

Über die Konfigurations- und Substituenten-Abhängigkeit der Pt–Cl-Valenzschwingungsfrequenzen und der ^{31}P -NMR-Parameter in substituierten *cis*- und *trans*-Dichlorobis-(triphenylphosphan)platin(II)-Verbindungen

Helmut G. Alt^a, Reinhard Baumgärtner^b und Hans Albert Brune*^b

Institut für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth^a,

D-8580 Bayreuth, und

Abteilung für Organische Chemie I der Universität Ulm^b,

D-7900 Ulm/Donau

Eingegangen am 26. November 1985

Zusammenhänge zwischen Substituenten-Konstanten σ , Pt–Cl-Valenzschwingungsfrequenzen und ^{31}P -NMR-Parameter $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}]$ und $\delta[^{31}\text{P}]$ für die Verbindungen des Typs *cis*- und *trans*-{Pt[P(aryl)(aryl')(aryl'')]₂Cl₂} (aryl, aryl', aryl'' = substituierte Phenyl-Ringe) werden beschrieben und im Hinblick auf die Bindungseigenschaften diskutiert.

On the Configurational and Substituent Dependence of the Pt–Cl Stretching Frequencies and of the ^{31}P NMR Parameters in Substituted *cis*- and *trans*-Dichlorobis(triphenylphosphane)platinum(II) Compounds

Correlations between substituent constants σ , Pt–Cl vibrational frequencies and ^{31}P NMR parameters $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}]$ and $\delta[^{31}\text{P}]$ for compounds of the type *cis*- and *trans*-{Pt[P(aryl)(aryl')(aryl'')]₂Cl₂} (aryl, aryl', aryl'' = substituted phenyl rings) are reported and discussed with respect to bonding properties.

Für kinetische Untersuchungen über den Einfluß der Phosphan-Liganden auf die reduktive Eliminierung des Biphenyl-Systems aus Verbindungen vom Typ *cis*-{Pt[P(aryl)(aryl')(aryl'')]₂(C₆H₅)₂}¹ (aryl, aryl', aryl'' = mit Elektronen-Donatoren bzw. -Akzeptoren substituierte Phenyl-Ringe) synthetisierten wir diese Verbindungen aus den entsprechend substituierten Verbindungen *cis*-{Pt[P(aryl)(aryl')(aryl'')]₂Cl₂}² und bestimmten deren Konfigurationen über die Kopplungskonstanten $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}]$. Dabei deutete sich eine lineare Korrelation dieser Kopplungskonstanten und der Summe der Substituenten-Konstanten σ der in die Phenyl-Ringe eingeführten Substituenten an. Wir haben dieses Phänomen, dessen Analyse uns Einblicke in den Charakter der Platin-Phosphor-Bindung zu bieten schien, eingehender untersucht und berichten in dieser Arbeit in größerem Zusammenhang über die Konfigurations- und Substituenten-Abhängigkeit der Pt–Cl-Valenzschwingungsfrequenzen und der ^{31}P -NMR-Parameter $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}]$ und $\delta[^{31}\text{P}]$ der in Tab. 1 zusammengefaßten Verbindungen *cis*- und *trans*-{Pt[P(aryl)(aryl')(aryl'')]₂Cl₂}.

Tab. 1. Frequenzen der IR-aktiven Platin-Chlor-Valenzschwingungen in cm^{-1} (Teil a), Kopplungskonstanten $^1J[\text{Pt}^{195}\text{Pt}^{31}\text{P}]$ (in Hz), ^{31}P -chemische Verschiebungen $\delta[\text{Pt}^{31}\text{P}]$ (in ppm gegen H_3PO_4 ($\delta[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0.00$) als ext. Standard) (Teil b) und Summe der Substituenten-Konstanten σ (Teil c) für die Verbindungen

cis- $\left\{ \text{Pt}[\text{P}(\text{aryl})(\text{aryl}')(\text{aryl}'')] \right\}_2\text{Cl}_2$ und trans- $\left\{ \text{Pt}[\text{P}(\text{aryl})(\text{aryl}')(\text{aryl}'')] \right\}_2\text{Cl}_2$

cis-1a - o

trans-1a - o

	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>d</u>	<u>e</u>
Aryl	C_6H_5	$4-(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4$	$4-(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4$	$4-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$	$3-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$
Aryl'	C_6H_5	C_6H_5	$4-(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4$	$4-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$	$3-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$
Aryl''	C_6H_5	C_6H_5	$4-(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4$	$4-\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$	$3-\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$

a) Platin-Chlor-Valenzschwingungsfrequenzen

cis-1

γ_s	298	295	285	292	304
γ_{as}	324	321	311	316	327
<u>trans-1</u>					
γ_{as}	346	344	339	340	344

b) ^{31}P -NMR-Parameter

cis-1

$^1J[\text{Pt}^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}]$	3676	3696	3748	3707	3682
$\delta[\text{P}^{31}\text{P}]$	13.9	11.0	7.7	9.4	14.2

trans-1

$^1J[\text{Pt}^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}]$	-	-	2534	2589	2650
$\delta[\text{P}^{31}\text{P}]$	-	-	13.3	15.2	20.9

c) Substituenten-Konstanten σ'

$\sigma'(\text{Aryl})$	0.000	-0.600	-0.600	-0.268	+0.115
$\sigma'(\text{Aryl}')$	0.000	0.000	-0.600	-0.268	+0.115
$\sigma'(\text{Aryl}'')$	0.000	0.000	-0.600	-0.268	+0.115
$\sum \sigma'$	0.000	-0.600	-1.800	-0.804	+0.345

Die Synthesen von *cis*-1a³⁾, *cis*-1b, d, f-n und *trans*-1a³⁾, *trans*-1b, f, i, k, l, n²⁾ wurden bereits beschrieben. Die übrigen Verbindungen *cis*- und *trans*-1 wurden analog Lit.²⁾ dargestellt (Exp. Teil).

In der Tab. 1, Teil a), sind die Platin-Chlor-Valenzschwingungsfrequenzen der Verbindungen *cis*-1a-o den Werten der entsprechenden *trans*-Isomeren gegenübergestellt; Teil b) faßt – soweit sie überhaupt durch ausreichende Löslichkeiten vermessen werden konnten – für die Verbindungen *cis*-1 und *trans*-1 die aus den ^{31}P -NMR-Spektren entnommenen Kopplungskonstanten $^1J[\text{Pt}^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}]$ und die ^{31}P -chemischen Verschiebungen vergleichend zusammen.

Tab. 1 (Fortsetzung)

<u>cis</u> - $\left\{ \text{Pt}[\text{P}(\text{aryl})(\text{aryl}')(\text{aryl}'')] \right\}_2 \text{Cl}_2$ und <u>trans</u> - $\left\{ \text{Pt}[\text{P}(\text{aryl})(\text{aryl}')(\text{aryl}'')] \right\}_2 \text{Cl}_2$					
	<u>cis</u> - $\underline{\underline{\mathbf{1}}}$	<u>trans</u> - $\underline{\underline{\mathbf{1}}}$			
Ar ₁	$4-(\text{CH}_3)_3\text{C-C}_6\text{H}_4$	$4-(\text{CH}_3)_3\text{C-C}_6\text{H}_4$	$4-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4$	$4-\text{CF}_3-\text{C}_6\text{H}_4$	$3-\text{CF}_3-\text{C}_6\text{H}_4$
Ar _{1'}	C_6H_5	$4-(\text{CH}_3)_3\text{C-C}_6\text{H}_4$	$4-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4$	$4-\text{CF}_3-\text{C}_6\text{H}_4$	C_6H_5
Ar _{1''}	C_6H_5	$4-(\text{CH}_3)_3\text{C-C}_6\text{H}_4$	$4-\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4$	$4-\text{CF}_3-\text{C}_6\text{H}_4$	C_6H_5
a) Platin-Chlor-Valenzschwingungsfrequenzen					
<u>cis</u> - $\underline{\underline{\mathbf{1}}}$					
γ_s	298	295	293	309	298
γ_{as}	320	319	319	330	323
<u>trans</u> - $\underline{\underline{\mathbf{1}}}$					
γ_{as}	344	340	343	348	-
b) ^{31}P -NMR-Parameter					
<u>cis</u> - $\underline{\underline{\mathbf{1}}}$					
$^1J[\text{Pt}^{195}, \text{P}^{31}]$	-	3721	3690	-	-
$\delta[\text{P}^{31}]$	-	9.1	12.1	-	-
<u>trans</u> - $\underline{\underline{\mathbf{1}}}$					
$^1J[\text{Pt}^{195}, \text{P}^{31}]$	-	-	2609	-	-
$\delta[\text{P}^{31}]$	-	-	17.2	-	-
c) Substituenten-Konstanten δ'					
$\delta(\text{Ar}_1)$	-0.197	-0.197	-0.170	+0.540	+0.415
$\delta(\text{Ar}_1')$	0.000	-0.197	-0.170	+0.540	0.000
$\delta(\text{Ar}_1'')$	0.000	-0.197	-0.170	+0.540	0.000
$\Sigma \delta$	-0.197	-0.591	-0.510	+1.620	+1.11

Diskussion

a) Platin-Chlor-Valenzschwingungsfrequenzen

Zunächst belegt das Auftreten von zwei IR-aktiven Pt-Cl-Valenzschwingungsfrequenzen in den Verbindungen *cis*-1 eindeutig das Vorliegen der *cis*-Konfiguration. — In den Verbindungen *trans*-1 liegt die Frequenz der — hier allein IR-aktiven — antisymmetrischen Pt-Cl-Valenzschwingung ohne Ausnahme höher als die der antisymmetrischen Schwingung im zugehörigen *cis*-Isomeren. Wir deuten diese Beobachtung als Auswirkung eines geringeren *trans*-labilisierenden Effektes der Chloro- im Vergleich zu den Phosphan-Liganden; diese Deutung erhält (s. u.) eine Bestätigung durch die Konfigurationsabhängigkeit der Kopplungskonstanten $^1J[\text{Pt}^{195}, \text{P}^{31}]$. — Überblickt man den gesamten Wertebereich dieser Valenzschwingungsfrequenzen, so erkennt man zunächst qualitativ, daß die größten Frequenzen bei denjenigen Verbindungen auftreten, deren Phenyl-Ringe Elek-

Tab. 1 (Fortsetzung)

cis- $\left\{ \text{Pt}[\text{P}(\text{aryl})(\text{aryl}')(\text{aryl}'')]_2 \text{Cl}_2 \right\}$ und trans- $\left\{ \text{Pt}[\text{P}(\text{aryl})(\text{aryl}')(\text{aryl}'')]_2 \text{Cl}_2 \right\}$

cis-1a - O

trans-1a - O

	<u>k</u>	<u>l</u>	<u>m</u>	<u>n</u>	<u>o</u>
Aryl	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	3-F-C ₆ H ₄	3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃
Aryl'	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	3-F-C ₆ H ₄	3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃
Aryl''	C ₆ H ₅	3-CF ₃ -C ₆ H ₄	4-F-C ₆ H ₄	3-F-C ₆ H ₄	3,5-(CF ₃) ₂ C ₆ H ₃

a) Platin-Chlor-Valenzschwingungsfrequenzen

cis-1

ν_s	301	305	298	301	-
ν_{as}	327	325	323	329	-
<u>trans-1</u>					
ν_{as}	343	350	-	347	353

b) ³¹P-NMR-Parameter

<u>cis-1</u>					
δ [¹⁹⁵ Pt, ³¹ P]	-	3608	3666	-	3621
δ [³¹ P]	-	14.6	12.0	-	21.5
<u>trans-1</u>					
δ [¹⁹⁵ Pt, ³¹ P]	2690	2720	-	2703	2787
δ [³¹ P]	20.4	20.7	-	19.6	27.5

c) Substituenten-Konstanten δ'

$\delta'(\text{Aryl})$	+0.415	+0.415	+0.062	+0.337	+0.830
$\delta'(\text{Aryl}')$	+0.415	+0.415	+0.062	+0.337	+0.830
$\delta'(\text{Aryl}'')$	0.000	+0.415	+0.062	+0.337	+0.830
$\sum \delta'$	+0.830	+1.245	+0.186	+1.011	+2.490

tronenakzeptoren als Substituenten tragen, während niedrige Frequenzwerte – bezogen auf die unsubstituierte Verbindung *cis*-1a bzw. *trans*-1a – an Donatorsubstituierten Verbindungen auftreten. Es deutet sich mithin eine Abhängigkeit vom elektronischen Charakter der Substituenten und damit die Möglichkeit eines Einblicks in die Bindungsverhältnisse an. Da die Schwingungsfrequenz selbst keine direkte Bindungseigenschaft darstellt, haben wir zur Analyse des Substituenten-Einflusses ihr Quadrat als relatives Maß für die Kraftkonstante der Pt–Cl-Bindung in Abb. 1 mit der Summe der Substituenten-Konstanten $\Sigma \delta'$, der in die Phenyl-Ringe eingeführten Substituenten⁴⁾ (Tab. 1, Teil c)) korreliert.

Man erkennt, daß die Quadrate aller Pt–Cl-Valenzschwingungsfrequenzen sowohl für *cis*-1 als auch für *trans*-1 linear mit den Summen der Substituenten-Konstanten korrelieren. Dies bedeutet zunächst, daß die elektronischen Effekte der Substituenten auf C-1 der Phenyl-Ringe auf den Phosphor und von diesem

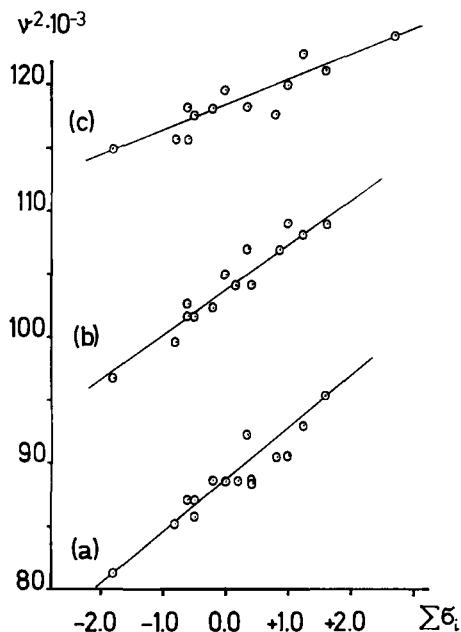


Abb. 1. Quadrate der Platin-Chlor-Valenzschwingungsfrequenzen v_s (a) und v_{as} (b) für die Verbindungsreihe *cis*-1 und v_{as} (c) für die Verbindungsreihe *trans*-1 als Funktion der Summe der Substituenten-Konstanten

additiv weiter bis auf das Zentralatom weitergeleitet werden. Dabei wachsen die Kraftkonstanten der Platin-Chlor-Bindungen mit zunehmender Akzeptorwirkung der Substituenten (zunehmenden σ -Konstanten) im Triphenylphosphan an, weil durch den Elektronenabzug vom Platin die Donatorwirkung des Chloro-Liganden relativ verstärkt wird. Dieser Effekt wirkt sich in der *cis*-Konfiguration, in der Chloro- und Phosphan-Liganden jeweils *trans*-ständig angeordnet sind, erwartungsgemäß stärker aus als in der *trans*-Konfiguration.

b) ^{31}P -NMR-Parameter

Auch die ^{31}P -chemischen Verschiebungen zeigen für beide Isomeren jeweils gleichartige Veränderungen als Funktion der Substituenten-Effekte (Abb. 2).

Steigende Akzeptor-Wirkung erhöht die δ -Werte und zeigt damit erwartungsgemäß die verringerte Elektronendichte am Phosphor an. Dabei fällt dieser Einfluß dann stärker aus, wenn die Phosphan-Liganden *trans*-orientiert sind, während bei *trans*-Stellung eines Chloro-Liganden der Elektronenabzug vom Phosphor partiell durch den gegenüberstehenden Chloro-Liganden kompensiert werden kann. Daraus gilt ohne Ausnahme für jedes Isomerenpaar $\delta_{trans} > \delta_{cis}$. Da – vgl. Abb. 2 – die beiden Wertebereiche jedoch sehr dicht beieinander liegen, kann die Konfiguration am Zentralatom nur dann aus den chemischen Verschiebungen sicher abgeleitet werden, wenn beide Isomeren vermessen werden können.

Für die Kopplungskonstanten $^1J[^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}]$ gilt ohne Ausnahme $J_{cis} > J_{trans}$; doch ist für diese Parameter der Abstand der beiden Wertebereiche im Verhältnis

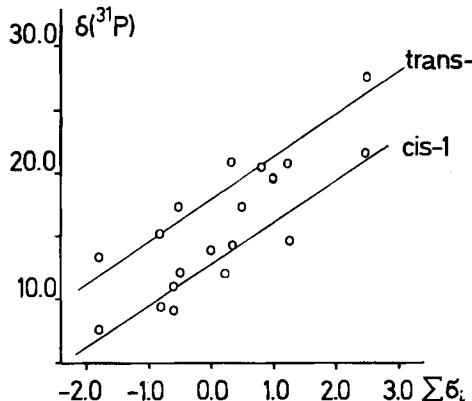


Abb. 2. Chemische Verschiebungen $\delta(^{31}\text{P})$ (in ppm gegen H_3PO_4 als ext. Standard) als Funktion der Summe der Substituenten-Konstanten

zu den Wertebereichen so weit, daß diese Kopplungskonstanten als sicheres Kriterium für die Konfigurations-Bestimmung auch dann verwendet werden können, wenn überhaupt nur eins der beiden Isomeren vorhanden und damit kein Vergleich zwischen beiden Konfigurationen möglich ist. — Der ausgeprägte Unterschied beider Kopplungskonstanten ist offenbar eine Auswirkung des *trans*-labilisierenden Effektes: stehen sich die beiden relativ stark *trans*-labilisierenden Phosphan-Liganden gegenüber, sind die Platin-Phosphor-Bindungen schwächer und damit länger, als wenn — in der *cis*-Konfiguration — dem Phosphan-Liganden der schwächer wirksame Chloro-Ligand gegenübersteht. Da die $^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstante zur Hauptsache durch den empfindlich abstandsabhängigen

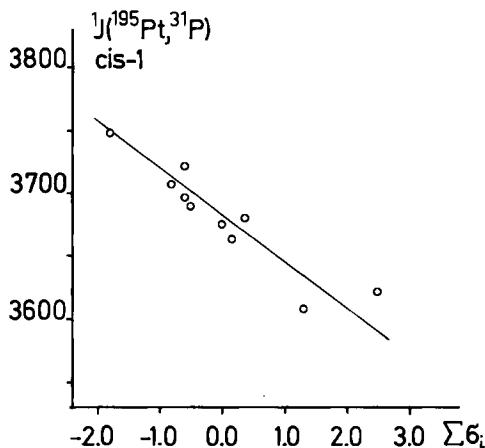


Abb. 3. Kopplungskonstanten ${}^1J[{}^{195}\text{Pt}, {}^{31}\text{P}]$ (in Hz) als Funktion der Summe der Substituenten-Konstanten für die Verbindungsreihe *cis*-1

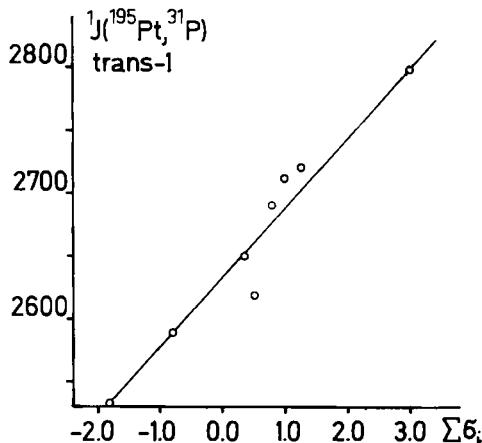


Abb. 4. Kopplungskonstanten ${}^1J[{}^{195}\text{Pt}, {}^{31}\text{P}]$ (in Hz) als Funktion der Summe der Substituenten-Konstanten für die Verbindungsreihe *trans*-1

Fermi-Kontaktterm bestimmt wird, erklärt sich hiermit die beobachtete Relation $J_{trans} < J_{cis}$.

Aus der Analyse des Substituenten-Einflusses auf die Kopplungskonstanten erwarteten wir als Folge ihrer empfindlichen Abstandsabhängigkeit über den Fermi-Kontaktterm besonders detaillierte Informationen über die Bindungsverhältnisse. Überraschend reagieren diese Kopplungskonstanten jedoch in entgegengesetzter Richtung auf die elektronischen Substituenten-Einflüsse (vgl. Abb. 3 und 4). Zwar bestehen auch hier enge lineare Korrelationen zwischen der Summe der σ -Konstanten und den Beträgen von ${}^1J[{}^{195}\text{Pt}, {}^{31}\text{P}]$. Doch steigt diese Kopplungskonstante in der *trans*-Konfiguration mit zunehmender Akzeptor-Wirkung der Substituenten an, während sie in der *cis*-Konfiguration unter diesem Einfluß linear mit $\Sigma \sigma$ sinkt. Eine befriedigende Deutung dieses gegensätzlichen Verhaltens kann zur Zeit noch nicht gegeben werden; ein auf dem Konzept der Hybridisierung basierender Deutungsversuch — der hier wegen seines Umfangs aus Raumgründen nicht beschrieben werden kann — findet sich in Lit.³⁾. Vielleicht findet diese Beobachtung das Interesse eines Theoretikers; wir verfolgen diese Fragestellung experimentell weiter.

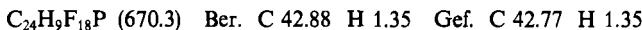
Dem *Verband der Chemischen Industrie — Fonds der Chemischen Industrie* — danken wir für großzügige Förderung.

Experimenteller Teil

Verwendete Geräte wie in Lit.²⁾.

Tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]phosphan: Zu einer aus 2.20 g (93 mmol) Magnesium und 27.2 g (93 mmol) 1-Brom-3,5-bis(trifluormethyl)benzol in 50 ml absol. Tetrahydrofuran hergestellten Lösung von 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyllithium wurde bei -20°C eine Lösung von 3.80 g (28 mmol) PCl_3 in 40 ml absol. Diethylether getropft. Anschließend wurde durch Entfernen des Kältebades langsam auf Raumtemp. erwärmt und schließlich noch 3 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde bei 0°C mit einer 17proz. wässrigen Ammonium-

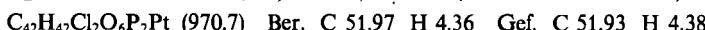
chlorid-Lösung hydrolysiert. Die entstandene, sich nicht entmischende Emulsion wurde dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Von den vereinigten und über $MgSO_4$ getrockneten etherischen Phasen wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wurde zunächst durch Chromatographie an Al_2O_3 (neutral, Akt. I) in Diethylether, die so vorgereinigte Substanz nochmals an Al_2O_3 in CH_2Cl_2 gereinigt. Vom Eluat wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand durch Digerieren mit wenig Ether zur Kristallisation gebracht und schließlich das Kristallisat zweimal aus Ethanol umkristallisiert. Ausb. 3.8 g (20%), Schmp. 102°C. – IR (KBr, cm^{-1}): 895, 902 (1,3,5-Trisubstitution⁶); 1275, 1352 ($v_s[CF_3]$, $v_{as}[CF_3]$). – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 8.02 (s; 3H; zu P *p*-ständ. $H_{aromat.}$); 7.76 (d; $^3J[^{31}P, H]$) = 7 Hz; 6H; zu P *o*-ständ. H. – MS (EI): M^+ m/z = 670 (ber. 670).



cis-Dichlorobis{tris[4-(dimethylamino)phenyl]phosphan}platin(II) (*cis*-1c): Zu 0.240 g (0.64 mmol) Dichloro(1,2,5,6- η^4 -1,5-cyclooctadien)platin(II)⁷ in 10 ml CH_2Cl_2 wurde bei Raumtemp. eine Lösung von 0.500 g (1.28 mmol) Tris[4-(dimethylamino)phenyl]phosphan² getropft und die Lösung anschließend 1 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer (Ölpumpenvakuum) vollständig entfernt und der trockene Rückstand in dem gerade erforderlichen Volumen CH_2Cl_2 gelöst; aus der mit 50 ml Ether überschichteten Lösung kristallisierten innerhalb von 24 h bei –20°C farblose Kristalle aus, die zunächst mit 10 ml CH_2Cl_2 /Ether (1:1), dann mit 10 ml Aceton gewaschen und schließlich i. Vak. über Kieselgel getrocknet wurden. Ausb. 0.31 g (46%), Schmp. 220°C (Zers.). – IR (KBr, cm^{-1}): 285, 311 ($v_s[Pt-Cl]$, $v_{as}[Pt-Cl]$); 805 ($\gamma[C-H_{aromat.}]$; 1,4-Disubstitution⁶); 1350 (8[$(CH_3)_2N$]); 2790, 2980 ($v_s[(CH_3)_2N]$; $v_{as}[(CH_3)_2N]$). – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 2.90 (s; 36H; $(CH_3)_2N$); 6.38 (AA'-Teil der zu $N(CH_3)_2$ *o*-ständ. Protonen des AA'BB'-Subspektrums; $J[AB] + J[AB']$ = 8 Hz; 12 $H_{aromat.}$); 7.10 – 7.67 (kompl. m; 12 $H_{aromat.}$ *o*-ständ. zu P; BB'-Teil, durch ^{31}P und ^{195}Pt zusätzlich aufgespalten); Int.-Verh. 36.0:11.4:12.5. – ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): δ = 7.7; $^1J[^{195}Pt, ^{31}P]$ = 3748 Hz. – MS (FD): M^+ m/z = 1048 (ber. 1048 für ^{195}Pt , ^{35}Cl).



cis-Dichlorobis{tris(3-methoxyphenyl)phosphan}platin(II) (*cis*-1e): 0.52 g (1.25 mmol) $K_2[PtCl_4]$ und 1.32 g (1.25 mmol) Tris(3-methoxyphenyl)phosphan⁸ wurden in 20 ml Xylol zunächst 4 h unter N_2 zum Rückfluß erhitzt und dann noch 16 h bei Raumtemp. unter N_2 weitergeführt. Die ausgefallenen Kristalle wurden über eine G3-Fritte isoliert und mit 10 ml Ethanol und dann mit 10 ml Ether gewaschen. Ausb. 0.50 g (49%); alternativ analog zu *cis*-1c aus 0.239 g (0.64 mmol) Dichloro(1,2,5,6- η^4 -1,5-cyclooctadien)platin(II) in 10 ml CH_2Cl_2 und 0.450 g (1.28 mmol) Tris(3-methoxyphenyl)phosphan in 10 ml CH_2Cl_2 ; 1 h unter Rückfluß erhitzen. Ausb. 0.266 g (43%), Schmp. 184°C. – IR (KBr, cm^{-1}): 304, 327 ($v_s[Pt-Cl]$, $v_{as}[Pt-Cl]$); 683, 779 ($\gamma[C-H_{aromat.}]$; 1,3-Disubstitution); 1035, 1230 (Phenyl-O- CH_3); 2825, 2990 ($v_s[CH_3O]$; $v_{as}[CH_3O]$). – 1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 3.60 (s; 18H; CH_3O); 6.67 – 7.33 (kompl. m; 24 $H_{aromat.}$); Int.-Verh. 18.0:24.2. – ^{31}P -NMR ($CDCl_3$): δ = 14.2; $^1J[^{195}Pt, ^{31}P]$ = 3682 Hz. – MS (FD): M^+ m/z = 969 (ber. 969 für ^{195}Pt , ^{35}Cl).



trans-Dichlorobis{tris[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]phosphan}platin(II) (*trans*-1o): Zu einer Lösung von 0.130 g (0.31 mmol) $K_2[PtCl_4]$ in 10 ml Wasser wurden 0.410 g (0.61 mmol) Tris[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]phosphan gegeben; dieses Gemisch wurde solange bei Raumtemp. gerührt, bis die rote Farbe des $K_2[PtCl_4]$ vollständig verschwunden und dafür eine farblose Suspension entstanden war. Nach Absitzen des Niederschlages wurde dieser mit einer G3-Fritte abgetrennt, erst mit 50 ml Wasser, anschließend mit 5 ml eiskaltem Ethanol gewaschen und schließlich i. Vak. bei Raumtemp. über P_2O_5 getrocknet. Ausb.

0.424 g (85%). Auch die alternative Darstellung analog zu *cis*-1c ergab nur die *trans*-Konfiguration: 0.100 g (0.27 mmol) Dichloro(1,2,5,6- η^4 -1,5-cyclooctadien)platin(II) in 15 ml CH_2Cl_2 und 1.18 g (1.75 mmol) Tris[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]phosphoran in 15 ml CH_2Cl_2 ; 2 h Röhren bei Raumtemp.; Isolierung und Reinigung wie bei *cis*-1c. Ausb. 0.401 g (92%) *trans*-1o; Schmp. 150°C (Zers.). — IR (KBr, cm^{-1}): 353 ($\nu_{\text{as}}[\text{Pt}-\text{Cl}]$); 892, 905 (1,3,5-Trisubstitution); 1250, 1370 ($\nu_{\text{s}}[\text{CF}_3]$, $\nu_{\text{as}}[\text{CF}_3]$). — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): δ = 8.28 (s; 6H; zu P *p*-ständ. H_{aromat}); 8.55 (12 H_{aromat} , *o*-ständ. zu P, m als Folge der Kopplung mit ^{31}P und ^{195}Pt); Int.-Verh. 6.0:11.2. — $^{31}\text{P-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ Aceton): δ = 27.5; $^1J[\text{Pt}^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}]$ = 2787 Hz. — MS (FD): M^+ m/z = 1605 (ber. 1605 für $^{195}\text{Pt}, ^{35}\text{Cl}$).

$\text{C}_{48}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{F}_{18}\text{P}_2\text{Pt}$ (1606.6) Ber. C 35.88 H 1.13 Gef. C 35.68 H 1.13

trans-Dichlorobis{tris[4-(dimethylamino)phenyl]phosphoran}platin(II) (*trans*-1c): Eine intensiv gerührte Lösung von 0.310 g (0.30 mmol) *cis*-1c in 25 ml CH_2Cl_2 wurde in einer durch einen Flüssigkeitsmantel temperierten Küvette aus Duranglas unter N_2 bei 20°C von außen mit der durch eine Quarzlinse fokussierten Strahlung einer 1000-W-Quecksilber-Hochdrucklampe (aus deren Emission die Wärmestrahlung durch ein zwischengeschaltetes Wasserfilter herausgefiltert wurde) 168 h angeregt. Dann wurde von polymeren Nebenprodukten abfiltriert und das entstandene Isomerengemisch enthaltende Filtrat mit 1 g Al_2O_3 (neutral) versetzt. Dann wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen, der trockene Rückstand auf den Kopf einer mit Al_2O_3 (neutral, Akt. I) gefüllten 80-cm-Quarzsäule gegeben und unter UV-Detektion mit 254 nm eluiert. Die das *trans*-Isomere enthaltende 1. Fraktion wurde bis zur gerade einsetzenden Trübung eingeeignet und dann mit 50 ml Ether überschichtet. Die nach 24 h bei -20°C ausgefallenen Kristalle wurden isoliert und dreimal mit je 10 ml Ether gewaschen. Ausb. 0.046 g (15%), Schmp. 290°C (Zers.). — IR (KBr, cm^{-1}): 339 ($\nu_{\text{as}}[\text{Pt}-\text{Cl}]$); 808 (1,4-Disubstitution); 1355 ($\delta_{\text{as}}[(\text{CH}_3)_2\text{N}]$); 2790, 2910 ($\nu_{\text{s}}[(\text{CH}_3)_2\text{N}]$, $\nu_{\text{as}}[(\text{CH}_3)_2\text{N}]$). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.90 (s; 36H; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$; 6.63 (AA'-Teil der zu $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ *o*-ständ. 12 H_{aromat} des AA'BB'-Subspektrums; $J[\text{AB}] + J[\text{AB}']$ = 8 Hz); 7.37–7.83 (12 H_{aromat} , *o*-ständ. zu P, BB'-Teil, m als Folge zusätzlicher Kopplungen mit ^{31}P und ^{195}Pt). — $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): δ = 13.3; $^1J[\text{Pt}^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}]$ = 2534 Hz. — MS (FD): M^+ m/z = 1047 (ber. 1047 für $^{195}\text{Pt}, ^{35}\text{Cl}$).

$\text{C}_{48}\text{H}_{60}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (1049.0) Ber. C 54.96 H 5.77 N 8.01 Gef. C 54.45 H 5.76 N 7.59

trans-Dichlorobis{tris(4-methoxyphenyl)phosphoran}platin(II) (*trans*-1d): Analog zu *trans*-1c aus 1.00 g (1.03 mmol) *cis*-1d in 100 ml CH_2Cl_2 ; Anregungszeit 38 h bei 20°C; Auskristallisation und Waschen der isolierten Kristalle mit leicht siedendem Petrolether. Ausb. 0.074 g (7.4%), Schmp. 216°C. — IR (KBr, cm^{-1}): 340 ($\nu_{\text{as}}[\text{Pt}-\text{Cl}]$); 822 (1,4-Disubstitution); 1022, 1250 (Phenyl—O—CH₃); 2830, 2960 ($\nu_{\text{s}}[\text{CH}_3\text{O}]$, $\nu_{\text{as}}[\text{CH}_3\text{O}]$). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.78 (s; 18H; CH_3O); 6.87 (12 H_{aromat} , *o*-ständ. zu CH_3O ; AA'-Teil des AA'BB'-Subspektrums; $J[\text{AB}] + J[\text{AB}']$ = 9 Hz); 7.33–7.83 (12 H_{aromat} , *o*-ständ. zu P; BB'-Teil; m durch zusätzliche Kopplungen mit ^{31}P , ^{195}Pt); Int.-Verh. 18.0:12.1:12.0. — $^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3): δ = 15.2; $^1J[\text{Pt}^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}]$ = 2589 Hz. — MS (FD): M^+ m/z = 969 (ber. 969 für $^{195}\text{Pt}, ^{35}\text{Cl}$).

$\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{Cl}_2\text{O}_6\text{P}_2\text{Pt}$ (970.7) Ber. C 51.97 H 4.36 Gef. C 51.91 H 4.56

trans-Dichlorobis{tris(3-methoxyphenyl)phosphoran}platin(II) (*trans*-1e): Analog zu *trans*-1c aus 0.600 g (0.62 mmol) *cis*-1e in 50 ml CH_2Cl_2 ; Anregungszeit 72 h bei 20°C; Auskristallisation und Reinigung der isolierten Kristalle mit leichtsiedendem Petrolether. Ausb. 0.139 g (23%), Schmp. 189°C. — IR (KBr, cm^{-1}): 344 ($\nu_{\text{as}}[\text{Pt}-\text{Cl}]$); 683, 772 (1,3-Disubstitution); 1038, 1235 (Phenyl—O—CH₃); 2830, 2960 ($\nu_{\text{s}}[\text{CH}_3\text{O}]$, $\nu_{\text{as}}[\text{CH}_3\text{O}]$). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.73 (s; 18H; CH_3O); 6.76–7.66 (kompl. m; 24 H_{aromat}); Int.-Verh. 18.0:24.8. —

³¹P-NMR (CDCl₃): $\delta = 20.9$; $^1J[{}^{195}\text{Pt}, {}^{31}\text{P}] = 2650$ Hz. — MS (FD): M⁺ *m/z* = 969 (ber. 969 für ¹⁹⁵Pt, ³⁵Cl).

C₄₂H₄₂Cl₂O₆P₂Pt (970.7) Ber. C 51.97 H 4.36 Gef. C 52.36 H 4.58

trans-Dichlorobis[tris(4-*tert*-butylphenyl)phosphan]platin(II) (*trans*-1g): Analog zu *trans*-1c aus 0.580 g (0.51 mmol) *cis*-1g in 50 ml CH₂Cl₂; Anregungszeit 72 h bei 20°C; Auskristallisation und Waschen der isolierten Kristalle mit leichtsiedendem Petrolether. Ausb. 0.225 g (39%), Schmp. 298°C. — IR (KBr, cm⁻¹): 340 (ν_{as}[Pt—Cl]); 822 (1,4-Disubstitution); 1360, 1385 (δ[CH₃Cl]); 2860, 2950 (ν_s[CH₃], ν_{as}[CH₃]). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.30$ (s; 54H; C(CH₃)₃); 7.16—7.83 (kompl. m; 24H_{aromat}); Int.-Verh. 54.0:24.6. — MS (FD): M⁺ *m/z* = 1125 (ber. 1125 für ¹⁹⁵Pt, ³⁵Cl).

C₄₄H₄₆Cl₂P₂Pt (1127.2) Ber. C 63.92 H 6.99 Gef. C 63.78 H 7.09

trans-Dichlorobis[tris(4-methylphenyl)phosphan]platin(II) (*trans*-1h): Analog zu *trans*-1c aus 0.310 g (0.35 mmol) *cis*-1h in 25 ml CH₂Cl₂; Anregungszeit 168 h bei 20°C; Ausb. 0.091 g (29%), Schmp. 259°C. — IR (KBr, cm⁻¹): 343 (ν_{as}[Pt—Cl]); 802 (1,4-Disubstitution); 2850, 2940 (ν_s[CH₃]; ν_{as}[CH₃]). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 2.36$ (s; 18H; CH₃); 6.80—7.83 (kompl. m; 24H_{aromat}); Int.-Verh. 18.0:24.6. — ³¹P-NMR (CDCl₃): $\delta = 17.2$; $^1J[{}^{195}\text{Pt}, {}^{31}\text{P}] = 2609$ Hz. — MS (FD): M⁺ *m/z* = 873 (ber. 873 für ¹⁹⁵Pt, ³⁵Cl).

C₄₂H₄₂Cl₂P₂Pt (874.7) Ber. C 57.67 H 4.84 Gef. C 57.96 H 5.13

Versucht man, *cis*-1o unter den Bedingungen der beschriebenen Photoisomerisierung in *cis*-1o umzuwandeln, so tritt zwar eine Isomerisierung ein; aus dem ³¹P-NMR-Spektrum der erhaltenen Lösung des resultierenden Isomerengemisches lassen sich die ³¹P-NMR-Parameter von *cis*-1o ($\delta = 21.5$; $^1J[{}^{195}\text{Pt}, {}^{31}\text{P}] = 3621$ Hz) entnehmen. Bei allen Versuchen zur Isolierung von *cis*-1o isomerisierte dieses jedoch spontan wieder zu *trans*-1o.

CAS-Registry-Nummern

cis-1a: 15604-36-1 / *trans*-1a: 14056-88-3 / *cis*-1b: 92471-71-1 / *trans*-1b: 92451-52-0 / *cis*-1c: 100448-93-9 / *trans*-1c: 100569-35-5 / *cis*-1d: 67773-08-4 / *trans*-1d: 100569-36-6 / *cis*-1e: 100448-94-0 / *trans*-1e: 100569-37-7 / *cis*-1f: 92451-51-9 / *trans*-1f: 92471-70-0 / *cis*-1g: 92471-69-7 / *trans*-1g: 92451-50-8 / *cis*-1h: 31173-67-8 / *trans*-1h: 84582-32-1 / *cis*-1i: 92451-53-1 / *trans*-1i: 92471-73-3 / *cis*-1j: 92451-56-4 / *trans*-1j: 100569-38-8 / *cis*-1k: 92451-55-3 / *trans*-1k: 92471-75-5 / *cis*-1l: 92451-54-2 / *trans*-1l: 92471-74-4 / *cis*-1m: 72124-15-3 / *trans*-1m: 100569-39-9 / *cis*-1n: 31237-96-4 / *trans*-1n: 92471-72-2 / *cis*-1o: 100448-95-1 / *trans*-1o: 100570-22-7 / P: 7723-14-0

¹⁾ H. A. Brune, M. Falck, R. Hemmer und H. G. Alt, Chem. Ber. **117**, 2803 (1984).

²⁾ H. A. Brune, M. Falck, R. Hemmer, G. Schmidtberg und H. G. Alt, Chem. Ber. **117**, 2791 (1984).

³⁾ S. H. Mastin, Inorg. Chem. **13**, 1003 (1974).

⁴⁾ H. H. Jaffé, Chem. Rev. **53**, 191 (1953).

⁵⁾ R. Baumgärtner, Diplomarbeit, Univ. Ulm 1984.

⁶⁾ D. H. Williams und I. Fleming, Strukturaufklärung in der organischen Chemie, 5. Aufl., S. 65, Thieme Verlag, Stuttgart 1985; 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.

⁷⁾ S. Franks und F. R. Hartley, Inorg. Chim. Acta **47**, 235 (1981).

⁸⁾ S. O. Grim, A. W. Yankowsky, S. A. Bruno, W. J. Bailey, E. F. Davidoff und T. J. Marks, J. Chem. Eng. Data **1970**, 497.