

Aryl(halogeno)bis(triphenylphosphane)platin(II)-Verbindungen. Synthesen und *cis-trans*-Isomerisierungen

Aryl(halogeno)bis(triphenylphosphane)platin(II) Compounds
Syntheses and *cis-trans* Isomerizations

Josef Ertl

Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Universität Ulm, D-7900 Ulm

und

Dieter Grafl und Hans Albert Brune*

Lehrstuhl für Organische Chemie I der Universität Ulm, D-7900 Ulm

Z. Naturforsch. **37b**, 1082–1090 (1982); eingegangen am 16. März 1982

Platinum(II) Complexes, Syntheses, Isomerizations

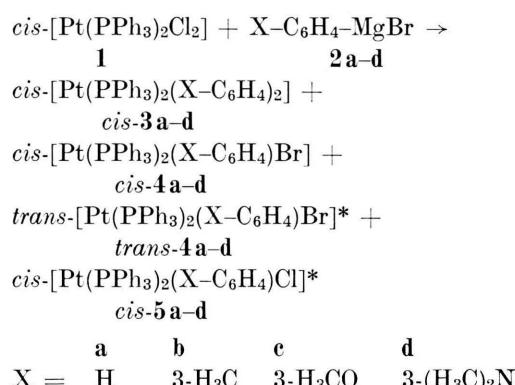
The syntheses of the platinum-organic compounds *cis*-[Pt(PPh₃)₂(X-C₆H₄)Cl] (X = H, 3-H₃C-, 3-H₃CO-, 4-H₃C-, 4-H₃CO-) and *cis*-[Pt(PPh₃)₂(X-C₆H₄)Br] (X = H, 3-H₃C-, 3-H₃CO-, 3-(H₃C)₂N-, 4-H₃C-, 4-H₃CO-) are described; their thermal isomerization in crystalline phase are studied and the resulting *trans*-isomers characterized.

Im Verlaufe von Untersuchungen über das thermische und katalytische Verhalten platin-organischer Verbindungen studierten wir u.a. auch den Einfluß von Substituenten am Phenyl-Ring auf die Stabilität und Reaktivität der Platin-Kohlenstoff-Bindung in Phenyl-Platin-Verbindungen [1–3]. In diesem Zusammenhang wird in dieser Arbeit über die Synthesen von *cis*-Chloro(phenyl)bis(triphenylphosphane)platin(II) und *cis*-Bromo(phenyl)bis(triphenylphosphane)platin(II) mit in 3- bzw. 4-Stellung zum Zentralatom substituierten Phenyl-Ringen und über die thermische Isomerisierung dieser Verbindungen in die zugehörigen *trans*-Konfigurationen berichtet.

Synthesen der *cis*-Halogeno(phenyl)bis-(triphenylphosphane)platin(II)-Verbindungen mit substituierten Phenyl-Ringen

Für die Synthesen der *cis*-Chloro(aryl)bis(triphenylphosphane)platin(II)-Verbindungen *cis*-[Pt(PPh₃)₂(X-C₆H₄)Cl] (*cis*-**5a–d**; X = H (**5a**), 3-H₃C- (**5b**), 3-H₃CO- (**5c**) und 3-(H₃C)₂N- (**5d**)) erschien es zunächst naheliegend, im *cis*-Dichlorobis(triphenylphosphane)platin(II) (**1**) mit einer äquimolaren Menge der Grignard-Verbindung X-C₆H₄-MgBr (**2a–d**) einen Chloro-Liganden durch den – in **2b–d** substituierten – Phenyl-Ring zu ersetzen. Dieses Verfahren führte jedoch nicht zum

erstrebten Ziel; statt der jeweiligen monosubstituierten Verbindungen wurden – neben unbedeutenden Mengen von **5a–d** – die Disubstitutionsprodukte *cis*-**3a–d** [2] und *cis*-**4a–d** (und geringe Anteile der *trans*-Isomeren *trans*-**4a–d**) sowie nicht umgesetztes **1** gewonnen:



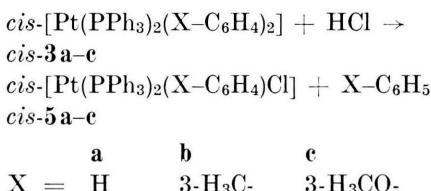
* Unbedeutende Anteile < 5%.

Die Hauptprodukte *cis*-**3a–d** und *cis*-**4a–d** entstanden offenbar dadurch, daß in dem primär gebildeten *cis*-**5a–d** die Reaktivität des noch vorhandenen Chloro-Liganden größer als in **1** ist, so daß *cis*-**5a–d** schneller als noch unsubstituiertes **1** mit der weiter zugetropften Grignard-Verbindung reagierte oder aber seinen Chloro-Liganden durch den – aus dem Grignard-Reagenz stammenden – Bromo-Liganden unter Bildung von *cis*-**4a–d** austauschte (diese Substitution ist von einer gering-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. A. Brune,
0340-5087/82/0800-1082/\$ 01.00/0

fügenden Isomerisierung zu *trans*-**4a–d** begleitet). *cis*- und *trans*-**4a–d** wurden durch direkten spektroskopischen Vergleich mit den durch gezielte Synthese (s.u.) hergestellten Verbindungen identifiziert; *cis*-**3a–d** waren aus früheren Untersuchungen bekannt [2, 4]. Der Bromo-Ligand in *cis*-**4a–d** ist sehr reaktionsträge; er konnte bei Raumtemperatur nicht nennenswert durch Einwirkung der Grignard-Verbindungen **2a–d** – oder durch die entsprechenden lithium-organischen Verbindungen – substituiert werden [4]. Wurden daher **2a–d** bei Raumtemperatur ausreichend langsam zu einer Lösung von **1** gegeben, so entstanden – neben geringen Anteilen von *trans*-**4a–d** (s.o.) – nahezu ausschließlich *cis*-**4a–d**; diese Verbindungen können daher einfach und in guten Ausbeuten auf diesem Wege gewonnen werden.

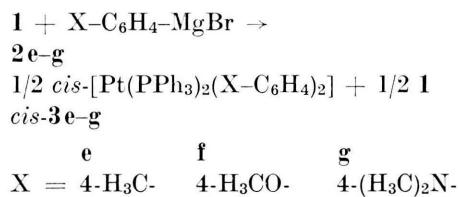
Da sich das oben vorgeschlagene Verfahren für die Synthese von *cis*-[Pt(PPh₃)₂(X-C₆H₄)Cl] (*cis*-**5a–d**) als ungeeignet erwies, wurde – analog zur Synthese des unsubstituierten *cis*-**5a** [1] – in den Verbindungen *cis*-[Pt(PPh₃)₂(X-C₆H₄)₂] (*cis*-**3b–d**) [1, 2] jeweils ein an das Platin gebundener substituierter Phenyl-Ring mit einer äquimolaren Menge etherischen Chlorwasserstoffs als X-C₆H₅ unter Bildung von *cis*-**5b** bzw. *cis*-**5c** abgespalten:



cis-[Pt(PPh₃)₂(3-(H₃C)₂N-C₆H₄)Cl] (*cis*-**5d**) konnte auf diesem Wege nicht erhalten werden, weil bei Zugabe einer äquimolaren Menge von Chlorwasserstoff zu der erforderlichen Ausgangs-Verbindung *cis*-[Pt(PPh₃)₂(3-(H₃C)₂N-C₆H₄)₂] (*cis*-**3d**) [1, 2] lediglich Protonierung am Stickstoff unter Bildung eines unlöslichen Salzes eintrat; mit einem Überschuß an Chlorwasserstoff wurde dagegen **1** quantitativ zurückhalten.

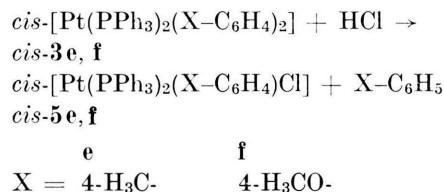
Die Verbindungen *cis*-[Pt(PPh₃)₂(4-X-C₆H₄)Cl] – also mit den Substituenten in 4-Stellung der direkt an das Platin gebundenen Phenyl-Ringe – konnten ebenfalls nicht auf direktem Wege durch Einwirkung einer äquimolaren Menge einer Grignard-Verbindung 4-X-C₆H₄-MgBr auf **1** dargestellt werden. In diesem Fall wurden – neben unumgesetzten **1** –

nahezu ausschließlich die jeweiligen Disubstitutionsprodukte *cis*-**3e–g** [1, 4] isoliert:

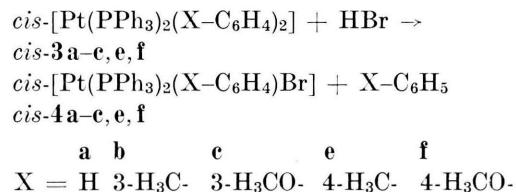


Im Gegensatz zur Umsetzung von **1** mit dem 3-substituierten Grignard-Reagenz **2a–d** traten mit den 4-substituierten **2e–g** keine nennenswerten Anteile der Bromo-Verbindung *cis*-[Pt(PPh₃)₂(X-C₆H₄)Br] (*4e–g*) auf. *cis*-[Pt(PPh₃)₂(4-X-C₆H₄)Cl], das zweifellos als primäres Reaktionsprodukt aus **1** und **2e–g** gebildet wird, reagiert mithin offensichtlich unter den angewendeten Bedingungen nicht mehr mit Bromid-Ionen, sondern schneller als **1** ausschließlich mit weiterem **2e–g** [4].

Die Verbindungen *cis*-[Pt(PPh₃)₂(4-X-C₆H₄)Cl] (*cis*-**5e**, *cis*-**5f**) konnten daher nur auf dem Weg der Protolyse von *cis*-**3e** bzw. *cis*-**3f** [1] mit etherischem Chlorwasserstoff dargestellt werden, nicht aber *cis*-**5g**.



In analoger Weise wurden die verwandten Brom-Verbindungen (mit Ausnahme der 3- bzw. 4-N,N-Dimethylaminophenyl-Verbindungen (s. o.)) – gewonnen:



Die Verbindungen *cis*-**4a–e**, *cis*-**4e**, *cis*-**4f** wurden außerdem durch Halogenid-Austausch in den Verbindungen *cis*-**5a–e**, *cis*-**5e**, *cis*-**5f** mit Lithiumbromid (vgl. experiment. Teil) und schließlich durch Einwirkung der Grignard-Verbindungen X-C₆H₄-MgBr (**2a–f**) auf **1** (vgl. S. 1082) synthetisiert.

siert; mit dieser letzten Methode konnte auch die durch Protolyse nicht darstellbare Verbindung *cis*-[Pt(PPh₃)₂(3-(H₃C)N-C₆H₄)Br] (*cis*-4d) erhalten werden.

Thermische Isomerisierungen in der kristallinen Phase

Die *cis-trans*-Isomerisierungen quadratisch-ebener Übergangsmetall-Komplexe werden in Lösung sowohl hinsichtlich der Gleichgewichtslagen (ΔG) als auch der Isomerisierungs-Geschwindigkeiten (ΔG^\ddagger) mehr oder weniger stark durch den Charakter des jeweils verwendeten Lösungsmittels beeinflußt. Um diese – die Isomerisierungsmechanismen komplizierenden – Einflüsse auszuschalten und unter möglichst klar definierten Bedingungen zu messen, haben wir die *cis-trans*-Isomerisierung zunächst in der kristallinen Phase untersucht; eine Studie über Lösungsmittel-Einflüsse ist in Arbeit. Dabei sind wir uns durchaus bewußt, daß auch in kristalliner Phase die Isomerisierung nicht unbeeinflußt durch Nachbarmoleküle verläuft; doch läßt sich eine völlig unbeeinflußte Isomerisierung am isolierten Molekül, d. h. in der Gasphase, bei den hier untersuchten Verbindungen nicht realisieren.

Zunächst wurden die Verbindungen *cis*-4a-f und *cis*-5a-e, *cis*-5e, *cis*-5f in kristalliner Phase in geschlossenen Meßgefäßen in einem Differential-Kalorimeter von 30 °C bis zum jeweiligen Schmelzpunkt bei einem Temperatur-Gradienten von 20 °C/min aufgeheizt. Dabei wurde bei jeder der eingesetzten Verbindungen im Temperaturbereich zwischen 150 und 190 °C eine exotherme Umwandlung beobachtet; die Meßergebnisse sind in der Tab. I zusammengefaßt.

Bei der anschließenden Abkühlung der Substanzen auf die Ausgangstemperatur wurde keinerlei

Umwandlung mehr beobachtet. Ebenso trat beim Wiederaufheizen der bereits einmal aufgeheizten und wieder abgekühlten Proben – mit Ausnahme des endothermen Schmelzens – keine erneute Umwandlung bei der beim erstmaligen Aufheizen gemessenen Umwandlungstemperatur mehr auf. Aus diesen Beobachtungen mußte gefolgert werden, daß der bei T_u nachgewiesene Prozeß irreversibel ist.

Die eingesetzten Verbindungen *cis*-4a-f und *cis*-5a-e, *cis*-5e und *cis*-5f und bereits einmal irreversibel (s.o.) umgewandelte Substanzen zeigten jeweils übereinstimmende Schmelzpunkte. Aus dieser Tatsache und dem irreversiblen Charakter der Umwandlung folgte, daß die an den Verbindungen *cis*-4 und *cis*-5 gemessenen Schmelzpunkte nicht die wirklichen Schmelzpunkte dieser Verbindungen, sondern vielmehr diejenigen ihrer Umwandlungsprodukte sind, die weiter unten als die *trans*-Isomeren *trans*-4a-f und *trans*-5a-e, *trans*-5e, *trans*-5f identifiziert werden. Schließlich konnte aus der Tatsache, daß die nach der Umwandlung der Verbindungen *cis*-4 und *cis*-5 gemessenen Schmelzpunkte mit den jeweiligen der gereinigten, gezielt hergestellten *trans*-Isomeren übereinstimmten und an Mischschmelzpunkten keine Depression beobachtet werden konnte, nachgewiesen werden, daß die bei T_u festgestellte Umwandlung quantitativ abläuft.

Anschließend wurden in einem weiteren Experiment die Verbindungen *cis*-4a-f und *cis*-5a-e, *cis*-5e, *cis*-5f im präparativen Maßstab jeweils bis zum Schmelzpunkt erhitzt und die dabei gebildeten Umwandlungsprodukte nach dem Wiederabkühlen durch Elementaranalyse, IR-, ¹H-NMR- und Massenspektren identifiziert:

Aus den Massenspektren folgte zunächst, daß die aus *cis*-4 und *cis*-5 entstandenen Umwandlungsprodukte exakt gleiche Molekülmassen wie die Ausgangsverbindungen besitzen; sie unterscheiden sich

Tab. I. Differential-kalorimetrisch gemessene Umwandlungstemperaturen T_u und Schmelztemperaturen der Verbindungen *cis*-[Pt(PPh₃)₂(X-C₆H₄)Y] in °C.

X =	H	3-H ₃ C-	3-H ₃ CO-	3-(H ₃ C) ₂ N-	4-H ₃ C-	4-H ₃ CO-
Y = Br	4a	4b	4e	4d	4e	4f
T _u	155	179	175	177	184	172
Schmp.	274	246	250	250	281	278
Y = Cl	5a	5b	5e		5e	5f
T _u	175	190	176		198	182
Schmp.	287	269	234		286	283

jedoch im Fragmentierungsmuster. Die Umwandlungsprodukte sind mithin Isomere der Ausgangsverbindungen, enthalten jedoch die beiden Triphenylphosphan-Liganden und den substituierten Phenyl-Ring strukturell unverändert.

Die Anordnung der Phosphan-Liganden in quadratisch-ebenen Bis(triphenylphosphan)platin(II)-Komplexen läßt sich auf Grund umfangreicher Untersuchungen [1–5] sicher an einer im IR-Spektrum zwischen 480 und 550 cm⁻¹ auftretenden – aus vier Einzelsignalen bestehenden – Bandengruppe erkennen: besitzt die Bande höchster Frequenz (um 540–550 cm⁻¹; sog. „*cis*-Bande“) dieser Bandengruppe vergleichbare Intensität wie die übrigen drei, so liegt die *cis*-Konfiguration vor; bei den Isomeren mit *trans*-Konfiguration fehlt sie dagegen oder zeigt eine sehr geringe Intensität von weniger als 10% derjenigen der drei anderen Banden – sie ist dann lediglich als schwache Schulter zu erkennen [6]. Auf der Grundlage dieser Abhängigkeit konnten aus den Intensitäts-Verhältnissen der Signale in den entsprechenden Bandengruppen der IR-Spektren der Verbindungen *cis*-4 und *cis*-5 zunächst die *cis*-Konfigurationen dieser Moleküle und anschließend die *trans*-Anordnungen der Triphenylphosphan-Liganden in deren Umwandlungsprodukten nachgewiesen werden.

Eine Bestätigung dieser Konstitutionsaussage lieferten die Platin-Chlor-Valenzschwingungsfrequenzen. Sie wurden in den *cis*-Isomeren nahezu lagekonstant um 305, in den *trans*-Isomeren dagegen bei 285 cm⁻¹ beobachtet; die wesentlich niederfrequenten Platin-Brom-Schwingungsfrequenzen konnten aus apparativen Gründen nicht mehr ver-

messen werden. Die für die Konstitutions-Bestimmungen verwendeten IR-Daten sind in der Tab. II zusammengefaßt.

Schließlich konnte durch Vergleich zwischen den IR-Spektren der Verbindungen *cis*-4 und *cis*-5 mit denjenigen der zugehörigen Umwandlungsprodukte im „out-of-plane“-Schwingungsbereich der aromatischen Protonen (680–900 cm⁻¹), die für die einzelnen Substitutionstypen des Benzol-Ringes charakteristische und für die Konstitutionsaufklärung verwendbare Absorptionsmuster erzeugen [7, 8], nachgewiesen werden, daß die Substituenten in den unmittelbar an das Platin gebundenen Phenyl-Ringen in den Umwandlungsprodukten die gleichen – auf das Zentralatom bezogenen – Positionen wie in den Ausgangsverbindungen einnehmen (s. experiment. Teil).

Aus der Zusammenfassung dieser Ergebnisse folgte, daß die oben beschriebenen Produkte der thermischen Umwandlung der Verbindungen *cis*-4a–f, bzw. *cis*-5a–e, *cis*-5e, *cis*-5f deren zugehörige *trans*-Isomere *trans*-4a–f bzw. *trans*-5a–e, *trans*-5e, *trans*-5f sind.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Varian EM 360 L; chemische Verschiebungen auf der δ-Skala gegen Tetramethylsilan als internem Standard; Lösungsmittel CD₂Cl₂ bzw. CDCl₃.

IR-Spektren: Perkin-Elmer 577; Aufnahmen als KBr- bzw. CsI-Preßlinge; Frequenzangaben in cm⁻¹.

Massenspektren: Varian MAT 711; Felddesorption.

Aus Raumgründen werden hier nur diejenigen spektroskopischen Daten mitgeteilt, die unmittelbar als Basis für Konstitutionsaussagen verwendet wurden; vollständige Daten bzw. Kopien der Spektren können für Vergleichszwecke angefordert werden.

Kalorimetrische Messungen: Differential-Kalorimeter Perkin-Elmer DSC 2; ausgeführt in der Sektion Kalorimetrie der Universität Ulm.

HPLC: Pumpe Latek Constametric II G, Detektor Zeiss PMQ 3 bei 270 nm; stationäre Phase LiChrosorb Si 100 (7 μm) für analytische Trennungen und LiChroprep Si 60 (5–20 μm) für semi-präparative Trennungen; Eluenten: *n*-Hexan, CCl₄, CHCl₃, CH₂Cl₂ + Ethanol.

Dünnsschicht-Chromatographie: Merck DC-Fertigplatten mit Kieselgel 60 F₂₅₄ bzw. Aluminiumoxid 60 F₂₅₄ neutral (Typ E) und HPTC-Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄; Laufmittel: *n*-Hexan, CCl₄, CH₂Cl₂.

Alle Arbeiten wurden unter trockenem, sauerstofffreiem Stickstoff in sorgfältig getrockneten Reaktionsgefäßen ausgeführt.

Tab. II. IR-Daten (in cm⁻¹) zur Konstitutions-Bestimmung der Verbindungen *cis*-4 und *cis*-5 bzw. *trans*-4 und *trans*-5.

a) „ <i>cis</i> -Bande“						
	4a	4b	4c	4d	4e	4f
<i>cis</i> -4	548	550	547	550	548	550
<i>trans</i> -4	–	–	–	–	–	–
	5a	5b	5c		5e	5f
<i>cis</i> -5	550	548	548		548	548
<i>trans</i> -5	–	–	–		–	–

b) Platin-Chlor-Valenzschwingungsfrequenz					
	5a	5b	5c	5e	5f
<i>cis</i> -5	308	302	305	306	306
<i>trans</i> -5	285	285	280	285	285

cis-Aryl(chloro)bis(triphenylphosphan)platin(II) (cis-5)

Allgemeine Arbeitsweise: Zu einer intensiv gerührten Suspension von 1,5 mmol *cis*-Bis(aryl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (*cis*-3) [1] in 50 ml absol. Benzol wurden bei Raumtemp. innerhalb von 30 min 15 ml einer 0,1-molaren Lösung von HCl in absol. Diethylether zugetropft und das Reaktionsgemisch dann noch 2 h weitergerührt. Dabei löste sich das Edukt auf, es entstand kurzzeitig eine klare Lösung, aus der dann meist ein farbloser Niederschlag ausfiel. Das Lösungsmittel wurde auf 1/5 des Ausgangsvolumens eingeengt, der Niederschlag abgesaugt, bei Raumtemp. in der gerade erforderlichen Menge CH₂Cl₂ wieder gelöst und diese Lösung mit dem fünffachen Volumen Aceton überschichtet; bei —25 °C kristallisierten *cis*-Aryl(chloro)bis(triphenylphosphan)platin(II) (*cis*-5) aus. Durch Aufarbeitung der Mutterlaugen ließen sich die Ausbeuten bedeutend erhöhen. Die unten angegebenen Ausbeuten der Einzelverbindungen beziehen sich auf eingesetztes *cis*-3.

cis-Chloro(phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (cis-5a)

Ansatz 1,31 g *cis*-3a [1]; Ausbeute 1,20 g (96%) *cis*-5a; Schmp. 287 °C (Zers.).

C₄₂H₃₅ClP₂Pt (832,2)

Ber. C 60,60 H 4,24 Cl 4,26 P 7,44,
Gef. C 61,05 H 4,23 Cl 4,19 P 7,43.

IR (CsI): 550 („*cis*-Bande“ [1, 4]) und ν (Pt–Cl) = 308 cm⁻¹ (vgl. Tab. II) belegen die *cis*-Konfiguration.

¹H-NMR (CDCl₃): 6,3–6,9 (kompl. m; 5 H_{aromat} von Pt–C₆H₅); 7,0–7,6 ppm (kompl. m; 32 H; restl. H_{aromat}); Int.-Verh. ber. 5,0:30,0; gef. 5,1:30,0.

MS (FD): M⁺ = 831 (ber. 831, bezogen auf ¹⁹⁵Pt, ³⁵Cl).

cis-Chloro(3-methylphenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (cis-5b)

Ansatz 1,35 g *cis*-3b [1]; Ausbeute 1,10 g (87%) *cis*-5b; Schmp. 269 °C (Zers.).

C₄₃H₃₇ClP₂Pt (846,3)

Ber. C 61,03 H 4,41 Cl 4,19,
Gef. C 61,00 H 4,41 Cl 4,37.

IR (KBr): 548 (*cis*-Bande) und ν (Pt–Cl) = 302 cm⁻¹ belegen die *cis*-Konfiguration; breite Absorptionen um 700 und 740 (monosubstituierte Phenylringe) und 770 und 825 cm⁻¹ (1,3-Disubstitution).

¹H-NMR (CD₂Cl₂): 1,87 (s; 3 H; CH₃); 6,2–6,8 kompl. m; 4 H; Pt–C₆H₄–X); 6,9–7,7 ppm (kompl. m; 30 H; C₆H₅–P); Int.-Verh. ber. 3,0:4,0:30,0; gef. 2,8:4,0:30,0.

MS (FD): M⁺ = 845 (ber. 845, bezogen auf ¹⁹⁵Pt, ³⁵Cl).

cis-Chloro(3-methoxyphenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (cis-5c)

Ansatz 1,40 g *cis*-3c [1]; Ausbeute 1,07 g (83%) *cis*-5c; Schmp. 234 °C (Zers.).

C₄₃H₃₇ClO₂Pt (862,3)

Ber. C 59,90 H 4,33 Cl 4,11,
Gef. C 59,89 H 4,33 Cl 4,27.

IR (KBr): 548 (*cis*-Bande) und ν (Pt–Cl) = 305 cm⁻¹ belegen die *cis*-Konfiguration; 695 und 745 (monosubstituierte Phenyl-Ringe) und 770, 825 cm⁻¹ (1,3-Disubstitution); ν (OCH₃) = 2825 cm⁻¹.

¹H-NMR (CD₂Cl₂): 3,50 (s; 3 H; OCH₃); 5,8–6,8 (kompl. m; 4 H; Pt–C₆H₄–X); 6,8–7,7 ppm (kompl. m; 30 H; P–C₆H₅); Int.-Verh. ber. 3,0:4,0:30,0; gef. 3,1:4,0:30,0.

MS (FD): M⁺ = 861 (ber. 861, bezogen auf ¹⁹⁵Pt, ³⁵Cl).

cis-Chloro(4-methylphenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (cis-5e)

Ansatz 1,35 g *cis*-3e [1]; Ausbeute 1,05 g (93%) *cis*-5e; Schmp. 286 °C (Zers.).

C₄₃H₃₇ClP₂Pt (846,3)

Ber. C 61,03 H 4,41,
Gef. C 61,13 H 4,41.

IR (CsI): 548 (*cis*-Bande) und ν (Pt–Cl) = 306 cm⁻¹ belegen die *cis*-Konfiguration; 700 und 750 cm⁻¹ (monosubstituierte Phenyl-Ringe); 790 cm⁻¹ (1,4-Disubstitution).

¹H-NMR (CDCl₃): 2,00 (s; 3 H; CH₃); 6,40 (AA'-Teil des AA'BB'-Spektrums von 4-X–C₆H₄–Pt; 2 H); 6,8–7,7 ppm (kompl. m; 32 H; restl. H_{aromat}); Int.-Verh. ber. 3,0:2,0:32,0; gef. 2,9:2,0:32,0.

MS (FD): M⁺ = 845 (ber. 845, bezogen auf ¹⁹⁵Pt, ³⁵Cl).

cis-Chloro(4-methoxyphenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (cis-5f)

Ansatz 1,40 g *cis*-3f [1]; Ausbeute 1,16 g (94%) *cis*-5f; Schmp. 283 °C (Zers.).

C₄₃H₃₇ClO₂Pt (862,3)

Ber. C 59,90 H 4,33 Cl 4,10 P 7,18 Pt 22,63,
Gef. C 59,67 H 4,34 Cl 4,04 P 6,96 Pt 22,73.

IR (CsI): 548 (*cis*-Bande) und ν (Pt–Cl) = 302 cm⁻¹ belegen die *cis*-Konfiguration; 700 und 750 cm⁻¹ (breit; monosubstituierte Phenyl-Ringe); 800 cm⁻¹ (1,4-Disubstitution); ν (OCH₃) = 2825 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): 3,57 (s; 3 H; OCH₃); 6,27 (AA'-Teil des AA'BB'-Spektrums von 4-X–C₆H₄–Pt; 2 H); 6,7–7,7 ppm (kompl. m; 32 H; restl. H_{aromat}); Int.-Verh. ber. 3,0:2,0:32,0; gef. 2,9:1,9:32,0.

MS (FD): M⁺ = 861 (ber. 861, bezogen auf ¹⁹⁵Pt, ³⁵Cl).

cis-Aryl(bromo)bis(triphenylphosphan)platin(II)
(*cis*-4)

Allgemeine Arbeitsweise. Die Verbindungen *cis*-4 wurden auf drei verschiedenen Wegen synthetisiert.

1. Analog zur Synthese der *cis*-Aryl(chloro)bis(triphenylphosphan)platin(II)-Verbindungen *cis*-5 wurden die *cis*-Bis(aryl)bis(triphenylphosphan)platin(II)-Verbindungen *cis*-3a-f in Ether mit äquimolaren Mengen HBr umgesetzt; Ausbeuten um 80%; nicht anwendbar auf Verbindungen mit basischen funktionellen Gruppen. Anwendung dieser Methode setzt die vorhergehende Synthese von Verbindungen des Typs *cis*-3 voraus.

2. 0,25 mmol *cis*-Aryl(chloro)bis(triphenylphosphan)platin(II) (*cis*-5a-c, e, f) wurden in 20 ml absol. CH₂Cl₂ gelöst und zu einer Lösung von 1,25 mmol LiBr in 50 ml absol. Aceton zugegeben, 30 min bei Raumtemp. gerührt, 3-mal mit je 20 ml Wasser gewaschen, über ein Phasentrennfilter jeweils die organische Phase abgetrennt und diese schließlich bei Raumtemp. im Vakuum zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde noch 3-mal mit je 10 ml Aceton gewaschen, trocken gesaugt und als *cis*-Aryl(bromo)bis(triphenylphosphan)platin(II) identifiziert (s.u.). Ausbeuten um 80%; Anwendung dieser Methode setzt voraufgehende Synthese von *cis*-5 voraus.

3. Zu einer intensiv gerührten Suspension von 0,79 g (1,0 mmol) *cis*-Dichlorobis(triphenylphosphan)platin(II) (*cis*-1) [9] in 10 ml absol. Tetrahydrofuran wurde innerhalb von 30 min eine Lösung von ca. 4 mmol Arylmagnesiumbromid in 10 ml Tetrahydrofuran zugetropft. Dann wurde bei Raumtemp. 1,5 h weitergerührt, die überschüssige Grignard-Verbindung hydrolysiert und das Reaktionsgemisch 5-mal mit je 30 ml CH₂Cl₂ ausgeschüttelt, die organischen Phasen jeweils über ein Phasentrennfilter abgetrennt, vereinigt, und schließlich am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel abgezogen. Der teils ölige, teils feste Rückstand wurde in möglichst wenig CH₂Cl₂ aufgenommen und mit dem 5-fachen Volumen Aceton überschichtet. Bei -25 °C kristallisierte ein weißgelber Niederschlag aus, aus dem dann durch mehrfaches Wiederholen der Umfällung bis zur Schmelzpunktskonstanz die *cis*-Aryl(bromo)bis(triphenylphosphan)platin(II)-Verbindungen *cis*-4a-f isoliert werden. Methode 3 ist die einfachste Synthese für Verbindungen vom Typ *cis*-4; die im folgenden angegebenen Ausbeuten wurden auf diesem Wege erhalten und beziehen sich auf eingesetztes *cis*-1.

cis-Bromo(phenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (*cis*-4a)

Ansatz 0,79 g (1,0 mmol) *cis*-1 [9], 0,79 g (5,0 mmol) Brombenzol und 0,12 g (5,0 mmol) Mg; Ausbeute 0,69 g (79%) *cis*-4a; Schmp. 274 °C (Zers.).

C₄₂H₃₅BrP₂Pt (876,7)

Ber. C 57,54 H 4,02 Br 9,12,
Gef. C 57,60 H 3,92 Br 9,15.

IR (KBr): 548 cm⁻¹ (*cis*-Konfiguration); breite Absorptionen bei 700 und 740 cm⁻¹ (monosubstituierte Phenyl-Ringe).

¹H-NMR (CD₂Cl₂): 6,3–6,9 (kompl. m; 3H_{aromat} von Pt-C₆H₅); 7,0–7,6 ppm (kompl. m; 32H; restl. H_{aromat}); Int.-Verh. ber. 3,0:32,0; gef. 3,1:32,0.

MS (FD): M⁺ = 875 (ber. 875, bezogen auf ¹⁹⁵Pt, ⁷⁹Br).

cis-Bromo(3-methylphenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (*cis*-4b)

Ansatz 0,79 g (1,0 mmol) *cis*-1 [9], 0,86 g (5,0 mmol) 3-Bromtoluol und 0,12 g (5,0 mmol) Mg; Ausbeute 0,79 g (89%) *cis*-4b; Schmp. 246 °C (Zers.).

C₄₃H₃₇BrP₂Pt (890,7)

Ber. C 57,98 H 4,19 Br 8,97,
Gef. C 57,84 H 4,14 Br 9,00.

IR (KBr): 550 cm⁻¹ (*cis*-Konfiguration); breite Absorptionen bei 700 und 745 cm⁻¹ (monosubstituierte Phenyl-Ringe); 770 und 825 cm⁻¹ (1,3-Disubstitution).

¹H-NMR (CD₂Cl₂): 1,87 (s; 3H; CH₃); 6,2–6,8 (kompl. m; 4H; Pt-C₆H₄-X); 6,9–7,7 ppm (kompl. m; 30H; P-C₆H₅); Int.-Verh. ber. 3,0:4,0:30,0; gef. 2,8:4,0:30,0.

MS (FD): M⁺ = 889 (ber. 889, bezogen auf ¹⁹⁵Pt, ⁷⁹Br).

cis-Bromo(3-methoxyphenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (*cis*-4c)

Ansatz 0,79 g (1,0 mmol) *cis*-1 [9], 0,94 g (5,0 mmol) 3-Bromanisol und 0,12 g (5,0 mmol) Mg; Ausbeute 0,77 g (85%) *cis*-4c; Schmp. 250 °C (Zers.).

C₄₃H₃₇BrOP₂Pt (906,7)

Ber. C 56,96 H 4,11 Br 8,81,
Gef. C 56,85 H 4,17 Br 8,81.

IR (KBr): 547 cm⁻¹ (*cis*-Konfiguration); Absorptionen bei 695 und 745 (monosubstituierte Phenyl-Ringe) und 770 und 825 cm⁻¹ (1,3-Disubstitution); ν(OCH₃) = 2825 cm⁻¹.

¹H-NMR (CD₂Cl₂): 3,50 (s; 3H; OCH₃); 5,8–6,8 (kompl. m; 4H_{aromat} von Pt-C₆H₄-X); 6,9–7,7 ppm (kompl. m; 30H; C₆H₅-P); Int.-Verh. ber. 3,0:4,0:30,0; gef. 2,8:3,8:30,0.

MS (FD): M⁺ = 905 (ber. 905, bezogen auf ¹⁹⁵Pt, ⁷⁹Br).

cis-Bromo(3-N,N-dimethylaminophenyl)bis(triphenylphosphan)platin(II) (*cis*-4d)

Ansatz 0,79 g (1,0 mmol) *cis*-1, 1,00 g (5,0 mmol) 3-Brom-N,N-dimethylanilin und 0,12 g (5,0 mmol) Mg; Ausbeute 0,62 g (67%) *cis*-4d; Schmp. 250 °C (Zers.).

C₄₄H₄₀BrNP₂Pt (919,8)

Ber. C 57,46 H 4,38 Br 8,69,
Gef. C 57,55 H 4,47 Br 8,64.

IR (KBr): 550 cm⁻¹ (*cis*-Konfiguration); 695 und 745 cm⁻¹ (monosubstituierte Phenyl-Ringe); 780 und 838 cm⁻¹ (1,3-Disubstitution); $\nu(\text{NCH}_3) = 2790 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (CD₂Cl₂): 2,60 (s; 6H; N(CH₃)₂); 5,7–6,7 (kompl. m; 4H; Pt–C₆H₄–X); 6,8–7,8 ppm (kompl. m; 30H; P–C₆H₅); Int.-Verh. ber. 6,0:4,0:30,0; gef. 6,0:3,9:30,0.

MS (FD): M⁺ = 918 (ber. 918, bezogen auf ¹⁹⁵Pt, ⁷⁹Br).

cis-Bromo(4-methylphenyl)bis(triphenylphosphan)-platin(II) (*cis*-4e)

Ansatz 0,79 g (1,0 mmol) *cis*-1, 0,86 g (5,0 mmol) 4-Bromtoluol und 0,12 g (5,0 mmol) Mg; Ausbeute 0,66 g (74%) *cis*-4e; Schmp. 281 °C (Zers.).



Ber. C 57,98 H 4,19,
Gef. C 57,92 H 3,95.

IR (KBr): 548 cm⁻¹ (*cis*-Konfiguration); 700 und 750 cm⁻¹ (breit; monosubstituierte Phenyl-Ringe) und 790 cm⁻¹ (1,4-Disubstitution).

¹H-NMR (CDCl₃): 2,00 (s; 3H; CH₃); 6,40 (AA'-Teil des AA'BB'-Spektrums von 4-X–C₆H₄–Pt; 2H); 6,8–7,7 ppm (kompl. m; 32H; restl. Haromat); Int.-Verh. ber. 3,0:2,0:32,0; gef. 2,9:1,9:32,0.

MS (FD): M⁺ = 889 (ber. 889, bezogen auf ¹⁹⁵Pt, ⁷⁹Br).

cis-Bromo(4-methoxyphenyl)bis(triphenylphosphan)-platin(II) (*cis*-4f)

Ansatz 0,79 g (1,0 mmol) *cis*-1, 0,94 g (5,0 mmol) 4-Bromanisol und 0,12 g (5,0 mmol) Mg; Ausbeute 0,67 g (74%) *cis*-4f; Schmp. 278 °C (Zers.).



Ber. C 56,96 H 4,11,
Gef. C 56,90 H 4,25.

IR (KBr): 550 cm⁻¹ (*cis*-Konfiguration); 700 und 750 cm⁻¹ (breit; monosubstituierte Phenyl-Ringe); 800 cm⁻¹ (1,4-Disubstitution); $\nu(\text{OCH}_3) = 2825 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (CD₂Cl₂): 3,55 (s; 3H; OCH₃); 6,27 (AA'-Teil des AA'BB'-Spektrums von 4-X–C₆H₄–Pt; 2H); 6,7–7,7 ppm (kompl. m; 32H; restl. Haromat); Int.-Verh. ber. 3,0:2,0:32,0; gef. 2,9:1,9:32,0.

MS (FD): M⁺ = 905 (ber. 905, bezogen auf ¹⁹⁵Pt, ⁷⁹Br).

*Isomerisierung der cis-Aryl(halogeno)bis-(triphenylphosphan)platin(II)-Verbindungen *cis*-4a–f und *cis*-5a–e, e, f zu den trans-Isomeren *trans*-4a–i und *trans*-5a–e, e, f*

Je etwa 300 mg der Verbindungen *cis*-4a–f und *cis*-5a–e, *cis*-5e und *cis*-5f wurden in Probenröhrchen unter N₂-Atmosphäre ca. 10 min lang auf 220 °C erhitzt; die Proben erwiesen sich nach dem Abkühlen als chromatographisch rein. Sie wurden –

wie im folgenden beschrieben – als die Verbindungen *trans*-4a–f und *trans*-5a–e, *trans*-5e und *trans*-5f identifiziert.

trans-Bromo(phenyl)bis(triphenylphosphan)-platin(II) (*trans*-4a)

Schmp. 274 °C (Zers.).



Ber. C 57,54 H 4,02,
Gef. C 57,76 H 3,98.

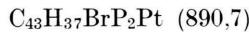
IR (KBr): 548 cm⁻¹ von *cis*-4a fehlt: *trans*-Konfiguration nach l.c. [1–4]; sonst wie IR-Spektrum von *cis*-4a.

¹H-NMR (CDCl₃): 5,9–8,8 (kompl. m; 5H; Pt–C₆H₅); 7,0–7,8 ppm (kompl. m; 30H; P–C₆H₅); Int.-Verh. ber. 5,0:30,0; gef. 5,1:30,0.

MS (FD): M⁺ = 875 (ber. 875, bezogen auf ¹⁹⁵Pt, ⁷⁹Br).

trans-Bromo(3-methylphenyl)bis(triphenylphosphan)-platin(II) (*trans*-4b)

Schmp. 246 °C (Zers.).



Ber. C 57,98 H 4,19,
Gef. C 58,14 H 4,23.

IR (KBr): 550 von *cis*-4b fehlt: *trans*-Konfiguration; sonst wie IR-Spektrum von *cis*-4b.

¹H-NMR (CD₂Cl₂): 1,55 (s; 3H; CH₃); 5,8–6,8 (kompl. m; 4H; Pt–C₆H₄–X); 7,0–7,8 ppm (kompl. m; 30H; P–C₆H₅); Int.-Verh. ber. 3,0:4,0:30,0; gef. 3,1:4,1:30,0.

MS (FD): M⁺ = 889 (ber. 889, bezogen auf ¹⁹⁵Pt, ⁷⁹Br).

trans-Bromo(3-methoxyphenyl)bis(triphenylphosphan)-platin(II) (*trans*-4c)

Schmp. 252 °C (Zers.).



Ber. C 56,96 H 4,11,
Gef. C 56,73 H 4,00.

IR (KBr): 547 cm⁻¹ von *cis*-4c fehlt: *trans*-Konfiguration; sonst wie IR von *cis*-4c.

¹H-NMR (CD₂Cl₂): 3,17 (s; 3H; OCH₃); 5,7–6,9 (kompl. m; 4H; Pt–C₆H₄–X); 7,0–7,8 ppm (kompl. m; 30H; P–C₆H₅); Int.-Verh. ber. 3,0:4,0:30,0; gef. 2,9:3,9:30,0.

MS (FD): M⁺ = 905 (ber. 905, bezogen auf ¹⁹⁵Pt, ⁷⁹Br).

trans-Bromo(3-N,N-dimethylaminophenyl)bis(triphenylphosphan)-platin(II) (*trans*-4d)

Schmp. 252 °C (Zers.).

C₄₄H₄₀BrNP₂Pt (919,8)

Ber. C 57,46 H 4,38 N 1,52,
Gef. C 57,35 H 4,51 N 1,51.

IR (KBr): 550 cm⁻¹ von *cis*-**4d** fehlt: *trans*-Konfiguration; sonst wie IR von *cis*-**4d**.

¹H-NMR (CD₂Cl₂): 2,32 (s; 6H; N(CH₃)₂); 5,7–6,9 (kompl. m; 4H; Pt-C₆H₄-X); 7,0–7,8 ppm (kompl. m; 30H; P-C₆H₅); Int.-Verh. ber. 6,0:4,0:30,0; gef. 5,9:3,9:30,0.

MS (FD): M⁺ = 918 (ber. 918, bezogen auf ¹⁹⁵Pt, ⁷⁹Br).

trans-Bromo(4-methylphenyl)bis-(triphenylphosphoran)platin(II) (*trans*-**4e**)

Schmp. 283 °C.

C₄₃H₃₇BrP₂Pt (890,7)

Ber. C 57,98 H 4,19,
Gef. C 57,90 H 4,13.

IR (KBr): 548 cm⁻¹ von *cis*-**4e** fehlt: *trans*-Konfiguration; sonst wie IR von *cis*-**4e**.

¹H-NMR (CD₂Cl₂): 1,87 (s; 3H; CH₃); 5,95 und 6,50 (AA'BB'-Spektrum von 4-X-C₆H₄-Pt; beob. Aufspaltung 8 Hz; je 2H); 7,0–7,8 ppm (kompl. m; 30H; P-C₆H₅); Int.-Verh. ber. 3,0:2,0:2,0:30,0; gef. 2,9:2,0:2,1:30,0.

MS (FD): M⁺ = 889 (ber. 889, bezogen auf ¹⁹⁵Pt, ⁷⁹Br).

trans-Bromo(4-methoxyphenyl)bis-(triphenylphosphoran)platin(II) (*trans*-**4f**)

Schmp. 278 °C (Zers.).

C₄₃H₃₇BrOP₂Pt (906,7)

Ber. C 56,96 H 4,11,
Gef. C 56,96 H 4,11.

IR (KBr): 550 cm⁻¹ von *cis*-**4f** fehlt: *trans*-Konfiguration; ν(OCH₃) = 2830 cm⁻¹; sonst wie IR von *cis*-**4f**.

¹H-NMR (CD₂Cl₂): 3,43 (s; 3H; OCH₃); 5,78 und 6,50 (AA'BB'-Spektrum von 4-X-C₆H₄-Pt; beob. Aufspaltung 8 Hz; je 2H); 7,0–7,8 ppm (kompl. m; 30H; P-C₆H₅); Int.-Verh. ber. 3,0:2,0:2,0:30,0; gef. 2,8:1,9:1,8:30,0.

MS (FD): M⁺ = 905 (ber. 905, bezogen auf ¹⁹⁵Pt, ⁷⁹Br).

trans-Bromo(4-N,N-dimethylaminophenyl)bis-(triphenylphosphoran)platin(II) (*trans*-**4g**)

trans-**4g** entstand in erheblichen Anteilen als Nebenprodukt bei der Synthese des *cis*-[Pt(PPh₃)₂(4-(CH₃)₂N-C₆H₄)₂] [1, 4], vgl. S. 1082. Schmp. 240 °C (Zers.).

C₄₄H₄₀BrNP₂Pt (919,8)

Ber. C 57,46 H 4,38 N 1,52,
Gef. C 57,53 H 4,41 N 1,51.

IR (KBr): *cis*-Bande um 550 cm⁻¹ fehlt: *trans*-Konfiguration; ν(NCH₃) = 2780 cm⁻¹; 695 und 745 cm⁻¹ (monosubstituierte Phenyl-Ringe); 810 cm⁻¹ (1,4-Disubstitution).

¹H-NMR (CDCl₃): 2,52 (s; 6H; N(CH₃)₂); 5,77 und 6,45 (AA'BB'-Spektrum von 4-X-C₆H₄-Pt; beob. Aufspaltung 9 Hz; je 2H); 7,1–7,8 ppm (kompl. m; 30H; P-C₆H₅); Int.-Verh. ber. 6,0:2,0:2,0:30,0; gef. 5,8:1,7:1,8:30,0.

trans-Chloro(phenyl)bis(triphenylphosphoran)platin(II) (*trans*-**5a**)

Schmp. 287 °C (Zers.).

C₄₂H₃₅ClP₂Pt (832,2)

Ber. C 60,60 H 4,24,
Gef. C 60,46 H 4,24.

IR (KBr): 550 cm⁻¹ von *cis*-**5a** fehlt, ν(Pt-Cl) = 285 cm⁻¹: *trans*-Konfiguration; sonst wie IR von *cis*-**5a**.

¹H-NMR (CDCl₃): 5,9–6,8 (kompl. m; 5H; Pt-C₆H₅); 7,0–7,8 ppm (kompl. m; 30H; P-C₆H₅); Int.-Verh. ber. 5,0:30,0; gef. 5,1:30,0.

MS (FD): M⁺ = 831 (ber. 831, bezogen auf ¹⁹⁵Pt, ³⁵Cl).

trans-Chloro(3-methylphenyl)bis-(triphenylphosphoran)platin(II) (*trans*-**5b**)

Schmp. 269 °C (Zers.).

C₄₃H₃₇ClP₂Pt (846,3)

Ber. C 61,03 H 4,41,
Gef. C 61,01 H 4,32.

IR (CsI): 548 cm⁻¹ von *cis*-**5b** fehlt, ν(Pt-Cl) = 285 cm⁻¹: *trans*-Konfiguration; sonst wie IR von *cis*-**5b**.

¹H-NMR (CD₂Cl₂): 1,55 (s; 3H; CH₃); 5,8–6,8 (kompl. m; 4H; Pt-C₆H₄-X); 7,0–7,8 ppm (kompl. m; 30H; P-C₆H₅); Int.-Verh. ber. 3,0:4,0:30,0; gef. 3,1:3,8:30,0.

MS (FD): M⁺ = 845 (ber. 845, bezogen auf ¹⁹⁵Pt, ³⁵Cl).

trans-Chloro(3-methoxyphenyl)bis-(triphenylphosphoran)platin(II) (*trans*-**5c**)

Schmp. 234 °C (Zers.).

C₄₃H₃₇ClOP₂Pt (862,3)

Ber. C 59,90 H 4,33,
Gef. C 59,87 H 4,33.

IR (CsI): 548 cm⁻¹ von *cis*-**5c** fehlt, ν(Pt-Cl) = 280 cm⁻¹: *trans*-Konfiguration; sonst wie IR von *cis*-**5c**.

¹H-NMR (CD₂Cl₂): 3,17 (s; 3H; OCH₃); 5,7–6,9 (kompl. m; 4H; Pt-C₆H₄-X); 7,0–7,8 ppm (kompl.

m; 30H; P-C₆H₅); Int.-Verh. ber. 3,0:4,0:30,0; gef. 2,8:4,1:30,0.

MS (FD): M⁺ = 861 (ber. 861, bezogen auf ¹⁹⁵Pt, ³⁵Cl).

trans-Chloro(4-methylphenyl)bis-(triphenylphosphoran)platin(II) (trans-5e)

Schmp. 287 °C (Zers.).



Ber. C 61,03 H 4,41,
Gef. C 60,91 H 4,30.

IR (CsI): 548 cm⁻¹ von *cis*-5e fehlt, ν(Pt-Cl) = 285 cm⁻¹: *trans*-Konfiguration; sonst wie IR von *cis*-5e.

¹H-NMR (CD₂Cl₂): 1,87 (s; 3H; CH₃); 5,95 und 6,50 (AA'BB'-Spektrum von 4-X-C₆H₄-Pt; je 2H); 7,0–7,8 ppm (kompl. m; 30H; P-C₆H₅); Int.-Verh. ber. 3,0:2,0:2,0:30,0; gef. 2,9:1,9:1,8:30,0.

MS (FD): M⁺ = 845 (ber. 845, bezogen auf ¹⁹⁵Pt, ³⁵Cl).

trans-Chloro(4-methoxyphenyl)bis-(triphenylphosphoran)platin(II) (trans-5f)

Schmp. 283 °C (Zers.).



Ber. C 59,90 H 4,33,
Gef. C 60,06 H 4,33.

IR (CsI): 548 cm⁻¹ von *cis*-5f fehlt, ν(Pt-Cl) = 285 cm⁻¹: *trans*-Konfiguration; ν(OCH₃) = 2830 cm⁻¹; sonst wie IR von *cis*-5f.

¹H-NMR (CD₂Cl₂): 3,43 (s; 3H; OCH₃); 5,77 und 6,50 (AA'BB'-Spektrum von Pt-C₆H₄-4-X; beob. Aufspaltung 8 Hz; je 2H); 7,0–7,8 ppm (kompl. m; 30H; P-C₆H₅); Int.-Verh. ber. 3,0:2,0:2,0:30,0; gef. 2,8:2,0:2,0:30,0.

MS (FD): M⁺ = 861 (ber. 861, bezogen auf ¹⁹⁵Pt, ³⁵Cl).

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

- [1] H. A. Brune und J. Ertl, Liebigs Ann. Chem. **1980**, 928.
- [2] H. A. Brune, J. Ertl, D. Grafl und G. Schmidtberg, Chem. Ber. **115**, 1141 (1982).
- [3] J. Ertl und H. A. Brune, Chem. Ber. **115** (1982), im Druck.
- [4] J. Ertl, Dissertation Univ. Ulm, **1982**.
- [5] S. Mastin, Inorg. Chem. **13**, 1003 (1974).
- [6] Diese Konstitutions-Aussage ist vorerst empirisch begründet; eine Untersuchung über die Ursache bzw. Zuordnung dieser Absorptionsbanden ist in Arbeit.

- [7] D. H. Williams und I. Fleming, Spektroskopische Methoden zur Strukturauskärfung; 3. Aufl., S. 69; Thieme-Verlag, Stuttgart 1975.
- [8] 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.
- [9] K. A. Jensen, Z. Anorg. Allg. Chem. **229**, 298 (1936).