

[$\text{IrH}_5(\text{PET}_3)_2$] in 5 ml Methanol zugefügt. Nach Zusatz von 0.252 g (0.73 mmol) NaBPh_4 in 5 ml Methanol zu der gelben Lösung fielen 0.663 g (72%) gelbes, mikrokristallines (*1a*)- $[\text{BPh}_4]$ aus, die aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ umkristallisiert werden. – (*2a*) $[\text{BPh}_4]$ wurde analog aus *trans*- $[\text{PtCl}(\text{H})(\text{PET}_3)_2]$ erhalten.

Eingegangen am 26. März 1980 [Z 552]

- [1] R. Bau, R. G. Teller, S. W. Kirtley, T. F. Koetzle, *Acc. Chem. Res.* 12, 176 (1979).
- [2] G. Bracher, D. M. Grove, P. S. Pregosin, L. M. Venanzi, *Angew. Chem.* 91, 169 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 155 (1979), zit. Lit.
- [3] N. W. Alcock, O. W. Howarth, P. Moore, G. E. Morris, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 1160.
- [4] J. P. C. M. Van Dongen, C. Masters, J. P. Visser, *J. Organomet. Chem.* 94, C 29 (1975).
- [5] R. Huis, C. Masters, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1976, 1796.
- [6] (*1a*) ist monoklin, Raumgruppe $P2_1/a$; $a=20.578(3)$, $b=15.046(3)$, $c=18.222(3)$ Å, $\beta=94.52(2)^\circ$, $Z=4$. 6852 Reflexe ($d>0.95$ Å) wurden mit einem automatischen Diffraktometer (Philips PW-1100) mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung gemessen. Die 5603 Reflexe mit $I>3\sigma$ wurden zur Strukturbestimmung benutzt. Die Atomlagen wurden nach der Patterson-Fourier-Methode erhalten und bis $R=9.1\%$ verfeinert.
- [7] M. Ciriano, M. Green, J. A. K. Howard, J. Proud, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 801.
- [8] R. H. Crabtree, H. Felkin, G. E. Morris, T. J. King, J. A. Richards, *J. Organomet. Chem.* 113, C 7 (1976).
- [9] J. P. Jesson in E. L. Muetterties: *Transition Metal Hydrides*. Marcel Dekker, New York 1971.

Photochemische reduktive *cis*-Eliminierung bei *cis*-Diazidobis(triphenylphosphan)platin(II); Hinweise auf die Bildung von Bis(triphenylphosphan)platin(0) und Hexaazabenzol^[]**

Von Arnd Vogler, Robin E. Wright und Horst Kunkely^[*]

Reduktive *cis*- und *trans*-Eliminierungen bei Übergangsmetallkomplexen finden nicht nur thermisch, sondern auch photochemisch statt. Dabei werden zwei Liganden X^\ominus oxidiert, die im ersten Schritt der Photoreaktion entweder als Radikale X^\ominus austreten oder sich direkt als neues energieärmeres Molekül X_2 abspalten. Aus sterischen Gründen sollte bei *trans*-Eliminierungen die Bildung von Radikalen X^\ominus begünstigt sein, bei *cis*-Eliminierungen dagegen der Austritt von X_2 . Beide Reaktionstypen wurden beobachtet. Bestrahlung von *trans*- $[\text{Pt}(\text{CN})_4(\text{N}_3)_2]^{2-}$ führt zu $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ und N_3^\ominus -Radikalen, die durch ESR-Spektroskopie^[1] und Blitzlichtphotolyse^[2] nachgewiesen wurden. Dagegen photolytisiert *cis*- $[\text{IrClH}_2(\text{PPh}_3)_3]$ direkt zu $[\text{IrCl}(\text{PPh}_3)_3]$ und H_2 ohne zwischenzeitliche Entstehung von H-Atomen^[3].

Wir konnten nun zeigen, daß auch der Komplex *cis*- $[\text{Pt}(\text{N}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$ photochemisch unter *cis*-Eliminierung reagiert. Dabei wurden Hinweise gefunden, daß die Azidliganden als N_6 -Molekül (Hexaazabenzol, Cyclohexaazatrien) unter gleichzeitiger Bildung von $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ abgespalten werden.

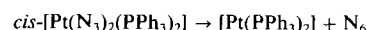
Die reduktive Photoeliminierung von $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ war bereits bekannt. Der zweizählige Oxalatligand wird zu CO_2 oxidiert. Daneben entsteht $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$, das allerdings nicht direkt, sondern nur als stabiles Dimer $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]_2$ nachgewiesen wurde^[4].

Bei Bestrahlung^[5] von *cis*- $[\text{Pt}(\text{N}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$ ^[6] in Lösungsmitteln wie Ethanol oder Tetrahydrofuran mit kurzzeitigem Licht ($\lambda=280$ nm)^[7] bei Raumtemperatur entstand unter N_2 -Entwicklung ebenfalls $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]_2$. Um Aufschlüsse über

den Reaktionsverlauf zu erhalten, wurden Tieftemperaturphotolysen durchgeführt. Zur Analyse der Photoprodukte in Gläsern organischer Lösungsmittel bei 77 K wurden ESR- und Lumineszenzspektroskopie herangezogen, die sich besonders gut zur Identifizierung von Platin(0)-phosphankomplexen eignen^[8].

Die Bestrahlung von *cis*- $[\text{Pt}(\text{N}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$ und $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{PPh}_3)_2]$ in Ethanol oder Methyltetrahydrofuran bei 77 K führte zu Photoprodukten, die keinerlei ESR-Signale gaben, aber in beiden Fällen ein intensives Emissionsmaximum bei $\lambda=445$ nm aufwiesen. Beim Erwärmen der photolysierten Gläser auf Raumtemperatur entstand $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]_2$, das durch seine intensive rote Lumineszenz ($\lambda_{\text{max}}=665$ nm) bei 77 K identifiziert wurde. Während bei der Tieftemperaturphotolyse des Oxalatkomplexes das organische Glas farblos blieb, trat beim Azidkomplex rasch eine Gelbfärbung auf (Absorptionsmaximum bei $\lambda=380$ nm), die beim Erwärmen der Matrix unter gleichzeitiger N_2 -Entwicklung sofort verschwand.

Wir schlagen aufgrund dieser Beobachtungen vor, daß die Photolyse des Azidkomplexes nach der Gleichung



verläuft. Oxalat- und Azidkomplex bilden ein gemeinsames, nur bei tiefen Temperaturen stabiles Photoprodukt (Emission bei $\lambda=445$ nm), das nur $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ sein kann. Beim Erwärmen und Schmelzen der Gläser entsteht daraus das stabile Dimer $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]_2$ ^[4]. Der reaktive Komplex $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ wird bei vielen Reaktionen von Platin-triphenylphosphan-Komplexen als Zwischenstufe angenommen, konnte aber bisher noch nicht gefaßt werden^[9]. Andere $[\text{Pt}(\text{PL}_3)_2]$ -Komplexe mit sterisch anspruchsvollen Substituenten L wurden allerdings isoliert^[10].

Während die ESR-Spektren der Produkte der Tieftemperaturphotolyse von *trans*- $[\text{Pt}(\text{CN})_4(\text{N}_3)_2]^{2-}$ eindeutig zeigten, daß Azidradikale gebildet wurden^[1], konnte die Entstehung solcher Radikale aus *cis*- $[\text{Pt}(\text{N}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$ nicht nachgewiesen werden. In Analogie zur H_2 -Eliminierung aus *cis*- $[\text{IrClH}_2(\text{PPh}_3)_3]$ ^[3] nehmen wir daher an, daß die Azidliganden als N_6 -Molekül aus *cis*- $[\text{Pt}(\text{N}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$ abgespalten werden. Die Gelbfärbung ($\lambda_{\text{max}}=380$ nm) schreiben wir dem nur bei tiefen Temperaturen stabilen N_6 zu, das beim Erwärmen der Matrix zu N_2 zerfällt.

Zur Ergänzung wurden Blitzlichtphotolysen von *cis*- $[\text{Pt}(\text{N}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$ in Ethanol und Methyltetrahydrofuran bei Raumtemperatur durchgeführt. Während der Nachweis auf N_3^\ominus -Radikale^[11] negativ verlief, wurde ein Zwischenprodukt beobachtet, das bei $\lambda=380$ nm absorbiert und mit $k=1.66 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ nach einer Reaktion 1. Ordnung zerfällt (Abb. 1).

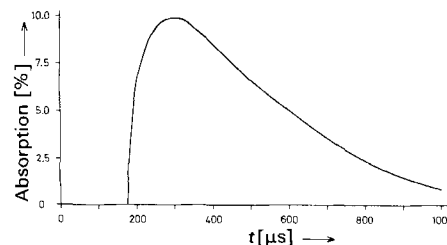


Abb. 1. Zerfallskurve eines Transients ($\lambda_{\text{Abs}}=380$ nm) bei der Blitzlichtphotolyse von *cis*- $[\text{Pt}(\text{N}_3)_2(\text{PPh}_3)_2]$ ($7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$) in Ethanol; 900 J Blitzenergie.

Die mögliche Existenz von N_6 (Hexaazabenzol) wird in einigen theoretischen Arbeiten diskutiert^[12]. Die Labilität von N_6 beruht nach allgemeiner Ansicht darauf, daß die Resonanzstabilisierung eines aromatischen N_6 -Ringes durch die

[*] Prof. Dr. A. Vogler, Dr. R. E. Wright, Dr. H. Kunkely
Institut für Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Abstoßung der einsamen Elektronenpaare an den N-Atomen kompensiert wird. Aus einer Arbeit folgt, daß N₆ ohne Aktivierungsenergie zerfallen sollte^[12c]. Andere Rechnungen führen zu dem Schluß, daß N₆ geringfügig stabilisiert ist^[12b] und daher bei tiefen Temperaturen durchaus beständig sein kann.

Eingegangen am 7. November 1979 [Z 549]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] A. Vogler, A. Kern, J. Hüttermann, *Angew. Chem.* 90, 554 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 524 (1978); A. Vogler, A. Kern, B. Fußeder, *Z. Naturforsch. B* 33, 1352 (1978).
- [2] H. Kunkely, unveröffentlicht.
- [3] G. L. Geoffroy, R. Pierantozzi, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 8054 (1976).
- [4] D. M. Blake, C. J. Nyman, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 5359 (1970).
- [5] Alle photochemischen Untersuchungen wurden in sorgfältig getrockneten und O₂-freien Lösungsmitteln durchgeführt.
- [6] a) W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöhlmann, E. Schuierer, K. Feldt, *Chem. Ber.* 100, 2335 (1967); b) P. H. Kreutzer, K. T. Schorpp, W. Beck, *Z. Naturforsch. B* 30, 544 (1975).
- [7] Langwellige Bestrahlung ($\lambda > 300$ nm) führt auch zu anderen Photoprodukten.
- [8] R. F. Ziolo, S. Lipton, Z. Dori, *Chem. Commun.* 1970, 1124.
- [9] L. Abis, A. Sen, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 2915 (1978), zit. Lit.
- [10] S. Otsuka, T. Yoshida, M. Matsumoto, K. Nakatsu, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 5850 (1976).
- [11] G. Ferraudi, J. F. Endicott, *Inorg. Chem.* 12, 2389 (1973).
- [12] a) M. H. Palmer, A. J. Gaskell, R. H. Findlay, *Tetrahedron Lett.* 1973, 4659; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1974, 778; b) J. S. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 4753 (1974); *Theor. Chim. Acta* 36, 37 (1974); c) M. S. J. Dewar, *Pure Appl. Chem.* 44, 767 (1975).

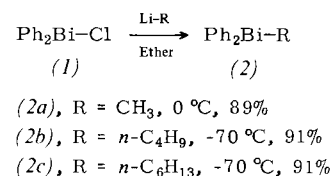
Die Diphenylbismutyl-Gruppe, eine neue potentielle Hilfsgruppe in der organischen Synthese^[**]

Von Fritz Steinseifer und Thomas Kauffmann^[*]

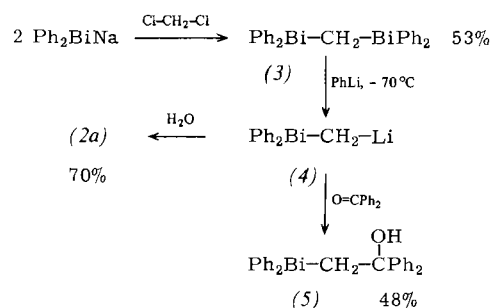
Elementorganische Gruppen haben als „mobile Funktionsgruppen“^[1] in der organischen Synthese erhebliche Bedeutung erlangt. Unsere folgenden Befunde legen nahe, daß auch die Diphenylbismutyl-Gruppe für diesen Zweck geeignet ist:

1. Alkyldiphenylbismutane (2), die unseres Wissens bisher nicht bekannt waren^[2], konnten wir in sehr guten Ausbeuten synthetisieren. Die Verbindungen (2) sind zwar luftempfindlich, aber thermisch überraschend stabil (Destillation bei 100–190 °C fast ohne Zersetzung) und im

Gegensatz zu Trialkylbismutanen nicht selbstentzündlich.



2. Die Einführung der Diphenylbismutyl-Gruppe in organische Verbindungen gelingt auch mit Ph₂BiNa sowie Ph₂Bi-CH₂Li (4). Der Ph₂Bi/Li-Austausch (3)→(4) läßt erkennen, daß die Diphenylbismutyl-Gruppe wie andere Organoschwermetalgruppen^[3] ein carbanionisches Zentrum stabilisieren kann.



3. Während die Halogenolyse von Alkyldiphenylarsanen oder -stibanen oder Alkylphenylseleniden (Alkyl=CH₂R) relativ hohe Temperaturen erfordert (z. B. Bromolyse 130 °C^[4], 220 °C^[5] bzw. 80 °C^[6]), werden die Alkyldiphenylbismutane bereits unterhalb 0 °C durch Halogene zerlegt. Brom und besonders Chlor spalten selektiv die Bi-Alkyl-Bindung, wie es für Anwendungen in der organischen Synthese günstig ist^[7].

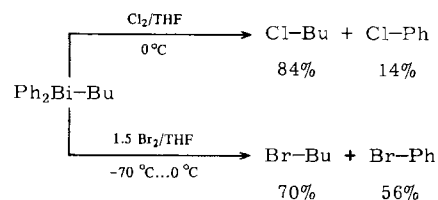


Tabelle 1. Physikalische Daten der neuen Verbindungen.

Verb.	Fp [°C] Kp [°C/Torr]	¹ H-NMR [b]	MS (m/e) [c]
(2a)	105–110/ 0.02	1.45 (s; 3H, CH ₃), 7.1–7.6 (m; 6H) und 7.6–8.0 (m; 4H, arom. H)	378 (M ⁺ , 0.1%), 363 (18), 316 (4), 301 (13), 286 (15), 224 (7), 209 (100), 154 (3), 77 (9)
(2b)	128–130/ 0.02	0.86 (t, J=7 Hz; 3H, CH ₃), 1.36 (sext, J=7 Hz; 2H, CH ₂ -CH ₃), 1.8–2.4 (m; 4H, Bi-CH ₂ -CH ₂), 7.1–7.6 (m; 6H) und 7.6–8.0 (m; 4H, arom. H)	420 (M ⁺ , 0.3%), 364 (2), 363 (54), 343 (4), 287 (8), 286 (18), 266 (9), 209 (100), 78 (4)
(2c)	135–140/ 0.02	0.86 (t, J=6 Hz; 3H, CH ₃), 1.30 (m; 6H, (CH ₂) ₃ -CH ₃), 1.8–2.4 (m; 4H, Bi-CH ₂ -CH ₂), 7.1–7.6 (m; 6H) und 7.6–8.0 (m; 4H, arom. H)	456 (0.06), 448 (M ⁺ , 0.3%), 371 (4), 364 (6), 363 (41), 294 (8), 287 (10), 286 (22), 209 (100), 154 (3), 85 (4)
(3)	91 [a]	2.70 (s; 2H, CH ₂), 7.1–7.6 (m; 12H) und 7.6–8.0 (m; 8H, arom. H)	740 (M ⁺ , 0.003%), 649 (1), 495 (1), 363 (3), 286 (15), 209 (100), 154 (1)
(5)	118–120 [a]	2.2–2.5 (s; 1H, OH), 3.19 (s; 2H, CH ₂), 7.1–8.0 (m; 20H, arom. H)	418 (16%), 406 (32), 380 (10), 364 (52), 363 (10), 303 (38), 287 (46), 286 (100), 225 (38), 209 (100)

[a] Aus Benzin (60–90 °C). [b] δ-Werte, in CDCl₃, TMS. [c] 70 eV.

[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, Dipl.-Chem. F. Steinseifer
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

[**] Neue Reagentien, 16. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 15. Mitteilung: A. Rensing, K.-J. Echler, Th. Kauffmann, *Tetrahedron Lett.* 1980, 2807.

4. Wie die Reaktionen (3)→(4)→(2a) zeigen, kann die Diphenylbismutyl-Gruppe – sofern die entstehende Lithiumverbindung stabilisiert ist – unter milden Bedingungen gegen Lithium oder Wasserstoff ausgetauscht werden^[8]. In der Kombination dieser günstigen Eigenschaften ist die Diphenylbismutyl-Gruppe bisher einzigartig.