

Synthesen und thermisches Verhalten von *cis*-Bis(4-*tert*-butylphenyl)platin(II)- und *cis*-(4-*tert*-Butylphenyl)(phenyl)platin(II)-Verbindungen mit Substituenten unterschiedlichen Charakters in den Phenylringen

Hans Albert Brune*^a, Reiner Hess^a und Günter Schmidtberg^b

Lehrstuhl für Organische Chemie I^a und Sektion für Massenspektrometrie^b der Universität Ulm,
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

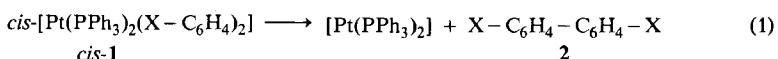
Eingegangen am 21. Mai 1984

15 *cis*-Bis(4-*tert*-butylphenyl)platin(II)-Verbindungen und *cis*-(4-*tert*-Butylphenyl)(phenyl)platin(II)-Verbindungen mit Substituenten ansteigenden Akzeptor-Charakters wurden synthetisiert und massenspektrometrisch im Hinblick auf ihr thermisches Verhalten studiert.

Syntheses and Properties of *cis*-Bis(4-*tert*-butylphenyl)platinum(II)- and *cis*-(4-*tert*-Butylphenyl)(phenyl)platinum(II) Compounds with Substituents of Different Electronic Character in the Phenyl Rings

15 *cis*-bis(4-*tert*-butylphenyl)platinum(II) compounds and *cis*-(4-*tert*-butylphenyl)(phenyl)platinum(II) compounds with substituents of increasing acceptor character have been synthesized and studied with respect to their thermal behaviour.

Verbindungen vom Typ *cis*-Bis(phenyl)bis(triphenylphosphoran)platin(II) (*cis*-1) eliminieren thermisch unter relativ milden Bedingungen regiospezifisch das Biphenyl-System^{1–6}:



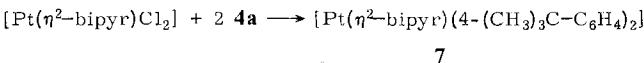
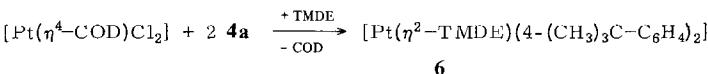
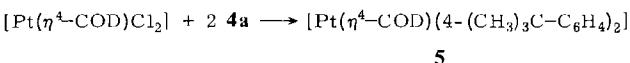
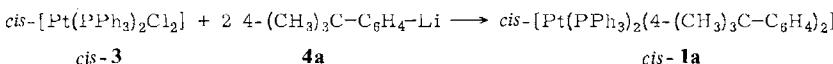
Die Eliminierung (1) läuft über einen cyclischen Übergangszustand mit konzertierter Bindungslösung und Bindungsbildung ab und ist ein gesichertes Beispiel für eine pericyclische Reaktion an einem Übergangsmetall^{1,3–6}. Über den elektronischen Verlauf von (1) bestehen unterschiedliche Vorstellungen. Während (1) nach einer theoretischen Analyse⁷ als thermisch symmetrieerlaubte Reaktion verstanden werden kann, an der vom Edukt nur die beiden Platin-Kohlenstoff- σ -Elektronenzustände beteiligt sind, weisen experimentelle mechanistische Untersuchungen^{3–6} auf eine unmittelbare Beteiligung der π -Elektronenzustände beider direkt an das Platin gebundenen Phenylringe hin. Um weitere Einblicke in den Mechanismus von (1) zu erhalten, haben wir den Einfluß von Substituenten an den platingebundenen Phenylringen auf den Reaktionsverlauf und auf die Aktivierungsparameter von (1) systematisch untersucht und dazu Verbindungen vom Typ *cis*-1 synthetisiert, deren einer Phenylring in definierter Position einen bestimmten Donor-Substituenten trug, während die Substituenten am zweiten Phenylring in verschiedenen Positionen systematisch variiert wurden⁸.

In diesem Zusammenhang berichten wir in dieser Arbeit über Synthesen und thermische Eigenschaften von Verbindungen des Typs *cis*-(4-*tert*-Butylphenyl)(phenyl)bis(tri-

phenylphosphan)platin(II) mit Substituenten steigenden Akzeptor-Charakters in den einzelnen Positionen des zweiten Phenylrings; die Auswahl der einzuführenden Substituenten war dabei durch die Bedingung eingegrenzt, daß sie die metallorganischen Synthesen unverändert überstehen mußten.

Synthesen

Bei der Einwirkung von Phenyllithium bzw. von *p*- oder *m*-substituiertem Phenyllithium auf *cis*--Dichlorobis(triphenylphosphan)platin(II)⁹ werden – auch bei Anwendung eines gezielten Unterschusses der Lithiumverbindung – stets die entsprechend substituierten Bisarylierungsprodukte *cis*-Bis(phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) gebildet, weil die Aktivierungsenthalpie für die Zweitsubstitution des primär entstehenden *cis*-Chloro(phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) niedriger als diejenige der Erstsubstitution ist^{3–6,10}. Aus diesem Grunde mußten die angestrebten gemischtsubstituierten *cis*-(4-*tert*-Butylphenyl)(phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II)-Verbindungen auf indirektem Wege dargestellt werden. Dazu wurde zunächst aus *cis*-Dichlorobis(triphenylphosphan)platin(II) (**cis**-3) und überschüssigem 4-*tert*-Butylphenyllithium (**4a**) das symmetrisch disubstituierte *cis*-Bis(4-*tert*-butylphenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (**cis**-1a) dargestellt. Analog wurde aus **4a** und Dichloro(1,2,5,6-η⁴-cyclooctadien)platin(II)¹¹ Bis(4-*tert*-butylphenyl)(1,2,5,6-η⁴-cyclooctadien)platin(II) (**5**) erhalten, während aus der gleichen Reaktion in Gegenwart von *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,2-ethandiamin (TMDE) durch gleichzeitig ablaufenden Liganden-Austausch Bis(4-*tert*-butylphenyl)(η²-*N,N,N',N'*-tetramethyl-1,2-ethandiamin)platin(II) (**6**) entstand. Entsprechend konnten mit **4a** die Chloro-Liganden des (η²-2,2'-Bipyridin)di-chloroplatins(II)¹² zum (η²-2,2'-Bipyridin)bis(4-*tert*-butylphenyl)platin(II) (**7**) substituiert werden.

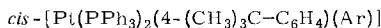
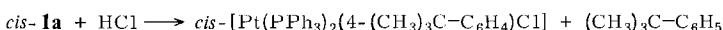


Durch Protolyse mit einer äquimolaren Menge einer Lösung von trockenem Chlorwasserstoff in Ether wurde aus *cis*-**1a** *cis*-(4-*tert*-Butylphenyl)chlorobis(triphenylphosphan)platin(II) (*cis*-**8**) erhalten.

Mit andersartig substituierten Phenyllithiumverbindungen **4b**–**I** wurde *cis*-**8** schließlich in die gemischt-substituierten Verbindungen *cis*-(Aryl)(4-*tert*-butylphenyl)bis(tri-phenylphosphoran)platin(II) (*cis*-**1b**–**I**) übergeführt.

cis-1, 5, 6, 7 und cis-8 sind farblose, kristallisierte und luftstabile Verbindungen, die sich in polaren organischen Lösungsmitteln – nicht dagegen in Wasser – mäßig

lösen. – Die Positionen der Substituenten in den an das Platin gebundenen Phenylringen ergaben sich zunächst aus der Konstitution der für die Herstellung der substituierten Phenyllithiumverbindungen eingesetzten Ausgangsverbindungen. Angesichts der Fähigkeit von Übergangsmetallkomplexen zur Katalyse von Umlagerungsreaktionen wurden sie auf unabhängigem Wege aus den IR-Spektren an Hand der Frequenzabhängigkeit der „out-of-plane“-Schwingungen der an die Phenylringe gebundenen Wasserstoffatome vom Substitutionstyp¹³⁾ sowie für die *p*-disubstituierten Phenylringe über das typische AA'BB'-Aufspaltungsmuster in den ¹H-NMR-Spektren 1,4-disubstituierter Benzole gesichert. – Die *cis*-Konfiguration wurde über ein in früheren Arbeiten bereits ausführlich referiertes IR-spektroskopisches Kriterium^{3–6, 14, 15)} bestimmt.



	b	c	d	e
Ar	4-(CH ₃) ₃ Si-C ₆ H ₄	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	3-F-C ₆ H ₄
	f	g	h	i
Ar	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	3,5-F ₂ C ₆ H ₃	3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃
	j	k	l	
Ar	2,4-F ₂ C ₆ H ₃	2,4,6-F ₃ C ₆ H ₂	C ₆ F ₅	

Thermisches Verhalten

Proben der Verbindungen **cis-1b-I** wurden zunächst in einem Differential-Kalorimeter in offenen Gefäßen im Temperaturbereich von 50 bis 250°C mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 2.5°C/min und einer Empfindlichkeit von 8.4 mJ/s untersucht. Dabei wurde bei **cis-1b-i** im Intervall zwischen 145 und 183°C eine irreversible exotherme Umwandlung beobachtet, die von einem unmittelbar nach deren Beginn einsetzenden endothermen Vorgang überlagert war. Diese konzertierte Überlagerung zweier thermischer Prozesse mit entgegengesetztem Enthalpie-Vorzeichen erklärt sich auf der Grundlage früherer Untersuchungen^{2–6, 16)} auf folgende Weise: Der primär einsetzende exotherme Vorgang ist die – unten eingehender beschriebene – reduktive Eliminierung (1) des Biphenylsystems; durch sie werden die Gitterbausteine zunehmend chemisch abgebaut. Die entstehenden Abbauprodukte erzeugen gleichzeitig eine Störung des Gitterverbandes, der schließlich als Folge der exothermen Biphenylbildung vollständig zusammenbricht (beobachteter „Schmelzvorgang“¹⁷⁾; endotherm). – **cis-1b-I** mit jeweils mehreren elektronegativen Substituenten sind thermisch wesentlich beständiger; sie schmelzen daher zunächst chemisch unverändert, und erst bei höherer Temperatur

setzt die Biphenyl-Eliminierung ein, die bei diesen drei Verbindungen endotherm verläuft. – Gleichzeitig wurde an *cis*-**1b**–I festgestellt, daß jeweils nach Überschreiten von T_z ein Gewichtsverlust eintrat, der – im Rahmen der Meßgenauigkeit – der Eliminierung der beiden unmittelbar an das Platin gebundenen substituierten Phenylringe entsprach. In Tab. 1. sind die Temperaturen der Peak-Maxima für die exotherme Eliminierung (1) (als Zersetzungstemperaturen T_z bezeichnet) für *cis*-**1b**–I bzw. für die endotherme Zersetzung von *cis*-**1j**–I zusammengefaßt.

Tab. 1. Differential-kalorimetrisch gemessene Zersetzungstemperaturen T_z (°C)

<i>cis</i> - 1	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k	l
T_z	147	145	150	174	166	169	181	183	242	242	248

Man erkennt deutlich die – durch T_z gemessene – ansteigende thermische Stabilität mit zunehmender Zahl elektronenziehender Substituenten auf dem strukturell modifizierten Phenylring.

Anschließend wurden *cis*-**1b**–I in der Ionenquelle des Massenspektrometers zersetzt; in allen Massenspektren trat dann der Massenpeak des – aus der Vereinigung der beiden platingebundenen substituierten Phenylringe entstandenen – Biphenyls auf und bildete überwiegend den Basispeak. Die Molekülpeaks der platinorganischen Verbindungen selbst traten nicht mehr auf; die Biphenylbildung war daher bereits vollständig bei der Verdampfung in die Ionisationskammer abgeschlossen. Damit war auch für *cis*-**1b**–I bestätigt, daß sie – wie alle früher untersuchten Vertreter des Typs *cis*-Bis(phenyl)bis(triphenylphosphoran)platin(II)^{1,3–6,16} – thermisch das Biphenylsystem eliminieren.

Durch die thermischen und massenspektrometrischen Untersuchungen wurde die thermische Eliminierung substituierter Biphenyle aus *cis*-**1b**–I zwar nachgewiesen, doch konnten diese Verfahren über die Stellung der Substituenten in diesen Biphenylen keine sicheren Aussagen liefern. Hierzu wäre die Isolierung der Eliminierungsprodukte im präparativen Maßstab notwendig gewesen; wegen des teuren Ausgangsmaterials und der für die anschließenden kinetischen Untersuchungen noch erforderlichen Mengen wurde darauf verzichtet. Die Regiospezifität von (1) wurde jedoch in umfangreichen Untersuchungen^{1,3–6,16} zweifelsfrei belegt. – Über die Bestimmung der Aktivierungsparameter für die reduktive Eliminierung des Biphenylsystems aus *cis*-**1a**–I wird in einer folgenden Arbeit berichtet¹⁸.

Dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie – danken wir für großzügige Förderung.

Experimenteller Teil

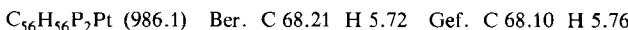
¹H-NMR: Varian EM 360 L; chemische Verschiebungen δ gegen Tetramethylsilan ($\delta_{TMS} = 0.00$) als internen Standard; Lösungsmittel CDCl₃. – IR: IR-Spektrometer Perkin-Elmer 577 und 225; Aufnahmen als KBr- oder CsI-Preßlinge; Frequenzangaben in cm⁻¹. – Massenspektren: Varian MAT 711; Felddesorption (FD) oder Elektronenstoß-Ionisation (EI) mit 70 eV Anregungs-Energie.

Aus Platzgründen werden hier nur diejenigen spektroskopischen Daten referiert, die unmittelbar als Grundlage für Konstitutions- bzw. Konfigurations-Aussagen verwendet wurden; vollständige Angaben bzw. Vergleichsspektren können angefordert werden. – Thermochemische Messungen: Differential-Kalorimeter Perkin-Elmer DSC 2. – Dünnschichtchromatographie: Merck-DC-Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄ und Aluminiumoxid (neutral) 60 F₂₅₄. Säulenchromatographie: Quarzrohre 40–80 cm Länge, 2 cm Durchmesser; Kieselgel 60 (70–200 mesh), Aluminiumoxid neutral (100–125 mesh), jeweils mit Fluoreszenzindikator F₂₅₄; die Trägermaterialien wurden von Aktivität 0–I durch Zugabe von Wasser auf III (SiO₂) bzw. IV–V (Al₂O₃) eingestellt; Laufmittel CH₂Cl₂ bzw. CHCl₃ jeweils mit 1% Ethanol. Trockensäulenchromatographie: Kieselgel 60 (70–200 mesh) mit Fluoreszenzindikator F₂₅₄ in Polyethylenenschlauch ($d = 30$ mm); Laufmittel CH₂Cl₂ mit 1% Ethanol.

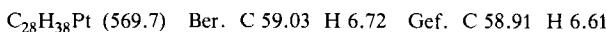
Synthesen

Alle Arbeiten wurden unter trockenem Argon in scharf getrockneten Reaktionsgefäßten ausgeführt; die für die metallorganischen Synthesen eingesetzten Lösungsmittel (absol.) wurden durch mehrstündige Sättigung mit getrocknetem, sauerstofffreiem N₂ von Sauerstoff befreit.

cis-Bis(4-tert-butylphenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (cis-1a**):** In einem scharf getrockneten 200-ml-Schlenk-Kolben mit seitlichem Ansatz (NS 14.5) und mit Septum-Aufsatz verschlossen wurden unter Ar-Atmosphäre 6.50 g (30.5 mmol) 1-Brom-4-tert-butylbenzol, in 50 ml absol. Ether gelöst, auf –78°C abgekühlt. Unter intensivem Röhren wurden durch das Septum mit einer Injektionsspritze 19.00 ml (29.2 mmol) einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan zuge tropft und die Lösung 2 h weitergerührt. Zu der nun gelb gefärbten Lösung wurde unter fortgesetztem Röhren bei –78°C unter Ar-Gegenstrom eine durch 10minütiges Zerkleinern im Ultraschallbad hergestellte Suspension von 3.00 g (4.2 mmol) *cis*-[Pt(PPh₃)₂Cl₂] (*cis-3*)⁹ in 50 ml Ether in einer Portion zugegeben; die Temp. wurde nun innerhalb 1 h auf Raumtemp. gebracht, das Reaktionsgemisch noch 4 h weitergerührt und schließlich auf 200 g Eiswasser gegossen. Nach Phasentrennung wurde die wässrige Phase dreimal mit je 200 ml CH₂Cl₂ und die vereinigten organischen Phasen dann zweimal mit je 100 ml Wasser ausgeschüttelt. Die über MgSO₄ getrocknete Lösung wurde auf 1/20 ihres Ausgangsvolumens eingeengt und mit 300 ml Methanol überschichtet. Bei –20°C kristallisierten innerhalb von 48 h 3.60 g **cis-1a** (87.0%, bezogen auf eingesetztes *cis-3*) aus; Schmp. 160°C (Zers.). – IR (KBr): 2910, 2860 (v[CH₃] in C(CH₃)₃); 1390, 1360 (C(CH₃)₃); 795 (1,4-Disubstitution); 540, 527, 516, 491 (*cis*-Konfiguration); 561, 551 (v[Pt–C]). – ¹H-NMR: 1.02 (s; 18 H; C(CH₃)₃); 6.4 (AA'-Teil des AA'BB'-Subspektrums von 4-X–C₆H₄–Pt; $J = 8$ Hz; 4H); 6.8–7.5 (kompl. m; 34 H; restl. H_{aromat.}); gem. Int.-Verh. 17.1:4.0:34.0. – MS (FD): M⁺ = 985 (ber. 985 für ¹⁹⁵Pt).

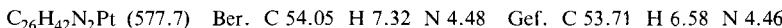


Bis(4-tert-butylphenyl)(1,2,5,6- η^4 -cyclooctadien)platin(II) (5**):** In der gleichen Apparatur wie bei **cis-1a** aus 4.50 g (21.1 mmol) 1-Brom-4-tert-butylbenzol, 13.00 ml (20.0 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium/Hexan und 1.20 g (3.2 mmol) [Pt(η^4 -COD)Cl₂]¹¹ bei –15°C; Aufarbeitung analog **cis-1a**, jedoch wurden die erhaltenen schwach gelblichen Kristalle an Kieselgel (Akt. III, Quarzsäule 80 cm) mit CH₂Cl₂ (1% Ethanol) chromatographiert. Ausb. 1.30 g **5** (71.9%); kein definierter Schmp. – IR (KBr): 2960, 2880, 2820 (v[CH₃], v[CH₂]); 815 (1,4-Disubstitution). – ¹H-NMR: 1.03 (s; 18 H; C(CH₃)₃); 2.2–2.7 (kompl. m; 4H; CH₂ aus COD); 5.1 (verbr. s; 4H; =CH – von COD; ²J[¹⁹⁵Pt, =CH–] = 40 Hz); 6.6–7.3 (kompl. m; 8 H_{aromat.}); gem. Int.-Verh. 10.0:8.5:3.7:8.7. – MS (FD): M⁺ = 569 (ber. 569 für ¹⁹⁵Pt).

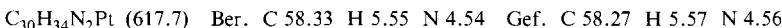


Bis(4-tert-butylphenyl)(η^2 -N,N,N',N'-tetramethyl-1,2-ethandiamin)platin(II) (6**):** Analog zu **5** aus 4.50 g (21.1 mmol) 1-Brom-4-tert-butylbenzol, 13.00 ml (20.0 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium/

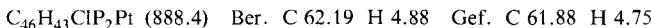
Hexan und 1.00 g (2.6 mmol) $[\text{Pt}(\eta^4\text{-COD})\text{Cl}_2]$ bei gleichzeitigem Zusatz von 3.50 g (30.0 mmol) N,N,N',N' -Tetramethyl-1,2-ethandiamin. Ausb. 0.68 g **6** (45%); Schmp. 235 °C (Zers.). – IR (KBr): 2880, 2840, 2790 (v[C – H]); 805 (1,4-Disubstitution). – $^1\text{H-NMR}$: 1.10 (s; 18H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 2.1 – 2.6 (kompl. m; 16H; $\text{H}_{\text{aliphat.}}$ aus TMDE); 6.6 – 7.4 (kompl. m; 8 $\text{H}_{\text{aromat.}}$); gem. Int.-Verh. 18.0:15.8:7.6. – MS (FD): $\text{M}^+ = 577$ (ber. 577 für ^{195}Pt).



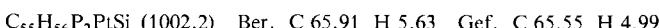
($\eta^2\text{-2,2'-Bipyridin}bis(4\text{-tert-butylphenyl})\text{platin(II)}$) (**7**): Analog zu **5** aus 4.50 g (21.1 mmol) 1-Brom-4-*tert*-butylbenzol, 13.00 ml (20.0 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium/Hexan und 1.00 g (2.4 mmol) ($\eta^2\text{-2,2'-Bipyridin}dichloroplatin(II)$)¹². Ausb. 0.34 g **7** (23%); Schmp. 223 °C (Zers.). – IR (KBr): 2950, 2900 (v[CH_3]); 820 (1,4-Disubstitution). – Infolge Schwerlöslichkeit kein NMR-Spektrum. – MS (FD): $\text{M}^+ = 617$ (ber. 617 für ^{195}Pt).



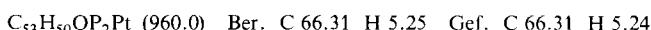
cis-(4-*tert*-Butylphenyl)(chloro)*bis(triphenylphosphane)platin(II)* (*cis*-**8**): Zu einer Lösung von 3.00 g (3.2 mmol) *cis*-**1a** in 100 ml absol. Benzol wurden bei Raumtemp. 5.00 ml (3.2 mmol) einer 0.64 M Lösung von trockenem Chlorwasserstoff in absol. Ether gegeben und das Gemisch 2 h geführt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde der verbliebene Rückstand in dem gerade erforderlichen Volumen CH_2Cl_2 gelöst und diese Lösung mit 100 ml Methanol überschichtet. Innerhalb von 48 h kristallisierte bei –20 °C *cis*-**8** aus, das bei 40 °C i. Vak. getrocknet wurde. Ausb. 2.55 g (94.0%) *cis*-**8**; Schmp. 234 °C. – IR(CsI): 2960, 2900 (v[CH_3]); 1390, 1360 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 808 (1,4-Substitution); 550, 529, 520, 503 (*cis*-Konfiguration); 308 (v[Pt – Cl]; *cis*-Konfiguration¹⁰). – $^1\text{H-NMR}$: 1.05 (s; 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 6.2 (AA'-Teil des AA'BB'-Subspektrums von 4-X – C_6H_4 – Pt; $J = 8$ Hz; 2H); 6.6 – 7.8 (kompl. m; restl. 32 $\text{H}_{\text{aromat.}}$); gem. Int.-Verh. 8.6:2.1:32.0.



cis-(4-*tert*-Butylphenyl)[4-(trimethylsilyl)phenyl]*bis(triphenylphosphane)platin(II)* (*cis*-**1b**): Analog zu *cis*-**1a** aus 2.30 g (10.0 mmol) 1-Brom-4-*tert*-trimethylsilylbenzol, 6.50 ml (10.0 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium/Hexan und 1.50 g (1.7 mmol) *cis*-**8**; die über Na_2SO_4 getrockneten vereinigten organischen Phasen wurden auf 10 ml eingeengt und dann mit 200 ml Methanol überschichtet. Innerhalb von 48 h fielen farblose Kristalle von *cis*-**1b** aus, die abgesaugt und bei Raumtemp. i. Vak. getrocknet wurden. Ausb. 0.47 g *cis*-**1b** (47%); Schmp. 150 °C (Zers.). – IR (KBr): 2950, 2905, 2860 (v[CH_3]); 1375, 1360 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1246, 850, 753 (typ. f. $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 810, 795 (1,4-Substitution); 542, 528, 518, 500 (*cis*-Konfiguration); 558 (v[Pt – Cl]). – $^1\text{H-NMR}$: 0.20 (s; 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 1.18 (s; 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 6.8 (kompl. m; 4 $\text{H}_{\text{aromat.}}$); 7.0 – 7.7 (kompl. m; 34 $\text{H}_{\text{aromat.}}$); gem. Int.-Verh. 9.0:8.3:3.8:34.0. – MS (FD): $\text{M}^+ = 1001$ (ber. 1001 für ^{195}Pt und ^{28}Si).



cis-(4-*tert*-Butylphenyl)(4-methoxyphenyl)*bis(triphenylphosphane)platin(II)* (*cis*-**1c**): Analog zu *cis*-**1b** aus 3.76 g (20.0 mmol) 1-Brom-4-methoxybenzol, 10.0 ml (16.0 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium/Hexan und 0.81 g (0.9 mmol) *cis*-**8** oder – mit günstigerer Ausbeute – aus 4.30 g (20.0 mmol) 1-Brom-4-*tert*-butylbenzol, 10.00 ml (16.0 mmol) 1.6 M Butyllithium/Hexan und 0.77 g (0.9 mmol) *cis*-[Pt(PPh_3)₂(4- CH_3O – C_6H_4)Cl]^{3,5}. Ausb. 0.46 g *cis*-**1c** (54%); Schmp. 155 °C (Zers.). – IR (KBr): 2950, 2895 (v[CH_3]); 2860 (v[CH_3O]); 1390, 1360 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1265, 1230 (OCH_3); 810, 805 (1,4-Substitution); 540, 526, 514, 500 (*cis*-Konfiguration); 562 (v[Pt – Cl]). – $^1\text{H-NMR}$: 1.02 (s; 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 3.45 (s; 3H; CH_3O); 6.1 und 6.5 (AA'-Teile der AA'BB'-Subspektren von 4-X – C_6H_4 – Pt; $J = 8$ Hz; 4 $\text{H}_{\text{aromat.}}$); 6.8 – 7.6 (kompl. m; 34 $\text{H}_{\text{aromat.}}$); gem. Int.-Verh. 9.6:2.7:3.6:34.0. – MS (FD): $\text{M}^+ = 959$ (ber. 959 für ^{195}Pt).



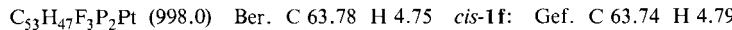
cis-(4-tert-Butylphenyl)(4-fluorophenyl)bis(triphenylphosphoran)platin(II) (*cis-1d*): Analog zu *cis-1b* aus 3.50 g (20.0 mmol) 1-Brom-4-fluorbenzol, 13.00 ml (20.0 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium/Hexan und 1.20 g (1.4 mmol) *cis-8*. Ausb. 0.66 g *cis-1d* (51%); Schmp. 152°C (Zers.). – IR (CsI): 2950, 2865 (v[CH₃]); 1390, 1364 (C(CH₃)₃); 1214 (v[C – F]); 812 (1,4-Disubstitution); 542, 528, 518, 502 (*cis*-Konfiguration); 576, 558 (v[Pt – C]). – ¹H-NMR: 1.02 (s; 9H; C(CH₃)₃); 6.1 – 6.5 (AA'-Teile der AA'BB'-Subspektren von 4-X – C₆H₄ – Pt; *J* = 8 Hz; 4H); 6.8 – 7.5 (kompl. m; 34H_{aromat.}); gem. Int.-Verh. 9.2:3.9:34.0. – MS (FD): M⁺ = 947 (ber. 947 für ¹⁹⁵Pt).

cis-(4-tert-Butylphenyl)(3-fluorophenyl)bis(triphenylphosphoran)platin(II) (*cis-1e*): Analog zu *cis-1b* aus 3.50 g (20.0 mmol) 1-Brom-3-fluorbenzol, 13.00 ml (20.0 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium/Hexan und 1.20 g (1.4 mmol) *cis-8*. Ausb. 0.45 g *cis-1e* (31%); Schmp. 162°C (Zers.). – IR (KBr): 2970, 2865 (v[CH₃]); 1393, 1360 (C(CH₃)₃); 1192 (v[C – F]); 806 (1,4-Disubstitution); 845, 766 (1,3-Disubstitution); 542, 529, 517, 504 (*cis*-Konfiguration); 574, 559 (v[Pt – C]). – ¹H-NMR: 1.05 (s; 9H; C(CH₃)₃); 6.3 – 6.6 (kompl. m; 4H; zum Pt *o*-ständ. H_{aromat.}); 6.8 – 7.6 (kompl. m; 34H_{aromat.}); gem. Int.-Verh. 8.7:4.0:34.0. – MS (FD): M⁺ = 947 (ber. 947 für ¹⁹⁵Pt).

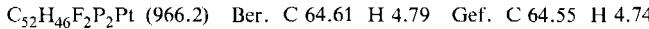


cis-(4-tert-Butylphenyl)[4-(trifluormethyl)phenyl]bis(triphenylphosphoran)platin(II) (*cis-1f*): Analog zu *cis-1b* aus 2.66 g (12.0 mmol) 1-Brom-4-(trifluormethyl)benzol, 6.50 ml (10.0 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium/Hexan, 1.01 g (1.1 mmol) *cis-8*. Ausb. 0.65 g *cis-1f* (58%); Schmp. 163°C (Zers.). – IR (KBr): 2945, 2860 (v[CH₃]); 1390, 1362 (C(CH₃)₃); 1320 (v[CF₃]); 816, 809 (1,4-Disubstitution); 539, 525, 514, 498 (*cis*-Konfiguration); 562 (v[Pt – C]). – ¹H-NMR: 1.12 (s; 9H; C(CH₃)₃); 6.5, 6.7 (AA'-Teile der AA'BB'-Subspektren von 4-X – C₆H₄ – Pt; *J* = 8 Hz; 4H); 6.9 – 7.5 (kompl. m; 34H_{aromat.}); gem. Int.-Verh. 8.8:4.0:34.0. – MS (FD): M⁺ = 997 (ber. 997 für ¹⁹⁵Pt).

cis-(4-tert-Butylphenyl)[3-(trifluormethyl)phenyl]bis(triphenylphosphoran)platin(II) (*cis-1g*): Analog zu *cis-1b* aus 2.25 g (10.0 mmol) 1-Brom-3-(trifluormethyl)benzol, 6.50 ml (10.0 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium/Hexan und 1.00 g (1.1 mmol) *cis-8*. Ausb. 0.72 g *cis-1g* (64%); Schmp. 167°C (Zers.). – IR (KBr): 2950, 2860 (v[CH₃]); 1398, 1358 (C(CH₃)₃); 1315 (v[CF₃]); 840, 790 (1,3-Disubstitution); 807 (1,4-Disubstitution); 540, 527, 516, 496 (*cis*-Konfiguration); 559 (v[Pt – C]). – ¹H-NMR: 0.99 (s; 9H; C(CH₃)₃); 6.3 – 6.5 (kompl. m; 4H_{aromat.} zum Pt *o*-ständ.); 6.7 – 7.5 (kompl. m; 34H_{aromat.}); gem. Int.-Verh. 9.5:4.3:34.0. – MS (FD): M⁺ = 997 (ber. 997 für ¹⁹⁵Pt).

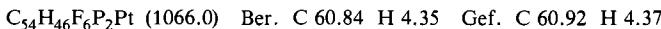


cis-(4-tert-Butylphenyl)(3,5-difluorophenyl)bis(triphenylphosphoran)platin(II) (*cis-1h*): Analog zu *cis-1b* aus 2.00 g (10.0 mmol) 1-Brom-3,5-difluorbenzol, 6.50 ml (10.0 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium/Hexan und 1.20 g (1.4 mmol) *cis-8*. Ausb. 0.55 g *cis-1h* (42%); Schmp. 170°C (Zers.). – IR (KBr): 2960, 2870 (v[CH₃]); 1398, 1361 (C(CH₃)₃); 1257 (v[C – F]); 835 (1,3,5-Trisubstitution); 806 (1,4-Disubstitution); 542, 529, 518, 503 (*cis*-Konfiguration); 571, 558 (v[Pt – C]). – ¹H-NMR: 1.20 (s; 9H; C(CH₃)₃); 5.8 – 6.5 (kompl. m; 4H; zum Pt *o*-ständ. H_{aromat.}); 6.9 – 7.6 (kompl. m; 33H_{aromat.}); gem. Int.-Verh. 8.0:3.7:33.0. – MS (FD): M⁺ = 965 (ber. 965 für ¹⁹⁵Pt).



cis-(4-tert-Butylphenyl)[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]bis(triphenylphosphoran)platin(II) (*cis-1i*): Analog zu *cis-1b* aus 6.00 g (20.0 mmol) 1-Brom-3,5-bis(trifluormethyl)benzol, 13.00 ml (20.0 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium/Hexan und 0.90 g (1.0 mmol) *cis-8*. Ausb. 0.66 g *cis-1i* (49%);

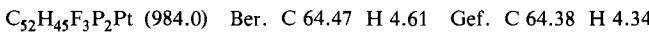
Schmp. 195 °C (Zers.). – IR (KBr): 2950, 2860 ($\nu[\text{CH}_3]$); 1390, 1360 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1344 ($\nu[\text{CF}_3]$); 874 (1,3,5-Trisubstitution); 805 (1,4-Disubstitution); 540, 526, 516, 496 (*cis*-Konfiguration); 558 ($\nu[\text{Pt} - \text{C}]$). – $^1\text{H-NMR}$: 1.10 (s; 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 6.5 (AA' -Teil des AA'BB'-Subspektrums von 4- $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Pt}$; $J = 8$ Hz; 2H); 6.7–7.7 (kompl. m; 35H_{aromat.}); gem. Int.-Verh. 8.5:2.4:35.0. – MS (FD): $\text{M}^+ = 1065$ (ber. 1065 für ^{195}Pt).



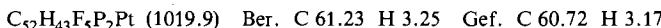
cis-(4-tert-Butylphenyl)(2,4-difluorophenyl)bis(triphenylphosphoran)platin(II) (cis-1j): Analog zu *cis-1b* aus 2.39 g (10.0 mmol) 1,3-Difluor-4-iodbenzol, 6.50 ml (10.0 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium/Hexan und 0.90 g (1.0 mmol) *cis-8*. Ausb. 0.32 g *cis-1j* (33%); Schmp. 185 °C. – IR (KBr): 2980, 2890 ($\nu[\text{CH}_3]$); 1390, 1367 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1268, 1232 ($\nu[\text{C} - \text{F}]$); 850, 820, 810 (1,2,4-Tri- und 1,4-Disubstitution); 552, 540, 529, 505 (*cis*-Konfiguration); 588, 570 ($\nu[\text{Pt} - \text{C}]$). – $^1\text{H-NMR}$: 1.10 (s; 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 6.5 (kompl. m der zum Pt *o*-ständ. 3H_{aromat.}); 6.7–7.6 (kompl. m; 34H_{aromat.}); gem. Int.-Verh. 9.4:2.8:34.0. – MS (FD): $\text{M}^+ = 965$ (ber. 965 für ^{195}Pt).



cis-(4-tert-Butylphenyl)(2,4,6-trifluorophenyl)bis(triphenylphosphoran)platin(II) (cis-1k): Analog zu *cis-1b* aus 1.32 g (10.0 mmol) 1,3,5-Trifluorbenzol, 6.50 ml (10.0 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium/Hexan und 0.90 g (1.0 mmol) *cis-8*. Ausb. 0.45 g *cis-1k* (45%); Schmp. 212 °C. – IR (KBr): 2970, 2890 ($\nu[\text{CH}_3]$); 1400, 1370 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1295, 1276 ($\nu[\text{C} - \text{F}]$); 848 (1,2,4,6-Tetrasubstitution); 820 (1,4-Disubstitution); 555, 544, 533, 515 (*cis*-Konfiguration); 591, 570 ($\nu[\text{Pt} - \text{C}]$). – $^1\text{H-NMR}$: 1.05 (s; 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 6.4 (AA' -Teil des AA'BB'-Subspektrums von 4- $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Pt}$; $J = 8$ Hz; 2H); 6.7–7.7 (kompl. m; 34H_{aromat.}); gem. Int.-Verh. 8.5:1.7:34.0. – MS (FD): $\text{M}^+ = 983$ (ber. 983 für ^{195}Pt).



cis-(4-tert-Butylphenyl)(pentafluorophenyl)bis(triphenylphosphoran)platin(II) (cis-1l): Analog zu *cis-1b* aus 5.00 g (20.0 mmol) Brompentafluorbenzol, 13.00 ml (20.0 mmol) 1.6 M *n*-Butyllithium/Hexan und 1.33 g (1.5 mmol) *cis-8*. Ausb. 0.85 g *cis-1l* (55%); Schmp. 225 °C. – IR (KBr): 2960, 2870 ($\nu[\text{CH}_3]$); 1586, 1500, 1450, 952 (typisch für C_6F_5); 1390, 1360 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 814 (1,4-Disubstitution); 546, 532, 520, 502 (*cis*-Konfiguration); 590, 562 ($\nu[\text{Pt} - \text{C}]$). – $^1\text{H-NMR}$: 1.00 (s; 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 6.4 (AA' -Teil des AA'BB'-Subspektrums von 4- $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Pt}$; $J = 8$ Hz; 2H); 6.8–7.6 (kompl. m; 32H_{aromat.}); gem. Int.-Verh. 9.4:1.9:32.0. – MS (FD): $\text{M}^+ = 1019$ (ber. 1019 für ^{195}Pt).



Massenspektrometrischer Nachweis der substituierten Biphenyle:

		$\text{M}^+_{\text{gem.}}$	$\text{M}^+_{\text{ber.}}$
<i>cis-1b</i>	→ $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	282	282
<i>cis-1c</i>	→ $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$	240	240
<i>cis-1d</i>	→ $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F}$	228	228
<i>cis-1e</i>	→ $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F}$	228	228
<i>cis-1f</i>	→ $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CF}_3$	278	278
<i>cis-1g</i>	→ $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CF}_3$	278	278
<i>cis-1h</i>	→ $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$	246	246
<i>cis-1i</i>	→ $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$	346	346
<i>cis-1j</i>	→ $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2$	246	246
<i>cis-1k</i>	→ $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3$	264	264
<i>cis-1l</i>	→ $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{F}_5$	300	300

- 1) P. S. Braterman, R. J. Cross und G. B. Young, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1976**, 1306; **1977**, 1892.
- 2) W. Böse, Diplomarbeit, Univ. Ulm 1977.
- 3) H. A. Brune und J. Ertl, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 928.
- 4) H. A. Brune, J. Ertl, D. Grafl und G. Schmidberg, Chem. Ber. **115**, 1141 (1982).
- 5) U. Bayer und H. A. Brune, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 226 (1983).
- 6) U. Bayer und H. A. Brune, Z. Naturforsch., Teil B **38**, 621 (1983).
- 7) P. S. Braterman, Top. Curr. Chem. **92**, 150 (1980).
- 8) R. Hess, Dissertation, Univ. Ulm 1984.
- 9) K. A. Jensen, Z. Anorg. Allg. Chem. **229**, 298 (1936).
- 10) J. Ertl, D. Grafl und H. A. Brune, Z. Naturforsch., Teil B **37**, 1082 (1982).
- 11) H. C. Clark und L. E. Manzer, J. Organomet. Chem. **59**, 411 (1973).
- 12) J. V. Marzik, A. D. Sabatelli, P. J. Fitzgerald und J. E. Sarneski, J. Chem. Educ. **58**, 589 (1981).
- 13) D. H. Williams und I. Fleming, Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung, 3. Aufl., S. 69, Thieme Verlag, Stuttgart 1975; E. Steger, B. Adler, J. Brunn, K. Doerffel, W. Höbold, J. Krause, A. Melhorn, E. Müller und D. Treibmann, Fachstudium Chemie, Arbeitsbuch 3: Strukturaufklärung – Spektroskopie und Röntgenbeugung, S. 227, Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- 14) J. Ertl, T. Debaerdemaeker und H. A. Brune, Chem. Ber. **115**, 3860 (1982).
- 15) H. A. Brune, T. Debaerdemaeker und M. Wiege, Z. Naturforsch., Teil B **39**, 359 (1984).
- 16) J. Ertl, Dissertation, Univ. Ulm 1982.
- 17) Es liegt kein echter Schmelzvorgang im Sinne des Phasengesetzes vor, weil kristalline und flüssige Phase nicht aus artgleichen Teilchen bestehen.
- 18) R. Hess und H. A. Brune, in Vorbereitung.

[169/84]