

SYNTHESEN VON *cis*-(PHENYL)[4-(TRIMETHYLSILYL)PHENYL]-BIS(TRIPHENYLPHOSPHAN)PLATIN(II)-VERBINDUNGEN MIT SUBSTITUENTEN UNTERSCHIEDLICHEN CHARAKTERS IN DEN PHENYL-RINGEN

HANS ALBERT BRUNE ^{*a}, REINER HESS ^a und GÜNTHER SCHMIDTBERG ^b

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

(Eingegangen den 8. Oktober 1985)

Summary

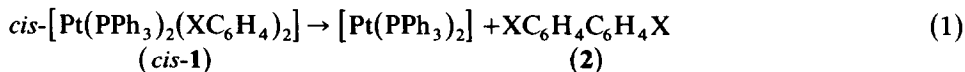
The syntheses and spectroscopic data of 10 compounds of the type *cis*-(phenyl)[4-(trimethylsilyl)phenyl]bis(triphenylphosphane)platinum(II) with substituents of increasing acceptor character at the platinum-bonded phenyl rings are reported.

Zusammenfassung

Synthesen und spektroskopische Daten für 10 Verbindungen vom Typ *cis*-(Phenyl)[4-(trimethylsilyl)phenyl]bis(triphenylphosphan)platin(II) mit Substituenten zunehmenden Akzeptor-Charakters an den platin-gebundenen Phenyl-Ringen werden beschrieben.

Einleitung

Verbindungen vom Typ *cis*-Bis(phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (*cis*-1) eliminieren thermisch unter relativ milden Bedingungen regiospezifisch das Bi-phenyl-System [1–6]:



Die Eliminierung (Gl. 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 Gl. 1 bestehen unterschiedliche Vorstellungen. Während Gl. 1 nach einer theoretischen Analyse [7] als thermisch symmetrie-erlaubte Reaktion verstanden werden kann, an der vom Edukt nur die beiden Platin-Kohlenstoff- σ -Elektronenzustände beteiligt sind, weisen experimentelle mechanistische Un-

tersuchungen [3–6] auf eine unmittelbare Beteiligung der π -Elektronenzustände beider direkt an das Platin gebundenen Phenyl-Ringe hin. Um weitere Einblicke in den Mechanismus von Gl. 1 zu erhalten, haben wir den Einfluss von Substituenten an den Platin-gebundenen Phenyl-Ringen auf den Reaktionsverlauf und auf die Aktivierungs-Parameter von Gl. 1 systematisch untersucht und dazu Verbindungen vom Typ *cis*-1 synthetisiert, deren einer Phenyl-Ring in definierter Position einen konstanten Substituenten trug, während die Substituenten am zweiten Phenyl-Ring in verschiedenen Positionen systematisch variiert wurden [8]. In diesem Zusammenhang berichten wir in dieser Arbeit über die Synthesen von Verbindungen des Typs *cis*-(Phenyl)[4-(trimethylsilyl)phenyl]bis(triphenylphosphan)platin(II) mit Substituenten steigenden Akzeptor-Charakters in den einzelnen Positionen des zweiten Phenyl-Ringes; die Auswahl der eingeführten Substituenten war dabei durch die Bedingung eingegrenzt, dass sie die metall-organischen Synthesen unverändert überstanden.

cis-1a-j und *cis-5* sind farblose, kristalline 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 Phenyl-Ringen ergaben sich zunächst aus den Konstitutionen der für die Herstellung der substituierten Phenyllithium-Verbindungen eingesetzten Ausgangs-Verbindungen; sie wurden jedoch – angesichts der Fähigkeit von Übergangsmetall-Komplexen zur Katalyse von Umlagerungs-Reaktionen – auf unabhängigem Wege aus den IR-Spektren an Hand der Frequenzabhängigkeit der “out-of-plane”-Schwingungen der an die Phenyl-Ringe gebundenen Wasserstoff-Atome vom Substitutionstyp [11] sowie für die *para*-disubstituierten Phenyl-Ringe über das typische *AA'BB'*-Aufspaltungsmuster in den ^1H -NMR-Spektren 1,4-disubstituierter Benzole gesichert. Die *cis*-Konfigurationen wurden ebenfalls über ein IR-spektroskopisches Kriterium bestimmt: Nach Mastin [12] und umfangreichen eigenen Untersuchungen [3–6,10,13] lässt sich die Konfiguration der Triphenylphosphan-Liganden in quadratisch-ebenen Bis(triphenylphosphan)platin(II)-Komplexen aus den relativen Intensitäten innerhalb einer zwischen 480 und 560 cm^{-1} auftretenden – aus vier Einzelsignalen bestehenden – Bandengruppe ableiten. Besitzt die Bande höchster Frequenz (um 535 – 560 cm^{-1}) dieser Bandengruppe gleiche Intensität wie die übrigen drei, so liegt die *cis*-Konfiguration vor; bei *trans*-Konfiguration fehlt sie dagegen vollständig oder zeigt, bei einigen Molekülen niederer Symmetrie, nur eine Intensität von weniger als zehn Prozent der übrigen drei Banden und ist dann lediglich als schwache Schulter zu erkennen. Auf der Grundlage dieses Kriteriums ergaben sich die angegebenen Konfigurationen [14].

Über das thermische Verhalten von *cis-1a-j* und über die Bestimmung der Aktivierungs-Parameter für die reduktive Eliminierung des Biphenyl-Systems aus diesen Verbindungen wird in einer nachfolgenden Arbeit [20] berichtet.

Experimenteller Teil

Verwendete Geräte und Materialien

^1H -NMR: Varian EM 360 L; chemische Verschiebungen δ gegen Tetramethylsilan ($\delta[\text{TMS}] = 0.00$) als internem Standard; Lösungsmittel CDCl_3 . IR: Perkin–Elmer IR-Spektrometer 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 Raumgründen werden hier nur diejenigen spektroskopischen Daten referiert, die unmittelbar als Grundlage für Konstitutions- bzw. Konfigurations-Aussagen verwendet wurden; vollständige Daten bzw. gegebenenfalls Spektren-Kopien können für Vergleichszwecke angefordert werden.

Dünnschichtchromatographie: Merck-DC-Fertigplatten Kieselgel 60 F_{254} und Aluminiumoxid (neutral) 60 F_{254} . Säulenchromatographie: Quarzrohre 40–80 cm Länge, 20 mm Durchmesser; Kieselgel 60 (70–200 mesh), Aluminiumoxid neutral (100–125 mesh), jeweils mit Fluoreszenzindikator F_{254} ; die Trägermaterialien wurden von der Aktivität 0–I durch Zugabe von Wasser auf III (SiO_2) bzw. IV–V (Al_2O_3) eingestellt; Laufmittel CH_2Cl_2 mit 1% Ethanol. Trockensäulenchromatographie: Kieselgel 60 (70–200 mesh) mit Fluoreszenzindikator F_{254} in Polyethylen-Schlauch (d 30 mm); Laufmittel CH_2Cl_2 mit 1% Ethanol.

Synthesen

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

cis-Bis[4-(trimethylsilyl)phenyl]bis(triphenylphosphan)platin(II) (cis-1a). In einem 200 ml Schlenk-Kolben, mit seitlichem Ansatz (NS 14.5) und mit Septum-Aufsatz verschlossen, wurden unter Ar-Atmosphäre 4.60 g (20.8 mmol) 1-Brom-4-(trimethylsilyl)benzol in 50 ml absol. Diethylether gelöst und die Lösung auf -78°C abgekühlt. Unter intensivem Rühren wurden dann durch das Septum mit einer Injektionsspritze 13.00 ml (20.0 mmol) einer 1,6-*M* Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan zugetropft und die Lösung 2 h weitergerührt. Zu der nun gelb gefärbten Lösung wurde unter fortgesetztem Rühren bei -78°C unter Ar-Gegenstrom eine durch 10-min Zerkleinern im Ultraschallbad hergestellte Suspension von 2.00 g (2.8 mmol) *cis*-[Pt(PPh₃)₂Cl₂] (*cis*-3) [9] in 50 ml Ether in einer Portion gegeben; die Temperatur wurde dann innerhalb 1 h auf Raumtemperatur gebracht, das Reaktionsgemisch insgesamt noch 4 h weitergerührt und schliesslich auf 200 g Eiswasser gegossen. Nach Phasentrennung wurden 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 eingeeengt und mit 300 ml Methanol überschichtet. Bei -20°C kristallisierte innerhalb von 48 h *cis*-1a aus, das in CH₂Cl₂ an Kieselgel (Akt. III) chromatographisch gereinigt wurde. Ausbeute 1.90 g (67.2%, bezogen auf eingesetztes *cis*-3); Schmp. 155°C . (Zers.). IR (KBr, cm⁻¹): 2940, 2880, (ν_{as} [CH₃]; ν_{s} [CH₃]); 1245, 840, 750 (typ. für Si(CH₃)₃); 796 (1,4-Disubstitution); 539, 525, 515, 495 (*cis*-Konfiguration); 620 (ν [Si-C]). ¹H-NMR: 0.12 (s; 18H; Si(CH₃)₃); 6.50 (*AA'*-Teil des *AA'BB'*-Subspektrums von 4-(CH₃)₃SiC₆H₄Pt; $J[\text{AB}] + J[\text{AB}']$ 8 Hz; 4H_{aromat}); 6.8–7.5 (kompl. m; 34H_{aromat}). MS (FD): M^{+} m/e = 1017 (berechnet 1017 für ¹⁹⁵Pt, ²⁸Si). Analyse: Gef.: C, 63.69; H, 5.61. C₅₄H₅₆P₂PtSi (1018.26) ber.: C, 63.69; H, 5.54%.

cis-Chloro[4-(trimethylsilyl)phenyl]bis(triphenylphosphan)platin(II) (cis-5). Zu einer Lösung von 2.00 g (2.0 mmol) *cis*-1a in 100 ml absol. Benzol wurden bei Raumtemp. 3.50 ml (2.2 mmol) einer 0.64 *M* Lösung von trockenem Chlorwasserstoff in absol. Diethylether gegeben und das Reaktionsgemisch 2 h gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde der verbliebene Rückstand in dem gerade erforderlichen Volumen CH₂Cl₂ gelöst und diese Lösung mit 100 ml Methanol überschichtet. Innerhalb von 48 h kristallisierte bei -20°C *cis*-5 aus, das bei 40°C im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute 1.60 g (90.6%); Schmp. 287°C . IR (KBr; cm⁻¹): 2950, 2905 (ν_{as} [CH₃]; ν_{s} [CH₃] in Si(CH₃)₃); 835 (1,4-Disubstitution); 550, 530, 519, 504 (*cis*-Konfiguration); 300 (ν [Pt-Cl]; *cis*-Konfiguration). ¹H-NMR: 0.20 (s; 9 H; Si(CH₃)₃); 6.9–7.6 (kompl. m; 34H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 8.6/34.0. MS(FD): M^{+} m/e = 903 (ber. 903 für ¹⁹⁵Pt, ³⁵Cl). Analyse: Gef.: C, 59.36; H, 4.42. C₄₅H₃₄ClP₂PtSi (904.43) ber.: C, 59.76; H, 4.80%.

*cis-[4-(*t*-Butyl)phenyl][4-(trimethylsilyl)phenyl]bis(triphenylphosphan)platin(II) (cis-1b)*. Analog zu *cis*-1a aus 2.13 g (10.0 mmol) 1-Brom-4-(*t*-butyl)benzol, 6.50 ml (10.0 mmol) 1.6 *M* *n*-Butyllithium und 1.54 g (1.7 mmol) *cis*-5 oder aus 2.30 g (10.0 mmol) 1-Brom-4-(trimethylsilyl)benzol, 6.50 ml (10.0 mmol) 1.6 *M* *n*-Butyllithium und 1.50 g (1.7 mmol) *cis*-Chloro[4-*t*-butyl]phenyl]bis(triphenylphosphan)platin(II)

[21]; die über Na_2SO_4 getrockneten vereinigten organischen Phasen wurden auf 10 ml eingengt und dann mit 200 ml Methanol überschichtet. Bei -20°C fielen innerhalb von 48 h farblose Kristalle von *cis*-1b aus, die bei Raumtemp. im Vakuum getrocknet und schliesslich durch Chromatographie an Kieselgel in CH_2Cl_2 gereinigt wurden. Ausbeute 0.47 g (47%); Schmp. 150°C (Zers.). IR (KBr; cm^{-1}): 2950, 2860 ($\nu[\text{CH}_3]$); 1375, 1360 (typ. für $\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 1246, 850, 753 (typ. für $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 810, 795 (1,4-Disubstitution); 542, 528, 518, 500 (*cis*-Konfiguration); 558 ($\nu[\text{Pt}-\text{C}]$). $^1\text{H-NMR}$: 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- H_{aromat}); 7.0–7.7 (kompl. m; 34 H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 9.0:8.3:3.8:34.0. MS (FD): M^+ $m/e = 1001$ (ber. 1001 für ^{195}Pt und ^{28}Si). Analyse: Gef.: C, 65.55; H, 4.99. $\text{C}_{55}\text{H}_{56}\text{P}_2\text{PtSi}$ (1002.2) ber.: C, 65.91; H, 5.63%.

cis-[4-(Methoxy)phenyl][4-(trimethylsilyl)phenyl]bis(triphenylphosphan)platin(II) (*cis*-1c). Analog zu *cis*-1b aus 3.42 g (20.0 mmol) 1-Brom-4-(methoxy)benzol, 13.0 ml (20.0 mmol) 1.6 *M* n-Butyllithium und 0.99 g (1.1 mmol) *cis*-5 oder – mit günstigerer Gesamtausbeute – aus 4.60 g (20.1 mmol) 1-Brom-4-(trimethylsilyl)benzol, 13.0 ml (20.0 mmol) 1.6 *M* n-Butyllithium und 0.90 g (1.1 mmol) *cis*-Chloro[4-(methoxy)phenyl]bis(triphenylphosphan)platin(II) [22]. Ausbeute 0.90 g *cis*-1c (49.0%); Schmp. 132°C (Zers.). IR (KBr, cm^{-1}): 2840 ($\nu[\text{H}_3\text{CO}]$); 1265, 1230 (typ. für $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-OCH}_3$); 1250, 850, 753 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 810 (1,4-Disubstitution); 543, 530, 518, 503 (*cis*-Konfiguration); 560 ($\nu[\text{Pt}-\text{C}]$). $^1\text{H-NMR}$: 0.20 (s; 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 3.52 (s; 3H; CH_3O); 6.1–6.3 (AA' -Teil des $AA'BB'$ -Subspektrums von 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$; $J[\text{AB}] + J[\text{AB}']$ 8 Hz; 4H); 6.8–7.6 (kompl. m; 34 H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 8.5/2.9/34.0. MS (FD): M^+ $m/e = 975$ (ber. 975 für ^{195}Pt , ^{28}Si). Analyse: Gef.: C, 63.72; H, 5.09. $\text{C}_{52}\text{H}_{50}\text{OP}_2\text{PtSi}$ (976.1) ber.: C, 63.98; H, 5.16%.

cis-(4-Fluorphenyl)[4-(trimethylsilyl)phenyl]bis(triphenylphosphan)platin(II) (*cis*-1d). Analog zu *cis*-1b aus 2.00 g (11.4 mmol) 1-Brom-4-fluorbenzol, 6.50 ml (10.0 mmol) 1.6 *M* n-Butyllithium und 0.50 g (0.5 mmol) *cis*-5. Ausbeute 0.13 g (26.9%); Schmp. 173°C (Zers.). IR (CsI ; cm^{-1}): 1250, 850, 753 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 1205 ($\nu[\text{C}-\text{F}]$); 810, 798 (1,4-Disubstitution); 690 ($\nu[\text{Si}-\text{C}]$); 580 ($\nu[\text{Pt}-\text{C}]$); 544, 530, 520, 498 (*cis*-Konfiguration). $^1\text{H-NMR}$: 0.15 (s; 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 6.6–7.6 (kompl. m; 38 H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 9.3/38.0. MS (FD): M^+ $m/e = 963$ (ber. 963 für ^{195}Pt , ^{28}Si). Analyse: Gef.: C, 63.26; H, 5.09. $\text{C}_{51}\text{H}_{47}\text{FP}_2\text{PtSi}$ (964.1) ber.: C, 63.54; H, 4.91%.

cis-(3-Fluorphenyl)[4-(trimethylsilyl)phenyl]bis(triphenylphosphan)platin(II) (*cis*-1e). Analog zu *cis*-1b aus 2.00 g (11.4 mmol) 1-Brom-3-fluorbenzol, 6.5 ml (10.0 mmol) 1.6 *M* n-Butyllithium/Hexan und 0.50 g (0.53 mmol) *cis*-5; Ausbeute 0.28 g (54%); Schmp. 16°C (Zers.). IR (KBr; cm^{-1}): 1254, 846, 755 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 1196 ($\nu[\text{C}-\text{F}]$); 800 (1,4-Disubstitution); 575 ($\nu[\text{Pt}-\text{C}]$); 542; 529, 520, 496 (*cis*-Konfiguration). $^1\text{H-NMR}$: 0.16 (s; 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 6.4–6.6 (kompl. m; 4 H_{aromat} o-ständig zu Pt); 6.8–7.5 (kompl. m; restl. 33 H_{aromat}); gem. Int.-Verh. 8.5/3.8/33.0. MS (EI): kein Molekülpeak; 719 ($M^+ - (\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4$). Analyse: Gef.: C, 63.10; H, 4.71. $\text{C}_{51}\text{H}_{47}\text{FP}_2\text{PtSi}$ (964.1) ber.: C, 63.54; H, 4.91%.

cis-[4-Trifluormethylphenyl][4-(trimethylsilyl)phenyl]bis(triphenylphosphan)platin(II) (*cis*-1f). Analog zu *cis*-1b aus 3.00 g (13.3 mmol) 1-Brom-4-(trifluormethyl)benzol, 6.5 ml (10.0 mmol) 1.6 *M* n-Butyllithium/Hexan und 0.40 g (0.44 mmol) *cis*-5; Ausbeute 0.280 g (62.4%); Schmp. 155°C (Zers.). IR (CsI ; cm^{-1}): 2930, 2860 ($\nu[\text{CH}_3]$); 1265, 859, 745 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 542, 528, 518, 500 (*cis*-Konfiguration). $^1\text{H-NMR}$: 0.10 (s; 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$); 6.3–6.7 (kompl. m; 4 H_{aromat} o-ständ. zu

Pt); 6.8–7.4 (kompl. m; $34H_{\text{aromat}}$). MS (EI): kein Molekülpeak. Analyse: Gef.: C, 61.30; H, 4.72. $C_{52}H_{47}F_3P_2PtSi$ (1014.1) ber.: C, 61.59; H, 4.67%.

cis-[3-(Trifluormethyl)phenyl][4-(trimethylsilyl)phenyl]bis(triphenylphosphan)platin(II) (*cis*-1g). Analog zu *cis*-1b aus 3.00 g (13.3 mmol) 1-Brom-3-(trifluormethyl)benzol, 6.50 ml (10.0 mmol) 1.6 M n-Butyllithium/Hexan und 0.40 g (0.44 mmol) *cis*-5. Ausbeute 0.15 g (33.4%); Schmp. 159°C. IR (KBr, cm^{-1}): 2925, 2860 ($\nu[CH_3]$); 1265, 878, 750 ($Si(CH_3)_3$); 803 (1,4-Disubstitution); 789 (1,3-Disubstitution); 542, 528, 517, 496 (*cis*-Konfiguration). 1H -NMR: 0.10 (s; 9H; $Si(CH_3)_3$); 6.2–6.5 (kompl. m; $4H_{\text{aromat}}$ o-ständ. zu Pt); 6.8–7.4 (kompl. m; $34H_{\text{aromat}}$). MS (FD): $M^+ m/e = 1013$ (ber. 1013 für ^{195}Pt , ^{28}Si). Analyse: Gef.: C, 61.30; H, 4.88. $C_{52}H_{47}F_3P_2PtSi$ (104.1) ber.: C, 61.59; H, 4.67%.

cis-(3,5-Difluorphenyl)[4-(trimethylsilyl)phenyl]bis(triphenylphosphan)platin(II) (*cis*-1h). Analog zu *cis*-1b aus 2.00 g (10.3 mmol) 1-Brom-3,5-difluorbenzol, 6.5 ml (10.0 mmol) 1.6 M n-Butyllithium/Hexan und 0.60 g (0.66 mmol) *cis*-5. Ausbeute 0.48 g (73%); Schmp. 161°C (Zers.). IR (KBr, cm^{-1}): 2955, 2880 ($\nu[CH_3]$); 1260, 840, 750 ($Si(CH_3)_3$); 796 (1,4-Disubstitution); 570 ($\nu[Pt-C]$); 544, 530, 520, 496 (*cis*-Konfiguration). 1H -NMR: 0.08 (s; 9H; $Si(CH_3)_3$); 6.4–6.6 (kompl. m; $4H_{\text{aromat}}$ o-ständ. zu Pt); 6.8–7.5 (kompl. m; $33H_{\text{aromat}}$). MS (FD): $M^+ m/e = 981$ (ber. 981 für ^{195}Pt , ^{28}Si). Analyse: Gef.: C, 62.72; H, 4.22. $C_{51}H_{46}F_2P_2PtSi$ (982.1) ber.: C, 62.67; H, 4.72%.

cis-[3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl][4-(trimethylsilyl)phenyl]bis(triphenylphosphan)platin(II) (*cis*-1i). Analog zu *cis*-1b aus 3.00 g (10.2 mmol) 1-Brom-3,5-bis(trifluormethyl)benzol, 6.5 ml (10.0 mmol) 1.6 M n-Butyllithium/Hexan und 4.45 g (0.49 mmol) *cis*-5. Ausbeute 0.12 g (22%); Schmp. 164°C (Zers.). IR (KBr, cm^{-1}): 2960, 2860 ($\nu[CH_3]$); 1280, 880, 750 ($Si(CH_3)_3$); 840 (1,3,5-Trisubstitution); 800 (1,4-Disubstitution); 543, 528, 517, 500 (*cis*-Konfiguration). 1H -NMR: 0.20 (s; 9H; $Si(CH_3)_3$); 6.7–7.5 (kompl. m; $37H_{\text{aromat}}$); gem. Int.-Verh. 9.3/37.0. MS (EI): kein Molekülpeak. Analyse: Gef.: C, 58.63; H, 4.53. $C_{53}H_{46}F_6P_2PtSi$ (1082.1) ber.: C, 58.83; H, 4.28%.

cis-(Pentafluorphenyl)[4-(trimethylsilyl)phenyl]bis(triphenylphosphan)platin(II) (*cis*-1j). Analog zu *cis*-1b aus 3.00 g (12.2 mmol) Brompentafluorbenzol, 6.5 ml (10.0 mmol) 1.6 M n-Butyllithium/Hexan und 0.400 g (0.44 mmol) *cis*-5. Ausbeute 0.130 g (30%); Schmp. 206°C. IR (KBr, cm^{-1}): 2950, 2890 ($\nu[CH_3]$); 1570, 1496, 1454, 952 (typ. für C_6F_5); 1250, 840, 740 ($Si(CH_3)_3$); 798 (1,4-Disubstitution); 574 ($\nu[Pt-C]$); 540, 526, 515, 500 (*cis*-Konfiguration). 1H -NMR: 0.15 (s; 9H; $Si(CH_3)_3$); 6.3 (verbr. s; AA' -Teil des $AA'BB'$ -Subspektrums in 4-(CH_3) $_3SiC_6H_4Pt$; 2H); 6.8–7.5 (kompl. m; $32H_{\text{aromat}}$). MS (FD): $M^+ m/e = 1035$ (ber. 1035 für ^{195}Pt , ^{28}Si). Analyse: Gef.: C, 59.03; H, 4.00. $C_{51}H_{43}F_5P_2PtSi$ (1036.0) ber.: C, 59.16; H, 3.81%.

Dank

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

Literatur

- 1 P.S. Braterman, R.J. Cross und G.B. Young, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1976) 1306; (1977) 1982.
- 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. Schmidtberg, Chem. Ber., 115 (1982) 1141.
- 5 U. Bayer und H.A. Brune, Z. Naturforsch. B, 38 (1983) 226.
- 6 U. Bayer und H.A. Brune, Z. Naturforsch. B, 38 (1983) 621.
- 7 P.S. Braterman, Top. Curr. Chem., 92 (1980) 150.
- 8 R. Hess, Dissertation, Universität Ulm 1984.
- 9 K.A. Jensen, Z. Anorg. Allg. Chem., 229 (1936) 298.
- 10 J. Ertl, D. Grafl und H.A. Brune, Z. Naturforsch. B, 37 (1982) 1082.
- 11 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, Verlag Chemie, Weinheim, 1973, S. 227.
- 12 S.H. Mastin, Inorg. Chem., 13 (1974) 1003.
- 13 J. Ertl, T. Debaerdemaeker und H.A. Brune, Chem. Ber., 115 (1982) 3860; J. Ertl, Dissertation, Universität Ulm 1982.
- 14 Dieses Konfigurations-Kriterium ist bisher nur experimentell begründet; es ist jedoch auf unabhängigem Wege durch röntgenographische [13,15-17] und ³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchungen [13,18] gesichert. Eine Untersuchung über die Ursache bzw. Zuordnung dieser Banden ist in Arbeit; vgl. auch Lit. 19.
- 15 T. Debaerdemaeker, H.-P. Klein, M. Wiege und H.A. Brune, Z. Naturforsch. B, 36 (1981) 958.
- 16 M. Wiege, H.A. Brune, H.-P. Klein und U. Thewalt, Z. Naturforsch. B, 37 (1982) 718.
- 17 H.A. Brune, T. Debaerdemaeker und M. Wiege, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 359.
- 18 H.A. Brune, J. Unsin, H.G. Alt, G. Schmidtberg und K.-H. Spohn, Chem. Ber., 117 (1984) 1606.
- 19 W.-D. Müller, Dissertation, Universität Ulm 1984.
- 20 H.A. Brune und R. Hess, in Vorbereitung; vgl. Lit. 8.
- 21 H.A. Brune, R. Hess und G. Schmidtberg, Chem. Ber., 118 (1985) 2011.
- 22 H.A. Brune, R. Hess und G. Schmidtberg, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 1772.