. Dementsprechend erforderten auch C–H-aktivierende Reaktionen an diesen Komplexen Temperaturen oberhalb 60°C , was am Beispiel der Thermolysen der Verbindungen in Benzol gezeigt wurde. In beiden Fällen bildeten sich unter diesen Bedingungen langsam C–H-Spaltungsprodukte, $[\text{C}_5\text{H}_8\{\text{P}[\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{-cyclo}_2\}_2]\text{Pt}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_5$ bzw. $[\text{C}_5\text{H}_8\{\text{P}[\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O-cyclo}_2\}_2]\text{Pt}(\text{H})\text{C}_6\text{H}_5$, die ähnlich wie ihre Hydrido(neopentyl)-Analoga in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren an ^{195}Pt -flankierten AX-Systemen mit Platin–Phosphor-Kopplungen von ca. 2200 Hz bis ca. 2400 Hz erkennen waren. Allerdings verlief nur die Thermolyse des piperidino-substituierten Komplexes **23** ausschließlich auf diesem Wege. Bei der thermischen Zersetzung des morpholino-substituierten Derivats **24** wurde mit etwa 40% des Gesamtumsatzes das Auftreten einer

weiteren Verbindung beobachtet, deren $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Signal einem von ^{195}Pt -Satelliten begleiteten A_2 -Singulett bei $\delta = 62.9$ mit $^1J(\text{Pt},\text{P}) = 4278$ Hz entsprach. Bei diesem sich mit der Zeit in undefinierter Weise zersetzenden und daher nicht sicher zu charakterisierenden Komplex handelt es sich möglicherweise um ein Addukt des Typs $[\text{C}_5\text{H}_8\{\text{P}[\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O-cyclo}\}_2\text{Pt}(\text{OR}_2)_x]$ ($x = 1$ oder 2), bei dem die Ethergruppierung OR_2 entweder ein von der Synthese des Hydrido(neopentyl)-Komplexes **24** mitgeschlepptes THF-Molekül darstellt oder aber für einen Morpholin-Ring des Chelatliganden desselben oder eines anderen Komplexmoleküls steht. Diese versuchsweise Zuordnung stützt sich auf den Vergleich mit einschlägigen NMR-Parametern, die von anderer Seite [6] für ähnliche Solvate, z.B. $[1,2\text{-C}_2\text{H}_4\{\text{P}(\text{OCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{-spiro}\}_2\text{Pt-THF}]$ ($^1J(\text{Pt},\text{P}) = 4537$ Hz), mitgeteilt wurden. Ein Pt-Pt-verknüpfter zweikerniger Pt(I)- oder Pt(0)-Komplex des Typs $[\text{L}_2\text{PtH}]_2$ bzw. $[\text{L}_2\text{Pt}]_2$, ist wegen der gänzlich anderen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Charakteristika solcher Systeme [6,11] als Alternative sicher auszuschließen.

Die Reaktionen des (1*R*)-Menthoxy-substituierten Komplexes **18** mit $\text{Na}[\text{BH}(\text{OMe})_3]$ verliefen völlig anders als die der Bis(phosphonigsäurediamid)-Derivate **20** und **21**. Ein hydridisches Produkt, $[\text{C}_5\text{H}_8\{\text{P}[\text{OC}_6\text{H}_5(\text{Me})\text{Pr}^i\text{-}(1R)]_2\}_2\text{Pt}(\text{H})\text{CH}_2\text{CMe}_3]$, ließ sich hier— auch bei Variation von Reaktionsdauer, Reaktionstemperatur und Mengenverhältnissen der Reaktanden— nicht nachweisen. Einziges Reaktionsprodukt war ein Komplex, dessen $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Signal (in THF- d_8) bei Einsatz von diastereomerenreinem (1*S*,2*S*)-**18** aus einem A_2 -Singulett bei $\delta = 158.1$ mit einer $^1J(\text{Pt},\text{P})$ -Kopplung von 2438 Hz bestand. Wurde das 1:1-Gemisch der (1*S*,2*S*)- und (1*R*,2*R*)-Diastereomere von **18** verwendet, so beobachtete man (in Benzol- d_6) folgendes $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum: $\delta = 157.7$ (s, $^1J(\text{Pt},\text{P}) = 2434$ Hz; (1*S*,2*S*)-Epimer) und $\delta = 157.5$ (s, $^1J(\text{Pt},\text{P}) = 2475$ Hz; (1*R*,2*R*)-Epimer). Die fragliche Verbindung lag bei Reaktionszeiten von einigen Stunden als einziger metallorganischer Komplex neben der noch weitgehend unveränderten Ausgangssubstanz **18** vor, überwog nach mehreren Tagen im Reaktionsgemisch, war schließlich in Lösung als alleiniges Produkt zugegen und ließ sich daraus als thermisch beständiges Öl isolieren. Die Einfachheit der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektren und die Größenordnung von $^1J(\text{Pt},\text{P})$ sprechen dafür, daß in *trans*-Position zu den Pt–P-Bindungen zwei identische, starke *trans*-Einfluß-Liganden koordiniert sind. Da NMR-spektroskopischer Anhalt für die Gegenwart von Pt–H-Bindungen im Molekül nicht gewonnen werden konnte, können dies nur über Kohlenstoff gebundene Gruppen sein. Dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektrum waren ausschließlich CH-, CH_2 - und CH_3 -Signale des Chelatliganden zu entnehmen, die durch DEPT-Pulsfolgen weitgehend zugeordnet werden konnten; das für alle $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch charakterisierte Neope-

ntylkomplexe dieser Arbeit typische $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ -Singulett bei $\delta \cong 36$ fehlte hingegen. Diese Befunde und die thermische Beständigkeit des erhaltenen Produktes lassen es zwar nicht als zwingend aber doch als wahrscheinlich erscheinen, daß die Verbindung als einkerniger Komplex vorliegt, der an je einem der Menthoxy-Reste des Chelatliganden so cyclometalliert ist, daß ein dem Singulett-Charakter der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -Spektren Rechnung tragendes C_2 -symmetrisches Molekül $[(\text{P} \cap \text{C})_2\text{Pt}]$ entsteht. Verbindungen dieses Typs sind aus der Literatur bekannt und, wie am Beispiel von $[1,3\text{-C}_3\text{H}_6\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-}o)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{-}o\}_2\text{Pt}]$ [12] nachgewiesen, von beachtlicher thermischer Stabilität. Allerdings erlaubte das linienreiche $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des hier beschriebenen Komplexes keinen Rückschluß darauf, über welche der Menthoxy-C-Atome die Metallacyclen geschlossen sein könnten. Die wahrscheinlichsten Kandidaten sind die Kohlenstoffatome an der Ringposition '6' der äquatorial ausgerichteten Reste, z.B. C(36) in Abb. 3, da deren Metallierung zu besonders stabilen fünfgliedrigen Chelatringen bei Aufrechterhaltung einer weitgehend planaren Koordinationsgeometrie führen würde.

3. Diskussion

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit bestand darin, die Bedingungen abzuklären, unter denen thermisch aktivierte reduktive Eliminierungsprozesse aus Hydrido(neopentyl)platin(II)-Komplexen mit chiralen Cyclopentan-1,2-diyl-bis(phosphonigsäurediester)- und Cyclopentan-1,2-diyl-bis(phosphonigsäurediamid)-Chelatliganden unter Freisetzung reaktiver d^{10} - ML_2 -Fragmente $[\text{C}_5\text{H}_8(\text{PX}_2)_2\text{Pt}(0)]$ ($\text{X} = \text{OR}, \text{NR}_2$) ablaufen. Die diesbezüglich untersuchten Bis(phosphonigsäurediamid)-Derivate $[\text{C}_5\text{H}_8\{\text{P}(\text{NR}_2)_2\}_2\text{Pt}(\text{H})\text{CH}_2\text{CMe}_3]$ mit $\text{NR}_2 = \text{N}(\text{CH}_2)_5\text{-cyclo}$ (**23**) oder $\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O-cyclo}$ (**24**) erwiesen sich in Lösung bei Temperaturen unterhalb 50°C als thermisch robust und reagierten erst oberhalb 60°C mit Benzol unter C–H-Spaltung. Sie sind damit kaum labiler als ihr P–C-substituiertes Analogon $[\text{C}_5\text{H}_8\{\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-cyclo})_2\}_2\text{Pt}(\text{H})\text{CH}_2\text{CMe}_3]$, welches bei 68°C C–H-Bindungen freier Kohlenwasserstoffe spaltet [5], aber deutlich inerte als vergleichbare Hydrido(neopentyl)-Verbindungen mit ethan-1,2-diyl-verknüpften Bis(phosphonigsäurediamid)-Liganden wie z.B. $[\text{C}_2\text{H}_4\{\text{P}[\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{-cyclo}\}_2\text{Pt}(\text{H})\text{CH}_2\text{CMe}_3]$ und $[\text{C}_2\text{H}_4\{\text{P}[\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O-cyclo}\}_2\text{Pt}(\text{H})\text{CH}_2\text{CMe}_3]$, die bei erheblich niedrigeren Temperaturen mit Benzol und anderen Kohlenwasserstoffen zur Reaktion gebracht werden konnten [6]. Es ist daher nicht davon auszugehen, daß die hier beschriebenen P–N-substituierten Komplexe $[\text{C}_5\text{H}_8(\text{PX}_2)_2\text{Pt}(0)]$ -Äquivalente darstellen, die bei Koordination der optisch reinen P_2 -Liganden [13,14] enantiodifferenzierende oxidative C–H-Addi-

tionen unter weitgehender Unterdrückung der zur Racemisierung führenden Rückreaktion [5] ermöglichen könnten. Ähnliches gilt für den diastereomerenrein zugänglichen Bis(phosphonigsäurediester)-Komplex [(1*S*, 2*S*)-C₅H₈{P[OC₆H₉(Me)Pr^{*i*}-(1*R*)]₂}₂Pt(Cl)CH₂CMe₃], (1*S*, 2*S*)-**18**, bzw. dessen mit Na[BH(OMe)₃] gebildetes Reduktionsprodukt, in dem sich ein Cl⁻/H⁻-ausgetauschtes Derivat überhaupt nicht nachweisen ließ. In diesem Fall scheint die Koordinationssphäre sterisch so überfrachtet zu sein, daß offenbar die dann günstige Cyclometallierung [15] als Weg der Stabilisierung beschränkt wird.

4. Experimenteller Teil

4.1. Arbeitstechnik und apparatives Instrumentarium

Alle Arbeiten unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit. — NMR-Spektren: Jeol FT-JNM-GX 270, Jeol FT-JNM-EX 270 (269.6 MHz für ¹H, 67.6 MHz für ¹³C, 109.4 MHz für ³¹P) und Bruker DPX 300 (300.1 MHz für ¹H, 75.5 MHz für ¹³C, 121.5 MHz für ³¹P); ¹H- und ¹³C-Verschiebungen relativ zu einem internen Si(CH₃)₄-Standard; Referenzierung der ³¹P{¹H}-Spektren gegen H₃PO₄ ext.; Verschiebungen zu tiefem Feld mit positivem Vorzeichen. — Massenspektren: Varian MAT 212 und Jeol JMS 700. — Optische Drehwerte: Schmidt & Haensch POLARTRONIC E.

4.2. Synthesen der Liganden

4.2.1. C₅H₈{P(OMe)₂}₂ (**2**)

8.1 ml (0.2 mol) Methanol und 16.1 ml (0.2 mol) Pyridin wurden in 200 ml Diethylether gelöst, auf –70°C gekühlt und innerhalb 30 min unter Rühren mit einer Lösung von 13.6 g (0.05 mol) rac-C₅H₈(PCl₂)₂ (**1**) [7,8] in 30 ml Et₂O versetzt. Nach Erwärmen der Mischung auf Raumtemperatur wurde noch 2 h gerührt, wobei weiteres Lösemittel zugegeben werden mußte, um die durch die Abscheidung des gebildeten Pyridiniumchlorids pastös werdende Mischung rührbar zu halten. Nach Filtration und gründlichem Waschen des Filterkuchens mit Ether wurden alle bei Raumtemperatur im Vakuum flüchtigen Anteile entfernt und das als farblose klare Flüssigkeit verbleibende Produkt **2** zur weiteren Reinigung im Hg-Diffusionspumpenvakuum bei 95°C (Kopftemperatur) destilliert. — Ausb.: 9.7 g (76%). — ¹H-NMR (269.6 MHz, CDCl₃): δ = 1.60–1.90 (m; 6H, CH₂), 2.05–2.25 (m; 2H, CH), 3.60, 3.69 (je A₃XX'A₃-d, ΣJ(P,C) = 10.7 Hz; je 6H, OCH₃). — ¹³C{¹H}-NMR (67.6 MHz, CDCl₃): δ = 26.7 (m; CH₂), 40.8 (AXX'-t, ΣJ(P,C) = 42 Hz; CH), 54.1, 54.5 (je AXX'-t, ΣJ(P,H) = 13 Hz; je OCH₃). — ³¹P{¹H}-NMR (109.4 MHz, CDCl₃): δ = 183.4 (s). — EI-MS (25°C, 70 eV): *m/z* = 254 [M]⁺, 223, 192, 161, 130 [M–nOCH₃]⁺

(*n* = 1–4), 99, 68 [M–4OCH₃–*n*P]⁺ (*n* = 1, 2).

Folgende Liganden wurden in völlig analoger Weise erhalten, wobei auch Triethylamin anstelle von Pyridin als Hilfsbase verwendet werden kann.

4.2.2. C₅H₈{P(OPh)₂}₂ (**3**)

Ansatz: 8.2 g (0.03 mol) **1**, 11.3 g (0.12 mol) Phenol und 9.7 ml Pyridin (0.12 mol) in 250 ml Diethylether. — Ausb.: 11.8 g (78%) **3** als nicht destillierbares blaßgelbes Öl. — ¹H-NMR (269.6 MHz, CDCl₃): δ = 1.75–1.90 (m; 2H, CH₂), 1.95–2.26 (m; 4H, CH₂), 2.63–2.82 (m; 2H, CH), 6.85 (m, 4H, C₆H₅), 7.02, 7.25 (je m; je 8H, C₆H₅). — ¹³C{¹H}-NMR (67.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 27.0 (m; CH₂), 43.0 (AXX'-t, ΣJ(P,C) = 38 Hz; CH), 119.7, 119.9 (je AXX'-t, ΣJ(P,C) = 9 Hz; je *ortho*-C), 123.5 (s; *para*-C), 129.6 (s; *meta*-C), 155.7, 156.0 (je AXX'-t, ΣJ(P,C) = 5 Hz; je *ipso*-C). — ³¹P{¹H}-NMR (109.4 MHz, CDCl₃): δ = 177.2 (s). — EI-MS (120°C, 70 eV): *m/z* = 501 [M–H]⁺, 425 [M–C₆H₅]⁺, 409 [M–OC₆H₅]⁺, 332 [M–C₆H₅–OC₆H₅]⁺, 99, 68 [M–4OCH₃–*n*P]⁺ (*n* = 1, 2).

4.2.3. C₅H₈{P[OCH(Me)Et-(*S*)]₂}₂ (**4**), Diastereomeregemisch

Ansatz: 4.6 g (16.8 mmol) **1**, 6.2 ml (67.5 mmol) (*S*)-(+)-Butan-2-ol und 5.4 ml (67.5 mmol) Pyridin in 200 ml Diethylether. — Ausb.: 5.3 g (74%) **4** als farblose klare Flüssigkeit mittlerer Viskosität, die im Hg-Diffusionspumpenvakuum bei 95–130°C übergeht. — ¹³C{¹H}-NMR (67.6 MHz, C₆D₆): δ = 9.8, 10.2 (je s; je CH₂CH₃), 21.9, 22.2 (je s; je CHCH₃), 27.5 (m; Fünfring-CH₂), 31.5, 31.7 (je s; je CH₂CH₃), 43.7 (AXX'-dd, J(P,C) = 11, 18 Hz; PCH), 76.5, 77.5 (je AXX'-t, ΣJ(P,C) = 17 Hz; je POCH). — ³¹P{¹H}-NMR (109.4 MHz, CDCl₃): δ = 177.0, 177.5 (je s). — EI-MS (25°C, 70 eV): *m/z* = 423 [M]⁺, 366, 309, 252, 195 [M–*n*C₄H₉]⁺ (*n* = 1–4), 350, 277, 204, 131 [M–*n*OC₄H₉]⁺ (*n* = 1–4), 293 [M–C₄H₉–OC₄H₉]⁺, 246 [M–P(OC₄H₉)₂]⁺. — [α]_D = +13.8 (*c* = 0.05, Ethanol).

4.2.4. C₅H₈{P[OC₆H₉(Me)Pr^{*i*}-(1*R*)]₂}₂ (**5**), Diastereomeregemisch

Ansatz: 6.8 g (0.025 mol) **1**, 15.6 g (0.10 mol) (–)-Menthol und 8.0 ml (0.10 mol) Pyridin in 225 ml Diethylether. — Ausb.: 12.4 g (66%) **5** als nicht destillierbares weißlich trübes Öl. — ¹³C{¹H}-NMR (67.6 MHz, CDCl₃): δ = 15.8, 16.6, 20.8, 20.9 (je s; je CH(CH₃)₂), 21.8, 21.9 (je s; je CHCH₃), 22.8, 22.9 (je s; je Menthoxy-C⁽³⁾H₂), 25.8, 25.9 (je s; je CH(CH₃)₂), 26.5 (m; Fünfring-CH₂), 31.4, 31.6 (je s; je CHCH₃), 33.8, 34.0 (je s; je Menthoxy-C⁽⁴⁾H₂), 43.5 (s; Menthoxy-C⁽⁶⁾H₂), 48.5–48.7 (m; CHCH(CH₃)₂ und PCH), 77.2–78.8 (m, CDCl₃-überlagert; POCH). — ³¹P{¹H}-NMR (109.4 MHz, CDCl₃): δ = 176.5, 177.6 (je s). — EI-MS (200°C, 70 eV): *m/z* = 751 [M]⁺, 646, 631 [M–*n*CH₃]⁺ (*n* = 7, 8), 612, 474, 334 [M–*n*C₁₀H₁₉]⁺ (*n* = 1–3), 596, 131 [M–

$n\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}^+$ ($n = 1, 4$), 410 $[\text{M}-2\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}-\text{P}]^+$.— $[\alpha]_{\text{D}} = -113.4$ ($c = 0.05$, Ethanol).

4.2.5. $\text{C}_5\text{H}_8\{\text{P}[\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{-cyclo}]_2\}_2$ (**7**)

Ansatz: 3.0 g (10.9 mol) **1**, 4.3 ml (43.7 mmol) Piperidin und 6.1 ml (43.7 mmol) Triethylamin in 350 ml Diethylether.—Ausb.: 4.9 g (96%) **7** als blaßgelbes Wachs.— $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 24.5$ (t, $^3J(\text{P},\text{C}) = 4$ Hz; Fünfring- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 25.7, 25.8 (je s; PCHCH₂ und Sechsring- $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2$), 27.8, 28.0 (je AXX' -t, $\Sigma J(\text{P},\text{C}) = 3$ Hz; je NCH_2CH_2), 38.2 (AXX' -d, $\Sigma J(\text{P},\text{C}) = 12$ Hz; PCH), 50.9, 51.1 (je AXX' -t, $\Sigma J(\text{P},\text{C}) = 14$ Hz; je NCH_2).— $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 100.7$ (s).—FD-MS (CH_2Cl_2 , 35 mA, 7 kV): $m/z = 466$ $[\text{M}]^+$.

4.2.6. $\text{C}_5\text{H}_8\{\text{P}[\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{-O-cyclo}]_2\}_2$ (**8**)

Ansatz: 4.8 g (17.4 mmol) **1**, 6.1 ml (69.7 mmol) Morpholin und 9.7 ml (69.7 mmol) Triethylamin in 450 ml Diethylether.—Ausb.: 7.0 g (84%) **8** als weiße nadelförmige Kristalle (aus Diethylether bei -20°C).—Anal. Gef.: C, 52.76; H, 8.79; N, 11.38. $\text{C}_2\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_2$ (474.52) ber.: C, 53.16; H, 8.50; N, 11.81%.— ^1H -NMR (300.1 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.69$ – 1.72 , 1.86 – 1.95 , 2.00 – 2.16 (je m; je 2H, Fünfring- CH_2), 2.55 – 2.61 (m; 2H, CH), 2.67 – 3.00 (m; 16H; NCH_2), 3.38 – 3.58 (m; 16H, OCH_2).— $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 23.9$ (t, $^3J(\text{P},\text{C}) = 4$ Hz; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 26.9 (AXX' -t, $\Sigma J(\text{P},\text{C}) = 19$ Hz; PCHCH₂), 36.5 (AXX' -d, $\Sigma J(\text{P},\text{C}) = 13$ Hz; PCH), 49.6, 49.9 (je AXX' -t, $\Sigma J(\text{P},\text{C}) = 12$ Hz; NCH_2), 67.5, 67.7 (je AXX' -t, $\Sigma J(\text{P},\text{C}) = 7$ Hz; OCH_2).— $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (121.5 MHz, C_6D_6): $\delta = 99.8$ (s).—FD-MS (CH_2Cl_2 , 35 mA, 7 kV): $m/z = 474$ $[\text{M}]^+$.

4.3. Synthese der Platinkomplexe

4.3.1. $[\text{C}_5\text{H}_8\{\text{P}(\text{OMe})_2\}_2\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2]$ (**9**)

Eine Lösung von 2.19 g (8.0 mmol) **2** und 3.40 g (7.6 mmol) $[(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2]$ [**10**] in 60 ml THF wurde 12 h in der Siedehitze gerührt. Der nach Entfernen des Lösemittels erhaltene Rückstand wurde in Ethanol aufgenommen, wobei sich eine weiße Suspension bildete, aus der das Reaktionsprodukt abfiltriert wurde.—Ausb.: 3.80 g (85%).—Anal. Gef.: C, 38.42; H, 7.76. $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{O}_4\text{P}_2\text{Pt}$ (591.58) ber.: C, 38.58; H, 7.16%.— ^1H -NMR (269.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.2$ (m; 2H, PtCH_2), 1.57 (s; 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.7–1.8 (m; 6H, Fünfring- CH_2), 2.8 (m; 2H, CH), 3.20, 3.59 (je $\text{A}3\text{XX}'\text{A}'_3$ -d, $\Sigma J(\text{P},\text{H}) = 13.4$ Hz; je 6H, OCH_3).— $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 21.2$ (m; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 30.6, 32.6 (je m; je PCHCH₂), 36.6 (s, $^3J(\text{Pt},\text{C}) = 45$ Hz; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 38.0 [AXX' -t, $\Sigma(J(\text{P},\text{C}) = 16$ Hz; PtCH_2 (^{195}Pt -Satelliten unbeobachtet)], 52.3 (AXX' -t, $\Sigma J(\text{P},\text{C}) = 24$ Hz), 54.3 (AXX' -t, $\Sigma J(\text{P},\text{C}) = 37$ Hz) (je OCH_3), 55.5 (AXX' -qui, $\Sigma J(\text{P},\text{C}) = 49$ Hz; PCH);

$\text{C}(\text{CH}_3)_3$ unbeobachtet.— $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 143.8$ (s, $^1J(\text{Pt},\text{P}) = 2359$ Hz).

Auf gleichem Wege erhalten wurden die Komplexe **10–15**.

4.3.2. $[\text{C}_5\text{H}_8\{\text{P}(\text{OPh})_2\}_2\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2]$ (**10**)

Ansatz: 2.00 g (4.0 mmol) **3** und 1.40 g (3.1 mmol) $[(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2]$ in 100 ml THF.—Ausb.: 1.73 g (66%) **10** als blaßgelbes Pulver (nach säulenchromatographischer Reinigung des Rohprodukts auf Kieselgel/Pentan; $R_f = 0.21$).—Anal. Gef.: C, 55.68; H, 6.26. $\text{C}_{39}\text{H}_{50}\text{O}_4\text{P}_2\text{Pt}$ (839.87) ber.: C, 55.77; H, 6.00%.— $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 141.5$ (s, $^1J(\text{Pt},\text{P}) = 2233$ Hz).

4.3.3. $[\text{C}_5\text{H}_8\{\text{P}[\text{OCH}(\text{Me})\text{Et}(\text{S})]_2\}_2\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2]$ (**11**, Diastereomergemisch)

Ansatz: 1.87 g (4.4 mmol) **4** und 1.70 g (3.8 mmol) $[(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2]$ in 100 ml THF.—Ausb.: 1.23 g (43%) **11** als blaßgelbes Pulver (nach Säulenchromatographie auf Kieselgel mit THF/Pentan (1:10) als Laufmittel; $R_f = 0.83$).—Anal. Gef.: C, 48.75; H, 8.64. $\text{C}_{31}\text{H}_{66}\text{O}_4\text{P}_2\text{Pt}$ (759.91) ber.: C, 48.99; H, 8.75%.— $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.6 MHz, C_6D_6): $\delta = 9.2$, 9.3, 9.4, 9.6 (je s; je CH_2CH_3), 20.8, 21.6 (br), 21.8 (je s; $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ und CHCH_3), 30.6, 31.8 (je m; je PCHCH₂), 31.0, 31.3 (je s; je CH_2CH_3), 36.7 (s, $^3J(\text{Pt},\text{C}) = 47$ Hz; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 37.9 [AXX' -t (br), $\Sigma(J(\text{P},\text{C}) \cong 15$ Hz; PtCH_2 (^{195}Pt -Satelliten unbeobachtet)], 55.0–57.3 (m, PCH), 73.8 (1C), 74.6 (1C), 76.0 (2C) (je m; je POCH); $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ unbeobachtet.— $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 133.5$ (s, $^1J(\text{Pt},\text{P}) = 2378$ Hz), 135.0 (s, $^1J(\text{Pt},\text{P}) = 2390$ Hz).— $[\alpha]_{\text{D}} = +1.3$ ($c = 0.09$, THF).

4.3.4. $[\text{C}_5\text{H}_8\{\text{P}[\text{OC}_6\text{H}_9(\text{Me})\text{Pr}^i\text{-}(1\text{R})]_2\}_2\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2]$ (**12**, Diastereomergemisch)

Ansatz: 2.84 g (3.8 mmol) **5** und 1.40 g (3.1 mmol) $[(1,5\text{-C}_8\text{H}_{12})\text{Pt}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_2]$ in 100 ml THF.—Ausb.: 2.57 g (76%) **12** als weißer Feststoff.—Anal. Gef.: C, 60.60; H, 9.54. $\text{C}_{55}\text{H}_{106}\text{O}_4\text{P}_2\text{Pt}$ (1088.42) ber.: C, 60.69; H, 9.82%.— $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 16.6$, 17.2, 21.8, 22.2 (je s; je $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.4, 22.7 (je s, je CHCH_3), 23.1, 23.2, 23.4, 23.6 (je s; Menthoxy- $\text{C}^{(3)}\text{H}_2$ und $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.8 (m; Fünfring- CH_2), 32.0, 32.4 (je s; je CHCH_3), 34.0, 34.2 (je s; je Menthoxy- $\text{C}^{(4)}\text{H}_2$), 36.8 (s, $^3J(\text{Pt},\text{C}) = 42$ Hz; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 37.1 [AXX' -t (br), $\Sigma(J(\text{P},\text{C}) \cong 12$ Hz; PtCH_2 (^{195}Pt -Satelliten unbeobachtet)], 44.4, 45.6 (je s; je Menthoxy- $\text{C}^{(6)}\text{H}_2$), 49.6, 49.8 (je s; je $\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$), 56.4 (AXX' -qui, $\Sigma J(\text{P},\text{C}) = 48$ Hz; PCH), 78.3 (AXX' -t, $\Sigma J(\text{P},\text{C}) = 24$ Hz), 78.8 (AXX' -t, $\Sigma J(\text{P},\text{C}) = 32$ Hz) (je POCH); $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ unbeobachtet.— $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (109.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 138.56$ (s, $^1J(\text{Pt},\text{P}) = 2336$ Hz), 138.58 (s, $^1J(\text{Pt},\text{P}) = 2355$ Hz).— $[\alpha]_{\text{D}} = -99.8$ ($c = 0.05$, THF).

4.3.5. [(1*S*,2*S*)-C₅H₈{P[OCH(CO₂Prⁱ)-(R)-]₂}₂Pt(CH₂-CMe₃)₂] [(1*S*,2*S*)-13]

Ansatz: 1.85 g (3.1 mmol) (1*S*,2*S*-6) [9] und 1.32 g (3.0 mmol) [(1,5-C₈H₁₂)Pt(CH₂CMe₃)₂] in 60 ml THF.—Ausb.: 2.01 g (72%) (1*S*,2*S*)-13 als weißer Feststoff.—Anal. Gef.: C, 45.31, H, 7.05. C₃₅H₆₂O₁₂P₂Pt (931.91) ber.: C, 45.11; H, 6.71%.—³¹P{¹H}-NMR (109.4 MHz, C₆D₆): δ = 180.0 (s, ¹J(Pt,P) = 2254 Hz).—[α]_D = -30.7 (c = 0.03, THF).

4.3.6. [C₅H₈{P[N(CH₂)₅-cyclo]₂}₂Pt(CH₂CCH₃)₂] (14)

Ansatz: 360 mg (0.77 mmol) 7 und 300 mg (0.67 mmol) [(1,5-C₈H₁₂)Pt(CH₂CMe₃)₂] in 30 ml THF.—Ausb.: 262 mg (49%) 14 als weißes Kristallpulver (aus Diethylether bei -20°C).—Anal. Gef.: C, 52.10, H, 8.80; N, 6.70. C₃₅H₇₀N₄P₂Pt (804.01) ber.: C, 52.29; H, 8.78; N, 6.97%.—¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 23.1 (m; Fünfring-CH₂), 25.5, 25.7, 27.2, 27.7 (je s; Sechsring-C(CH₂)₃C), 30.6 [AXX'-t, ΣJ(P,C) = 14 Hz; C(CH₃)₃ (¹⁹⁵Pt-Satelliten unbeobachtet)], 36.5 (s, ³J(Pt,C) = 46 Hz; C(CH₃)₃), 37.2 [AXX'-t, ΣJ(P,C) = 17 Hz; PtCH₂ (¹⁹⁵Pt-Satelliten unbeobachtet)], 47.1, 49.2 (je s (br); je NCH₂), 51.3 (AXX'-qui, ΣJ(P,C) = 45 Hz; PCH).—³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 99.8 (s, ¹J(Pt,P) = 2197 Hz).

4.3.7. [C₅H₈{P[N(CH₂)₄O-cyclo]₂}₂Pt(CH₂CCH₃)₂] (15)

Ansatz: 855 mg (1.80 mmol) 8 und 800 mg (1.79 mmol) [(1,5-C₈H₁₂)Pt(CH₂CMe₃)₂] in 50 ml THF.—Ausb.: 1.10 g (75%) 15 als weißer Feststoff.—Anal. Gef.: C, 45.81, H, 7.69; N, 6.90. C₃₁H₆₂N₄O₄P₂Pt (811.88) ber.: C, 45.86; H, 7.70; N, 6.90%.—¹³C{¹H}-NMR (75.5 MHz, C₆D₆): δ = 21.6 (m; Fünfring-CH₂), 29.9 [AXX'-t, ΣJ(P,C) = 11 Hz; C(CH₃)₃ (¹⁹⁵Pt-Satelliten unbeobachtet)], 35.0 (AXX'-t, ³J(Pt,C) = 48 Hz, ΣJ(P,C) = 6 Hz; C(CH₃)₃), 35.4 [br, PtCH₂ (¹⁹⁵Pt-Satelliten unbeobachtet)], 45.2, 47.1 (s (br) und AXX'-t (br), ΣJ(P,C) ≅ 22 Hz; je NCH₂), 49.7 (AXX'-d; ΣJ(P,C) = 44 Hz; PCH), 66.2, 66.5 (je s; je OCH₂).—³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 100.4 (s, ¹J(Pt,P) = 2107 Hz).

4.3.8. [C₅H₈{P(OMe)₂}₂Pt(Cl)CH₂CMe₃] (16)

130 mg (0.22 mmol) 9 in 30 ml Dichlormethan/Methanol (1:1) wurden bei 0°C mit 1.0 ml einer 0.5 M Lösung von HCl in Methanol umgesetzt, wobei das Fortschreiten der Reaktion dünnschichtchromatographisch (Kieselgel; THF/Pentan (1:1) als Laufmittel) verfolgt wurde. Nach 30 min war das Edukt 9 (R_f = 0.73) vollständig zum Acidolyseprodukt 16 (R_f = 0.66) umgesetzt, welches durch Abziehen des Lösemittels als weißer Feststoff isoliert wurde.—Ausb.: 121 mg (quantitativ).—Anal. Gef.: C, 30.27; H, 5.83. C₁₄H₃₁ClO₄P₂Pt (555.89) ber.: C, 30.25; H, 5.62%.—³¹P{¹H}-NMR (109.4 MHz, Aceton-d₆): δ = 113.1 (d, ¹J(Pt,P) = 5724, *cis*-2J(P,P) = 13 Hz; P *trans* Cl), 156.0 (d, ¹J(Pt,P) = 2015 Hz; P *trans* C).

Ganz analog erhalten wurden die Komplexe 17–19 (DC-Kontrolle jeweils auf Kieselgel).

4.3.9. [C₅H₈{P(OPh)₂}₂Pt(Cl)CH₂CMe₃] (17)

Ansatz: 700 mg (0.83 mmol) 10 und 2.0 ml 0.5 M HCl/MeOH in 50 ml Chloroform/Methanol (1:1) bei Raumtemperatur (20 min).—Ausb: 666 mg (ca. 100%) 17 als weißer Feststoff [R_f = 0.83 in THF/Pentan (1:1)].—Anal. Gef.: C, 50.28; H, 4.85. C₃₄H₃₉ClO₄P₂Pt (804.18) ber.: C, 50.78; H, 4.89%.—³¹P{¹H}-NMR (109.4 MHz, C₆D₆): δ = 105.0 (d, ¹J(Pt,P) = 6142, *cis*-²J(P,P) = 11 Hz; P *trans* Cl), 154.5 (d, ¹J(Pt,P) = 1905 Hz; P *trans* C).

Bei längerer Einwirkung der methanolischen HCl-Lösung wurde in zunehmendem Maße auch der Dichlorokomplex [C₅H₈{P(OPh)₂}₂PtCl₂] (22) gebildet, der durch Umkristallisieren des Reaktionsrückstandes aus Aceton in Form von Einkristallen erhalten wurde.—³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ = 98.9 (s, ¹J(Pt,P) = 4657 Hz).

4.3.10. [C₅H₈{P[OC₆H₉(Me)Prⁱ-(1*R*)]₂}₂Pt(Cl)CH₂CMe₃] (18, Diastereomeregemisch) und [(1*S*,2*S*)-C₅H₈{P[OC₆H₉(Me)Prⁱ-(1*R*)]₂}₂Pt(Cl)CH₂CMe₃] [(1*S*,2*S*)-18]

Ansatz: 3.48 g (3.2 mmol) 12 und 9.9 ml 0.5 M HCl/MeOH in 450 ml Dichlormethan bei 0°C (3 h). Das nach Entfernen des Lösemittels als weißer fester Rückstand erhaltene Diastereomeregemisch 18 war durch vollständig acidolysiertes [C₅H₈{P[OC₆H₉(Me)Prⁱ-(1*R*)]₂}₂PtCl₂] leicht verunreinigt.—³¹P{¹H}-NMR (121.5 MHz, C₆D₆): δ = 104.6 (d, ¹J(Pt,P) = 5787, *cis*-²J(P,P) = 10 Hz; P *trans* Cl), 144.1 (d, ¹J(Pt,P) = 1878 Hz; P *trans* C); (1*S*,2*S*)-18. δ = 105.9 (d, ¹J(Pt,P) = 5835, *cis*-²J(P,P) = 10 Hz; P *trans* Cl), 147.7 (d, ¹J(Pt,P) = 1899 Hz; P *trans* C); (1*R*,2*R*)-18. δ = 90.3 (s, ¹J(Pt,P) = 4483 Hz), 92.4 (s, ¹J(Pt,P) = 4432 Hz); [C₅H₈{P[OC₆H₉(Me)Prⁱ-(1*R*)]₂}₂PtCl₂] (Diastereomeregemisch, Anteil: ca. 4%).

Zur weiteren Reinigung wurde auf einer Kieselgelsäule mit Dichlormethan als Laufmittel chromatographiert, wobei 18 (R_f = 0.74) gegenüber dem Dichlorokomplex (R_f = 0.32) bevorzugt eluierte. Nach Entfernen des Lösemittels wurde aus 25 ml Aceton bei -20°C umkristallisiert, was 909 mg (27%) diastereomerenreines (1*S*,2*S*)-18 als farblose Prismen ergab.—Anal. Gef.: C, 57.37; H, 9.24. C₅₀H₉₅ClO₄P₂Pt (1052.74) ber.: C, 57.04; H, 9.09%.

4.3.11. [(1*S*,2*S*)-C₅H₈{P[OCH(CO₂Prⁱ)-(R)-]₂}₂Pt(Cl)CH₂CMe₃] [(1*S*,2*S*)-19]

Ansatz: 2.00 g (2.1 mmol) (1*S*,2*S*)-13 und 6.0 ml 0.5 M HCl/MeOH in 40 ml Dichlormethan/Methanol (1:1) bei 0°C (2 h).—Ausb.: 1.85 g (96%) (1*S*,2*S*)-19 als

weißer Feststoff—Anal. Gef.: C, 40.13; H, 5.75. $C_{34}H_{39}ClO_4P_2Pt$ (896.22) ber.: C, 40.21; H, 5.74%.— $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (109.4 MHz, C_6D_6): $\delta = 144.3$ (d, $^1J(Pt,P) = 5939$, *cis*- $^2J(P,P) = 15$ Hz; P *trans* Cl), 188.5 (d, $^1J(Pt,P) = 1976$ Hz; P *trans* C).

4.3.12. $[C_5H_8\{P[N(CH_2)_5-cyclo\}_2Pt(Cl)CH_2CCH_3]$ (**20**)

365 mg (0.89 mmol) $[(1,5-C_8H_{12})Pt(Cl)CH_2CMe_3]$ [10] und 415 mg (0.89 mmol) **7** wurden in 20 ml Dichlormethan gelöst und über Nacht gerührt. Der nach Entfernen des Lösemittels verbleibende Rückstand wurde aus der minimalen Menge Aceton bei $-20^\circ C$ umkristallisiert.—Ausb: 212 mg (31%) **20** als weißes Kristallpulver.—Anal. Gef.: C, 46.71; H, 7.75; N, 7.16. $C_{30}H_{59}ClN_4P_2Pt$ (768.32) ber.: C, 46.90; H, 7.74; N, 7.29%.— $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (121.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 79.6$ (d, $^1J(Pt,P) = 5211$, *cis*- $^2J(P,P) = 15$ Hz; P *trans* Cl), 102.5 (d, $^1J(Pt,P) = 2007$ Hz; P *trans* C).

4.3.13. $[C_5H_8\{P[N(CH_2)_4O-cyclo\}_2Pt(Cl)CH_2CCH_3]$ (**21**)

Die Darstellung erfolgte in Analogie zu **20** aus 440 mg (1.07 mmol) $[(1,5-C_8H_{12})Pt(Cl)CH_2CMe_3]$ und 550 mg (1.16 mmol) **8** in 25 ml Dichlormethan. Der nacheinander mit Hexan, Diethylether und Ethanol gründlich ausgerührte Eindampfrückstand wurde durch Lösen in Dichlormethan und Übersichten mit Hexan zur Kristallisation gebracht.—Ausb.: 593 mg (71%) **21** als farblose Kristalle.—Anal. Gef. C, 39.17; H, 6.58; N, 6.48. $C_{26}H_{51}ClN_4O_4P_2Pt$ (776.21) ber. C, 40.23; H, 6.62; N, 7.22%.— $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (121.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 81.1$ (d, $^1J(Pt,P) = 5222$, *cis*- $^2J(P,P) = 17$ Hz; P *trans* Cl), 101.5 (d, $^1J(Pt,P) = 1946$ Hz; P *trans* C).

4.4. $Na[BH(OMe)_3]$ -Reduktionen der Chloro(neopentyl)-Komplexe **20**, **21** und **18**

4.4.1. Komplexe **20**

Eine gerührte Lösung von 92 mg (0.12 mmol) **20** in 8 ml THF wurde tropfenweise mit einer Lösung von 15 mg (0.12 mmol) $Na[BH(OMe)_3]$ in 5 ml des gleichen Lösemittels versetzt. Nach 2 h wurde das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in THF- d_8 aufgenommen. Durch 1H - und $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektroskopie wurde die vollständige Umsetzung zu $[C_5H_8\{P[N(CH_2)_5-cyclo\}_2Pt(H)CH_2CMe_3]$ (**23**) nachgewiesen.— 1H -NMR (330.1 MHz): $\delta = -2.17$ (dd, $^1J(Pt,H) = 1142$, *cis*- $^2J(P,H) = 15$, *trans*- $^2J(P,H) = 220$ Hz; PtH).— $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (121.5 MHz): $\delta = 108.9$ (d, $^1J(Pt,P) = 2381$, *cis*- $^2J(P,P) = 9$ Hz), 115.5 (d, $^1J(Pt,P) = 2211$ Hz).

4.4.2. Komplexe **21**

145 mg (0.19 mmol) **21** und 24 mg (0.18 mmol) $Na[BH(OMe)_3]$ wurden, wie vorstehend beschrieben, in

25 ml THF zur Reaktion gebracht. Die Umsetzung zu $[C_5H_8\{P[N(CH_2)_4O-cyclo\}_2Pt(H)CH_2CMe_3]$ (**24**) war nach 2 h abgelaufen.— 1H -NMR (330.1 MHz, THF- d_8): $\delta = -2.20$ (dd, $^1J(Pt,H) = 1138$, *cis*- $^2J(P,H) = 15$, *trans*- $^2J(P,H) = 225$ Hz; PtH).— $^{31}P\{^1H\}$ -NMR (121.5 MHz, THF- d_8): $\delta = 107.8$ (d, $^1J(Pt,P) = 2345$, *cis*- $^2J(P,P) = 8$ Hz), 115.3 (d, $^1J(Pt,P) = 2187$ Hz).

4.4.3. Komplexe **18**

250 mg (0.24 mmol) (1*S*,2*S*)-**18** in 15 ml THF wurden mit überschüssigem $Na[BH(OMe)_3]$ (307 mg, 2.4 mmol) in 30 ml THF gerührt. Nach 10 min wurde auf 10 ml eingengt, ein Teil der Probe entnommen und mit THF- d_8 versetzt. Da das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum einen nur geringen Umsatz zu einem Folgekomplex mit $\delta = 158.1$ (s, $^1J(Pt,P) = 2438$ Hz) erkennen ließ, wurde der Verlauf der Reaktion $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-spektroskopisch über einen Zeitraum von mehreren Tagen verfolgt, bis das fragliche Produkt als alleinige metallorganische Verbindung in Lösung vorlag. Nach Abziehen des Lösemittels verblieb ein hochviskoses Öl, welches nach Lösen in C_6D_6 folgendes 75.5 MHz- $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zeigte (Zuordnung durch DEPT-Pulsfolgen und Spektrenvergleich): $\delta = 17.13$, 17.28, 17.69 (je s; je CH_3), 19.8 (m, CH_2), 21.47, 21.49, 21.65, 21.78, 22.41, 22.48, 22.67, 22.71 (je s; je CH_3), 23.37, 23.45 (je s, je Methoxy- $C^{(3)}H_2$), 23.45 (*AXX'*-t, $\Sigma J(P,C) = 46$ Hz; CH), 30.78 (m; Fünfring- CH_2), 31.61, 31.78, 31.80 (je s; je $CHCH_3$), 34.59, 34.63, 34.69 (je s; je Methoxy- $C^{(4)}H_2$), 44.23, 44.90, 45.15, 45.24 (je s; je Methoxy- $C^{(6)}H_2$), 49.39, 49.52, 49.59, 49.89 (je s; je $CHCH(CH_3)_3$), 57.80 (*AXX'*-dd, $J(P,C) = 19$, 47 Hz), 60.03 (*AXX'*-dd, $J(P,C) = 22$, 52 Hz) (je PCH), 78.07 (*AXX'*-t, $\Sigma J(P,C) = 18$ Hz), 79.33 (*AXX'*-t, $\Sigma J(P,C) = 18$ Hz), 80.08 (*AXX'*-t, $\Sigma J(P,C) = 15$ Hz), 80.28 (*AXX'*-t, $\Sigma J(P,C) = 14$ Hz) (je POCH).

4.5. Thermolysen der Hydrido(neopentyl)-Komplexe **23** und **24** in Benzol

4.5.1. Komplexe **23**

90 mg (0.12 mmol) frisch hergestelltes **23** wurden in 4 ml Benzol über Nacht bei $60^\circ C$ gerührt. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in C_6D_6 aufgenommen. Das $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum zeigte einen quantitativen Umsatz zum Thermolyseprodukt $[C_5H_8\{P[N(CH_2)_5-cyclo\}_2Pt(H)C_6H_5]$ an: $\delta = 106.0$ (d, $^1J(Pt,P) = 2236$, *cis*- $^2J(P,P) = 12$ Hz), 109.7 (d, $^1J(Pt,P) = 2320$ Hz).

4.5.2. Komplexe **24**

136 mg (0.18 mmol) frisch hergestellter Komplex **24** wurden, wie vorstehend beschrieben, in 4 ml Benzol bei $60^\circ C$ thermolysiert. Nach Auskunft des $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrums lagen in Lösung $[C_5H_8\{P[N(CH_2)_4O-cyclo\}_2Pt(H)C_6H_5]$ [$\delta = 105.9$ (d, $^1J(Pt,P) = 2284$,

cis-²J(P,P) = 10 Hz), 110.3 (d, ¹J(Pt,P) = 2308 Hz) sowie eine weitere Verbindung [δ = 62.9 (s, ¹J(Pt,P) = 4278 Hz)] mit Anteilen von ca. 60% bzw. ca. 40% vor.

4.6. Strukturanalytische Arbeiten

4.6.1. [(1*S*,2*S*)-C₅H₈{P[OC₆H₉(Me)Prⁱ-(1*R*)]₂}_2Pt(CH₂CMe₃)₂] [(1*S*,2*S*)-**12**]

Transparente blockförmige Einkristalle aus Ether/Pentan bei Raumtemperatur; Kristallgröße ca. 0.1 × 0.3 × 0.3 mm; Philips PW 1100 (20 ± 2°C); Ag-K_α-Strahlung (λ = 0.56014 Å); M_r = 1088.42 (C₅₅H₁₀₆O₄P₂Pt); orthorhombisch P2₁2₁2₁; a = 14.6954(7), b = 19.959(1), c = 41.154(3) Å, V = 12071(1) Å³; Z = 8, D_c = 1.198 g cm⁻³; μ(Mo-K_α) = 1.316 mm⁻¹. ω-Scan (6 ≤ 2θ ≤ 36°; -1 ≤ h ≤ 16, -1 ≤ k ≤ 22, -1 ≤ l ≤ 45 und zugehörige Friedel-Paare); 16875 unabhängige Reflexe mit 6864 Strukturparametern |F_o| > 4σ|F_o|; keine Absorptionskorrektur. Lösung durch Direktmethoden (SHELXS 86 [16]); Verfeinerung nach Vollmatrix-LSQ-Methoden; anisotrope Auslenkungsparameter für alle Nicht-H-Atome mit Ausnahme der Menthyl-C-Atome; H-Atome in geometrisch idealisierten Positionen (717 Parameter); Gütefaktoren: wR₂ = 0.1504 für alle Daten, R₁ = 0.0542 für 6864 |F_o| > 4σ|F_o|; minimierte Funktion: Σw(F_o² - F_c²)² mit w = 1/{σ²(F_o²) + [0.023(F_o² + 2F_c²)/3]} (SHELXL 93 [17]).

4.6.2. [C₅H₈{P[N(CH₂)₄O-cyclo]₂}_2Pt(CH₂CMe₃)₂] (**15**)

Farblose Kristallblöcke aus Aceton bei -20°C; Kristallgröße 0.58 × 0.53 × 0.35 mm; Enraf-Nonius CAD-4 (20 ± 2°C); Mo-K_α-Strahlung (λ = 0.7107 Å); M_r = 811.88 (C₃₁H₆₂N₄O₄P₂Pt); monoklin P2₁/n; a = 9.741(4), b = 21.48(1), c = 18.086(5) Å, β = 99.84(2)°, V = 3729(4) Å³; Z = 4, D_c = 1.446 g cm⁻³; μ(Mo-K_α) = 3.886 mm⁻¹. ω/2θ-scan (5 ≤ 2θ ≤ 50°; -11 ≤ h ≤ 11, 0 ≤ k ≤ 25, 0 ≤ l ≤ 21); 6438 unabhängige Reflexe mit 4474 Strukturparametern |F_o| > 4σ|F_o|; empirische Absorptionskorrektur (ψ-scans [18], T_{min} = 0.11, T_{max} = 0.26); Lösung durch Direktmethoden (SIR 92 [19]); Verfeinerung nach Vollmatrix-LSQ-Methoden; anisotrope Auslenkungsparameter für alle Nicht-H-Atome; H-Atome in geometrisch idealisierten Positionen (385 Parameter); Gütefaktoren: wR₂ = 0.1689 für alle Daten, R₁ = 0.0590 für 6438 |F_o| > 4σ|F_o|; minimierte Funktion: Σw(F_o² - F_c²)² mit w = 1/{σ²(F_o²) + [0.094(F_o² + 2F_c²)/3]} + 4.216(F_o² + 2F_c²)/3 (SHELXL 93 [17]).

4.6.3. [(1*S*,2*S*)-C₅H₈{P[OC₆H₉(Me)Prⁱ-(1*R*)]₂}_2Pt(Cl)CH₂CMe₃] [(1*S*,2*S*)-**18**]

Farblose Prismen aus Aceton bei -20°C; Kristallgröße 0.58 × 0.18 × 0.15 mm; Enraf-Nonius CAD-4 (-70 ± 2°C); Mo-K_α-Strahlung (λ = 0.7107 Å); M_r = 1052.74 (C₅₀H₉₅ClO₄P₂Pt); monoklin P2₁; a =

11.241(1), b = 22.871(1), c = 11.307(1) Å, β = 106.482 (9)°, V = 2787.5(6) Å³; Z = 2, D_c = 1.254 g cm⁻³; μ(Mo-K_α) = 2.659 mm⁻¹. ω/2θ-scan (5 ≤ 2θ ≤ 50°; -13 ≤ h ≤ 13, 0 ≤ k ≤ 27, 0 ≤ l ≤ 13 und zugehörige Friedel-Paare); 9712 unabhängige Reflexe mit 8226 Strukturparametern |F_o| > 4σ|F_o|; empirische Absorptionskorrektur (ψ-scans [18], T_{min} = 0.21, T_{max} = 0.67); Lösung durch Direktmethoden (SIR 92 [19]); Verfeinerung nach Vollmatrix-LSQ-Methoden; anisotrope Auslenkungsparameter für alle Nicht-H-Atome; H-Atome in geometrisch idealisierten Positionen (537 Parameter); Gütefaktoren: wR₂ = 0.0785 für alle Daten, R₁ = 0.0376 für 8226 |F_o| > 4σ|F_o|; minimierte Funktion: Σw(F_o² - F_c²)² mit w = 1/{σ²(F_o²) + [0.006(F_o² + 2F_c²)/3]} + 4.701(F_o² + 2F_c²)/3 (SHELXL 93 [17]).

4.6.4. [C₅H₈{P(OPh)₂}_2PtCl₂] (**22**)

Farblose Plättchen aus Aceton bei Raumtemperatur; Kristallgröße 0.14 × 0.16 × 0.44 mm; Stoe-IPDS (20 ± 2°C); Mo-K_α-Strahlung (λ = 0.7107 Å); M_r = 768.44 (C₂₉H₂₈Cl₂O₄P₂Pt); monoklin P2₁/n; a = 12.980(7), b = 17.545(8), c = 14.265(8) Å, β = 116.27(4)°, V = 2913(3) Å³; Z = 4, D_c = 1.752 g cm⁻³; μ(Mo-K_α) = 5.143 mm⁻¹. ω/2θ-scan (9.5 ≤ 2θ ≤ 56.3°; -16 ≤ h ≤ 16, -22 ≤ k ≤ 22, -18 ≤ l ≤ 18); 6653 unabhängige Reflexe mit 4991 Strukturparametern |F_o| > 4σ|F_o|; empirische Absorptionskorrektur (IPDS-Software); Lösung durch Direktmethoden (SHELXS 86 [16]); Verfeinerung nach Vollmatrix-LSQ-Methoden; anisotrope Auslenkungsparameter für alle Nicht-H-Atome; H-Atome in geometrisch idealisierten Positionen (344 Parameter); Gütefaktoren: wR₂ = 0.1313 für alle Daten, R₁ = 0.0471 für 4991 |F_o| > 4σ|F_o|; minimierte Funktion: Σw(F_o² - F_c²)² mit w = 1/{σ²(F_o²) + [0.057(F_o² + 2F_c²)/3]} + 9.469(F_o² + 2F_c²)/3 (SHELXL 93 [17]).

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-59434 [(1*S*,2*S*)-**12**], CSD-406825 (**15**), CSD-406826 [(1*S*,2*S*)-**18**] und CSD-406827 (**22**) angefordert werden.

Anerkennung

Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Bonn), vom Fonds der Chemischen Industrie (Frankfurt/Main), von der Firma Degussa (Hanau) sowie von der Hoechst AG (Werk Vlissingen/NL) in großzügiger Weise unterstützt. Herrn Dr. A. Wolski (dieses Institut) und Herrn Dr. F. Hahn (Stoe & Cie., Darmstadt) gilt unser Dank für die Sammlung der Reflexintensitäten der Komplexe (1*S*,2*S*)-**12** und **22**.

Bibliographie

- [1] L. Dahlenburg, S. Mertel, *Acta Crystallogr. Sect. C.*, 54 (1998), im Druck.
- [2] M. Hackett, J.A. Ibers, G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1436.
- [3] M. Hackett, G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1149.
- [4] P. Hofmann, H. Heiß, P. Neiteler, G. Müller, J. Lachmann, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 935; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 880.
- [5] A. Saare, L. Dahlenburg, *Z. Naturforsch. Teil B* 50 (1995) 1009.
- [6] M.E. Squires, D.J. Sardella, L.B. Kool, *Organometallics* 13 (1994) 2970.
- [7] M.L.H. Green (British Petroleum), *Eur. Pat. Appl. E.P.* 117.158, 1983–1984, p. 32; *Chem. Abstr.* 102 (1985) no. 6.809.
- [8] D.L. Allen, V.C. Gibson, M.L.H. Green, J.F. Skinner, J. Bashkin, P.D. Grebenik, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1983) 895.
- [9] C. Eckert, L. Dahlenburg, A. Wolski, *Z. Naturforsch. Teil B* 50 (1995) 1004.
- [10] R.L. Brainard, T.M. Miller, G.M. Whitesides, *Organometallics* 5 (1986) 1481.
- [11] D.J. Schwartz, R.A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 4014.
- [12] M.G. Clerici, B.L. Shaw, B. Weeks, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1973) 516.
- [13] A. Kaunert, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg, 1997.
- [14] L. Dahlenburg, *Ger. Pat. Appl.* 197 32 805.9, 1997.
- [15] B.L. Shaw, *J. Organomet. Chem.* 200 (1980) 307.
- [16] G.M. Sheldrick, SHELXS 86, Program for the Solution of Crystal Structures from Diffraction Data, Universität Göttingen, 1986.
- [17] G.M. Sheldrick, SHELXL 93, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, 1993.
- [18] A.C.T. North, D.C. Phillips, F.S. Mathews, *Acta Crystallogr. Sect. A* 24 (1968) 351.
- [19] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M.C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, SIR 92, Program Package for Solving Crystal Structures by Direct Methods, Bari, Perugia, Roma, 1992.