

BEITRAG ZUR UNTERSUCHUNG OXIDATIVER  
ADDITIONEN  
AN  
(BISPHOSPHAN)PT<sup>0</sup>-KOMPLEXFRAGMENTEN

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der  
Friedrich-Schiller-Universität zu Jena



---

seit 1558

von Diplom-Chemiker Thomas Weisheit  
geboren am 31. Oktober 1982 in Neuhaus am Rennweg

1. Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Weigand, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Jena

2. Gutachter: Prof. Dr. Grzegorz Mlostoń, University of Łódź, Łódź (Polen)

3. Gutachter: Prof. Dr. Wolfgang Imhof, Universität Koblenz-Landau, Koblenz

Tag der öffentlichen Verteidigung: 18.01.2012 .....

*»Es kommt nicht darauf an,  
mit dem Kopf durch die Wand zu rennen,  
sondern mit den Augen die Tür zu finden.«*

WERNER VON SIEMENS



# INHALTSVERZEICHNIS

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1 EINLEITUNG.....</b>   | <b>1</b>  |
| 1.1 DAS ELEMENT PLATIN.....  | 1         |
| 1.2 DIE PLATIN-KOMPLEXCHEMIE – VON DEN ANFÄNGEN HIN ZU<br>MODERNEN ANWENDUNGEN .....   | 2         |
| 1.3 EIGENSCHAFTEN DES (BISPHOSPHAN)PT <sup>0</sup> -KOMPLEXFRAGMENTES .....  | 4         |
| 1.4 DIE CHEMIE DER 1,2,4-TRITHIOLANE, THIOSULFINE UND DITHIIRANE .....   | 6         |
| 1.5 PLATINVERMITTELTE C–C-BINDUNGSSPALTUNGEN.....  | 11        |
| 1.6 ZIELE DER ARBEIT .....   | 15        |
| <b>2 UMSETZUNG VON (BISPHOSPHAN)PT<sup>0</sup>(<math>\eta^2</math>-OLEFIN)-<br/>KOMPLEXEN MIT 1,2,4-TRITHIOLANEN.....</b>                  | <b>17</b> |
| 2.1 ALLGEMEINE ASPEKTE ZU (BISPHOSPHAN)PT <sup>0</sup> -VERBINDUNGEN .....   | 17        |
| 2.2 REAKTION VON [PT <sup>0</sup> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( $\eta^2$ -NBE)] MIT DEM 1,2,4-TRITHIOLAN<br>UND DESSEN 4-S-OXID ..... | 20        |
| 2.3 REAKTION DES 3,3,5,5-TETRAPHENYL-1,2,4-TRITHIOLANS MIT<br>VERSCHIEDENEN (BISPHOSPHAN)PT <sup>0</sup> ( $\eta^2$ -NBE)-KOMPLEXEN.....   | 25        |
| 2.3.1 Synthese des 3,3,5,5-Tetraphenyl-1,2,4-trithiolans .....   | 25        |
| 2.3.2 Umsetzung mit [Pt <sup>0</sup> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( $\eta^2$ -nbe)].....   | 26        |
| 2.3.3 Reaktion mit verschiedenen (Bisphosphan)Pt <sup>0</sup> ( $\eta^2$ -nbe)-Komplexen.....  | 27        |
| 2.3.4 Mechanistische Untersuchungen mittels <sup>31</sup> P NMR-Spektroskopie .....  | 32        |
| 2.4 UNSYMMETRISCH SUBSTITUIERTE 1,2,4-TRITHIOLANE UND<br>PT <sup>0</sup> -KOMPLEXFRAGMENTE .....   | 38        |
| 2.4.1 Synthese von unsymmetrischen 1,2,4-Trithiolanen.....   | 38        |
| 2.4.2 Reaktion von <b>38</b> mit [Pt <sup>0</sup> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( $\eta^2$ -nbe)] .....                                 | 42        |
| 2.4.3 Reaktion von <b>39</b> mit [Pt <sup>0</sup> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( $\eta^2$ -nbe)] .....                                 | 44        |
| 2.4.4 Reaktion von <b>38</b> und <b>39</b> mit [Pt <sup>0</sup> (dppn)( $\eta^2$ -nbe)] .....  | 52        |

|  |            |
|--|------------|
| <b>3 DIE PHOTOCHEMIE VON (BISPHOSPHAN)PT<sup>0</sup>(<math>\eta^2</math>-TOLAN)-KOMPLEXEN.....</b>                 | <b>58</b>  |
| 3.1 MÖGLICHE ANSATZPUNKTE ZUR UNTERSUCHUNG DER REAKTIVITÄT .....   | 58         |
| 3.2 SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN DER (BISPHOSPHAN)PT <sup>0</sup> ( $\eta^2$ -TOLAN)-KOMPLEXE.....                   | 59         |
| 3.2.1 Die Tolanliganden .....  | 59         |
| 3.2.2 Synthese der (Bisphosphan)Pt <sup>0</sup> ( $\eta^2$ -tolan)-Komplexe .....                                  | 61         |
| 3.2.3 Charakterisierung der Komplexe.....  | 63         |
| 3.3 C <sub>ARYL</sub> -C <sub>ETHINYL</sub> -AKTIVIERUNG IM KRISTALLINEN ZUSTAND .....                             | 74         |
| 3.3.1 Der Einfluss des Tolanliganden .....   | 74         |
| 3.3.2 Der Einfluss des Bisphosphanliganden .....   | 81         |
| 3.3.3 Mechanistische Aspekte zur Reaktion im Festkörper .....  | 84         |
| 3.4 PHOTOLYSE DER (BISPHOSPHAN)PT <sup>0</sup> ( $\eta^2$ -TOLAN)-KOMPLEXE IN LÖSUNG.....                          | 86         |
| 3.4.1 C <sub>Aryl</sub> -C <sub>Ethinyll</sub> - versus C-Br-Aktivierung .....                                     | 87         |
| 3.4.2 Mechanistische Aspekte zur C-Br-Bindungsaktivierung in Lösung.....   | 95         |
| 3.4.3 Quantifizierung der Bindungsaktivierung in Lösung.....   | 97         |
| 3.5 UNTERSUCHUNGEN ZUR THERMISCH INDUZIERTEN RÜCKREAKTION.....   | 100        |
| <b>4 ZUSAMMENFASSUNG.....</b>  | <b>105</b> |
| <b>5 EXPERIMENTELLER TEIL .....</b>  | <b>111</b> |
| 5.1 ALLGEMEINES.....   | 111        |
| 5.2 BISPHOSPHANE UND DEREN PT <sup>II</sup> CL <sub>2</sub> - SOWIE PT <sup>0</sup> ( $\eta^2$ -NBE)-ADDUKTE ..... | 113        |
| 5.2.1 Phosphanliganden und deren Vorstufen.....  | 113        |
| 5.2.1.1 (Trimethylsilyl)diphenylphosphan ( <b>21</b> )   | 113        |
| 5.2.1.2 (2-Bromphenyl)diphenylphosphan ( <b>23</b> )   | 113        |
| 5.2.1.3 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)benzol ( <b>10</b> )  | 113        |
| 5.2.1.4 1,8-Diiodnaphthalen ( <b>7</b> )   | 114        |
| 5.2.1.5 1,8-Bis(diphenylphosphanyl)naphthalen ( <b>9</b> )   | 114        |
| 5.2.1.6 $\alpha,\alpha'$ -Dibrom- <i>o</i> -xylol ( <b>8</b> )   | 115        |
| 5.2.1.7 1,2-Bis(diphenylphosphanylmethyl)benzol ( <b>11</b> )  | 115        |

|         |  |     |
|---------|--|-----|
| 5.2.2   | Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der (Bisphosphan)Pt <sup>II</sup> Cl <sub>2</sub> -Komplexe <b>13–16</b> .....                                       | 115 |
| 5.2.2.1 | [Pt <sup>II</sup> (COD)Cl <sub>2</sub> ] ( <b>12</b> )   | 116 |
| 5.2.2.2 | [Pt <sup>II</sup> (dppn)Cl <sub>2</sub> ] ( <b>14</b> )  | 116 |
| 5.2.2.3 | [Pt <sup>II</sup> (dppbe)Cl <sub>2</sub> ] ( <b>15</b> )   | 116 |
| 5.2.2.4 | [Pt <sup>II</sup> (dpp( <i>o</i> -xyl))Cl <sub>2</sub> ] ( <b>16</b> )   | 117 |
| 5.2.2.5 | [Pt <sup>II</sup> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ] ( <b>13</b> )   | 117 |
| 5.2.3   | (Bisphosphan)Pt <sup>0</sup> ( $\eta^2$ -nbe)-Komplexe .....   | 117 |
| 5.2.3.1 | [Pt <sup>0</sup> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( $\eta^2$ -nbe)] ( <b>17</b> )  | 117 |
| 5.2.3.2 | [Pt <sup>0</sup> (dppn)( $\eta^2$ -nbe)] ( <b>18</b> )   | 118 |
| 5.2.3.3 | [Pt <sup>0</sup> (dppbe)( $\eta^2$ -nbe)] ( <b>19</b> )  | 118 |
| 5.2.3.4 | [Pt <sup>0</sup> (dpp( <i>o</i> -xyl))( $\eta^2$ -nbe)] ( <b>20</b> )  | 118 |
| 5.3     | 1,2,4-TRITHIOLANE UND DEREN REAKTIONEN MIT PT <sup>0</sup> -KOMPLEXFRAGMENTEN.....   | 119 |
| 5.3.1   | Thioketone und 1,2,4-Trithiolane .....   | 119 |
| 5.3.1.1 | 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutadion  | 119 |
| 5.3.1.2 | 2,2,4,4-Tetramethyl-3-oxo-cyclobutathion ( <b>2d</b> )   | 119 |
| 5.3.1.3 | Thiobenzophenon ( <b>2e</b> )  | 120 |
| 5.3.1.4 | Thioadamantanon ( <b>2c</b> )  | 120 |
| 5.3.1.5 | 1,2,4-Trithiolan ( <b>1a</b> )   | 121 |
| 5.3.1.6 | 3,3,5,5-Tetraphenyl-1,2,4-trithiolan ( <b>1e</b> )   | 121 |
| 5.3.1.7 | <i>Spiro</i> -[3,3-diphenyl-(1,2,4)-trithiolan-5,2'-tricyclo[3.3.1.1 <sup>3,7</sup> ]decan] ( <b>38</b> )  | 121 |
| 5.3.1.8 | 1,1,3,3-Tetramethyl-6,6-diphenyl-5,7,8-trithia- <i>spiro</i> [3,4]octan-2-on ( <b>39</b> )   | 122 |
| 5.3.2   | Allgemeine Synthesevorschrift für (Bisphosphan)Pt <sup>0</sup> ( $\eta^2$ -thioketon)-Komplexe.....  | 122 |
| 5.3.2.1 | [Pt <sup>0</sup> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ( $\eta^2$ - <b>2e</b> )] ( <b>31</b> )  | 123 |
| 5.3.2.2 | [Pt <sup>0</sup> (dppn)( $\eta^2$ - <b>2e</b> )] ( <b>35</b> )   | 123 |
| 5.3.2.3 | [Pt <sup>0</sup> (dppbe)( $\eta^2$ - <b>2e</b> )] ( <b>36</b> )  | 124 |
| 5.3.2.4 | [Pt <sup>0</sup> (dpp( <i>o</i> -xyl))( $\eta^2$ - <b>2e</b> )] ( <b>37</b> )  | 125 |
| 5.3.2.5 | [Pt <sup>0</sup> (dppn)( $\eta^2$ - <b>2d</b> )] ( <b>44</b> )   | 125 |
| 5.3.2.6 | [Pt <sup>0</sup> (dppn)( $\eta^2$ - <b>2c</b> )] ( <b>46</b> )   | 126 |
| 5.3.3   | Allgemeine Synthesevorschrift für die (Bisphosphan)Pt <sup>II</sup> (diphenylmethandithiolato)-Komplexe <b>32–34</b> .....                                     | 127 |
| 5.3.3.1 | [Pt <sup>II</sup> (dppn)(S <sub>2</sub> C(Ph) <sub>2</sub> )] ( <b>32</b> )  | 127 |
| 5.3.3.2 | [Pt <sup>II</sup> (dppbe)(S <sub>2</sub> C(Ph) <sub>2</sub> )] ( <b>33</b> )   | 128 |
| 5.3.3.3 | [Pt <sup>II</sup> (dpp( <i>o</i> -xyl))(S <sub>2</sub> C(Ph) <sub>2</sub> )] ( <b>34</b> )   | 128 |
| 5.3.4   | Weitere (Bisphosphan)Pt <sup>II</sup> (dithiolato)-Komplexe .....  | 129 |
| 5.3.4.1 | [Pt <sup>II</sup> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (S <sub>2</sub> C(Ph) <sub>2</sub> )] ( <b>30</b> )   | 129 |
| 5.3.4.2 | [Pt <sup>II</sup> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (S <sub>2</sub> C(Ad))] ( <b>40</b> )   | 130 |
| 5.3.4.3 | [Pt <sup>II</sup> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (S-(C(Ph) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -S-(C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> )-S)] ( <b>42</b> ) | 130 |
| 5.3.4.4 | [Pt <sup>II</sup> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (S-CH <sub>2</sub> -S(O)-CH <sub>2</sub> -S)] ( <b>28</b> )   | 131 |
| 5.3.4.5 | [Pt <sup>II</sup> (dppn)(S <sub>2</sub> C(Ad))] ( <b>49</b> )  | 132 |

|          |  |     |
|----------|--|-----|
| 5.3.5    | Spektroskopische Untersuchung der Reaktionen von<br>1,2,4-Trithiolanen mit (Bisphosphan)Pt <sup>0</sup> ( $\eta^2$ -nbe)-Komplexen ..... | 132 |
| 5.3.5.1  | Die Umsetzung von <b>17</b> mit dem 1,2,4-Trithiolan <b>1a</b>   | 132 |
| 5.3.5.2  | <sup>31</sup> P NMR-spektroskopische Kinetikuntersuchung zur Reaktion von <b>28</b><br>mit dppe  | 133 |
| 5.3.5.3  | <sup>31</sup> P NMR-spektroskopische Kinetikuntersuchung der Reaktion von<br><b>18–20</b> mit <b>1e</b>                                  | 133 |
| 5.3.5.4  | Die thermische Fragmentierung von <b>42</b>  | 134 |
| 5.3.5.5  | UV/Vis-spektroskopische Kinetikuntersuchungen der<br>Fragmentierung von <b>42</b>  | 134 |
| 5.3.5.6  | Die Reaktion von <b>18</b> mit <b>39</b>   | 135 |
| 5.3.5.7  | Die Reaktion von <b>18</b> mit <b>38</b>   | 135 |
| 5.4      | (BISPHOSPHAN)PT <sup>0</sup> ( $\eta^2$ -TOLAN)-KOMPLEXE UND DEREN<br>PHOTOCHEMIE.....   | 137 |
| 5.4.1    | Allgemeine Synthesevorschrift für substituierte Iodaryle.....  | 137 |
| 5.4.1.1  | 2-Bromiodbenzol ( <b>22</b> )  | 137 |
| 5.4.1.2  | 2-Fluoriodbenzol ( <b>50a</b> )  | 138 |
| 5.4.1.3  | 2-Chloriodbenzol ( <b>50c</b> )  | 138 |
| 5.4.1.4  | 4-Bromiodbenzol ( <b>50e</b> )   | 139 |
| 5.4.2    | Allgemeine Synthesevorschrift für substituierte<br>(Trimethylsilylethynyl)aryle .....  | 139 |
| 5.4.2.1  | 2-(Trimethylsilylethynyl)fluorbenzol ( <b>51a</b> )  | 139 |
| 5.4.2.2  | 4-(Trimethylsilylethynyl)fluorbenzol ( <b>51b</b> )  | 140 |
| 5.4.2.3  | 2-(Trimethylsilylethynyl)chlorbenzol ( <b>51c</b> )  | 140 |
| 5.4.2.4  | 4-(Trimethylsilylethynyl)chlorbenzol ( <b>51d</b> )  | 141 |
| 5.4.2.5  | 4-(Trimethylsilylethynyl)brombenzol ( <b>51e</b> )   | 141 |
| 5.4.2.6  | 2-(Trimethylsilylethynyl)-5-bromtoluol ( <b>51f</b> )  | 142 |
| 5.4.2.7  | 2-(Trimethylsilylethynyl)anisol ( <b>51g</b> )   | 142 |
| 5.4.2.8  | 4-(Trimethylsilylethynyl)anisol ( <b>51h</b> )   | 143 |
| 5.4.2.9  | 2-(Trimethylsilylethynyl)toluol ( <b>51i</b> )   | 143 |
| 5.4.2.10 | 2-(Trimethylsilylethynyl)pyridin ( <b>51j</b> )  | 144 |
| 5.4.3    | Allgemeine Synthesevorschrift für substituierte Ethinylaryle .....   | 144 |
| 5.4.3.1  | 2-Ethynylfluorbenzol ( <b>52a</b> )  | 144 |
| 5.4.3.2  | 4-Ethynylfluorbenzol ( <b>52b</b> )  | 145 |
| 5.4.3.3  | 2-Ethynylchlorbenzol ( <b>52c</b> )  | 145 |
| 5.4.3.4  | 4-Ethynylchlorbenzol ( <b>52d</b> )  | 145 |
| 5.4.3.5  | 4-Ethynylbrombenzol ( <b>52e</b> )   | 146 |
| 5.4.3.6  | 2-Ethynyl-5-bromtoluol ( <b>52f</b> )  | 146 |
| 5.4.3.7  | 2-Ethynylanisol ( <b>52g</b> )   | 147 |
| 5.4.3.8  | 4-Ethynylanisol ( <b>52h</b> )   | 147 |
| 5.4.3.9  | 2-Ethynyltoluol ( <b>52i</b> )   | 147 |
| 5.4.3.10 | 2-Ethynylpyridin ( <b>52j</b> )  | 148 |

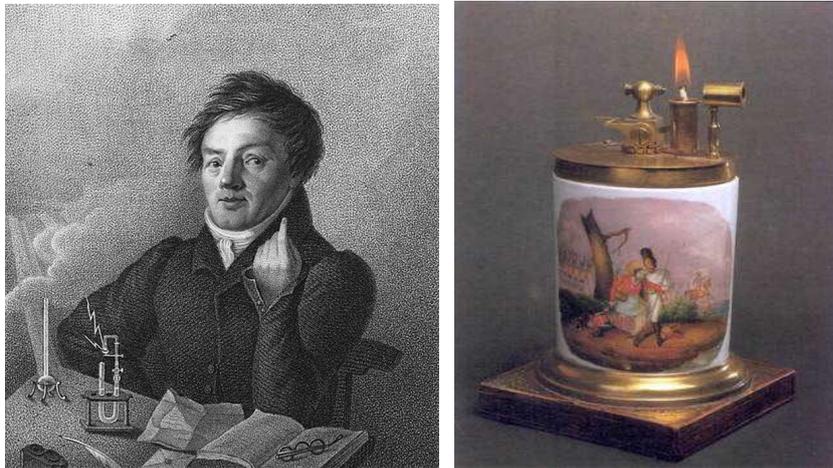
|          |  |     |
|----------|--|-----|
| 5.4.4    | Allgemeine Synthesevorschrift für substituierte Diarylacetylene (Tolane).....                    | 148 |
| 5.4.4.1  | 1,2-Bis(2-fluorphenyl)acetylen ( <b>53a</b> )  | 149 |
| 5.4.4.2  | 1,2-Bis(4-fluorphenyl)acetylen ( <b>53b</b> )  | 149 |
| 5.4.4.3  | 1,2-Bis(2-chlorphenyl)acetylen ( <b>53c</b> )  | 150 |
| 5.4.4.4  | 1,2-Bis(4-chlorphenyl)acetylen ( <b>53d</b> )  | 150 |
| 5.4.4.5  | 1,2-Bis(4-bromphenyl)acetylen ( <b>53e</b> )   | 151 |
| 5.4.4.6  | 1,2-Bis(2-methyl-4-bromphenyl)acetylen ( <b>53f</b> )  | 151 |
| 5.4.4.7  | 1,2-Bis(2-methoxyphenyl)acetylen ( <b>53g</b> )  | 152 |
| 5.4.4.8  | 1,2-Bis(4-methoxyphenyl)acetylen ( <b>53h</b> )  | 152 |
| 5.4.4.9  | 1,2-Bis(2-methylphenyl)acetylen ( <b>53i</b> )   | 153 |
| 5.4.4.10 | 1,2-Bis(2-pyridyl)acetylen ( <b>53j</b> )  | 153 |
| 5.4.4.11 | 1-(2-Pyridyl)-2-phenylacetylen ( <b>53k</b> )  | 154 |
| 5.4.5    | Allgemeine Synthesevorschrift für (Bisphosphan)Pt <sup>0</sup> ( $\eta^2$ -tolan)-Komplexe.....  | 154 |
| 5.4.5.1  | [Pt <sup>0</sup> (dppbe)( $\eta^2$ - <b>53e</b> )] ( <b>54</b> )                                 | 155 |
| 5.4.5.2  | [Pt <sup>0</sup> (dppbe)( $\eta^2$ - <b>53a</b> )] ( <b>55</b> )                                 | 155 |
| 5.4.5.3  | [Pt <sup>0</sup> (dppbe)( $\eta^2$ - <b>53b</b> )] ( <b>56</b> )                                 | 156 |
| 5.4.5.4  | [Pt <sup>0</sup> (dppbe)( $\eta^2$ - <b>53c</b> )] ( <b>57</b> )                                 | 157 |
| 5.4.5.5  | [Pt <sup>0</sup> (dppbe)( $\eta^2$ - <b>53d</b> )] ( <b>58</b> )                                 | 157 |
| 5.4.5.6  | [Pt <sup>0</sup> (dppbe)( $\eta^2$ - <b>53f</b> )] ( <b>59</b> )                                 | 158 |
| 5.4.5.7  | [Pt <sup>0</sup> (dppbe)( $\eta^2$ - <b>53g</b> )] ( <b>60</b> )                                 | 159 |
| 5.4.5.8  | [Pt <sup>0</sup> (dppbe)( $\eta^2$ - <b>53h</b> )] ( <b>61</b> )                                 | 159 |
| 5.4.5.9  | [Pt <sup>0</sup> (dppbe)( $\eta^2$ - <b>53i</b> )] ( <b>62</b> )                                 | 160 |
| 5.4.5.10 | [Pt <sup>0</sup> (dppbe)( $\eta^2$ - <b>53j</b> )] ( <b>63</b> )                                 | 161 |
| 5.4.5.11 | [Pt <sup>0</sup> (dppbe)( $\eta^2$ - <b>53k</b> )] ( <b>64</b> )                                 | 161 |
| 5.4.5.12 | [Pt <sup>0</sup> (dppn)( $\eta^2$ - <b>53i</b> )] ( <b>65</b> )                                  | 162 |
| 5.4.5.13 | [Pt <sup>0</sup> (dppn)( $\eta^2$ -1,2-Bis(2-bromphenyl)acetylen)] ( <b>66</b> )                 | 163 |
| 5.4.5.14 | [Pt <sup>0</sup> (dpp( <i>o</i> -xyl))( $\eta^2$ - <b>53i</b> )] ( <b>67</b> )                   | 163 |
| 5.4.5.15 | [Pt <sup>0</sup> (dpp( <i>o</i> -xyl))( $\eta^2$ -1,2-Bis(2-bromphenyl)acetylen)] ( <b>68</b> )  | 164 |
| 5.4.6    | Allgemeines Vorgehen zur Belichtung der Pt <sup>0</sup> -Komplexe im kristallinen Zustand .....  | 165 |
| 5.4.6.1  | Photolyse von <b>54</b>  | 165 |
| 5.4.6.2  | Photolyse von <b>55</b>  | 165 |
| 5.4.6.3  | Photolyse von <b>57</b>  | 165 |
| 5.4.6.4  | Photolyse von <b>58</b>  | 166 |
| 5.4.6.5  | Photolyse von <b>59</b>  | 166 |
| 5.4.6.6  | Photolyse von <b>62</b>  | 166 |
| 5.4.6.7  | Photolyse der Komplexe <b>56</b> , <b>60</b> , <b>61</b> , <b>63</b> , <b>64</b> , und <b>67</b> | 166 |
| 5.4.6.8  | Photolyse von <b>65</b> und Isolierung von <b>65a</b>  | 167 |
| 5.4.6.9  | Photolyse von <b>66</b>  | 167 |
| 5.4.6.10 | Photolyse von <b>68</b>  | 167 |

|  |            |
|--|------------|
| 5.4.7 Photolyse der Komplexe in Lösung im NMR-Maßstab.....                                     | 168        |
| 5.4.7.1 Photolyse von <b>54</b>  | 168        |
| 5.4.7.2 Photolyse von <b>55</b>  | 168        |
| 5.4.7.3 Photolyse von <b>56</b>  | 168        |
| 5.4.7.4 Photolyse von <b>57</b>  | 169        |
| 5.4.7.5 Photolyse von <b>58</b>  | 169        |
| 5.4.7.6 Photolyse von <b>59</b>  | 169        |
| 5.4.7.7 Photolyse von <b>60</b>  | 169        |
| 5.4.7.8 Photolyse von <b>61</b>  | 169        |
| 5.4.7.9 Photolyse von <b>62</b>  | 170        |
| 5.4.7.10 Photolyse von <b>63</b> , <b>64</b> und <b>67</b>                                     | 170        |
| 5.4.7.11 Photolyse von <b>65</b>   | 170        |
| 5.4.7.12 Photolyse von <b>66</b>   | 170        |
| 5.4.7.13 Photolyse von <b>68</b>   | 170        |
| 5.4.8 Allgemeines Vorgehen zur Belichtung der Komplexe in Lösung im präparativen Maßstab ..... | 171        |
| 5.4.8.1 Photolyse von <b>6</b> und Isolierung von <b>6a</b> und <b>6b</b>                      | 171        |
| 5.4.8.2 Photolyse von <b>54</b> und Isolierung von <b>54a</b>                                  | 172        |
| 5.4.8.3 Photolyse von <b>57</b> und Isolierung von <b>57a</b>                                  | 173        |
| 5.4.8.4 Photolyse von <b>59</b> und Isolierung von <b>59a</b> und <b>59b</b>                   | 174        |
| 5.4.8.5 Photolyse von <b>66</b> und Isolierung von <b>66a</b> und <b>66b</b>                   | 175        |
| 5.4.9 Untersuchungen zur thermischen Stabilität der Insertionsprodukte.....                    | 177        |
| <br>   |            |
| <b>6 LITERATURVERZEICHNIS .....</b>  | <b>178</b> |
| <br>   |            |
| <b>ANHANG .....</b>  | <b>189</b> |
| <br>   |            |
| I KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN DER RÖNTGENSTRUKTURANALYSEN .....                                  | I          |
| II VERZEICHNIS DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN UND GRÖßEN.....                                     | IX         |
| III VERZEICHNIS DER ABBILDUNGEN .....  | XII        |
| IV VERZEICHNIS DER SCHEMATA .....  | XIV        |
| V VERZEICHNIS DER TABELLEN .....   | XVII       |
| VI DANKSAGUNG.....   | XVIII      |
| VII LEBENSLAUF .....   | XXI        |
| VIII PUBLIKATIONEN UND PRÄSENTATIONEN.....   | XXIII      |
| IX SELBSTSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG.....  | XXV        |

# 1 EINLEITUNG

## 1.1 DAS ELEMENT PLATIN

Mit einem Massenanteil von 0,005 ppm ist Platin als seltenes Edelmetall am Aufbau der Erdkruste beteiligt.<sup>[1]</sup> Es findet sich beispielsweise gediegen in recht großen Lagerstätten in Südafrika sowie an den Hängen des Ural, wo 1843 ein 12 kg schwerer Platin-Brocken entdeckt wurde. Die äußerst knappen natürlichen Vorkommen machen es, vergleichbar mit anderen Edelmetallen, zu einem sehr seltenen und damit auch teuren Rohstoff.



**Abbildung 1.1:** *links:* Johann Wolfgang Döbereiner; *rechts:* Ein Modell des nach ihm benannten Feuerzeuges. ([http://de.wikipedia.org/wiki/Johann\\_Wolfgang\\_Döbereiner](http://de.wikipedia.org/wiki/Johann_Wolfgang_Döbereiner))

Der größte Anwendungsbereich des Platins liegt in der chemischen Industrie, wobei es vornehmlich als Katalysator eingesetzt wird. Ein sehr bedeutsames Verfahren stellt hierbei die Oxidation von Ammoniak zu Stickstoffmonoxid, dem so genannten „OSTWALD-Verfahren“, dar. Hierauf beruht neben dem „HABER-BOSCH-Verfahren“ zur Ammoniaksynthese die Herstellung von Salpetersäure und deren Salzen, welche als Düngemittel sowie Ausgangsstoffe der chemischen Industrie unentbehrlich sind. Des Weiteren wird fein verteiltes Platin als Hydrierungs-Katalysator im Laboratorium verwendet. Aufgrund seiner chemischen Widerstandsfähigkeit dient es zur Herstellung spezieller Laborgeräte. Ebenso ist Platin als Elektrodenmaterial für viele technische Elektrolyseprozesse unverzichtbar. Dank seines edlen Charakters findet es ebenfalls in der Schmuckindustrie und der Zahntechnik Anwendung.

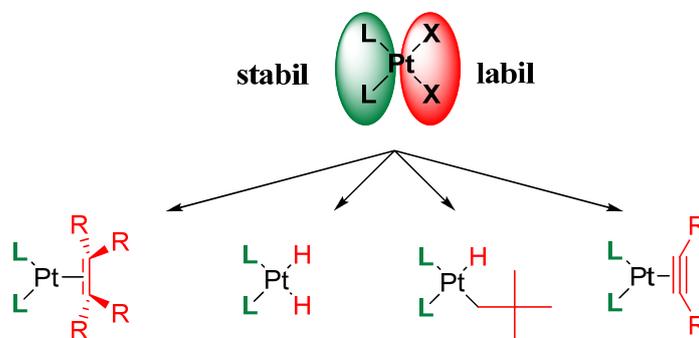
Eine herausragende Eigenschaft des Platinmetalls stellt die Fähigkeit dar, molekularen Wasserstoff zu lösen und zu aktivieren. So reagieren Wasserstoff- und Sauerstoffgas bereits bei Raumtemperatur an einer Platinoberfläche in einer „Knallgasreaktion“ miteinander. Diese Reaktion wurde erstmals im Jahre 1823 von DÖBEREINER beschrieben.<sup>[2,3]</sup> Dies führte letztendlich zur Entwicklung des nach ihm benannten Feuerzeuges (Abbildung 1.1).<sup>[3]</sup>

## 1.2 DIE PLATIN-KOMPLEXCHEMIE – VON DEN ANFÄNGEN HIN ZU MODERNEN ANWENDUNGEN

Im 19. Jahrhundert machte ebenfalls die Komplexchemie des Platins große Fortschritte. Wurden bis *dato* einige recht einfache Komplexverbindungen durch so bekannte Namen wie LIBAVIUS ( $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ ), TASSAERT ( $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ) sowie DIESBACH und DIPPEL ( $\text{K}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ ) erstmalig hergestellt, so traten von da an auch die ersten Komplexe des Platins zum Vorschein. ZEISE war es vorbehalten im Jahre 1827 den nach ihm benannten Komplex  $\text{K}[\text{Pt}^{\text{I}}\text{Cl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$  darzustellen.<sup>[4]</sup> Diese Verbindung stellt einen der ersten Vertreter der Metallorganyle dar. Wenig später waren auch die ersten Platinkomplexe mit Aminliganden, nämlich das *cis*- und das *trans*-Isomer der Verbindung  $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ , hergestellt im Jahre 1844 durch PEYRONE<sup>[5]</sup> und REISET, zugänglich. Das *cis*-Isomer erlangte im darauf folgenden Jahrhundert große medizinische Bedeutung. Eher zufällig entdeckte ROSENBERG im Jahre 1965 dessen Cytotoxizität, als er den Einfluss schwachen Wechselstroms auf das Wachstum von Bakterien untersuchte.<sup>[6]</sup> Dank der verwendeten Platinelektroden und der Anwesenheit einer  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -haltigen Nährlösung wurden *in situ* kleinste Mengen *cis*- $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  gebildet, welche die Zellteilung zu unterdrücken vermochten. Diese fundamentale Arbeit eröffnete ein ganz neues Gebiet der Platin-Komplexchemie. Aufbauend auf ROSENBERGS Ergebnissen wurde alsbald die potenzielle Anwendungsmöglichkeit von *cis*- $[\text{Pt}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  zur Behandlung von Tumoren erkannt und 1978 erfolgte die Zulassung als Präparat. Aktuell zählen das Cisplatin und seine weiterentwickelten Abkömmlinge zu den wirksamsten Therapeutika zur Behandlung diverser Tumore.

Neben Anwendungen in der Katalysatorforschung<sup>[7–12]</sup> sowie der medizinischen Chemie<sup>[13–17]</sup> spielen Platinkomplexe eine sehr wichtige Rolle für die Stabilisierung bzw. das Abfangen von z.T. äußerst reaktiven organischen Molekülen bzw. Intermediaten. Neben den

Pt<sup>II</sup>-Komplexen haben sich hier insbesondere Verbindungen, in denen das Platin die Oxidationsstufe 0 trägt, etabliert. Für oben erwähnte Abfangreaktionen sollten die verwendeten Komplexe in aller Regel zwei essentielle Eigenschaften mit sich bringen (Schema 1.1).



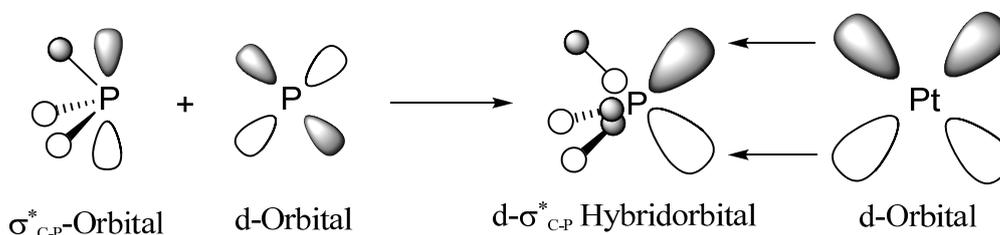
**Schema 1.1:** Allgemeiner Aufbau von Pt<sup>II</sup>- bzw. Pt<sup>0</sup>-Komplexen, geeignet für das Abfangen reaktiver Zwischenstufen.

Zum Einen sollte der Komplex zwei *cis*-ständige, relativ labil gebundene Liganden tragen, die als gute Abgangsgruppe fungieren können. Im Bereich der Platin(0)-Verbindungen kommen hier vor allem Olefine oder aber auch Acetylene zum Einsatz. Diese können meist problemlos durch andere Liganden substituiert werden. Eine weitere Möglichkeit besteht in der Verwendung von *in situ* hergestellten *cis*-Pt<sup>II</sup>-dihydrido-<sup>[18,19]</sup> oder *cis*-Pt<sup>II</sup>-hydrido-neopentyl-Komplexen,<sup>[20]</sup> welche durch reduktive Eliminierung von H<sub>2</sub> bzw. Neopentan ein reaktives, koordinativ ungesättigtes Pt<sup>0</sup>-Komplexfragment liefern. Dieses kann nun direkt mit dem gewünschten Molekül umgesetzt werden oder es kann mit einem geeigneten Olefin stabilisiert werden. Andererseits hat sich gezeigt, dass die Anwesenheit von zwei ebenfalls *cis*-orientierten, jedoch fest gebundenen Liganden auf der anderen Seite des Komplexes vorteilhaft ist, da diese in der Lage sind, ein stabiles Pt-Komplexfragment zu bilden. Hier haben sich sowohl monodentate als auch bidentate Liganden mit Donoratomen der Pnicogene (N, P, As) bewährt.

In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>-Komplexe verwendet, die durch Olefine bzw. Acetylene stabilisiert sind. Im folgenden Abschnitt soll nun auf die Besonderheiten und Vorteile des (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>-Komplexfragmentes eingegangen werden.

### 1.3 EIGENSCHAFTEN DES (BISPHOSPHAN)Pt<sup>0</sup>-KOMPLEXFRAGMENTES

Für die Stabilität und die Eigenschaften von Komplexverbindungen ist neben dem Zentralmetall ebenfalls die Natur der koordinierten Liganden von entscheidender Bedeutung. Ausgesprochen gute Liganden für das Platin in den Oxidationsstufen +2 und 0 stellen Phosphane der allgemeinen Form PR<sub>3</sub> dar. Dies liegt in der Tatsache begründet, dass Phosphane nicht nur als reine  $\sigma$ -Donoren, sondern auch als effektive  $\pi$ -Akzeptoren fungieren können. Diese Eigenschaft ist umso ausgeprägter, je stärker der Elektronenzug der Substituenten R ist,<sup>[21,22]</sup> jedoch bilden auch alkyl- bzw. arylsubstituierte Phosphane stabile Platinkomplexe.



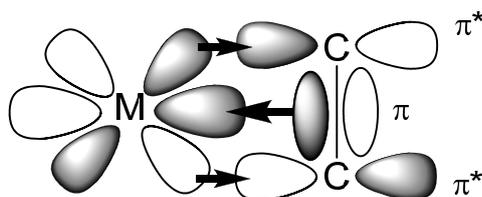
**Schema 1.2:** Orbitalwechselwirkung der  $\pi$ -Rückbindung der Phosphor–Platin-Bindung.<sup>[21]</sup>

Die  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften resultieren in einem Elektronentransfer von besetzten d-Orbitalen des Platinatoms vor allem in antibindende  $\sigma^*$ -Orbitale der P–R-Bindungen.<sup>[23,24]</sup> Quantenchemischen Rechnungen zufolge spielen die unbesetzten d-Orbitale des Phosphors hier eine untergeordnete Rolle und sind nur indirekt an der Bindung beteiligt. Die durch Kombination von  $\sigma^*_{P-R}$ - und d-Orbitalen gebildeten Hybridorbitale (Schema 1.2) können umso besser mit den d-Orbitalen des Platinatoms überlappen, je elektronegativer R ist, da einhergehend mit einer stärkeren Polarisierung der P–R-Bindung die Orbitallappen des  $\sigma^*_{P-R}$ -Orbitals am Phosphor größer werden.<sup>[25]</sup> Legt man dieses Bindungsmodell zu Grunde, so sollte mit steigender Elektronendichte am Metallzentrum die Rückbindung verstärkt und damit die Bindung M–P gestärkt bzw. die Bindungen P–R geschwächt werden. Experimentell konnte dieser Zusammenhang durch den Vergleich von neutralen phosphansubstituierten Übergangsmetallkomplexen mit ihren monooxidierten Pendants bestätigt werden.<sup>[26]</sup>

Neben den günstigen Bindungsverhältnissen und der damit verbundenen relativen Stabilität, bringt das (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>-Komplexfragment eine weitere vorteilhafte Eigenschaft mit sich. Aufgrund der Anwesenheit von zwei NMR-aktiven Heterokernen

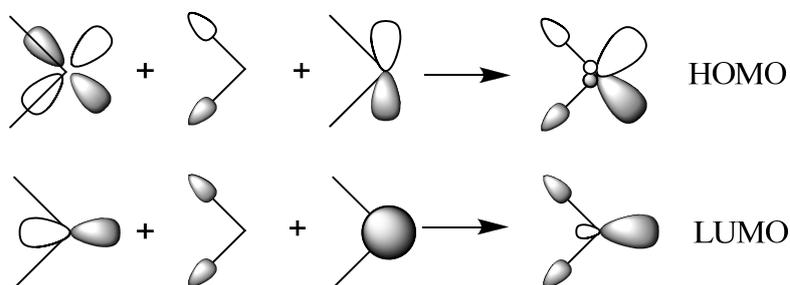
( $^{31}\text{P}$  und  $^{195}\text{Pt}$ ) eignen sich derartige Komplexe gut für NMR-spektroskopische Untersuchungen. Sowohl die chemische Verschiebung der  $^{31}\text{P}$ -Kerne als auch deren Kopplung zum  $^{195}\text{Pt}$ -Isotop ( $^1J_{\text{P,Pt}}$ ) reagieren sehr sensibel auf Veränderungen der *trans*-ständigen Liganden.

Als Quellen für (Bisphosphan) $\text{Pt}^0$ -Komplexfragmente haben sich besonders die entsprechenden Olefinkomplexe bewährt, da diese recht gut zu handhaben sind. Die Donor-/Akzeptoreigenschaften dieser Systeme können am besten mit dem DCD-Modell<sup>[27–29]</sup> beschrieben werden (Schema 1.3).



**Schema 1.3:** Vereinfachtes DCD-Modell zur Verdeutlichung der  $\sigma$ -Donor-/ $\pi$ -Akzeptorbindungsanteile in Metall-Olefin- bzw. -Acetylenkomplexen.

Als Donorkomponente fungiert im Wesentlichen das gefüllte  $\pi$ -Orbitale des Olefins, welches mit leeren Orbitalen des Platinatoms wechselwirkt. Verstärkt wird die Bindung durch einen Akzeptorbeitrag, welcher Elektronendichte von gefüllten d-Orbitalen des Metalls in das leere  $\pi^*$ -Orbital des Olefins transferiert. Dies hat gravierende Änderungen der Struktur des Olefins zur Folge. Zum einen wird durch die Akzeptoreigenschaften die C–C-Doppelbindung geschwächt (verlängerter C=C-Bindungsabstand, reduzierte Wellenzahl der C=C-Streckschwingung), andererseits ist aufgrund der Wechselwirkung mit dem Metallzentrum ein Verlust der Planarität des Olefins zu verzeichnen.



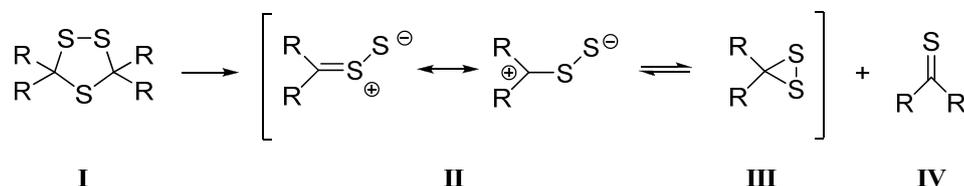
**Schema 1.4:** Darstellung des HOMO und LUMO für ein (Bisphosphan)-Metall-Fragment mit gewinkelter Struktur.<sup>[33]</sup>

Eine genauere Analyse der an der Bindung zum Olefin beteiligten Orbitale des (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>-Fragmentes offenbart eine Abhängigkeit der elektronischen Eigenschaften vom Bisswinkel der Phosphane.<sup>[30-33]</sup> Unter Zuhilfenahme von Walsh-Diagrammen ist ersichtlich, dass in d<sup>10</sup>-P<sub>2</sub>Pt-Bausteinen HOMO und LUMO durch Mischung von Orbitalen des Platinatoms sowie des Phosphanliganden entstehen (Schema 1.4) und auf die koordinativ ungesättigte Seite des Fragmentes gerichtet sind.<sup>[34-37]</sup> HOFMANN konnte durch quantenchemische Rechnungen zeigen, dass  $\sigma$ -Akzeptor- und  $\pi$ -Donorvermögen umso effektiver ausfallen, je kleiner der Winkel P–Pt–P werden kann.<sup>[33]</sup> Die bevorzugte räumliche Anordnung für (PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt<sup>0</sup>-Fragmente ist linear, da hier die Gesamtenergie des Systems minimal wird. Derartige Komplex konnten mit sterisch anspruchsvollen Resten (R = <sup>t</sup>Bu, Cy) sogar isoliert und charakterisiert werden, da sie zusätzlich durch agostische Wechselwirkungen stabilisiert sind.<sup>[38]</sup> Zwingt man nun, beispielsweise durch Verwendung von verbrückten Bisphosphanliganden, das System eine gewinkelte Struktur einzunehmen, beeinflusst diese Strukturänderung in hohem Maße die energetische Lage der Grenzorbitale. Die Absenkung des LUMO sowie die Anhebung des HOMO haben direkten Einfluss auf die erwähnten Bindungsanteile, was in einer Stärkung der Pt–Olefin-Bindung resultiert. Durch gezielte Variation der Bisphosphan-Einheit und somit der Stabilität des gebundenen Olefinliganden ist es möglich, eine Justierung der Reaktivität hinsichtlich oxidativer Additionen von Substraten unter Freisetzung des Olefins vorzunehmen. Eine so implizierte Abstufung der Reaktivität kann bzgl. der Untersuchung von Reaktionsmechanismen von Bedeutung sein, wie im nächsten Abschnitt dargelegt werden wird.

#### 1.4 DIE CHEMIE DER 1,2,4-TRITHIOLANE, THIOSULFINE UND DITHIIRANE

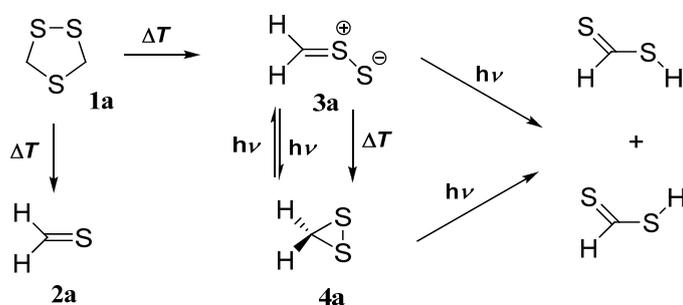
Die 1,2,4-Trithiolane (vgl. Schema 1.5) gehören zur Verbindungsklasse der fünfgliedrigen Schwefelheterocyclen und beinhalten neben einer Disulfid-Funktion ebenfalls eine Thioether-Einheit. Sie kommen in vielen Organismen vor und zeigen zum Teil auch erhebliche biologische Aktivität. Beispielsweise wird die antibiotische Wirkung der Rotalge *chondria californica*, nebst anderer schwefelheterocyclischen Verbindungen, dem 1,2,4-Trithiolan und dessen oxidierten Spezies attestiert.<sup>[39]</sup> Untersuchungen der hyperthermophilen und anaeroben Archaeen (Urbakterien) *thermococcus tadjuricus* sowie *thermococcus acidaminovorans* zeigten auch hier die Anwesenheit von Derivaten der

1,2,4-Trithiolane in Form von Sekundärmetaboliten.<sup>[40]</sup> Die Bildung solcher schwefelhaltigen Heterocyclen aus CS<sub>2</sub> und Oxalsäure unter hydrothermalen Bedingungen konnte ebenfalls experimentell bestätigt werden.<sup>[41]</sup>



**Schema 1.5:** Allgemeine [3+2]-Cycloreversion von 1,2,4-Trithiolanen (**I**) in Thiosulfine (**II**) und Thioketone (**IV**). Ein mögliches Isomer von **II** ist das Dithiiran (**III**).

Auch in Samen der Bohnenart *parkia speciosa* konnte das 1,2,4-Trithiolan als eine wichtige Komponente bestimmt werden.<sup>[42,43]</sup> Des Weiteren konnte dieselbe Verbindung in Kombination mit Lenthionin (1,2,3,5,6-Pentathiepan) als flüchtiger Bestandteil des Shiitake-Pilzes (*Lentinus edodes*) identifiziert werden, welche für den typischen Geruch verantwortlich sind.<sup>[44-47]</sup> Zum charakteristischen Aroma von Fleischbrühe tragen ebenfalls schwefelhaltige Verbindungen, darunter das 3,5-Dimethyl-1,2,4-trithiolan, bei.<sup>[48]</sup> Dies ist vermutlich auf den thermisch induzierten Abbau von enthaltenem Cystein zurückzuführen.<sup>[49]</sup>

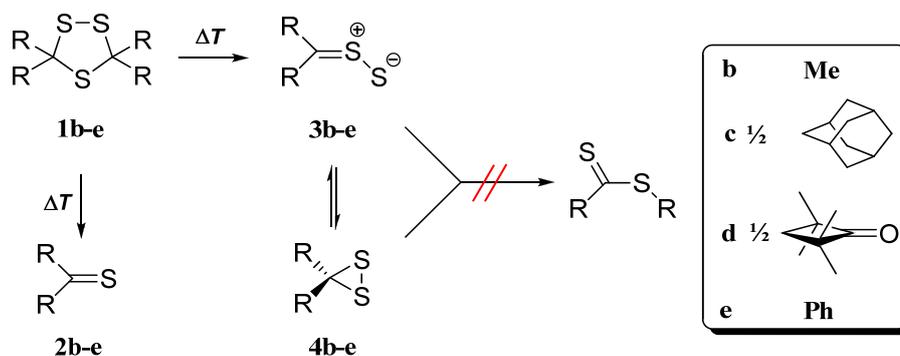


**Schema 1.6:** Fragmentierung des 1,2,4-Trithiolans (**1a**) unter FVP-Bedingungen und Folgechemie des Thiosulfins (**3a**).<sup>[50]</sup>

Neben der biologischen Relevanz dieser Verbindungsklasse zeigen sich auch interessante Aspekte in der Chemie der 1,2,4-Trithiolane. So konnten durch FVP-Experimente, gekoppelt mit Tieftemperatur-Matrixisolation (Ar, 10 K), der thermische Zerfall dieser Verbindungsklasse und die Folgechemie der Spaltprodukte untersucht werden. MŁOSTOŃ konnte mittels IR- und UV/Vis-Spektroskopie zeigen, dass bei der Pyrolyse des 1,2,4-Trithiolans (**1a**) eine [3+2]-Cycloreversion unter Bildung von Thioformaldehyd (**2a**) sowie Thioformaldehyd-S-sulfid (Thiosulfid, **3a**) stattfindet.<sup>[50]</sup> Eine Erhöhung der

Pyrolysetemperatur auf 950°C resultiert in der vermehrten Bildung des thermodynamisch stabileren Isomers von **3a**, dem Dithiiran (**4a**). Beide Verbindungen können photochemisch ineinander oder aber in die Dithioameisensäure umgewandelt werden (Schema 1.6).

Ähnliche Ergebnisse lieferten FVP-Experimente mit dem 3,3,5,5-Tetramethyl-1,2,4-trithiolan (**1b**)<sup>[51]</sup> sowie den *spiro*-cycloaliphatischen Spezies **1c** und **1d**<sup>[52]</sup> (Schema 1.7). Hier wurde prinzipiell die gleiche [3+2]-Cycloreversion unter Bildung von Thioketonen, Thiosulfinen und Dithiirane beobachtet, wobei sich jedoch die Folgechemie der Fragmente von denen von **1a** unterscheidet. Die Anwesenheit eines photochemisch generierten Dithiocarbonsäureesters (bzw. -lactons) konnte nur im Fall von **1d** beobachtet werden. Nach Photolyse der Pyrolyseprodukte von **1b** konnte das (Propen-2-yl)disulfan IR-spektroskopisch nachgewiesen werden, was auf einen [1,4]-H-Migration im anfangs vorhandenen Dimethylthiosulfen (**3b**) schließen lässt.



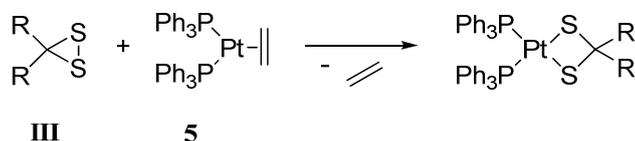
**Schema 1.7:** Thermische [3+2]-Cycloreversion verschiedener 1,2,4-Trithiolane. Bis auf **1d** wurde bei keinem Experiment Migration von Alkyl- bzw. Phenylgruppen unter Bildung von Dithiocarbonsäureestern beobachtet.

Die bis *dato* geschilderten Befunde zeigen eindrucksvoll, dass es sich bei Thiocarbonyl-S-sulfiden um sehr reaktive Intermediate handelt. Anders als die entsprechenden Thiocarbonyl-S-oxide,<sup>[53,54]</sup> welche meist gut handhabbar und ein wesentlicher Bestandteil der tränenreizenden, flüchtigen Komponenten der Laucharten<sup>1</sup> sind,<sup>[55-57]</sup> konnte bisher noch kein Thiosulfen isoliert werden. Jedoch konnte ihre Anwesenheit neben dem spektroskopischen Nachweis in Argonmatrix bei 10 K, auch durch geeignete Abfangreaktionen verifiziert werden. Dank ihres 1,3-dipolaren Charakters (siehe Schema 1.5) reagieren sie sehr bereitwillig mit Dipolarophilen wie beispielsweise DMAD, was HUISGEN anhand des 3,3,5,5-Tetraphenyl-1,2,4-trithiolans (**1e**) zeigen konnte.<sup>[58]</sup> Dieser aromatisch substituierte Vertreter zeigt, entgegen den alkylsubstituierten

<sup>1</sup> Den wohl bekanntesten Vertreter stellt die Zwiebel dar, bei welcher die Tränenreizung beim Schneiden von freigesetztem Thiopropanal-S-oxid hervorgerufen wird, dessen Vorläufer die Allylsulfensäure ist.

1,2,4-Trithiolanen, bereits bei etwa 50°C Spaltung in Thiobenzophenon (**2e**) sowie Diphenylthiosulfon (**3e**), gut erkennbar an der tiefblauen Farbe von **2e**. Zwar verwies HUISGEN auf die Möglichkeit der Isomerisierung von **3e** in das Diphenyldithiiran (**4e**), experimentell konnten jedoch keinerlei Hinweise dafür gefunden werden. Dies mag daran liegen, dass **3e** durch mesomere Effekte unter Einbeziehung der Phenylringe besondere Stabilität erlangt und andererseits durch das Abfangreagenz stetig dem Gleichgewicht entzogen wird.

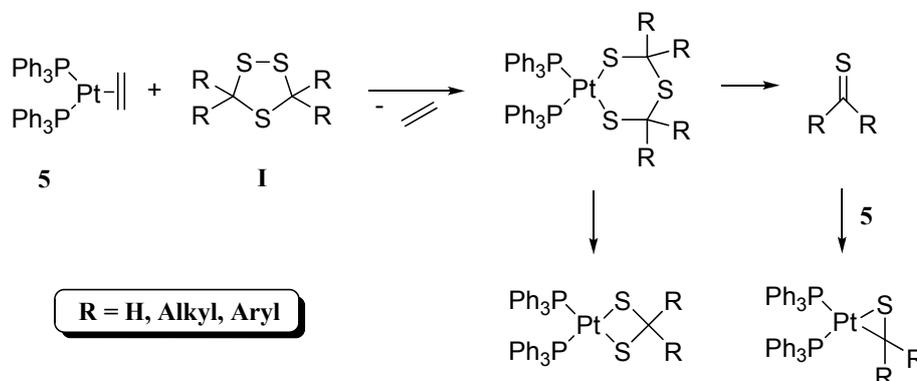
Obwohl Dithiirane in der Argonmatrix spektroskopisch nachgewiesen werden konnten<sup>[50–52]</sup> und experimentelle Befunde sowie quantenchemische Rechnungen eine Cyclisierung von Thiosulfinen plausibel darlegen,<sup>[59–62]</sup> ist immer noch sehr wenig über diese Reaktion bei niedrigen Temperaturen in Lösung bekannt. ISHII war es vorbehalten, die ersten stabilen, isolierbaren Dithiirane sowie deren Mono- und Dioxide zu synthetisieren.<sup>[63–73]</sup> Die Stabilisierung beruht hierbei auf der Verwendung von sterisch anspruchsvollen Alkyl- oder Arylgruppen. Jedoch können auch diese Dithiirane eine thermisch induzierte Ringöffnung zum entsprechenden Thiosulfon eingehen, welches intramolekular in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition abgefangen werden kann.<sup>[68–71,73]</sup> Des Weiteren untersuchte ISHII die Reaktivität seiner Dithiirane gegenüber  $[\text{Pt}^0(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  (**5**), wobei die Insertion des  $\text{Pt}^0$ -Fragmentes in die S–S-Bindung unter Bildung stabiler  $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}^{\text{II}}$ -dithiolato-Komplexe erfolgte (Schema 1.8).<sup>[63,74]</sup> Die Triebkraft dürfte hier zum Einen der teilweise Abbau der Ringspannung im Edukt sowie zum Anderen die hohe Affinität des niedervalenten Platinfragmentes gegenüber Schwefel-Donoren darstellen. Diese folgt aus dem HSAB-Prinzip nach PEARSON,<sup>[75,76]</sup> welches die Kombination der weichen Säure  $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}^{\text{II}}$  mit der ebenfalls weichen Base  $\text{RS}^-$  (Thiolat-Donor) als begünstigt vorhersagt.



**Schema 1.8:** Reaktion eines Dithiirans mit einem  $\text{Pt}^0$ -Komplexfragment unter Bildung eines  $\text{Pt}^{\text{II}}$ -dithiolato-Komplexes.

Demnach kann diese Methode als geeignete Abfang- bzw. Nachweisreaktion für intermediär auftretende, hoch reaktive Dithiirane angesehen werden. Analoge  $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}^{\text{II}}$ -dithiolato-Komplexe konnten auch durch Umsetzung von  $[\text{Pt}^0(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  mit 1,2,4-Trithiolanen (**I**), welche als Vorläufer für Thiosulfine bzw. Dithiirane fungieren

können, erhalten werden.<sup>[77-80]</sup> In Anbetracht der Tatsache, dass hier z.T. thermisch äußerst stabile Vertreter mit dem Pt<sup>0</sup>-Fragment umgesetzt wurden, ist die Beteiligung von intermediär gebildeten Dithiiränen aus einer vorherigen [3+2]-Cycloreversion des entsprechenden 1,2,4-Trithiolans jedoch als eher unwahrscheinlich anzusehen.



**Schema 1.9:** Postulierter Mechanismus der Reaktion von  $[\text{Pt}^0(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  (**5**) mit 1,2,4-Trithiolanen.<sup>[78,80]</sup>

Vielmehr wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, welcher als ersten Schritt die oxidative Addition der Disulfid-Einheit am Platinatom beinhaltet (Schema 1.9).<sup>[78,80]</sup> Der daraus hervorgehende, instabile Platinaheterocyclen unterliegt anschließend einer Fragmentierung in den jeweiligen Dithiolato-Komplex sowie ein Äquivalent Thioketon. Letzteres wird von überschüssigem **5** unter Bildung des entsprechenden  $\eta^2$ -Thioketon-Komplexes abgefangen. Betrachtet man nun die Reaktion von **5** mit dem 3,3,5,5-Tetraphenyl-1,2,4-trithiolan (**1e**),<sup>[80]</sup> so ergeben sich unter Berücksichtigung der bisher getroffenen Aussagen prinzipiell zwei mögliche Reaktionssequenzen, welche die beobachtete Bildung von Dithiolato- sowie  $\eta^2$ -Thioketon-Komplex zu erklären im Stande sind. Einerseits wäre ein analoger Mechanismus wie in Schema 1.9 dargelegt vorstellbar, andererseits ist auch die [3+2]-Cycloreversion von **1e** als Initialschritt in Betracht zu ziehen. Wie bereits weiter oben geschildert, zeigt **1e** bereits bei Raumtemperatur Fragmentierung in **2e** und **3e**,<sup>[58]</sup> welches erfolgreich nachgewiesen werden konnte und des Weiteren im Verdacht steht, mit **4e** im Gleichgewicht vorzuliegen.

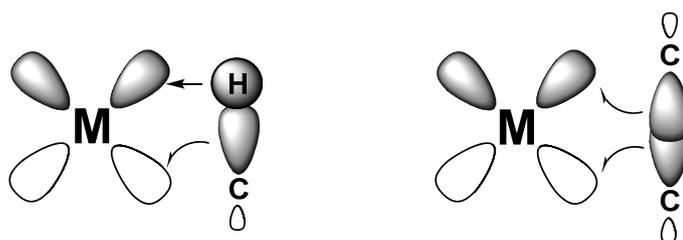
Verwendet man nun für obige Reaktion beispielsweise einen Pt<sup>0</sup>-Olefin-Komplex, der einen chelatisierenden Bisphosphanliganden trägt, so dürfte dieser, verglichen mit **5**, weit weniger reaktiv bzgl. einer Insertion in die S–S-Bindung von 1,2,4-Trithiolanen sein, da das Olefin effektiver an das Zentralteilchen gebunden ist (siehe Kapitel 1.3). Experimentell konnte dies bereits an einem Beispiel gezeigt werden.<sup>[18]</sup> Da derartige Pt<sup>0</sup>-Olefin-Komplexe jedoch immer noch hinreichend reaktiv gegenüber Thioketonen

sind,<sup>[18,81]</sup> sollte ebenfalls eine oxidative Addition von Dithiiranen möglich sein. Das Ausnutzen der differenzierten Reaktivitäten von verschiedenen (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>( $\eta^2$ -olefin)-Komplexen gegenüber 1,2,4-Trithiolanen sollte eine elegante Methode darstellen, um mechanistische Studien für die Reaktion verschiedener 1,2,4-Trithiolane mit (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>-Komplexen durchzuführen. Derartige Untersuchungen stellen einen wesentlichen Aspekt der vorliegenden Arbeit dar, auf welchen in Kapitel 2 detailliert eingegangen wird.

## 1.5 PLATINVERMITTELTE C–C-BINDUNGSSPALTUNGEN

Die übergangsmetallvermittelte Aktivierung bzw. Spaltung von C–C-Bindungen in homogenen Medien stellt einen wichtigen Prozess, vor allem in Hinblick auf technische Anwendungen und neue katalytische Methoden in der Synthesechemie, dar.<sup>[82–89]</sup>

Jedoch ist die C–C-Bindungsspaltung, verglichen mit einer C–H-Aktivierung, aus thermodynamischen und kinetischen Gesichtspunkten für gewöhnlich benachteiligt. Auf der thermodynamischen Seite ist hier die höhere Aktivierungsenergie zur Spaltung einer C–C-Bindung<sup>[90,91]</sup> und damit einhergehend die in aller Regel deutlich stärkere M–H-Bindung, verglichen mit einer entsprechenden M–C-Bindung, im Produkt<sup>[92]</sup> anzuführen. Eine Ausnahme stellen  $\eta^1$ -Aryl-Komplexe des Rhodiums sowie des Iridiums dar, in denen die M–C<sub>aryl</sub>-Bindung ungewöhnlich stark ist.<sup>[92–95]</sup>

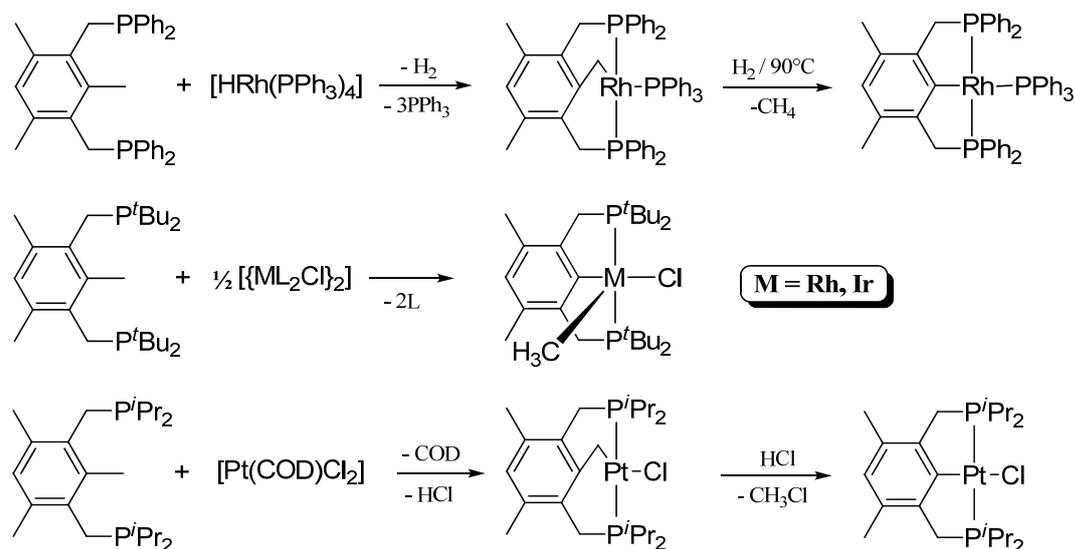


**Schema 1.10:** Schematische Darstellung der Richtungsabhängigkeit einer C–H-Bindung (*links*) und einer C–C-Bindung (*rechts*) während einer oxidativen Addition an ein Übergangsmetallzentrum.<sup>[86]</sup>

Als kinetischer Faktor, der eine C–C-Aktivierung ungünstig erscheinen lässt, ist vor allem der deutlich bessere Zugang des Metallzentrums zu den jeweiligen C–H-Bindungen zu erwähnen. Auch ist, rein statistisch gesehen, die Wahrscheinlichkeit für eine C–H-Aktivierung erheblich höher. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist in den Übergangszuständen beider Prozesse zu suchen. Die Richtungsabhängigkeit der C–H- sowie der C–C-Bindung sind hierbei von entscheidender Bedeutung (Schema 1.10).<sup>[86]</sup>

Während das 1s-Orbital des Wasserstoffs gleichzeitig sowohl zum C-Atom als auch zum Metall binden kann, hat die Alkylgruppe lediglich eine optimale Bindungsrichtung. Während der oxidativen Addition muss die Alkylgruppe nun in Richtung des Metalls rotieren. Da bei der C–H-Aktivierung eine, bei der C–C-Aktivierung jedoch zwei Alkylgruppen involviert sind, sollte letzterer Vorgang einer höheren kinetischen Aktivierung bedürfen.

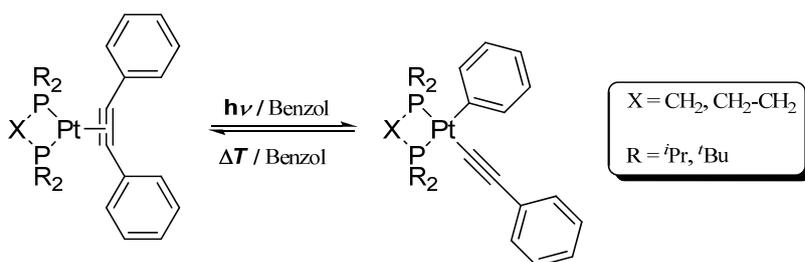
Ungeachtet der prinzipiellen Schwierigkeiten der übergangsmetallkomplexvermittelten C–C-Bindungsaktivierung wurden beginnend in den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts einige Beispiele der oxidativen Addition von C–C-Bindungen an Metallzentren beschrieben. Gespannte cyclische und polycyclische Alkane können effektiv unter Bildung vom Metallacyclen aktiviert werden.<sup>[86–88,96–112]</sup> Die Triebkraft ist hierbei im Abbau der Ringspannung des Eduktes zu suchen. Weiterhin sind HOMO und LUMO, besonders im Fall von Cyclopropanderivaten, größtenteils von p-Charakter und können als so genannte „banana bonds“ beschrieben werden. Dies erlaubt aus symmetriebedingten Aspekten eine bessere Interaktion mit den Grenzorbitalen des Metallzentrums, was ebenfalls die Aktivierungsenergie bzgl. der oxidativen Addition erheblich zu reduzieren vermag.<sup>[86,87]</sup> Andere Möglichkeiten mit einem zusätzlichen Energiebeitrag den Gesamtprozess günstiger zu gestalten, liegen in der Generierung von Aromatizität im Produkt<sup>[113–118]</sup> oder der Stabilisierung durch agostische Wechselwirkungen.<sup>[119,120]</sup>



**Schema 1.11:** Einige Beispiele für intramolekulare C–H- sowie C–C-Aktivierung in PCP-Liganden nach Komplexierung verschiedener Übergangsmetall-Komplexfragmente.<sup>[121,125–127,130]</sup>

Eine intramolekulare Variante zur Aktivierung ungespannter C–C-Bindungen wurde von MILSTEIN und VAN DER BOOM beschrieben.<sup>[121–130]</sup> Unter Verwendung von PCP- bzw. PCN-Liganden kann nach Komplexbildung an ein Metallzentrum (M = Rh, Pt, Ir) die oxidative Addition der C<sub>Aryl</sub>–CH<sub>3</sub>-Bindung beobachtet werden (Schema 1.11).

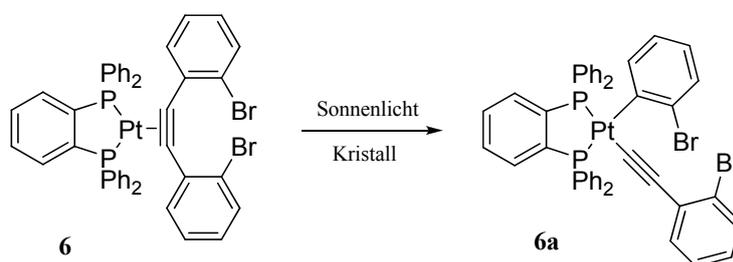
Jedoch kann es hier primär zur kinetisch kontrollierten C–H-Aktivierung an der Methylgruppe kommen. Durch Erhitzen in H<sub>2</sub>-Atmosphäre wird die C<sub>Aryl</sub>–CH<sub>3</sub>-Aktivierung erzwungen, wobei die anschließende reduktive Eliminierung von Methan die eigentliche Triebkraft darstellt (Schema 1.11, *oben*).<sup>[130]</sup> Im Fall der C–H-Aktivierung mit Pt<sup>II</sup>-Komplexen (Schema 1.11, *unten*) erfolgt die Induzierung der C–C-Bindungsspaltung durch Zugabe von HCl, was in der Eliminierung von CH<sub>3</sub>Cl resultiert.<sup>[126]</sup> Diese Systeme wurden intensiv beforscht und es war möglich, Neues bzgl. thermodynamischer sowie mechanistischer Aspekte in Erfahrung zu bringen. Beachtenswert ist, dass gar katalytische Verfahren mit einer „turnover-number“ von bis zu 100 entwickelt wurden.<sup>[122]</sup>



**Schema 1.12:** Photochemische C<sub>Aryl</sub>–C<sub>Ethynyl</sub>-Bindungsaktivierung in (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>( $\eta^2$ -tolan)-Komplexen und thermisch induzierte Rückreaktion.<sup>[132]</sup>

Neben den bis hierher beschriebenen Verfahren, welche auf einer thermisch induzierten C–C- bzw. C–H-Bindungsspaltung beruhen, sind auch photochemische Varianten bekannt. Im Jahre 1992 berichtete SIRIA über die Photolyse von [Pt<sup>II</sup>(dppe)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)] in Anwesenheit von Diphenylacetylen (Tolan).<sup>[131]</sup> Ziel hierbei war es, das reaktive Pt<sup>0</sup>-Komplexfragment (dppe)Pt<sup>0</sup> photochemisch herzustellen und mit dem Tolan zu stabilisieren. Jedoch war neben dem erwarteten Komplex [Pt<sup>0</sup>(dppe)( $\eta^2$ -tolan)] auch ein weiteres Produkt zu beobachten, welches als [Pt<sup>II</sup>(dppe)(Ph)(C $\equiv$ C-Ph)] postuliert, aber nicht weiter untersucht wurde. Allerdings wurde hier bereits über eine photochemische C<sub>Aryl</sub>–C<sub>Ethynyl</sub>-Bindungsaktivierung gemutmaßt. Fast 10 Jahre später konnte JONES ähnliche Resultate verzeichnen, als er (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>-Komplexe des Diphenylacetylen mit UV-Licht bestrahlte (Schema 1.12).<sup>[132]</sup> Die selektive Insertion des Pt<sup>0</sup>-Komplexfragmentes in eine der C<sub>Aryl</sub>–C<sub>Ethynyl</sub>-Bindungen des Tolans konnte letztendlich mittels

Röntgenstrukturanalytik bestätigt werden. Weiterhin zeigte sich, dass diese Reaktion unter thermischen Bedingungen reversibel ist, was in der reduktiven Eliminierung des Tolans unter Bildung des entsprechenden Ausgangskomplexes resultiert. Demzufolge sind derartige C–C-aktivierte Komplexe zwar thermodynamisch labil, jedoch scheinen sie kinetisch stabilisiert zu sein. Im weiteren Experimenten unter Verwendung von verschiedenen substituierten Tolanderivaten wurde die Stabilität der Insertionsprodukte untersucht.<sup>[133]</sup> Elektronenziehende Substituenten am Liganden stabilisieren die  $\text{Pt}^{\text{II}}$ -Komplexe und demnach sind die entsprechenden  $\text{Pt}^0$ -Ausgangsverbindungen empfänglicher bzgl. einer photochemischen  $\text{C}_{\text{Aryl}}\text{--C}_{\text{Ethinyl}}$ -Bindungsaktivierung.



**Schema 1.13:** Selektive, sonnenlichtinduzierte Umlagerung des  $\text{Pt}^0$ -Komplexes **6** in den C–C-aktivierten  $\text{Pt}^{\text{II}}$ -Komplex **6a**.<sup>[135]</sup>

Kürzlich konnten wir zeigen, dass derartige Insertionsreaktionen nicht auf den gelösten Zustand beschränkt sind. Eher zufällig beobachteten wir eine hoch selektive  $\text{C}_{\text{Aryl}}\text{--C}_{\text{Ethinyl}}$ -Bindungsspaltung im Komplex  $[\text{Pt}^0(\text{dppbe})(\eta^2\text{-2,2'-dibromtolan})]$  (**6**)<sup>[134]</sup> durch Bestrahlung mit Sonnenlicht (Schema 1.13).<sup>[135]</sup> Erstaunlicherweise läuft diese Reaktion bereits im kristallinen Aggregatzustand ab, was in der Zerstörung der Kristalle von **6** resultiert (Abbildung 1.2).



**Abbildung 1.2:** Kristalle des Komplexes  $[\text{Pt}^0(\text{dppbe})(\eta^2\text{-2,2'-dibromtolan})]$  (**6**) vor der Belichtung mit Sonnenlicht (*links*) und danach (*rechts*).

Führt man die entsprechende Belichtung von **6** in Lösung (z.B. Benzol) durch, so kommt es neben der Bildung von **6a** wahrscheinlich zu einer oxidativen Addition einer der C–Br-Bindungen des Liganden an das Metallzentrum, was die Anwesenheit eines zweiten „unsymmetrischen“ Komplexes erklärt. Bisher wurden dafür allerdings nur NMR-spektroskopische Anhaltspunkte gefunden. Weiterhin wurden auch erste Versuche unternommen, Einflussfaktoren für diese ungewöhnliche Reaktion durch sukzessive Variation des Tolanliganden zu untersuchen. Allem Anschein nach spielen hier sowohl die elektronische Beschaffenheit des Liganden als auch das Ausmaß der Torsion der beiden Phenylringe des Tolanliganden gegeneinander eine entscheidende Rolle.<sup>[135]</sup> Ebenfalls konnte gezeigt werden, dass auch die photochemische Umlagerung von **6**, hin zu **6a**, thermisch umkehrbar ist.

## 1.6 ZIELE DER ARBEIT

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit zwei unterschiedlichen Themengebieten, die eine Gemeinsamkeit, nämlich den Elementarschritt der oxidativen Addition eines Substrates an ein (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>-Komplexfragment, aufweisen.

Wie in Kapitel 1.4 geschildert, ist der Mechanismus der Reaktionen verschiedener (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>( $\eta^2$ -olefin)-Komplexe mit unterschiedlich substituierten 1,2,4-Trithiolanen noch nicht im Detail aufgeklärt. Zum Einen ist ein thermisch induzierter Zerfall des 1,2,4-Trithiolans in Thioketon und Thiosulfin, welches im Gleichgewicht mit dem Dithiiran steht, als Initialschritt für die beobachtete Bildung von Dithiolato- sowie  $\eta^2$ -Thioketon-Komplexen während der Reaktion denkbar. Andererseits erscheint auch die Insertion des entsprechenden (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>-Fragmentes in die S–S-Bindung des 1,2,4-Trithiolans und ein anschließender Zerfall des Platinacyclus in Dithiolato-Komplex und Thioketon möglich. Welcher der beiden Reaktionspfade bestritten wird, scheint sowohl von der Art des entsprechenden 1,2,4-Trithiolans (thermische Stabilität) als auch des (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>( $\eta^2$ -olefin)-Komplexes (Stabilität der Pt–Olefin-Bindung, vgl. Kapitel 1.3) beeinflusst zu werden. Durch gezielte Variation der Parameter sollten Anhaltspunkte für beide Mechanismen gefunden werden, was einem Nachweis von Dithiirananen als reaktive Intermediate in einem Fall, sowie von 6-gliedrigen Platinacyclen (vgl. Schema 1.9) im anderen Fall gleichkommt.

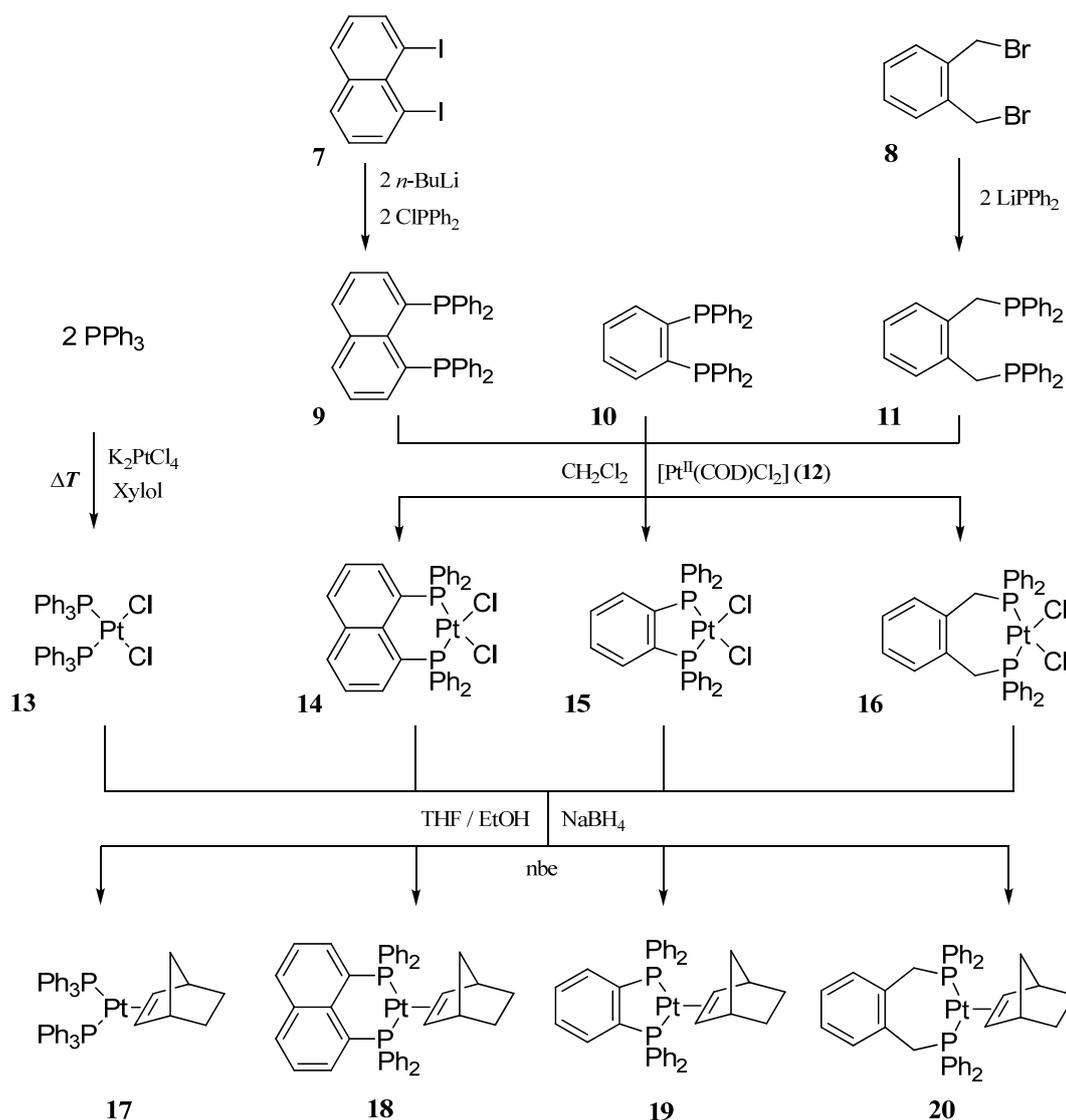
Der zweite Abschnitt dieser Arbeit beschäftigt sich mit der photochemischen Bindungsspaltung in (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>( $\eta^2$ -tolan)-Komplexen. Die Einflussfaktoren der in Kapitel 1.5 beschriebenen selektiven Reaktionen sollen weiterführend untersucht werden. Zum Einen wird durch Variation der elektronischen und sterischen Eigenschaften des Tolanliganden mittels geeigneter Funktionalitäten das photochemische Verhalten dieser Komplexe systematisch untersucht. Zum Anderen kann natürlich auch die Natur des Bisphosphanliganden eine Auswirkung auf die Reaktivität derartiger Komplexe zur Folge haben. Dies soll durch Einsatz verschiedener Bisphosphane, die unterschiedliche Bisswinkel am Platinzentrum realisieren, analysiert werden. Unterstützt werden die experimentellen Resultate von TD-DFT Rechnungen,<sup>2</sup> welche die lichtinduzierten elektronischen Übergänge besser zu beschreiben im Stande sind. Weiterhin soll die thermische Stabilität der photochemisch generierten Produkte untersucht und mit derjenigen der Ausgangsverbindungen verglichen werden, um ein Energieprofil für diese Systeme abschätzen zu können.

---

<sup>2</sup> Sämtliche Rechnungen wurden von DANIEL ESCUDERO MASA durchgeführt und sind Teil seiner Promotionsarbeit. Hier wird lediglich an ausgewiesenen Stellen und in aller Kürze auf die wichtigsten Erkenntnisse eingegangen.

## 2 UMSETZUNG VON (BISPHOSPHAN)PT<sup>0</sup>( $\eta^2$ -OLEFIN)-KOMPLEXEN MIT 1,2,4-TRITHIOLANEN

### 2.1 ALLGEMEINE ASPEKTE ZU (BISPHOSPHAN)PT<sup>0</sup>-VERBINDUNGEN



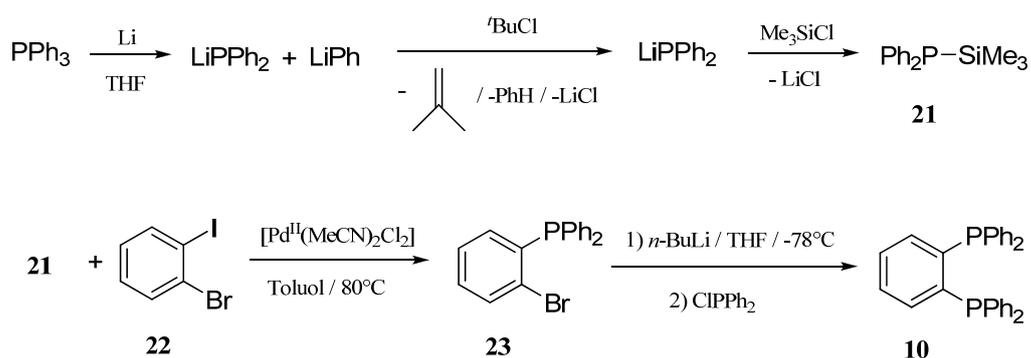
**Schema 2.1:** Syntheschema der verwendeten (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>( $\eta^2$ -nbe)-Komplexe.

In dieser Arbeit wurden Pt<sup>0</sup>-Komplexe mit verschiedenen Bisphosphanliganden zur Umsetzung mit 1,2,4-Trithiolanen herangezogen. Den Grund hierfür stellt die in Kapitel 1.3 beschriebene Variation der Eigenschaften des entsprechenden

Komplexfragmentes in Abhängigkeit vom Bisswinkel des Phosphans und damit einhergehend die differenzierte Reaktivität bzgl. oxidativer Additionen von schwefelhaltigen Substraten an das Metallzentrum dar. Um ein möglichst großes Spektrum solcher P–Pt–P-Winkel abdecken zu können, fanden die in Schema 2.1 dargestellten Pt<sup>0</sup>-Komplexe für weitere Umsetzungen Anwendung.

Bis auf das kommerziell erhältliche PPh<sub>3</sub> wurden die Bisphospane **9–11** mittels modifizierter Literaturmethoden hergestellt, auf welche hier in aller Kürze eingegangen werden soll. Die Synthese des dppn-Liganden (**9**) gelingt in recht guten Ausbeuten durch Dilithiierung des 1,8-Diiodnaphthalens (**7**) mit *n*-BuLi bei -78°C und anschließender Umsetzung mit ClPPh<sub>2</sub>. Hierbei muss darauf geachtet werden, dass nach Zugabe des *n*-BuLi die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt wird, da sonst nur ungenügende Zweitlithiierung eintritt, was in der vermehrten Bildung des 1-Iod-8-diphenylphosphanyl-naphthalens resultieren würde. Nach Umkristallisieren kann **9** als gelber, jedoch oxidationsempfindlicher Feststoff erhalten werden.

Etwas verändert gestaltet sich hingegen die Synthese des dpp(*o*-xyl)-Liganden (**11**).<sup>[136]</sup> Hier wird durch Umsetzung von PPh<sub>3</sub> mit elementarem Lithium das LiPPh<sub>2</sub> durch homolytische P-Ph-Bindungsspaltung generiert, welches anschließend mit dem α,α'-Dibrom-*o*-xylol (**8**) versetzt wird. Zuvor muss jedoch das ebenfalls anwesende Phenyllithium entfernt werden, da dies sonst ebenfalls mit **8** reagiert. Dies erfolgt effektiv durch Zugabe von <sup>tert</sup>Butylchlorid. Nach weiterer Aufarbeitung des Rohproduktes erhält man **11** als weißen, ebenfalls oxidationsempfindlichen Feststoff.



**Schema 2.2:** Mehrstufensynthese des dppbe-Liganden nach STILLE.

Der dppbe-Ligand (**10**) ist unlängst schwieriger zugänglich. In der Literatur sind vereinzelt Syntheseverfahren beschrieben, welche jedoch nur sehr mäßige Ausbeuten liefern.<sup>[137–139]</sup> Eine analoges Vorgehen wie im Falle von **9**, also eine Dilithiierung von 1,2-Dibrombenzol als erster Schritt, führt hier nicht zum Ziel. Dies liegt in der Tatsache begründet, dass das

primär gebildete (*o*-Bromphenyl)lithium sponatn LiBr eliminiert, was die Bildung von hoch reaktiven Arinen bedingt. Eine selektive Folgereaktion mit ClPPh<sub>2</sub> ist in diesem Fall nicht gewährleistet. STILLE stellte im Jahr 1987 eine effektive Mehrstufensynthese von **10** vor (Schema 2.2).<sup>[140]</sup> Das *in situ* hergestellte LiPPh<sub>2</sub> wird hier nun mittels TMSCl als Verbindung **21** stabilisiert. Diese wird nun in einer nach STILLE benannten Kreuzkupplung mit dem 2-Bromiodbenzol (**22**) unter Palladiumkatalyse zu **23** umgesetzt. Metall-Halogen-Austausch mittels *n*-BuLi, anschließendes Behandeln mit ClPPh<sub>2</sub> sowie säulenchromatographische Reinigung liefert den dppbe-Liganden in guten Ausbeuten und in zufriedenstellender Reinheit als weißen, luftstabilen Feststoff.

Die entsprechenden Platin(II)dichlorido-Komplexe **14–16** wurden durch Reaktion der jeweiligen Bisphosphanliganden **9–11** mit [Pt<sup>II</sup>(COD)Cl<sub>2</sub>] (**12**) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erhalten. Mit fortwährender Reaktionszeit beginnen die Verbindungen **14–16** aufgrund ihrer relativ geringen Löslichkeit als weiße bis beige-graue Feststoffe von ausreichender Reinheit auszufallen. Die Synthese von *cis*-[Pt<sup>II</sup>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (**13**) kann direkt durch Umsetzung von PPh<sub>3</sub> mit K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> in siedendem Xylol erfolgen.<sup>3</sup> Das Verblässen der typischen roten Farbe des K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> dient hierbei als Indikator für den Reaktionsfortschritt.

Um nun aus den Platin(II)dichlorido-Komplexen **13–16** die entsprechenden Pt<sup>0</sup>-Komplexe zu erhalten, gibt es natürlich mehrere Möglichkeiten. Prinzipiell muss das Zentralteilchen hierbei reduziert werden und ein Olefin als stabilisierender Ligand für das Pt<sup>0</sup>-Fragment zugegen sein. In der Literatur sind hierzu mehrere Methoden beschrieben. Beispielsweise kann die Reduktion mit Natriumnaphthalid<sup>[141,142]</sup> oder Hydrazin<sup>[143]</sup> unter einer Ethylenatmosphäre stattfinden, wobei sich vor allem im ersten Fall die Isolierung der entsprechenden Pt<sup>0</sup>-Komplexe schwierig gestaltete. Dementsprechend kann man die auf diese Weise hergestellten Komplexe zwar in Lösung gut handhaben, allerdings kann es zu unerwünschten Nebenreaktionen durch die anwesenden, sehr starken Reduktionsmittel, kommen.

Ein sehr eleganter Zugang zu (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>( $\eta^2$ -olefin)-Komplexen besteht in der Reduktion des entsprechenden Platin(II)dichlorids mit NaBH<sub>4</sub> in Anwesenheit des Olefins. Dieses Verfahren wurde erstmals für den Komplex [Pt<sup>0</sup>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] (**5**) beschrieben.<sup>[19,144,145]</sup> Vorteilhaft bei dieser Methode ist, dass die Verbindungen leicht als Feststoffe, z.B. durch Kristallisation, erhalten werden können. Die benötigte Ethylenatmosphäre sowie die Neigung zur Zersetzung, besonders bei vermindertem Druck,

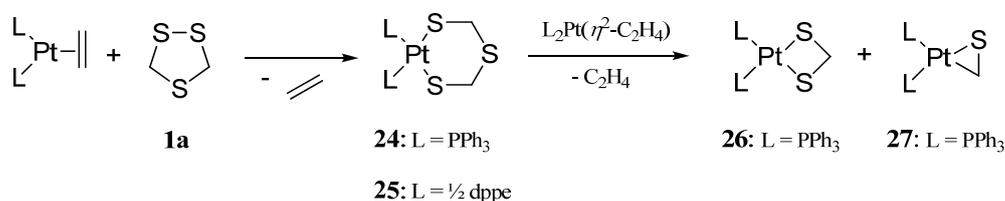
<sup>3</sup> Die Reaktion wird unter Rückfluss durchgeführt, damit das primär gebildete, kinetisch bevorzugte *trans*-Isomer in die thermodynamisch stabilere *cis*-Verbindung **13** überführt wird.

sind als nachteilig anzuführen. Vor kurzem konnte PETZOLD die Synthese derartiger Komplexe insofern verbessern, dass er anstatt des flüchtigen Ethylens das weit weniger flüchtige Bicyclo[2.2.1]hept-2-en (Norbornen, kurz nbe) als Liganden verwendete.<sup>[18]</sup> Nach der Reaktion in einem Gemisch aus THF und Ethanol unter Anwesenheit von NaBH<sub>4</sub> und wässriger Aufarbeitung können die luftstabilen Komplexe **17–20** isoliert werden (Schema 2.1). Experimente zu deren Umsetzung mit Thioketonen legen nahe, dass die Reaktivität der Norbornen-Komplexe denen der entsprechenden Ethylen-Verbindungen in keiner Weise nachzustehen scheint.<sup>[18,81]</sup>

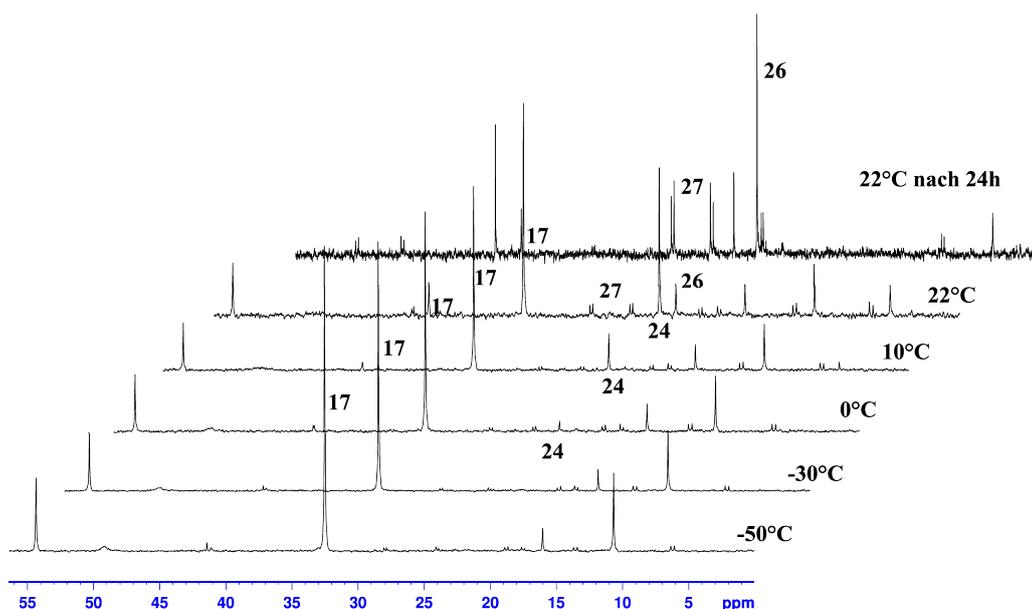
Aufgrund der leichten Zugänglichkeit und Handhabung sowie der vergleichbaren Reaktivität zu ihren Ethylenpendants wurden für die im weiteren Verlauf geschilderten Umsetzungen ausschließlich die Komplexe **17–20** herangezogen.

## 2.2 REAKTION VON [Pt<sup>0</sup>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-NBE)] MIT DEM 1,2,4-TRITHIOLAN UND DESSEN 4-S-OXID

Setzt man das 1,2,4-Trithiolan (**1a**) mit [Pt<sup>0</sup>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] (**5**) um, so kann die Anwesenheit des Methandithiolato- sowie des η<sup>2</sup>-Thioformaldehyd-Komplexes **26** bzw. **27** im <sup>31</sup>P NMR-Spektrum beobachtet werden. (Schema 2.3) Diese Reaktion verläuft wahrscheinlich nach dem in Schema 1.9 aufgeführten Mechanismus. Demnach wird ein 6-gliedriger Platinacyclus **24** durchlaufen, welcher letztendlich in die beiden Komplexe **26** und **27** fragmentiert. Hinweise dafür konnten bei <sup>31</sup>P NMR-spektroskopischer Verfolgung dieser Reaktion im Temperaturbereich von -50°C bis 27°C gefunden werden.<sup>[78,146]</sup>



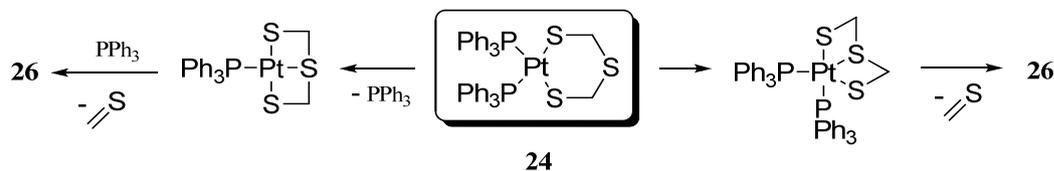
**Schema 2.3:** Reaktion von **1a** mit verschiedenen (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>(η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)-Komplexen. Im Gegensatz zu Verbindung **24** ist **25** stabil und isolierbar.



**Abbildung 2.1:** <sup>31</sup>P NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von **17** mit **1a** mit steigender Temperatur.

Diese Resultate konnten von mir durch erneute Durchführung im NMR-Maßstab verifiziert werden. Der Reaktionsverlauf der Umsetzung von **1a** mit [Pt<sup>0</sup>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-nbe)] (**17**) in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Bei -50°C bzw. -30°C liegen lediglich die Signale von **17** vor. Ab einer Temperatur von 0°C wird ein schwaches Singulett bei  $\delta = 22,71$  sichtbar, welches mit steigender Temperatur und fortschreitender Zeit intensiver wird. Auch treten nun die charakteristischen <sup>195</sup>Pt-Satelliten zum Vorschein. Die <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> von 2825 Hz rechtfertigt die Zuordnung dieses Signals zur Verbindung **24**. Weiteres Erwärmen auf 22°C führt nun zum allmählichen Verschwinden von **24** und zum gleichzeitigen Auftauchen neuer Signalsätze, welche mit fortschreitender Reaktionszeit immer intensiver werden. Das Singulett bei  $\delta = 21,50$  (<sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 2890 Hz) lässt sich dem bekannten symmetrischen Dithiolato-Komplex **26** zuordnen.<sup>[147–149]</sup> Das AB-Spinsystem ( $\delta = 24,89/27,92$ , <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 3311/4348 Hz) deutet auf die Anwesenheit des Thioformaldehyd-Komplexes **27** hin, da die beobachteten <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub>-Werte sehr gut mit denen anderer Thiocarbonyl-Komplexe übereinstimmen.<sup>[18,59,77,80,81]</sup> Demnach wird bei dieser Reaktion intermediär das kinetische Produkt **24** gebildet, welches mit steigender Temperatur in den thermodynamisch stabileren Komplex **26** und Thioformaldehyd fragmentiert. Letzteres wird unter Bildung von **27** von einem weiteren Äquivalent **17** abgefangen.

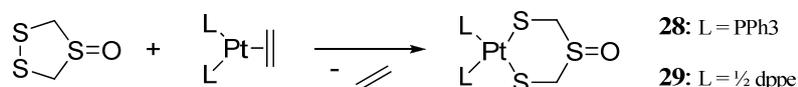
Interessanterweise führt die Umsetzung von [Pt<sup>0</sup>(dppe)(η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] mit **1a** zum stabilen Komplex **25**, welcher keine Fragmentierung analog **24** zeigt. Mögliche Gründe für die erhöhte Stabilität von **25** sind in der Verringerung der Abstoßung zwischen den Phosphan- und Thiolato-Liganden, bedingt durch den deutlich kleineren Bisswinkel P–Pt–P in **25**, zu suchen.<sup>[134]</sup>



**Schema 2.4:** Zwei denkbare Fragmentierungsmechanismen von **24**.

Die Spaltung von **24** in **26** und Thioformaldehyd hat eine Verkleinerung des S–Pt–S-Winkels in **26** zur Folge, was die Abstoßung zwischen Phosphan- und Thiolato-Liganden verringert. Ein möglicher Initialschritt für diese Reaktion besteht nun in der Wechselwirkung der Thioetherfunktion von **24** mit dem Pt-Atom. Andererseits wäre ebenfalls die Dissoziation eines PPh<sub>3</sub>-Liganden unter Generierung einer freien Koordinationsstelle und anschließender Angriff des Thioethers denkbar (Schema 2.4).

Naturgemäß gestalten sich Untersuchungen zum Mechanismus des Zerfalls von **24** aufgrund dessen Instabilität bei Raumtemperatur recht schwierig. Um nun aber etwas Licht ins Dunkel zu bringen und die PPh<sub>3</sub>-Dissoziation als möglichen Initialschritt näher zu untersuchen, kann man auf ein recht ähnliches System ausweichen. Von BRÄUTIGAM und PETZOLD wurde berichtet, dass die Reaktion des „symmetrischen“ 1,2,4-Trithiolan-4-S-oxides mit **5** zum stabilen Platinacyclus **28** führt.<sup>[134,146]</sup>

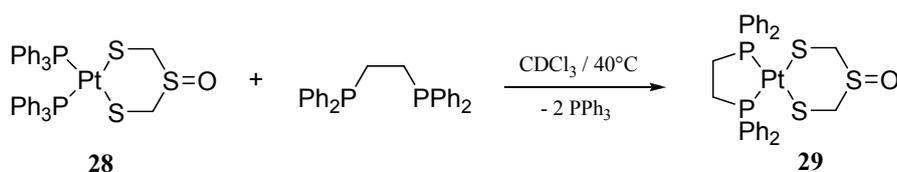


**Schema 2.5:** Reaktion des 1,2,4-Trithiolan-4-S-oxides mit (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>(η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)-Komplexen unter Bildung der stabilen Platinacyclen **28** und **29**.<sup>[134,146]</sup>

Es konnte gezeigt werden, dass weder **28** noch **29** Anzeichen für eine Fragmentierung in die entsprechenden Sulfenato-thiolato-Komplexe und Thioformaldehyd zeigen. Eine Erklärung der erhöhten Stabilität von **28** erscheint nicht einfach und kann am ehesten mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien der Intermediate in einem hypothetischen Zerfallsprozess erfolgen. Jedoch ist es nicht trivial, den Einfluss des oxidierten Schwefels exakt zu bestimmen. Möglicherweise ist, legt man den Mechanismus aus Schema 2.4

zugrunde, ein Angriff der S=O-Gruppe am Platinzentrum hier energetisch nicht begünstigt. Es gibt experimentelle Hinweise darauf, dass Sulfenato-Liganden schwächere  $\sigma$ -Donoren als Thiolato-Liganden sind, was sich in leicht verlängerten Pt–S(O)-Abständen, verglichen mit den entsprechenden Pt–S-Bindungslängen, äußert.<sup>[74,77,150–152]</sup> Dem gegenüber spricht die Dehnung der *trans*-ständigen P–Pt-Bindung, einhergehend mit der Abnahme des Wertes für  $^1J_{\text{P,Pt}}$ , für einen erhöhten *trans*-Einfluss, bedingt durch ein starkes  $\sigma$ -Donorvermögen.<sup>[77,134,150,153]</sup> Dies wird ebenfalls von der in einigen Fällen beobachteten M–S(O)-Bindungsverkürzung untermauert.<sup>[154–157]</sup>

Ungeachtet der nicht zweifelsfrei belegbaren Gründe für die Stabilität von **28** wurde mit dieser Verbindung die Tendenz der PPh<sub>3</sub>-Dissoziation in Hinblick auf die Analyse des Zerfallsmechanismus von **24** untersucht. Hierzu wurde **28** mit dem dppe-Liganden im NMR-Maßstab bei 40°C zur Reaktion gebracht. Unter diesen Bedingungen sollte, getrieben durch den Chelateffekt, ein Austausch der PPh<sub>3</sub>-Liganden durch dppe unter Bildung von **29** erfolgen.



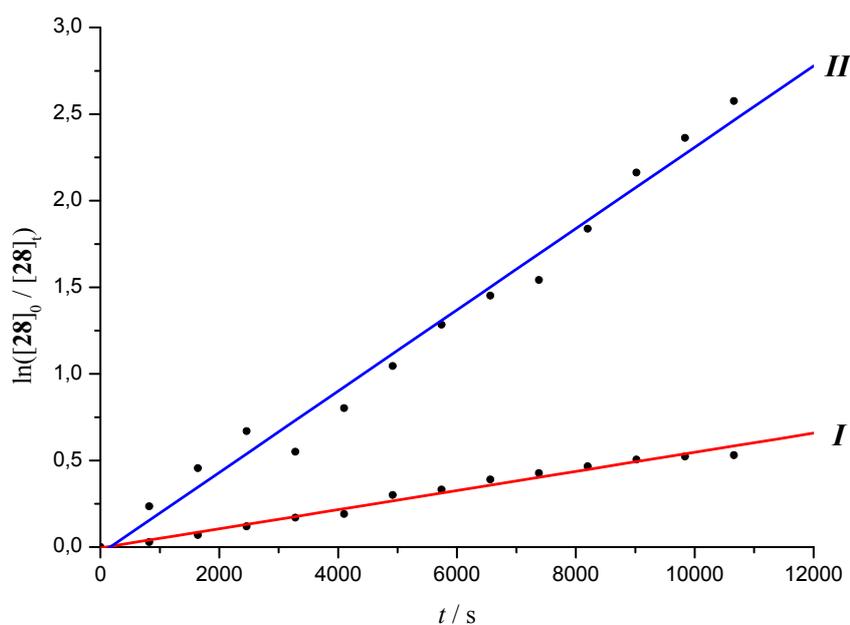
**Schema 2.6:** Aus Verbindung **28** kann mittels Austausch der PPh<sub>3</sub>-Liganden durch dppe der Komplex **29** erhalten werden.

Tatsächlich ist mit fortschreitender Reaktionsdauer eine Abnahme der Signale von **28** sowie dppe, einhergehend mit der Detektion von **29** und PPh<sub>3</sub>, im <sup>31</sup>P NMR-Spektrum zu beobachten. Diese Reaktion wurde nun zeitabhängig <sup>31</sup>P NMR-spektroskopisch für zwei Konzentrationsverhältnisse [28]/[dppe] untersucht (Tabelle 2.1), um Aussagen über die Kinetik treffen zu können. Ist die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der dppe-Konzentration, so wäre ein vorheriges Abdissoziieren eines PPh<sub>3</sub>-Liganden sehr wahrscheinlich. Dies könnte dann ebenfalls einen Hinweis für den Initialschritt der Fragmentierung von **24** liefern, da es sich jeweils um identische Teilschritte handelt. Für beide Messreihen wurden nun <sup>31</sup>P NMR-Spektren in definierten Zeitabständen registriert. Unter Zuhilfenahme eines internen Standards (PPh<sub>3</sub>=O) wurde über die Integrale von **28** ein Ausdruck für dessen Konzentration an jedem Messpunkt bestimmt.

Nun wurde jede der beiden Messreihen auf eine Reaktionskinetik erster Ordnung hin untersucht,<sup>4</sup> indem  $\ln([\mathbf{28}]_0/[\mathbf{28}]_t)$  gegen die Reaktionszeit  $t$  aufgetragen und eine lineare Regression durchgeführt wurde (Abbildung 2.2). Als Ergebnis erhält man eine Gerade, deren Anstieg der entsprechenden Geschwindigkeitskonstante für eine Reaktion erster Ordnung entspricht.

**Tabelle 2.1:** Experimentelle Parameter sowie NMR-spektroskopisch ermittelte Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion aus Schema 2.6.

|           | m <sub>28</sub> /mg | m <sub>dppe</sub> /mg | [28]/[dppe] | k <sub>obs</sub> /s <sup>-1</sup> |
|-----------|---------------------|-----------------------|-------------|-----------------------------------|
| <b>I</b>  | 14,20               | 8,50                  | 1 / 1,1     | 5,524×10 <sup>-5</sup>            |
| <b>II</b> | 14,30               | 47,00                 | 1 / 7       | 2,347×10 <sup>-4</sup>            |



**Abbildung 2.2:** Lineare Regression beider Messungen (Tabelle 2.1) zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung für die Reaktion aus Schema 2.6.

Wie man an den Graphen in Abbildung 2.2 und den daraus extrahierten Geschwindigkeitskonstanten erkennt, hängt die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des dppe-Liganden ab. Dies widerspricht recht deutlich einer unimolekularen, geschwindigkeitsbestimmenden Dissoziation eines PPh<sub>3</sub>-Liganden und legt einen

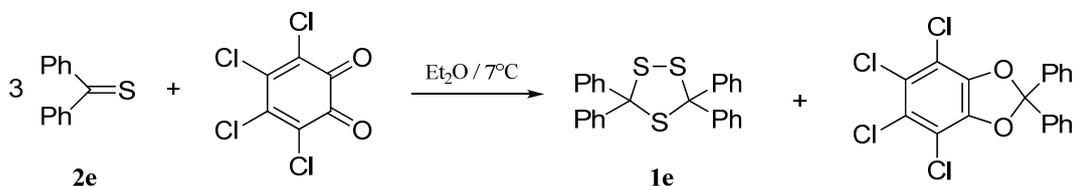
<sup>4</sup> Die Anpassung wurde auch für eine Reaktion zweiter Ordnung vorgenommen indem  $(1/[\mathbf{28}]_t - 1/[\mathbf{28}]_0)$  gegen  $t$  aufgetragen wurde. Es zeigte sich jedoch, dass die lineare Anpassung hier schlechtere Werte liefert.

bimolekularen Prozess, mit dem Angriff des dppe-Liganden als Initialschritt, nahe. Zurückblickend auf das ursprüngliche Problem der Fragmentierung von **24** kann nun ähnlich argumentiert werden, so dass auch hier die Abstraktion eines PPh<sub>3</sub>-Liganden im ersten Schritt der Reaktion als unwahrscheinlich anzusehen ist.

## 2.3 REAKTION DES 3,3,5,5-TETRAPHENYL-1,2,4-TRITHIOLANS MIT VERSCHIEDENEN (BISPHOSPHAN)PT<sup>0</sup>( $\eta^2$ -NBE)-KOMPLEXEN

### 2.3.1 Synthese des 3,3,5,5-Tetraphenyl-1,2,4-trithiolans

Das 3,3,5,5-Tetraphenyl-1,2,4-trithiolan (**1e**) wurde erstmals in den 30iger Jahren des letzten Jahrhunderts erwähnt. Eher unbeabsichtigt wurde es in größeren Mengen durch Autooxidation des Thiobenzophenons (**2e**) erhalten.<sup>[158,159]</sup> Es fiel hierbei als farblose, kristalline Verbindung an, die sich jedoch bei höheren Temperaturen wieder in **2e** sowie Schwefel zersetzt. Dieses Verhalten wurde einige Zeit später von HUISGEN mit einer thermischen [3+2]-Cycloreversion (vgl. Kapitel 1.4, Schema 1.5) erklärt.<sup>[58]</sup>

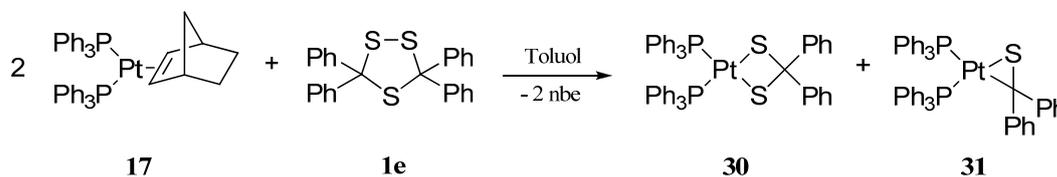


**Schema 2.7:** Synthese des 3,3,5,5-Tetraphenyl-1,2,4-trithiolans.

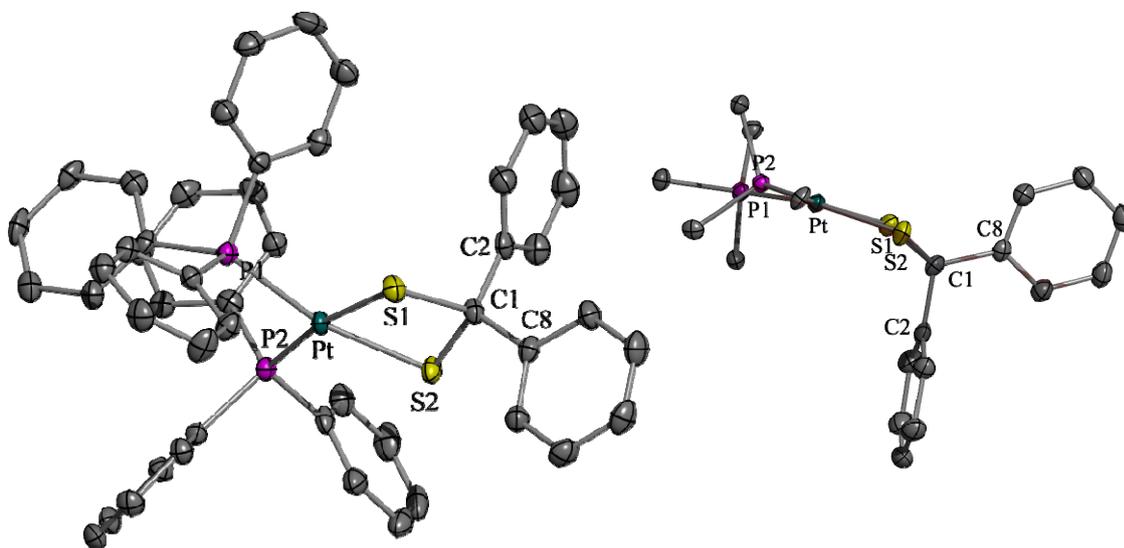
Die Synthese von **1e**, wie sie in der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurde, basiert ebenfalls auf der Oxidation von **2e** (Schema 2.7). Als Oxidationsmittel kommt nun jedoch das *o*-Chloranil zum Einsatz.<sup>[160,161]</sup> Löst man beide Verbindungen in Diethylether und lässt die Mischung lichtgeschützt bei 7°C ruhen, so sind nach etwa 24 h die ersten Kristalle von **1e** zu beobachten. Nach etwa einem Monat unter diesen Bedingungen ist die Reaktion beendet. Das so erhaltene rohe **1e** kann nun durch Kristallisation aus einem THF/Pentan-Gemisch (5/1) bei -24°C gereinigt werden, wobei **1e** in Form farbloser, analysenreiner Kristalle in Ausbeuten von etwa 50–60% anfällt.

2.3.2 Umsetzung mit [Pt<sup>0</sup>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-nbe)]

Setzt man **1e** mit [Pt<sup>0</sup>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-nbe)] (**17**) in Toluol um, so schlägt die Farbe der anfangs blass-gelben Lösung rasch nach strahlend gelb um. Reaktionskontrolle mittels DC offenbart die Anwesenheit zweier neuer Produkte. Dies wird durch <sup>31</sup>P NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigt. Nach 4 h Reaktionszeit sind die Signale von **17** vollständig verschwunden und zwei neue Signalsätze zu beobachten. Das Singulett bei δ = 20,36 (<sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 2988 Hz) ist dem symmetrischen Dithiolato-Komplex **30** zuzuordnen, wohingegen das AB-Spinsystem (δ = 20,61/20,01; <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 4526/3078 Hz) auf die Anwesenheit des η<sup>2</sup>-Thioketon-Komplexes **31** deutet (Schema 2.8).



**Schema 2.8:** Bei der Reaktion von **17** mit **1e** entstehen der Dithiolato-Komplex **30** und der η<sup>2</sup>-Thioketon-Komplex **31** in äquimolarem Verhältnis.

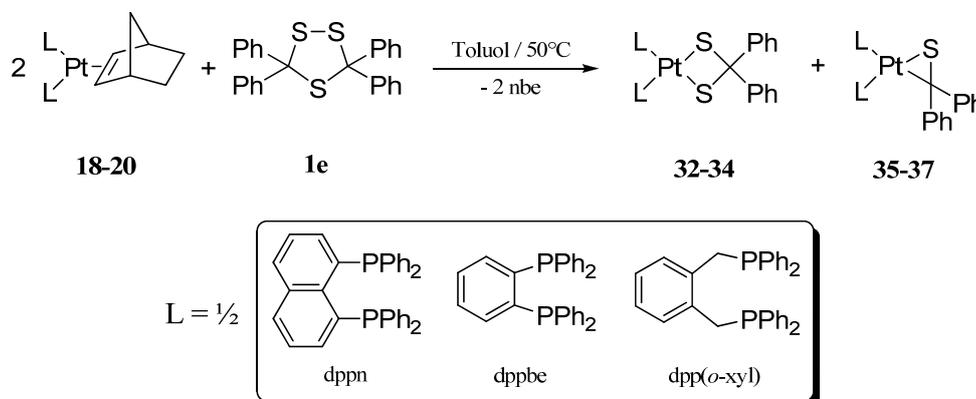


**Abbildung 2.3:** *links:* Molekülstruktur von **30** (Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt–P1 2,2932(10), Pt–P2 2,2681(10), Pt–S1 2,3321(10), Pt–S2 2,3185(10), C1–S1 1,854(4), C1–S2 1,858(4), P1–Pt–P2 97,76(4), S1–Pt–S2 74,99(4), Pt–S1–C1 90,00(13), Pt–S2–C1 90,30(12), S1–C1–S2 99,39(18), C2–C1–C8 112,3(3); *rechts:* Der Winkel zwischen den Ebenen Δ(S1–C1–S2) und Δ(S1–Pt–S2) beträgt etwa 25° (Die Phenylgruppen der PPh<sub>3</sub>-Liganden sind durch ihre *ipso*-C-Atome repräsentiert).

Dessen spektroskopische Daten wurden durch die unabhängige Synthese, ausgehend von **17** und **2e**, bestätigt (Schema 2.10). Ähnliche Resultate wurden bereits bei der Umsetzung von [Pt<sup>0</sup>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] mit **1e** erzielt, wobei **30** lediglich <sup>31</sup>P NMR-spektroskopisch detektiert werden konnte.<sup>[80]</sup> Verbindung **30** kann aus dem Reaktionsgemisch nach wenigen Reinigungsschritten mittels fraktionierter Kristallisation (Eindiffundieren von Pentan in eine gesättigte THF-Lösung der Produktmischung) von **31** getrennt und analysenrein erhalten werden. Der gefundene Molpeak und das Fragmentierungsmuster im Massenspektrum sowie die korrekte Elementaranalyse bestätigen neben den NMR-spektroskopischen Daten die postulierte Konstitution von **30**. Abbildung 2.3 (*links*) zeigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von **30**. Die Anordnung der Liganden um das Platinzentrum ist verzerrt quadratisch-planar. Bedingt durch die Methylenbrücke ist der Winkel S1–Pt–S2 mit 74,99(4)° recht klein, der Winkel P1–Pt–P2 hingegen mit 97,76(4)° erwartungsgemäß weitaus größer. Es fällt auf, dass die Winkelsumme in dem Viereck Pt–S1–C1–S2 etwas unter 360° liegt. Dies resultiert in einem Abknicken der Ebene  $\Delta$ (S1–C1–S2) bzgl. der Ebene  $\Delta$ (S1–Pt–S2) um rund 25° (Abbildung 2.3, *rechts*).

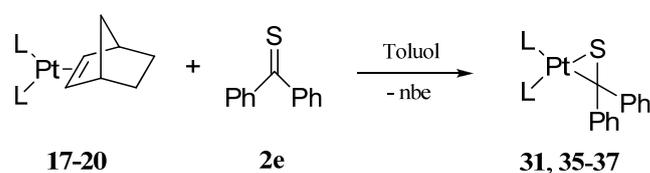
### 2.3.3 Reaktion mit verschiedenen (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>( $\eta^2$ -nbe)-Komplexen

Setzt man nun anstelle von **17** den dppn-Komplex **18** mit **1e** um, so kommt es hier bei Raumtemperatur zu keiner Reaktion. Dies ist rein visuell gut zu erkennen, da die orangene Farbe von **18** auch nach einigen Stunden nicht verschwindet. Ähnliche Beobachtungen ergeben sich mit dem gelben dppbe-Komplex **19** sowie dem beigefarbenen dpp(*o*-xyl)-Komplex **20**.



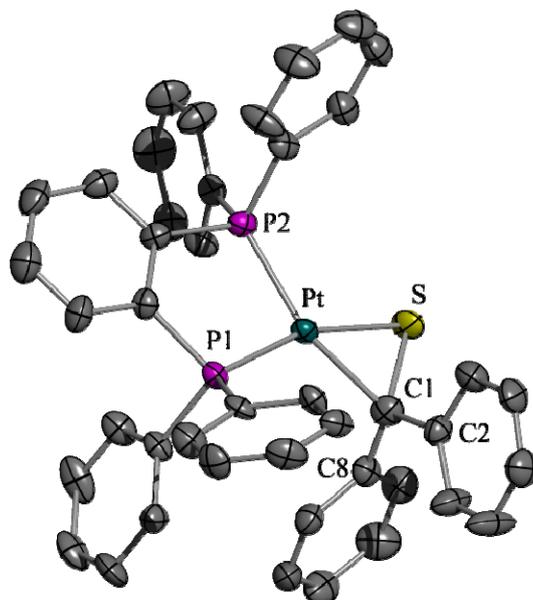
**Schema 2.9:** Reaktion der (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>-Komplexe **18–20** mit **1e** resultiert in der Bildung der entsprechenden Dithiolato-Komplex **32–34** sowie der  $\eta^2$ -Thioketon-Komplexe **35–37** [**18**, **32**, **35**: L = 1/2 dppn; **19**, **33**, **36**: L = 1/2 dppbe; **20**, **34**, **37**: L = 1/2 dpp(*o*-xyl)].

Werden jedoch die jeweiligen Reaktionsgemische auf etwa 50°C erhitzt, schlägt deren Farbe jeweils nach gelb und später ins Grünliche um. DC-Kontrolle der Reaktionsgemische zeigte die Abwesenheit von **18–20** und die Anwesenheit von drei neuen Komponenten, wobei eine als Thiobenzophenon (**2e**) identifiziert werden konnte. Die jeweiligen <sup>31</sup>P NMR-Spektren deuten auf die Entstehung von zwei neuen Komplexen, gekennzeichnet durch ein A<sub>2</sub>- sowie ein AB-Spinsystem, hin. Aufgrund der chemischen Verschiebungen sowie der <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub>-Werte wurden die Signale den jeweiligen Diphenylmethandithiolato-Komplexen **32–34** und den entsprechenden  $\eta^2$ -Thiobenzophenon-Komplexen **35–37** zugeordnet (Schema 2.9).

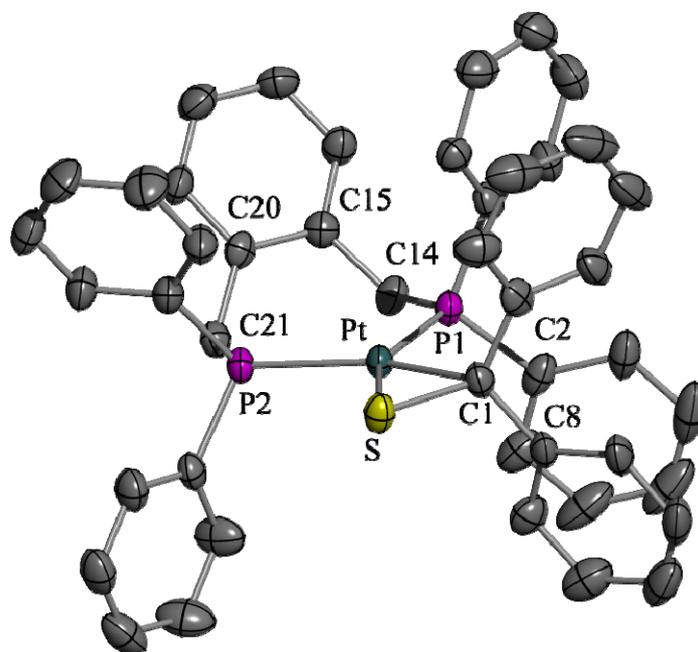


**Schema 2.10:** Synthese der  $\eta^2$ -Thiobenzophenon-Komplexe **31** sowie **35–37** [**17**, **31**: L = PPh<sub>3</sub>, **18**, **35**: L = ½ dppn; **19**, **36**: L = ½ dppbe; **20**, **37**: L = ½ dpp(*o*-xyl)].

Die Anwesenheit der Verbindungen **35–37** in der Reaktionsmischung konnte durch deren unabhängige Synthese und Vergleich der spektroskopischen Daten bestätigt werden. Hierzu wurden Toluol-Lösungen der jeweiligen Pt<sup>0</sup>-Verbindungen **18–20** mit **2e** versetzt (Schema 2.10). Den Reaktionsfortschritt kann man leicht am Verschwinden der blauen Farbe von **2e** verfolgen. Reine Proben von **35–37** konnten durch Eindiffundieren von Pentan in gesättigte THF-Lösungen erhalten werden, was die korrekten Elementaranalysen sowie Molpeak und Fragmentierung im Massenspektrum bestätigten. Die <sup>31</sup>P NMR-Spektren dieser Verbindungen sind durch ein AB-Spinsystem gekennzeichnet, was die chemische und magnetische Inäquivalenz beider Phosphoratome, bedingt durch die side-on Koordination von **2e** am Pt-Zentrum, unterstreicht. Die <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub>-Werte (**35**: 2739/3900 Hz, **36**: 2909/4070 Hz, **37**: 3062/4333 Hz) sind vergleichbar mit denen anderer (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>( $\eta^2$ -thioketon)-Komplexe.<sup>[18,59,77,80,81]</sup> Jedoch fällt auf, dass die <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub>-Werte vom dppn- über den dppbe- bis hin zum dpp(*o*-xyl)-Komplex sukzessive ansteigen. Ein analoger Trend wurde bereits für die jeweiligen Norbornen-Komplexe **17–20** beschrieben und die Korrelation mit dem Bisswinkel P–Pt–P diskutiert.<sup>[18]</sup> Diese Abhängigkeit wird ebenfalls durch die in Abbildung 2.4 und Abbildung 2.5 dargestellten Molekülstrukturen von **36** bzw. **37** bestätigt.



**Abbildung 2.4:** Molekülstruktur von **36** (Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt–P1 2,2492(18), Pt–P2 2,260(2), Pt–S 2,295(2), Pt–C1 2,156(7), C1–S 1,815(11), P1–Pt–P2 87,34(7), C1–Pt–S 48,0(3), P1–Pt–C1 113,2(3), P2–Pt–S 111,36(7), Pt–C1–S 70,0(3), C2–C1–C8 116,4(7).



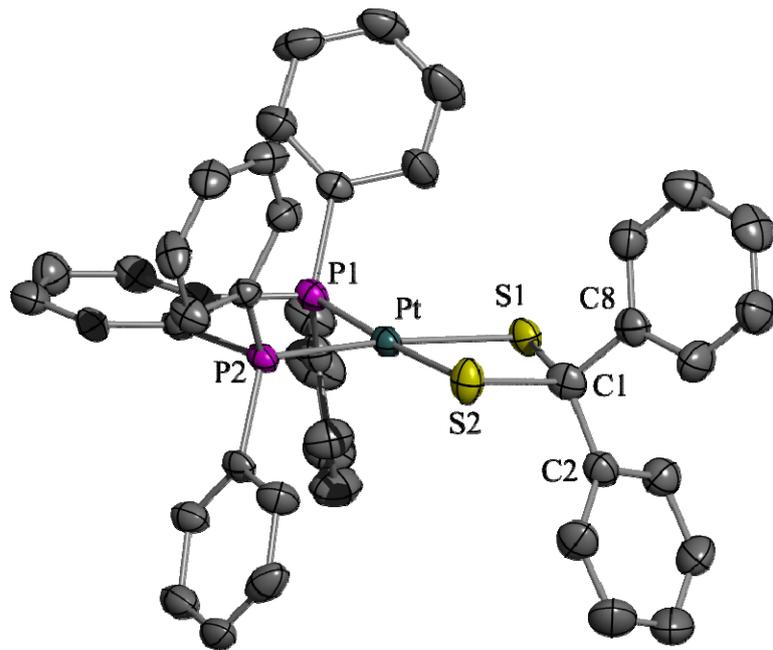
**Abbildung 2.5:** Molekülstruktur von **37** (Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt–P1 2,2475(13), Pt–P2 2,2733(11), Pt–S 2,2990(14), Pt–C1 2,157(5), C1–S 1,787(5), P1–Pt–P2 102,58(5), C1–Pt–S 47,14(14), P1–Pt–C1 104,07(14), P2–Pt–S 106,21(5), Pt–C1–S 70,60(17), C2–C1–C8 115,4(4).

Man erkennt für beide Komplexe die deutlich verzerrt quadratisch-planare Anordnung der Liganden um das Metallzentrum. Die Winkel P1–Pt–P2 sind durch die jeweiligen Bisphosphane vorgegeben, wobei der dpp(*o*-xyl)-Ligand mit 102,58(5)° einen deutlich größeren Bisswinkel als die 87,34(7)° des dppbe erzwingt, was anhand der gemessenen <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub>-Werte auch zu erwarten ist. Die etwas erhöhten Bindungslängen Pt–P2, verglichen mit Pt–P1, können gut mit dem gegenüber dem S-Atom größeren *trans*-Einfluss des C-Atoms erklärt werden. Ähnliches wurde bereits für vergleichbare Komplexe in der Literatur beschrieben.<sup>[18,59,80,81]</sup> Weiterhin ist die side-on Koordination von **2e** an den Platinzentren deutlich zu erkennen. Aufgrund der  $\pi$ -Rückbindung d<sub>Pt</sub> →  $\pi_{C=S}^*$  erscheinen die Thiocarbonylbindungen (**36**: 1,815(11) Å; **37**: 1,787(5) Å), verglichen mit der in **2e** (1,64 Å),<sup>[162]</sup> deutlich verlängert. Offensichtlich ist das Ausmaß dieser Rückbindung bei **36** stärker ausgeprägt. Den Grund hierfür stellt abermals der wesentlich kleinere Bisswinkel P–Pt–P in **36** dar, welcher die  $\pi$ -Donorstärke<sup>5</sup> des korrespondierten Pt<sup>0</sup>-Fragments erhöht.<sup>[31–33]</sup>

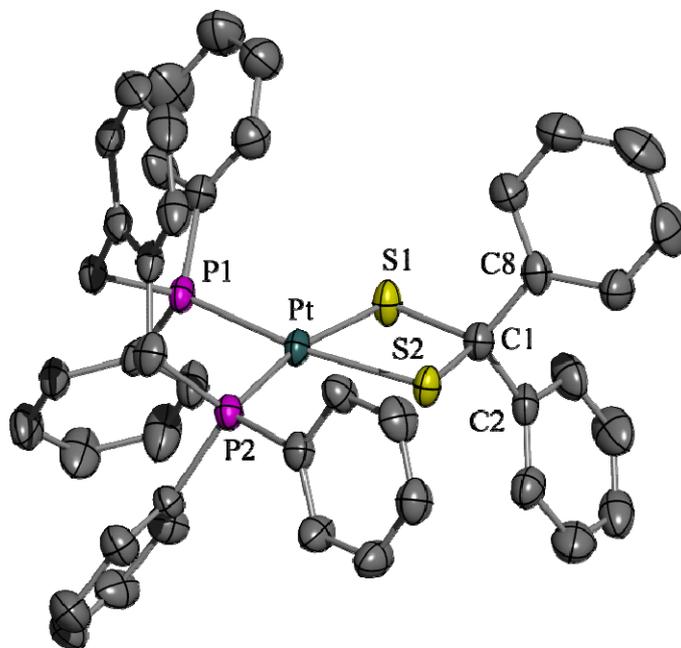
In den <sup>13</sup>C NMR-Spektren beider Verbindungen ist das Signal des Thiocarbonylkohlenstoffs, verglichen mit dem des freien **2e** (238,5 ppm),<sup>[163]</sup> deutlich zu höherem Feld verschoben und findet sich bei 80,8 (**36**) bzw. 85,7 ppm (**37**). Die <sup>13</sup>C NMR-spektroskopischen Daten sowie die ermittelten Bindungslängen Pt–C1, Pt–S und C1–S rechtfertigen es daher, beide Komplexe eher als Platina-thiirane und nicht als klassische  $\pi$ -Komplexe zu beschreiben.

Die Dithiolato-Komplexe **32–34** sind durch Umsetzung von **1e** mit den entsprechenden Pt<sup>0</sup>-Verbindungen **18–20** zugänglich (Schema 2.9). Nach 3 h Reaktionszeit wird der Rückstand, welcher nach dem Einengen verbleibt, mehrmals mit Ether gewaschen und in THF aufgenommen. Durch langsames Eindiffundieren von Pentan in diese Lösungen können **32–34** als gelbliche Kristalle isoliert werden. Die <sup>31</sup>P NMR-Spektren zeigen jeweils ein typisches A<sub>2</sub>-Spinsystem, bestehend aus einem Singulett flankiert von <sup>195</sup>Pt-Satelliten, was die symmetrische Gestalt dieser Komplexe unterstreicht. Die <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub>-Werte (**32**: 2666 Hz, **33**: 2847 Hz, **34**: 2931 Hz) liegen im erwarteten Bereich und sind vergleichbar mit denen ähnlicher Verbindungen.<sup>[59,77]</sup> Auch hier ist deren Anstieg von **32** über **33** hin zu **34** zu beobachten, welcher wiederum mit den bestimmten P–Pt–P-Winkeln aus den Molekülstrukturen von **33** und **34** (Abbildung 2.6 bzw. Abbildung 2.7) korreliert.

<sup>5</sup> Ausschlaggebend hierfür ist das HOMO des Pt<sup>0</sup>-Fragmentes (vgl. Schema 1.4 in Kapitel 1.3)



**Abbildung 2.6:** Molekülstruktur von **33** (Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt–P1 2,257(2), Pt–P2 2,2323(19), Pt–S1 2,324(2), Pt–S2 2,318(2), P1–Pt–P2 87,12(8), S1–Pt–S2 75,86(8), Pt–S1–C1 91,8(3), Pt–S2–C1 92,1(3), S1–C1–S2 99,6(4), C2–C1–C8 111,1(7).



**Abbildung 2.7:** Molekülstruktur von **34** (Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt–P1 2,2624(12), Pt–P2 2,2613(13), Pt–S1 2,3173(13), Pt–S2 2,3149(12), P1–Pt–P2 95,42(5), S1–Pt–S2 75,99(4), Pt–S1–C1 91,76(17), Pt–S2–C1 91,85(16), S1–C1–S2 100,4(2), C2–C1–C8 111,5(4).

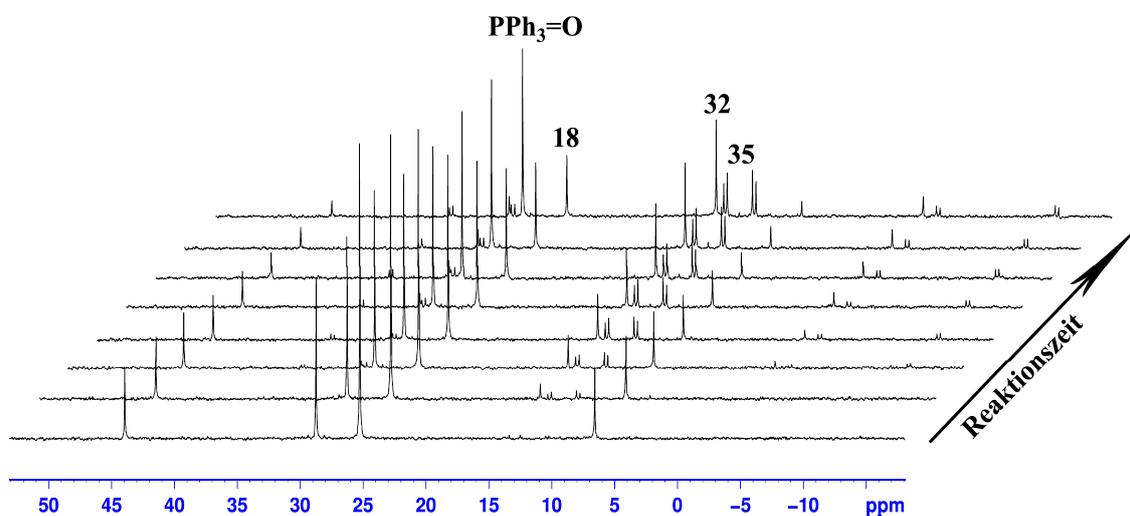
Die Anordnung der Liganden um das Platinzentrum ist annähernd quadratisch-planar. Die gefundenen Bindungslängen und -winkel sind vergleichbar mit denen entsprechender Dithiolato-Komplexe.<sup>[59,77]</sup> Wiederum besitzt der dpp(*o*-xyl)-Komplex einen größeren Bisswinkel P1–Pt–P2 als das dppbe-Analogon. Anders als bei **30** liegen in diesen beiden Komplexen die Atome Pt, S1, S2 sowie C1 in einer Ebene.

Diese Ergebnisse schildern recht deutlich, dass eine Reaktion von **18–20** mit dem 3,3,5,5-Tetraphenyl-1,2,4-trithiolan (**1e**) erst bei erhöhten Temperaturen, nämlich solchen, bei denen **1e** unter [3+2]-Cycloreversion in Thiosulfin und Thioketon fragmentiert, stattfindet. Ist ein Mechanismus unter Insertion des (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt<sup>0</sup>-Komplexfragmentes in die Disulfid-Bindung von **1e** und anschließender Fragmentierung des Platinacyclus in **30** und Thiobenzophenon (**2e**) (Schema 1.9) im Falle der Umsetzung von **17** und **1e** denkbar, so lässt sich eine analoge Argumentation für die Reaktion von **18–20** mit **1e** nicht mit den eben geschilderten Beobachtungen vereinbaren. Die, bedingt durch die verbrückten Bisphosphanliganden, erheblich stärkere Bindung des Olefins am entsprechenden Pt<sup>0</sup>-Komplexfragment und damit einhergehend die verringerte Reaktivität von **18–20** erklärt das Ausbleiben einer Reaktion bei Raumtemperatur. Vielmehr erscheint die thermische [3+2]-Cycloreversion von **1e** der Initialschritt dieser Reaktionen zu sein. Die detektierten Komplexe **35–37** und **32–34** stellen die Abfangprodukte von **2e** und Diphenyldithiiran (**4e**) dar. Letzteres müsste demnach mit dem primär gebildeten Diphenylthiosulfin (**3e**) im Gleichgewicht stehen.

### 2.3.4 Mechanistische Untersuchungen mittels <sup>31</sup>P NMR-Spektroskopie

Um näheres über den Mechanismus besagter Umsetzungen bzw. die potenzielle [3+2]-Cycloreversion von **1e** als Initialschritt in Erfahrung zu bringen, wurden Kinetikmessungen durchgeführt. Hierzu wurden die Reaktionen von **1e** mit **18–20** mittels <sup>31</sup>P NMR-Spektroskopie bei verschiedenen Anfangskonzentrationsverhältnissen [**1e**]<sub>0</sub>/[**18–20**]<sub>0</sub> verfolgt. Beide Komponenten wurden in den jeweiligen Mengen (Tabelle 2.2) in einem NMR-Röhrchen in 0,75 mL Benzol-d<sub>6</sub> gelöst und eine definierte Menge an PPh<sub>3</sub>=O als interner Standard zugegeben. Das NMR-Röhrchen wurde umgehend in das Spektrometer überführt und die Reaktion bei einer Temperatur von 35°C untersucht. Es wurden nun <sup>31</sup>P NMR-Spektren zu definierten Zeitpunkten aufgenommen, um den Reaktionsfortschritt zu verfolgen. Abbildung 2.8 zeigt exemplarisch den

<sup>31</sup>P NMR-spektroskopisch detektierten Reaktionsverlauf für die Umsetzung von **18** mit **1e** in einem molaren Verhältnis [1e]<sub>0</sub>/[18]<sub>0</sub> von 2/1.



**Abbildung 2.8:** <sup>31</sup>P NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktion von **1e** mit **18** ([1e]<sub>0</sub>/[18]<sub>0</sub> = 2/1, Benzol-d<sub>6</sub>, T = 35°C) in Abhängigkeit von der Zeit.

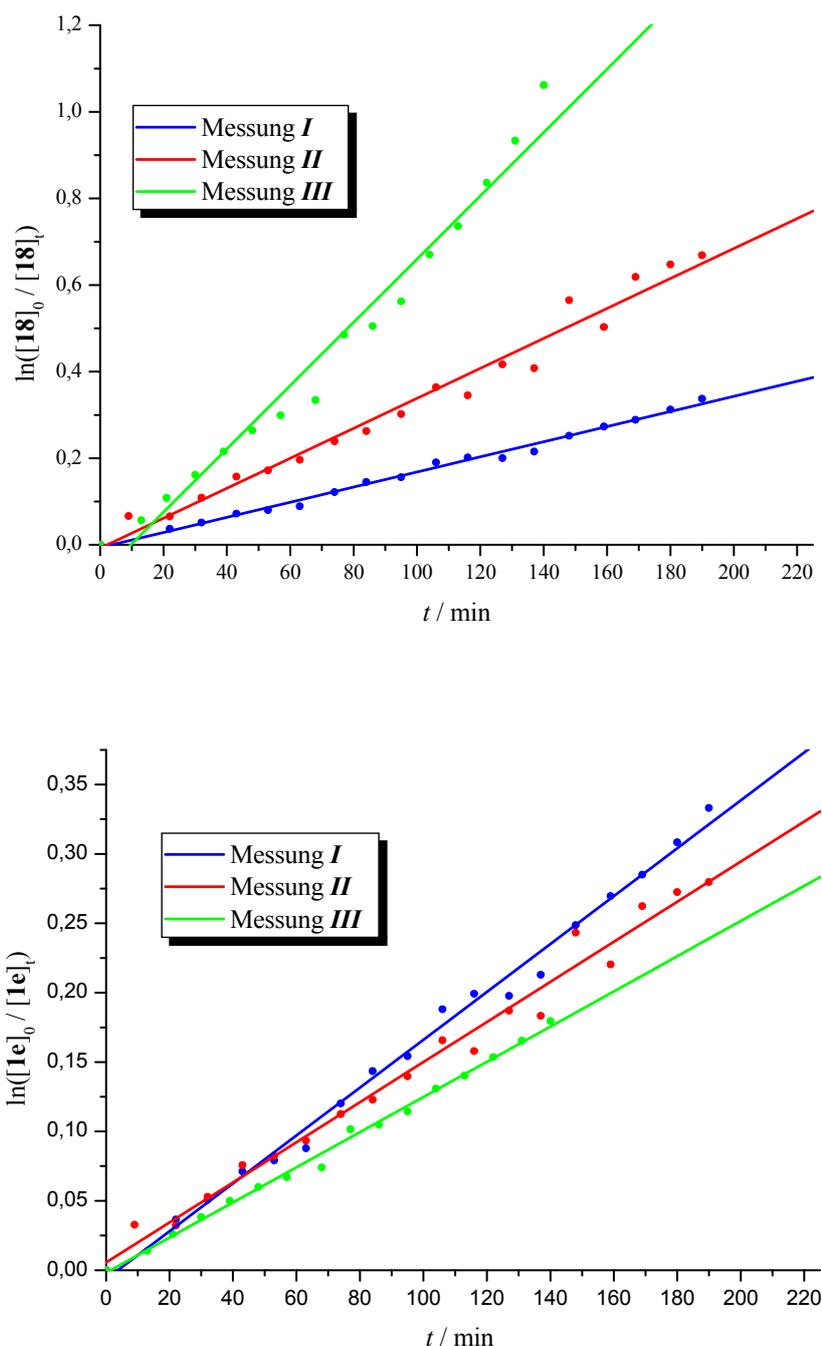
Es ist deutlich zu erkennen, dass mit fortlaufender Zeit die Signale des Dithiolato-Komplexes **32** sowie des η<sup>2</sup>-Thioke-ton-Komplexes **35** intensiver werden und gleichzeitig diejenigen der detektierbaren Ausgangskomponente **18** in ihrer Intensität abnehmen. Um nun Aussagen über die Kinetik der beschriebenen Reaktionen treffen zu können, wurde wie folgt verfahren. Aus den Integralen der jeweiligen Pt<sup>0</sup>-Edukte **18–20**, welche für jeden Messpunkt<sup>6</sup> ermittelt wurden, kann unter Zuhilfenahme des internen Standards deren Konzentration zum Zeitpunkt *t* [Pt<sup>0</sup>]<sub>t</sub> mittels Gleichung 2-1 errechnet werden, wobei Area(Pt<sup>0</sup>) dem entsprechenden Integralwert entspricht.

$$[\text{Pt}^0]_t = [\text{Pt}^0]_0 \cdot \frac{\left( \frac{\text{Area}(\text{Pt}^0)_t}{\text{Area}(\text{Standard})} \right)}{\left( \frac{\text{Area}(\text{Pt}^0)_0}{\text{Area}(\text{Standard})} \right)} \quad (2-1)$$

Aus den Konzentrationen [Pt<sup>0</sup>]<sub>t</sub> wurden die respektive Konzentration von **1e** mittels Gleichung 2-2 berechnet.

$$[\mathbf{1e}]_t = [\mathbf{1e}]_0 - \frac{1}{2} \cdot ([\text{Pt}^0]_0 - [\text{Pt}^0]_t) \quad (2-2)$$

<sup>6</sup> Als Messpunkt ist hier das jeweilige <sup>31</sup>P NMR-Spektrum anzusehen.



**Abbildung 2.9:** Auftragung des natürlichen Logarithmus der relativen Konzentrationen von **18** (*oben*) und **1e** (*unten*) gegen die Zeit. Lineare Regression einer jeden Messreihe lieferte die jeweilige Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{obs}}$  (siehe Tabelle 2.2).

Anschließend wurden sämtliche Messreihen auf eine Reaktion erster Ordnung bzgl.  $[\text{Pt}^0]$  und  $[\mathbf{1e}]$  hin überprüft, indem  $\ln([\text{Pt}^0]_0 / [\text{Pt}^0]_t)$  bzw.  $\ln([\mathbf{1e}]_0 / [\mathbf{1e}]_t)$  gegen die Zeit aufgetragen und jeweils eine lineare Regression durchgeführt wurde. Man findet für sämtliche durchgeführten Experimente (Messungen *I–V*, Tabelle 2.2) einen linearen

Zusammenhang, was durch gute Korrelationskoeffizienten  $R$  untermauert wird.<sup>7</sup> In Abbildung 2.9 sind die Ergebnisse für die Reaktion von **18** mit **1e** bei verschiedenen Anfangskonzentrationsverhältnissen graphisch dargestellt.

Aus Abbildung 2.9 sowie Tabelle 2.2 ist ersichtlich, dass die Geschwindigkeitskonstanten, bezogen auf **1e**  $\{k_{\text{obs}}(\mathbf{1e})\}$  untereinander vergleichbar sind, diejenigen bzgl. **18**  $\{k_{\text{obs}}(\mathbf{18})\}$  jedoch von Messung *I* nach *III* hin zunehmen. Dies wird verständlich, wirft man einen genaueren Blick auf die Anfangskonzentrationen der beteiligten Edukte. Um vertretbare Akkumulationszeiten der <sup>31</sup>P NMR-Spektren sowie eine gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu gewährleisten, bleibt  $[\mathbf{18}]_0$  in allen drei Messreihen unverändert hoch und bewegt sich nahe der Sättigungskonzentration. Jedoch wird  $[\mathbf{1e}]_0$  von *I* nach *III* sukzessive verdoppelt. Da dementsprechend auch die absolute Menge an **1e** verdoppelt wird, erhöht sich ebenfalls die Verbrauchsgeschwindigkeit von **18**, was gleichbedeutend mit einer Verdopplung von  $k_{\text{obs}}(\mathbf{18})$  ist. In Anbetracht der Messgenauigkeit dieser Methode bewegen sich die Abweichungen von  $k_{\text{obs}}(\mathbf{18})$  sowie  $k_{\text{obs}}(\mathbf{1e})$  untereinander in einem vertretbaren Rahmen.

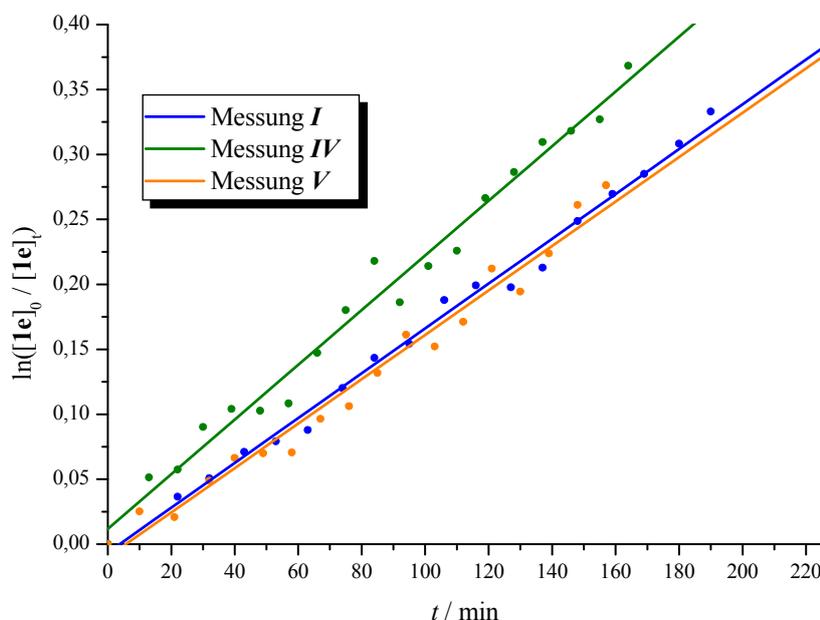
**Tabelle 2.2:** Parameter der <sup>31</sup>P NMR-spektroskopischen Kinetikuntersuchungen bzgl. der Reaktionen von **18–20** mit **1e**, sowie die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für eine Reaktion erster Ordnung bezogen auf die Konzentration der Pt<sup>0</sup>-Ausgangsverbindung  $\{k_{\text{obs}}(\text{Pt}^0)\}$  bzw. auf die von **1e**  $\{k_{\text{obs}}(\mathbf{1e})\}$ .

|            | Pt <sup>0</sup> | m <sub>Pt<sup>0</sup></sub> /mg | m <sub>1e</sub> /mg | [Pt <sup>0</sup> ] <sub>0</sub> /mol×L <sup>-1</sup> | [1e] <sub>0</sub> /mol×L <sup>-1</sup> | k <sub>obs</sub> (Pt <sup>0</sup> )/min <sup>-1</sup> | k <sub>obs</sub> (1e)/min <sup>-1</sup> |
|------------|-----------------|---------------------------------|---------------------|--|--|---|---|
| <i>I</i>   | <b>18</b>       | 16,53                           | 4,56                | 2,81×10 <sup>-2</sup>                                | 1,42×10 <sup>-2</sup>                  | 1,75×10 <sup>-3</sup>                                 | 1,73×10 <sup>-3</sup>                   |
| <i>II</i>  | <b>18</b>       | 16,51                           | 9,00                | 2,80×10 <sup>-2</sup>                                | 2,80×10 <sup>-2</sup>                  | 3,46×10 <sup>-3</sup>                                 | 1,44×10 <sup>-3</sup>                   |
| <i>III</i> | <b>18</b>       | 16,56                           | 17,98               | 2,81×10 <sup>-2</sup>                                | 5,59×10 <sup>-2</sup>                  | 7,31×10 <sup>-3</sup>                                 | 1,27×10 <sup>-3</sup>                   |
| <i>IV</i>  | <b>19</b>       | 15,45                           | 4,50                | 2,80×10 <sup>-2</sup>                                | 1,40×10 <sup>-2</sup>                  | 2,11×10 <sup>-3</sup>                                 | 2,10×10 <sup>-3</sup>                   |
| <i>V</i>   | <b>20</b>       | 16,03                           | 4,56                | 2,80×10 <sup>-2</sup>                                | 1,42×10 <sup>-2</sup>                  | 1,75×10 <sup>-3</sup>                                 | 1,71×10 <sup>-3</sup>                   |

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung der Reaktion von **18** mit **1e**  $\{k_{\text{obs}}(\mathbf{1e})\}$  unabhängig von der Anfangskonzentration der beteiligten Edukte ist. In einem zweiten Experiment wurde der Einfluss der Bisphosphanliganden auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei jeweils gleichem Verhältnis der Anfangskonzentrationen  $[\text{Pt}^0]_0$  und  $[\mathbf{1e}]_0$  untersucht (Messung *I*, *IV* und *V* in Tabelle 2.2). In Abbildung 2.10 sind die entsprechenden Graphen für die Ermittlung von  $k_{\text{obs}}(\mathbf{1e})$  dargestellt. Die ermittelten

<sup>7</sup> Dieser liegt im Bereich von 0,98747 bis 0,99776. Die Messreihen wurden ebenfalls durch Auftragen von  $1/[\text{Pt}^0]_t$  bzw.  $1/[\mathbf{1e}]_t$  gegen die Zeit auf eine Reaktion 2. Ordnung hin überprüft. Hier zeigte sich jedoch eine deutlich schlechtere Korrelation der beiden Variablen.

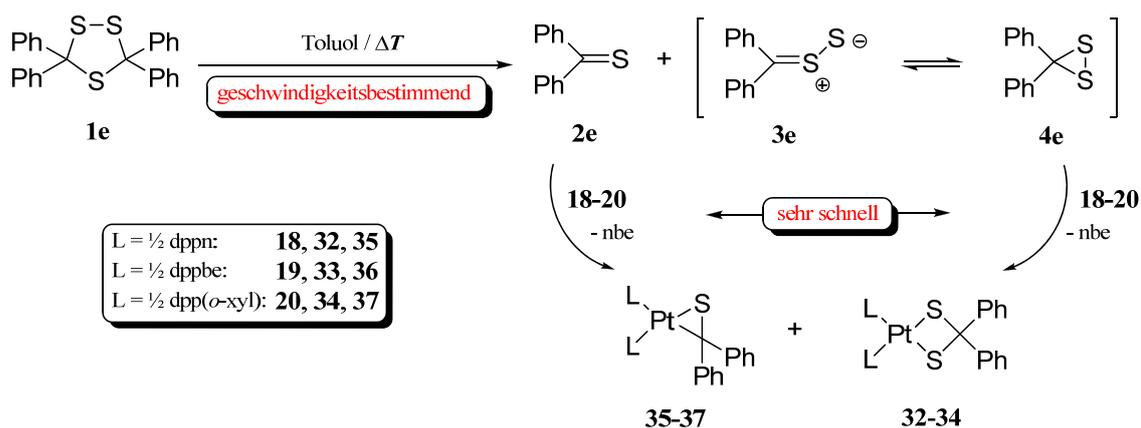
Geschwindigkeitskonstanten liegen allesamt in einer vergleichbaren Größenordnung, was den Schluss zulässt, dass die Natur des (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>(η<sup>2</sup>-nbe)-Komplexes **18–20** keinen Einfluss auf die Reaktionsordnung und -geschwindigkeit ausübt. Die Abweichungen untereinander können abermals durch Messungenauigkeiten, bedingt durch die eher einfache Methode, erklärt werden, bewegen sich jedoch in einem akzeptablen Bereich.<sup>8</sup>



**Abbildung 2.10:** Darstellung des natürlichen Logarithmus der relativen Konzentrationen von **1e** gegen die Zeit für die Reaktionen von **18–20** mit **1e** bei einem Konzentrationsverhältnis  $[Pt^0]_0/[1e]_0 = 2/1$ . Lineare Regression einer jeden Messreihe lieferte die entsprechenden Werte für  $k_{\text{obs}}(\mathbf{1e})$  (Messreihen *I*, *IV* und *V* aus Tabelle 2.2).

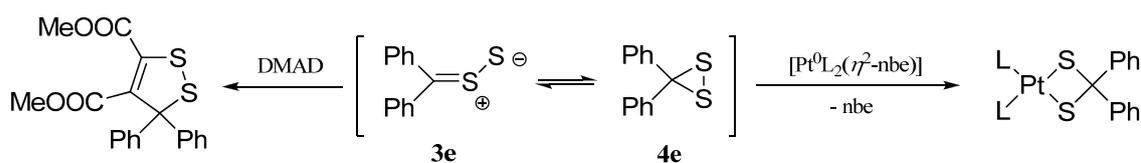
Die so erhaltenen Informationen über die Kinetik der Umsetzung von **1e** mit **18–20** gestatten es nun, einen plausiblen Reaktionsmechanismus zu entwerfen (Schema 2.11). Die Reaktion beginnt mit der thermisch induzierten [3+2]-Cycloreversion von **1e**. Hierbei wird Thiobenzophenon (**2e**) sowie Diphenylthiosulfin (**3e**) freigesetzt. Dass dieser Initialschritt unimolekularen Charakters und geschwindigkeitsbestimmend für die Gesamtreaktion ist, konnte durch die experimentell bestimmte Unabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{obs}}(\mathbf{1e})$  von den Anfangskonzentrationen  $[Pt^0]_0$  sowie  $[1e]_0$  verifiziert werden.

<sup>8</sup> Als Faktoren, welche die Abweichungen der Messwerte hervorrufen sind hier im Wesentlichen das Signal-Rausch-Verhältnis der jeweiligen <sup>31</sup>P NMR-Spektren, daraus resultierende Fehler bei der Integration der <sup>31</sup>P NMR-Signale sowie Ungenauigkeiten beim Einwiegen der Edukte zu erwähnen.



**Schema 2.11:** Experimentell bestätigter Mechanismus der Umsetzung von (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>-Komplexen mit dem 3,3,5,5-Tetraphenyl-1,2,4-trithiolan (**1e**). Dieser ist nur für Komplexe mit verbrückenden, bidentaten Phosphanliganden gültig.

Das so generierte **3e** steht mit seinem Isomer, dem Diphenyldithiiran (**4e**), im Gleichgewicht, welches äußerst schnell durch die jeweilige Pt<sup>0</sup>-Komponente **18–20** unter Bildung der Dithiolato-Komplexe **32–34** aus selbigem entzogen wird. Auch **2e** wird kontinuierlich und sehr schnell durch **18–20** aus der Reaktionslösung entfernt und es entstehen die  $\eta^2$ -Thioke-ton-Komplexe **35–37**. Das Gleichgewicht zwischen **3e** und **4e** ist für die Bildung von **32–34** essentiell, da diese nur aus **4e**, nicht aber aus **3e**, entstehen können. Vergewenwärtigt man sich, dass es HUISGEN gelang, **3e** erfolgreich in Lösung nachzuweisen,<sup>[58,160]</sup> ist es also möglich, abhängig vom verwendeten Abfangreagenz, entweder selektiv das Diphenylthiosulfon (**3e**) oder aber das Diphenyldithiiran (**4e**) aus der Reaktionsmischung zu entziehen (Schema 2.12).



**Schema 2.12:** Vergleich der Abfangmethoden von **3e** und **4e** durch DMAD bzw. ein Pt<sup>0</sup>-Komplexfragment.

## 2.4 UNSYMMETRISCH SUBSTITUIERTE 1,2,4-TRITHIOLANE UND PT<sup>0</sup>-KOMPLEXFRAGMENTE

### 2.4.1 Synthese von unsymmetrischen 1,2,4-Trithiolanen

Ist von unsymmetrisch substituierten 1,2,4-Trithiolanen die Rede, so gibt es hier prinzipiell zwei mögliche Verbindungstypen. Zum einen können jeweils zwei unterschiedliche Substituenten an jedem C-Atom beherbergt sein. Andererseits sind auch Verbindungen bekannt, die zwei unterschiedlich substituierte C-Einheiten besitzen, die jeweils mit dem gleichen Rest versehen sind (Schema 2.13). Als Substituenten kommen sowohl Alkyl- als auch Arylgruppen in Betracht.

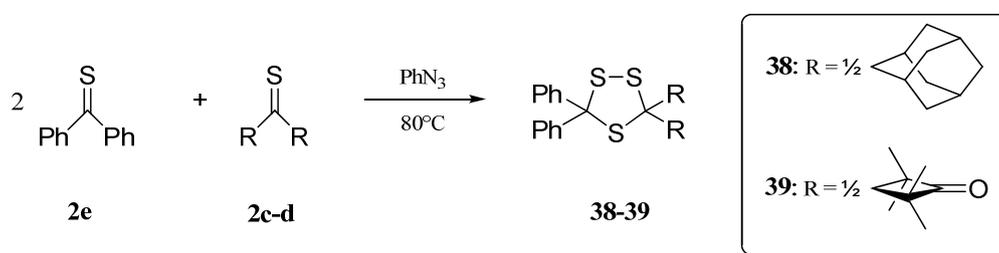


**Schema 2.13:** Zwei mögliche Formen von unsymmetrisch C-substituierten 1,2,4-Trithiolanen.

Für die Synthese von unsymmetrisch C-substituierten Verbindungen vom Typ **I** sind einige Methoden in der Literatur beschrieben.<sup>9</sup> Beispielsweise liefert die Umsetzung der entsprechenden Ketone bzw. Aldehyde mit H<sub>2</sub>S-Gas, Schwefelblüte und primären bzw. sekundären Aminen als Katalysatoren die gewünschten Verbindungen in guten Ausbeuten.<sup>[164]</sup> Als ein entscheidendes Intermediat wird hier das jeweilige Dihydroxy-disulfid angenommen, welches durch Reaktion mit H<sub>2</sub>S und anschließender Abspaltung von H<sub>2</sub>O das 1,2,4-Trithiolan liefert. Eine ähnliche Variante besteht in der Umsetzung von Carbonylverbindungen mit H<sub>2</sub>S in Anwesenheit von elementarem Iod.<sup>[165]</sup> Weiterhin können derartige Heterocyclen auch direkt durch Umsetzung von Ketonen mit P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> in Pyridin erhalten werden, wobei immer die jeweilige Thiocarbonyl-Verbindung als Nebenprodukt erhalten wird.<sup>[166]</sup> Letztere wird primär gebildet und liefert durch Reaktion mit überschüssigem P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> die Zielverbindung. Demnach können 1,2,4-Trithiolane ebenfalls aus den entsprechenden Thiocarbonyl-Verbindungen synthetisiert werden. Dies kann beispielsweise durch Behandeln mit elementarem Schwefel geschehen.<sup>[167]</sup>

<sup>9</sup> Sämtliche hier erwähnten Synthesemethoden lassen sich natürlich sinngemäß auch für symmetrisch substituierte Vertreter anwenden.

Die Synthese von aryl-alkyl-substituierten 1,2,4-Trithiolanen des Typs **II** gestaltet sich hingegen grundsätzlich anders. Etabliert haben sich Varianten, in denen ein *in situ* generiertes Thiocarbonyl-S-sulfid mit einem Thioketon in einer [3+2]-Cycloaddition umgesetzt wird. Zweckmäßigerweise überführt man die aromatische Komponente in das Thiosulfin, da dieses dank mesomerer Effekte unter Einbeziehung des aromatischen  $\pi$ -Systems stabilisiert ist. Demzufolge sind aromatische Thioketone reaktiver in Hinblick auf die Generierung von Thiosulfinen, was auch experimentell bestätigt werden konnte.<sup>[168]</sup> Diese gesteigerte Reaktivität konnte auch anhand von [3+2]-Cycloadditionen verschiedener Thiocarbonyl-Verbindungen mit Diphenyldiazomethan bestätigt werden, wobei hier das Ausmaß der Polarisierbarkeit der C=S-Bindung als entscheidendes Kriterium angesehen wurde.<sup>[169]</sup>

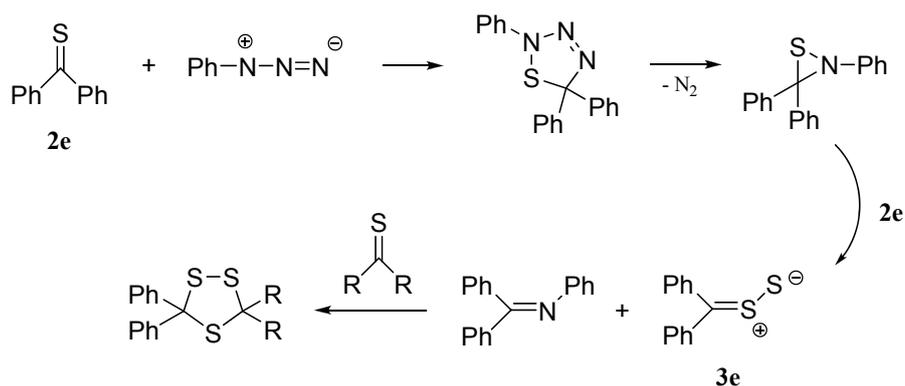


**Schema 2.14:** Synthese der beiden unsymmetrisch substituierten 1,2,4-Trithiolane **38** und **39** mittels der Phenylazid-Methode.

Die Erzeugung von aromatischen Thiosulfinen kann auf verschiedene Art und Weise gelingen. HUISGEN stellte eine Metathesereaktion unter Beteiligung des 1,2,4-Trithiolans **1e** vor.<sup>[160]</sup> Wie bereits geschildert, zerfällt dieses bei leicht erhöhten Temperaturen in einer [3+2]-Cycloreversion in Diphenylthiosulfin (**3e**) und Thiobenzophenon (**2e**). Ist nun ein aliphatisches Thioketon zugegen, wird dieses mit **3e** zum gemischt-substituierten 1,2,4-Trithiolan reagieren. Entscheidend hierbei ist, dass das Produkt eine erhöhte thermische Stabilität verglichen mit **1e** besitzt. Andernfalls würde es unter diesen Bedingungen sofort wieder zerfallen. Das Produkt kann entweder säulenchromatographisch oder durch Kristallisation in reiner Form erhalten werden. Andererseits können die benötigten Thiosulfine auch durch Schwefeltransfer erzeugt werden. Hier haben sich vor allem Varianten mit Thiiranen,<sup>[58,160]</sup> 1,2,3,4-Thiatriazolen<sup>[170]</sup> und Phenylazid<sup>[171-176]</sup> durchgesetzt. Bei den beiden letztgenannten Methoden stellt ein *in situ* generiertes Thiaziridin das eigentliche Schwefeltransferreagenz dar (vgl. Schema 2.15). Unter diesen Bedingungen lassen sich ebenfalls aliphatische Thioketone in

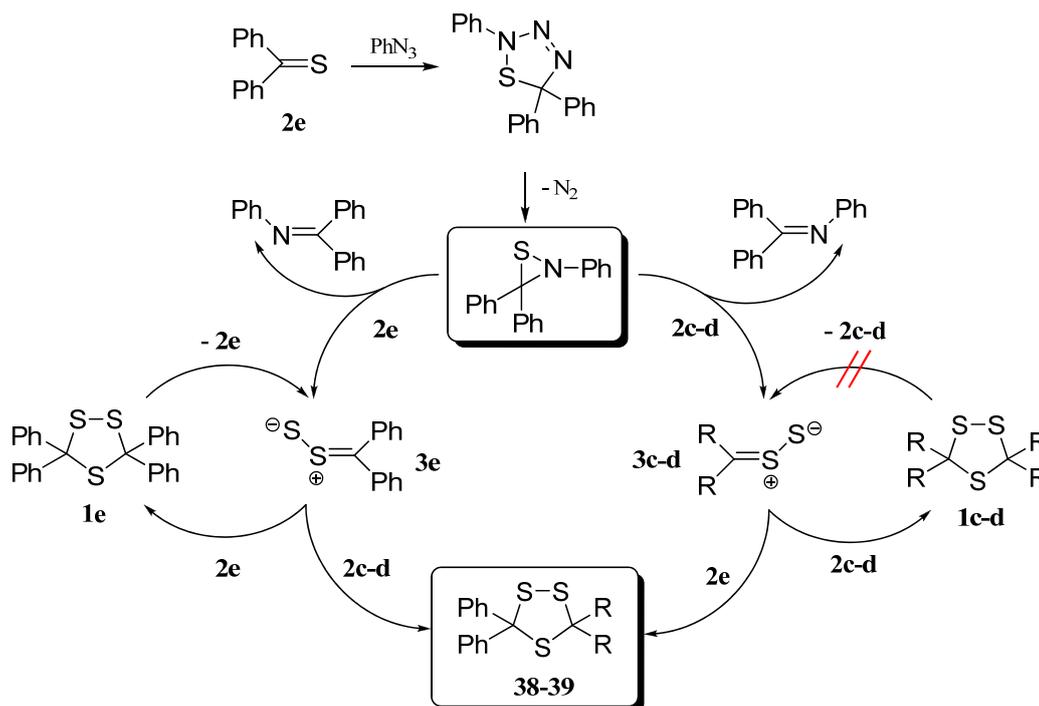
die entsprechenden Thiosulfine überführen, was die Synthese von unsymmetrisch alkyl-alkyl-substituierten 1,2,4-Trithiolanen vom Typ **II** gestattet.<sup>[170–172,175]</sup>

In der vorliegenden Arbeit wurden ausschließlich aryl-alkyl-substituierte 1,2,4-Trithiolane vom Typ **II** hergestellt und auf ihre Reaktivität bzgl. Pt<sup>0</sup>-Komplexfragmenten untersucht. Als zwei typische Vertreter dieser Stoffklasse sollen die Verbindungen **38** und **39** im Focus stehen, welche jeweils die Diphenylmethylene-Einheit sowie eine *spiro*-Adamantyl- (**38**) bzw. eine *spiro*-2,2,4,4-Tetramethyl-cyclobuta-3-on-Einheit (**39**) aufweisen.



**Schema 2.15:** Vorgeschlagener Mechanismus der Synthese von aryl-alkyl-substituierten 1,2,4-Trithiolanen des Typs **II** mittels der Phenylazid-Methode.

Die Synthese beider Heterocyclen erfolgte mittels der von MŁOSTOŃ etablierten Phenylazid-Methode (Schema 2.14).<sup>[173,174]</sup> Die Reaktion beginnt mit einer [3+2]-Cycloaddition von Phenylazid und **2e**, wobei sich das 1,2,3,4-Thiaziridin bildet. Unter Abgabe von N<sub>2</sub> entsteht das Thiaziridin, welches als S-Donor bzgl. eines zweiten Moleküls **2e** fungiert. Neben dem *N*-(Diphenylmethylene)anilin wird ebenfalls das 1,3-dipolare Diphenylthiosulfon (**3e**) generiert, welches mit der zweiten, aliphatischen Thiocarbonylkomponente (**2c** bzw. **2d**) zum gemischt substituierten 1,2,4-Trithiolan abreagiert. Prinzipiell können in dieser Drei-Komponenten-Reaktion auch **2c** und **2d** als S-Akzeptoren fungieren und es können die entsprechenden Thiosulfine (**3c** und **3d**) entstehen. Dies wurde in anderen Versuchen durch die Bildung der dialkylsubstituierten 1,2,4-Trithiolane **1c** bzw. **1d** bestätigt.<sup>[171,173,174]</sup> Da jedoch aromatische Thioketone deutlich bessere S-Akzeptoren als ihre aliphatischen Pendants sind,<sup>[168,173,174,176]</sup> ist der S-Transfer auf ein Molekül **2e** hier wesentlich wahrscheinlicher. Dies konnte auch durch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente untermauert werden.



**Schema 2.16:** Zwei mögliche Wege, die, ausgehend vom 2,3,3-Triphenylthiaziridin, die Bildung der 1,2,4-Trithiolane **38** und **39** erklären. **Links:** Bildung des Diphenylthiosulfins (**3e**) und dessen Abfangreaktionen. Etwaig gebildetes **1e** zerfällt unter den Reaktionsbedingungen sofort wieder in **2e** und **3e**; **Rechts:** Generierung der aliphatischen Thiosulfine **3c** und **3d** und deren mögliche Folgereaktionen. Die 1,2,4-Trithiolane **1c** und **1d** sind unter diesen Bedingungen stabil und gehen keine [3+2]-Cycloreversion in **3c-d** und **2c-d** ein.

Nach Beendigung der Reaktion (siehe Schema 2.14) wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch getrennt. Neben **38** bzw. **39** konnten lediglich die Thioketone **2c-d**, sowie das ebenfalls gebildete *N*-(Diphenylmethyl)anilin (siehe Schema 2.15) identifiziert werden. Sollten die aliphatischen Thiosulfine **3c** bzw. **3d**, während der Umsetzung entstehen, so würde einerseits eine [3+2]-Cycloaddition mit **2e** unter Bildung von **38** bzw. **39**, andererseits aber auch eine Reaktion mit **2c** bzw. **2d** zu erwarten sein (Schema 2.16). Letztere würde die Anwesenheit der thermisch äußerst stabilen Verbindungen **1c** bzw. **1d** in der Reaktionsmischung zur Folge haben. Da keine Hinweise<sup>10</sup> für die Anwesenheit von **1c** bzw. **1d** in den Reaktionsmischungen zu finden waren, kann eine Beteiligung von **3c** und **3d** ausgeschlossen und der in Schema 2.15 bzw. Schema 2.16 (**links**) vorgeschlagene Reaktionspfad als sehr wahrscheinlich angenommen werden.

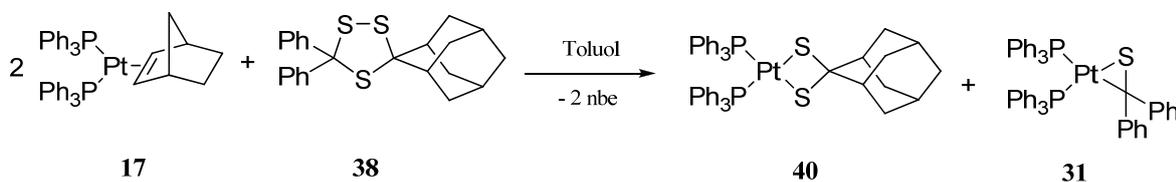
Die beiden 1,2,4-Trithiolane **38** und **39** konnten nach oben beschriebener Methode analysenrein erhalten werden. Die vermutete Konstitution beider Verbindungen wurde <sup>1</sup>H NMR- und <sup>13</sup>C NMR-spektroskopisch bestätigt, wobei die ermittelten Daten sehr gut

<sup>10</sup> Es wurden weder Hinweise in diversen Dünnschichtchromatogrammen, noch in den <sup>1</sup>H NMR- bzw. <sup>13</sup>C NMR-Spektren der jeweiligen Rohprodukte gefunden.

mit den in der Literatur beschriebenen übereinstimmen.<sup>[173,174]</sup> Die <sup>13</sup>C NMR-Spektren zeigen für **38** und **39** jeweils zwei Signale im Bereich von 95 bis 85 ppm, welche den beiden chemisch inäquivalenten, quartären C-Atomen des Trithiolanrings zuzuordnen sind. Das <sup>1</sup>H NMR-Spektrum von **39** zeigt zwei Signale bei 1,44 bzw. 1,35 ppm, was auf je zwei chemisch unterschiedliche Methylgruppen des Cyclobutanon-Rings hindeutet. Dies wird auch im <sup>13</sup>C NMR-Spektrum bestätigt, wo ebenfalls zwei Signale bei 26,1 und 21,4 ppm für die Methylgruppen zu beobachten sind.

#### 2.4.2 Reaktion von **38** mit [Pt<sup>0</sup>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-nbe)]

Versetzt man eine blass-gelbe Toluol-Lösung von [Pt<sup>0</sup>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-nbe)] (**17**) mit dem unsymmetrischen 1,2,4-Trithiolan **38**, so ist alsbald eine Intensivierung der gelben Farbe zu verzeichnen. Auf dem Dünnschichtchromatogramm dieser Mischung sind neben **17** und **38** zwei neue Verbindungen erkennbar. Das <sup>31</sup>P NMR-Spektrum zeigt neben noch vorhandenem **17** eine neues Singulett mit entsprechenden <sup>195</sup>Pt-Satelliten (δ = 25,86; <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 2940 Hz) und ein typisches AB-Spinsystem (δ = 25,69/25,09; <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 4526/3088 Hz). Die chemischen Verschiebungen sowie die <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub>-Werte deuten auf ein Gemisch aus Dithiolato- sowie η<sup>2</sup>-Thioketon-Komplex hin, wie es bereits bei ähnlichen Umsetzungen beobachtet werden konnte.<sup>[59,77,80]</sup> Das AB-Spinsystem konnte anhand seiner <sup>31</sup>P NMR-spektroskopischen Parameter als der bekannte η<sup>2</sup>-Thiobenzophenon-Komplex **31** identifiziert werden.<sup>[80]</sup> Bei dem A<sub>2</sub>-Spinsystem handelt es sich demnach um den mit einer *spiro*-Adamantyl-Einheit substituierten Dithiolato-Komplex **40**,<sup>[80]</sup> welcher ebenfalls bereits in der Literatur erwähnt wurde<sup>11</sup> (Schema 2.17).

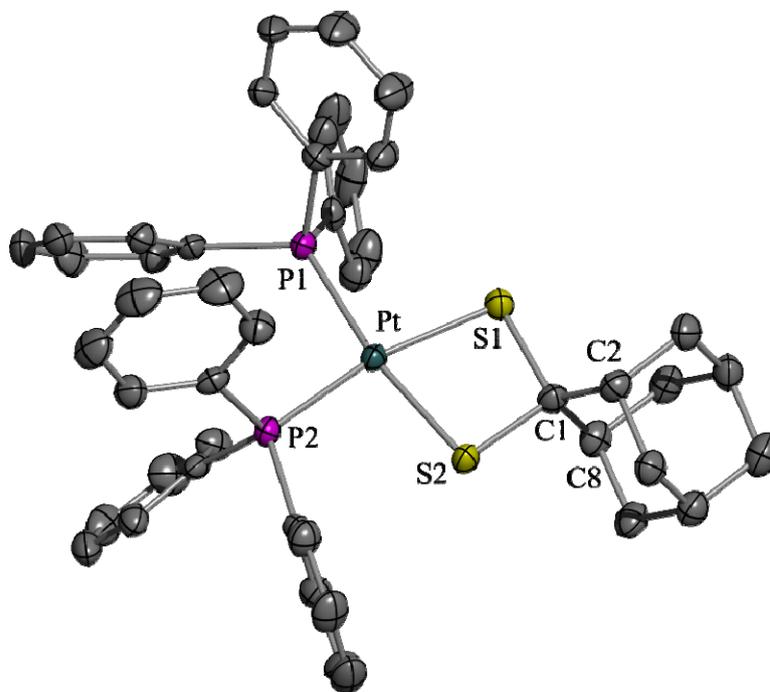


**Schema 2.17:** Die Reaktion von **17** mit **38** liefert selektiv den *spiro*-adamantylsubstituierten Dithiolato-Komplex **40** und den η<sup>2</sup>-Thiobenzophenon-Komplex **31**

Letzterer kann aus dem Reaktionsgemisch durch fraktionierte Kristallisation (Eindiffundieren von Pentan in eine gesättigte THF-Lösung) analysenrein erhalten werden. Die postulierte Zusammensetzung konnte mittels Elementaranalyse und

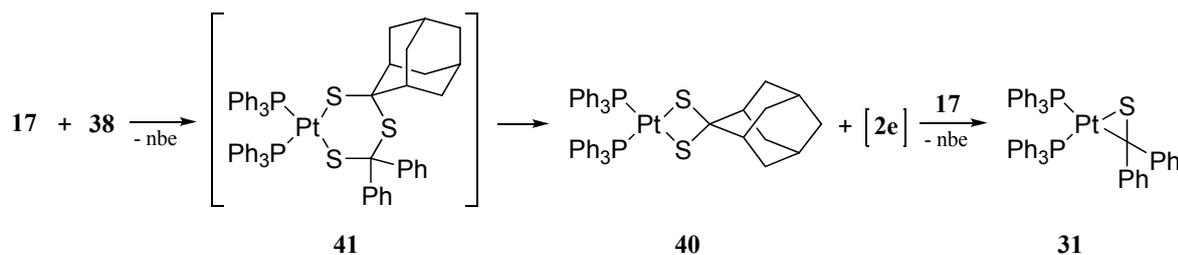
<sup>11</sup> Es sind hier lediglich die <sup>31</sup>P NMR-spektroskopischen Daten angegeben.

Massenspektrometrie belegt werden. Im Massenspektrum deuten der Molpeak ( $m/z = 917$ ), das Signal bei  $m/z = 750$  ( $[\text{PPh}_3]_2\text{PtS}^+$ ) sowie das beobachtete Fragmentierungsmuster auf die Konstitution von **40**. Letztendlich konnte diese mittels Röntgenstrukturanalyse eindeutig bestätigt werden. Das entsprechende Ergebnis ist in Abbildung 2.11 dargestellt.



**Abbildung 2.11:** Molekülstruktur von **40** (Schwungungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt–P1 2,2980(8), Pt–P2 2,2751(8), Pt–S1 2,3247(8), Pt–S2 2,3012(8), C1–S1 1,862(3), C1–S2 1,851(3), P1–Pt–P2 98,89(3), S1–Pt–S2 75,79(3), Pt–S1–C1 91,66(10), Pt–S2–C1 92,69(10), S1–C1–S2 99,84(15), C2–C1–C8 108,8(3).

Die Anordnung der Liganden um das Platinzentrum ist verzerrt quadratisch-planar. Die Bindungslängen und -winkel sind vergleichbar mit denen anderer ähnlicher Dithiolato-Komplexe.<sup>[59,77]</sup> Auch hier ist, bedingt durch die Methylenbrücke, der Winkel S1–Pt–S2 (75,79(3)°) deutlich kleiner als der Bisswinkel der PPh<sub>3</sub>-Liganden (98,89(3)°). Wie kann man nun die beobachtete selektive Bildung von **31** und **40** aus dem unsymmetrisch substituierten 1,2,4-Trithiolan **38** erklären? Wie bereits dargelegt, stehen für eine derartige Reaktion zwei mögliche Initialschritte zur Verfügung, welche die Anwesenheit der beobachteten Produkte zu erklären im Stande sind.



**Schema 2.18:** Vorgeschlagener Mechanismus für die Reaktion von **17** mit dem unsymmetrisch substituierten 1,2,4-Trithiolan **38**.

Da **38** bis zum Schmelzpunkt (132–134°C) stabil ist, entfällt unter diesen Reaktionsbedingungen eine [3+2]-Cycloreversion in Thiosulfon und Thioketon, wie sie für **1e** beobachtet werden konnte (vgl. Abschnitt 2.3.4), als Initialschritt. Vielmehr scheint die Reaktion mit einer oxidativen Addition der S–S-Bindung von **38** an das (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt<sup>0</sup>-Komplexfragment unter Bildung des 6-gliedrigen Platinacyclus **41** zu beginnen (Schema 2.18). Jedoch konnte dieser, anders als es für die unsubstituierte Verbindung **24** der Fall war (siehe Kapitel 2.2), nicht <sup>31</sup>P NMR-spektroskopisch identifiziert werden. In einem anschließenden intramolekularen<sup>12</sup> Prozess fragmentiert **41** selektiv in **40** und **2e**, welches von einem zweiten Äquivalent **17** abgefangen wird. Ausgehend vom postulierten Intermediat **41** ist natürlich eine zweite Fragmentierungsmöglichkeit denkbar. Ebenso könnten der Diphenylmethandithiolato-Komplex **30** und Thioadamantanon generiert werden, wobei letzteres mit **17** zum entsprechenden η<sup>2</sup>-Thioadamantanon-Komplex abreagieren würde.

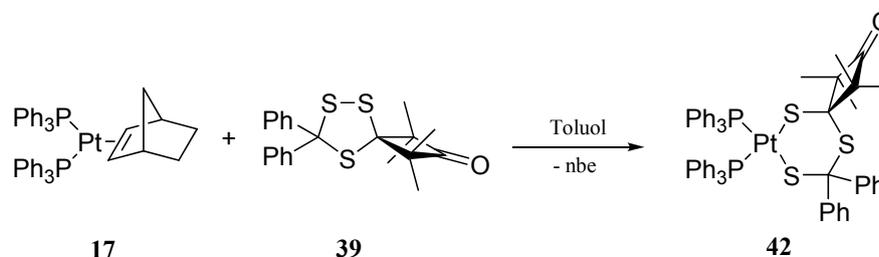
Die beobachtete selektive Eliminierung von Thiobenzophenon kann mit der frei werdenden Resonanzenergie erklärt werden.<sup>[168]</sup> Diese wird immer dann beobachtet, wenn die C=S-Bindung mit einem aromatischen π-System konjugativ verknüpft ist. Der zusätzliche Energiebeitrag stellt mit hoher Wahrscheinlichkeit die Triebkraft für die Abspaltung von **2e** aus **41** dar.

### 2.4.3 Reaktion von **39** mit [Pt<sup>0</sup>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-nbe)]

Setzt man nun das zweite unsymmetrisch substituierte 1,2,4-Trithiolan **39** mit **17** um, so ist auch hier eine recht langsame Farbänderung der anfangs blass-gelben Lösung nach zitronengelb zu beobachten. Auf dem DC der Reaktionslösung ist jedoch lediglich ein neues Produkt zu identifizieren. Im <sup>31</sup>P NMR-Spektrum kann neben **17** auch die

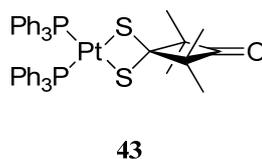
<sup>12</sup> Es sei daran erinnert, dass ein intramolekularer Zerfallsprozess von **41** lediglich eine Vermutung darstellt.

Anwesenheit eines neuen AB-Spinsystems ( $\delta = 24,90/23,50$ ;  $^1J_{P,Pt} = 2916/2896$  Hz) detektiert werden, was auf einen unsymmetrischen (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt-Komplex deutet. Die Verbindung kann aus dem Reaktionsgemisch nach Flash-Chromatographie über eine sehr kurze Säule (SiO<sub>2</sub>/THF) und anschließender Kristallisation aus THF/Pentan (Diffusionsmethode) in Form gelber Kristalle erhalten werden.



**Schema 2.19:** Die Umsetzung von **17** mit **39** liefert exklusiv den 6-gliedrigen Platinacyclus **42**, den ersten C-substituierten Vertreter dieser Verbindungsklasse.

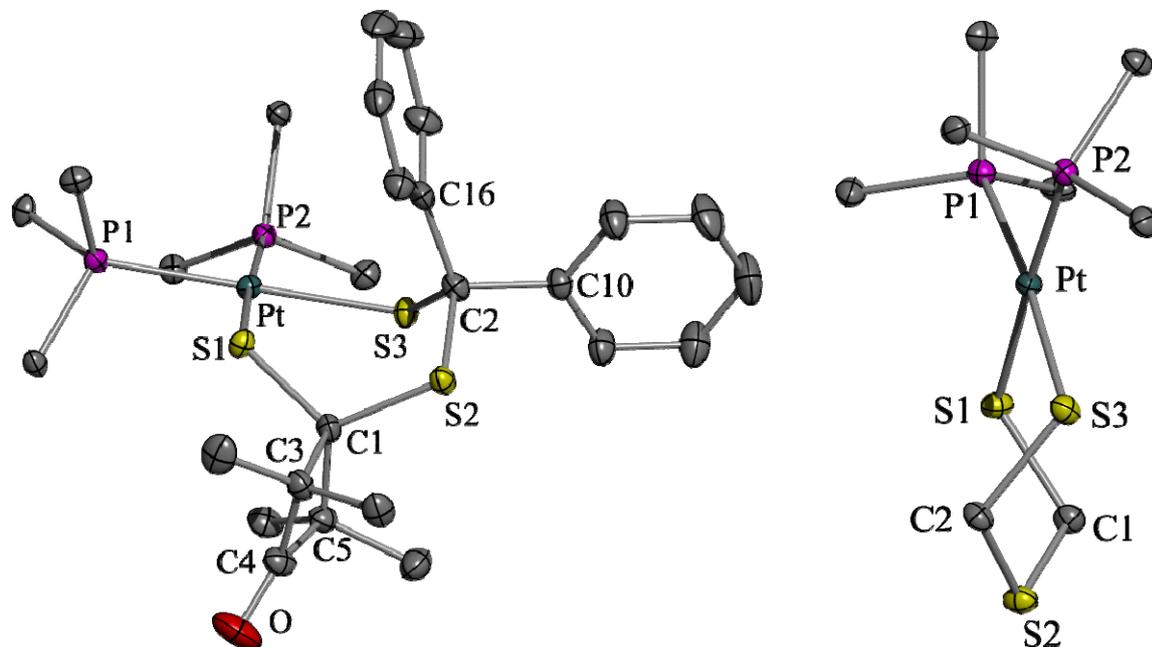
Das <sup>1</sup>H NMR-Spektrum zeigt zwei Signale im Bereich um 1,4 ppm, welche zwei Sätzen von chemisch inäquivalenten Methylgruppen entsprechen. Demnach ist die Tetramethyl-cyclobutanon-Einheit in diesem Komplex noch vorhanden. Weiterhin lassen sich nach Integration 40 aromatische Protonen zuordnen, was ebenfalls auf die Anwesenheit der C(Ph)<sub>2</sub>-Gruppe aus **39** schließen lässt. Basierend auf diesen Befunden wurde für die bis *dato* unbekannt Verbindung die in Schema 2.19 dargestellte Struktur **42** postuliert. Weitere Bestätigung findet diese im <sup>13</sup>C NMR-Spektrum, wo ebenfalls zwei Signale für die Methylgruppen gefunden werden. Zusätzlich lassen sich jedoch im Bereich von 60 bis 70 ppm zwei Signale für die quartären C-Atome des Trithiolanrings erkennen.



**Schema 2.20:** Der bereits bekannte Dithiolato-Komplex **43**. Der Peak bei  $m/z = 907$  im Massenspektrum von **42** entspricht einem Molekülkation mit analoger Konstitution.

Zwar ist im Massenspektrum der Molpeak nicht detektierbar, es treten aber typische Fragmentsignale auf, die auf die korrekte Konstitution von **42** schließen lassen. So findet sich bei  $m/z = 907$  ein Peak, welcher dem Fragment [(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>OS<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>, bzw. dem bekannten Komplex **43**<sup>[59]</sup> zuzuordnen ist. Bei  $m/z = 198$  ist das Signal von Thiobenzophenon [C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>S]<sup>+</sup> zu detektieren. Demnach ist **42** unter massenspektroskopischen Bedingungen nicht stabil und eliminiert bereitwillig Thiobenzophenon.

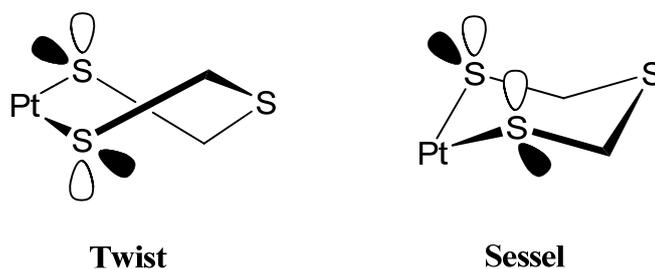
Dennoch wurde die erwartete Summenformel von **42** durch die korrekte Elementaranalyse bestätigt. Die Molekülgestalt konnte letztendlich durch das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden, welches in Abbildung 2.12 dargestellt ist.



**Abbildung 2.12:** *links:* Molekülstruktur von **42** (Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Phenylringe der PPh<sub>3</sub>-Liganden sind durch ihre *ipso*-C-Atome repräsentiert. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt–P1 2,3072(9), Pt–P2 2,2937(9), Pt–S1 2,3432(9), Pt–S3 2,3245(9), S1–C1 1,813(4), C1–S2 1,827(4), S2–C2 1,838(4), C2–S3 1,844(4), C4–O 1,210(5), P1–Pt–P2 99,63(3), S1–Pt–S3 90,88(3), Pt–S1–C1 112,20(12), S1–C1–S2 114,28(19), C1–S2–C2 106,68(16), S2–C2–S3 112,35(18), Pt–S3–C2 109,33(12); *rechts:* Ausschnitt aus der Molekülstruktur zur Verdeutlichung der *Twist*-Konformation des verzerrten Platina-6-Ringes.

Die Anordnung der Liganden um das Platinzentrum ist verzerrt quadratisch-planar. Bedingt durch die größere Brücken-Einheit C1–S2–C2, ist der Winkel S1–Pt–S3 mit 90,88(3)° im Vergleich zu den bereits beschriebenen Diphenylmethandithiolato-Komplexen deutlich aufgeweitet. Der 6-gliedrige Platinacyclus nimmt eine verzerrte *Twist*-Konformation ein (Abbildung 2.12, *rechts*). Den Grund hierfür stellt zum Einen wahrscheinlich die gegenseitige sterische Abstoßung der Substituenten an C1 und C2 dar, welche das Ausbilden einer in aller Regel energetisch begünstigten *Sessel*-Konformation verhindert. Eine weitere Erklärung ist in der elektrostatischen Abstoßung der freien Elektronenpaare von S1 und S3 zu suchen. In einer *Sessel*-Konformation des Sechsrings würden diejenigen in axialer Position eine verstärkte repulsive Wechselwirkung verspüren. Dies kann durch die Einnahme einer *Twist*-Anordnung umgangen werden, da hier sowohl

die äquatorialen als auch die axialen Elektronenpaare den maximalen Abstand voneinander besitzen (Schema 2.21).



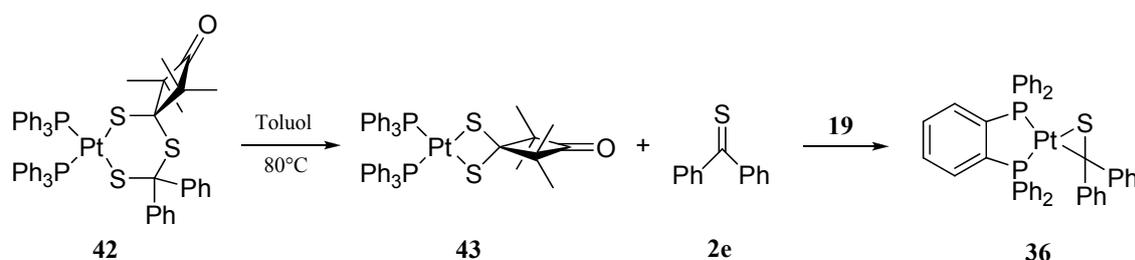
**Schema 2.21:** Vergleich der elektrostatischen Wechselwirkung der freien Elektronenpaare an S1 und S3 von Verbindung **42** in der *Twist*- und der *Sessel*-Konformation. Die schwarzen Orbitale kennzeichnen die äquatorialen freien Elektronenpaare, die weißen diejenigen in axialer Position.

Zwar konnten Komplexe des unsubstituierten 1,2,4-Trithiolans sowie dessen 4-*S*-Oxides mit dem (dpe)Pt- und in letzterem Fall auch mit dem (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt-Fragment erhalten werden,<sup>[134,146]</sup> jedoch wurde noch kein C-substituierter Vertreter dieser Art, wie ihn **42** darstellt, isoliert. Wurde im vorherigen Abschnitt im Zuge der Reaktion von **17** mit **38** über einen derartigen Komplex als Intermediat spekuliert, so stellt **42** einen stichhaltigen Anhaltspunkt für dessen mögliches Auftreten dar. Obwohl **42** bei Raumtemperatur im festen sowie im gelösten Zustand stabil ist, sollte er prinzipiell einer analogen Fragmentierung in Dithiolato-Komplex sowie Thioketon zugänglich sein. Diese könnte beispielsweise durch die Zufuhr thermischer Energie initiiert werden. Um die thermische Stabilität von **42** näher zu untersuchen, wurde eine Toluol-Lösung von **42** in einem NMR-Röhrchen auf ca. 80°C erhitzt. Hierbei war eine Verfärbung der anfangs gelben Lösung hin ins Grünliche zu beobachten (Abbildung 2.13).



**Abbildung 2.13:** *links:* Toluol-Lösung von **42**; *rechts:* die gleiche Probe nach 3 Stunden Erhitzen auf 80°C.

Das <sup>31</sup>P NMR-Spektrum zeigte ein Singulett bei  $\delta = 25,59$  ( $^1J_{P,Pt} = 2965$  Hz), welches dem bekannten Komplex **43**<sup>[59]</sup> zugeordnet werden kann. Der zweite denkbare Dithiolato-Komplex **30** konnte nicht detektiert werden. Demzufolge zerfällt **42** selektiv in **43** und Thiobenzophenon (**2e**) (Schema 2.22). Letzteres ist anhand seiner charakteristischen blauen Farbe zu erkennen, die sich hier in Kombination mit der gelben Farbe von **43** als grün offenbart (Abbildung 2.13, *rechts*).



**Schema 2.22:** Bei erhöhten Temperaturen zerfällt **42** selektiv in den Dithiolato-Komplex **43** und **2e**. Das Thioketon kann anschließend beispielsweise mit **19** abgefangen werden, woraufhin der  $\eta^2$ -Thioketon-Komplex **36** entsteht.

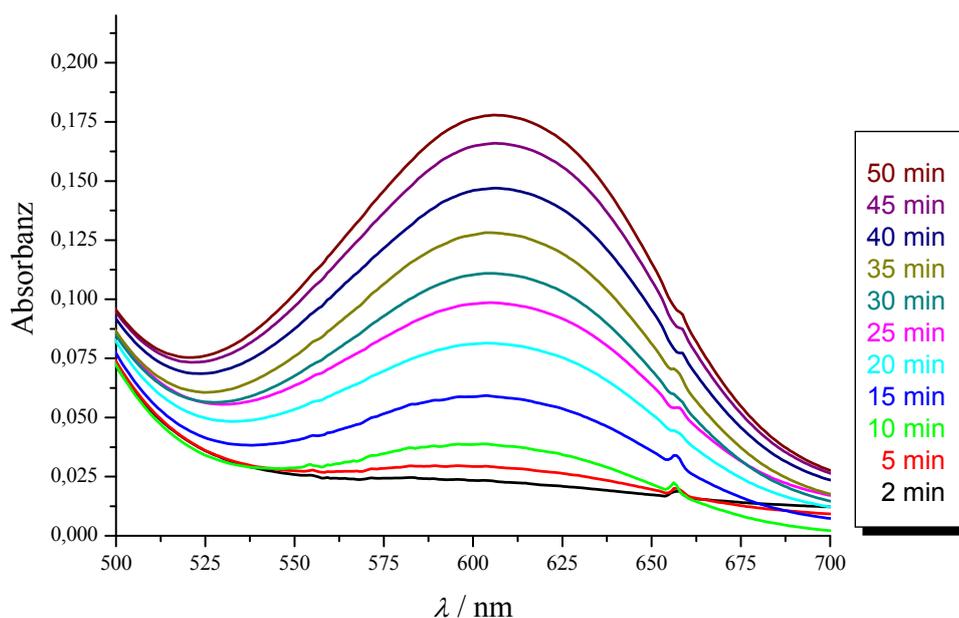
Andererseits kann das generierte **2e** auch durch Abfangreaktion mit einem (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>-Komplex als entsprechender  $\eta^2$ -Thiocarbonyl-Komplex <sup>31</sup>P NMR-spektroskopisch identifiziert werden (Schema 2.22). Diese selektive Fragmentierung kann abermals mit der Resonanzenergie erklärt werden, die bei der Freisetzung von **2e** aus **42** unter Bildung von **43** erzeugt wird.<sup>[168]</sup> Ein weiterer Erklärungsansatz besteht im Vergleich der Stabilität der beiden Thioketone **2e** und **2d**. Sollte **2d** aus **42** eliminiert werden, würde die Ringspannung der Cyclobutan-Einheit von **2d** durch die Ausbildung eines zweiten sp<sup>2</sup>-hybridisierten C-Atoms deutlich erhöht werden, weshalb aus energetischen Gesichtspunkten die exklusive Freisetzung von **2e** bei diesem Prozess begünstigt zu sein scheint. Aufgrund der relativen Stabilität von **42** kann dieser Komplex nun für Studien zum Mechanismus des Zerfalls derartiger Platinacyklen in Dithiolato-Komplex und Thioketon unter definierten Bedingungen herangezogen werden. In einem ersten Experiment wurde die Kinetik des Zerfalls von **42** untersucht, um Rückschlüsse auf die Reaktionsordnung ziehen zu können. Hierzu wurde der zeitliche Verlauf mittels UV-Vis-Spektroskopie verfolgt. Als Messgröße diente hier die Absorptionsbande des freigesetzten **2e** bei 604 nm, welche für dessen blaue Farbe verantwortlich ist. Die Reaktion wurde in einer temperierbaren Quarzküvette (d = 1 cm) direkt im UV-Vis-Spektrometer bei fünf unterschiedlichen Temperaturen (Tabelle 2.3) durchgeführt und in definierten Zeitabständen jeweils ein Spektrum aufgenommen. In

Abbildung 2.14 ist die Zunahme der Absorbanz  $A_{604}$  mit fortlaufender Reaktionszeit exemplarisch für Messung  $V$  dargestellt. Aus den  $A_{604}$ -Werten kann man die Konzentration von **2e** mittels des LAMBERT-BEERSCHEN Gesetztes (Gleichung 2-3) berechnen.

$$A_{604} = \varepsilon_{604} \cdot [2e] \cdot d \quad (2-3)$$

$$[2e]_t = \frac{A_{604}}{\varepsilon_{604} \cdot d} \quad (2-4)$$

Der Extinktionskoeffizient  $\varepsilon_{604}$  wurde experimentell bestimmt, indem Lösungen von **2e** verschiedener Konzentration vermessen wurden. Auftragen der gemessenen  $A_{604}$ -Werte gegen die Konzentration und anschließende lineare Regression liefert den Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon_{604} = 114,29 \text{ L} \times \text{mol}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ , welcher mit den in der Literatur beschriebenen Werten vergleichbar ist.<sup>[177–179]</sup> Die Konzentration von **2e** zu jedem Messpunkt  $t$  errechnet sich demzufolge nach Gleichung 2-4.



**Abbildung 2.14:** Zeitlicher Verlauf der UV-Vis-Spektren von **2e** in der Region um 600 nm (Messung  $V$ , siehe Tabelle 2.3). Die sukzessive Zunahme der Absorbanz  $A_{604}$  mit fortwährender Reaktionszeit ist deutlich zu erkennen.

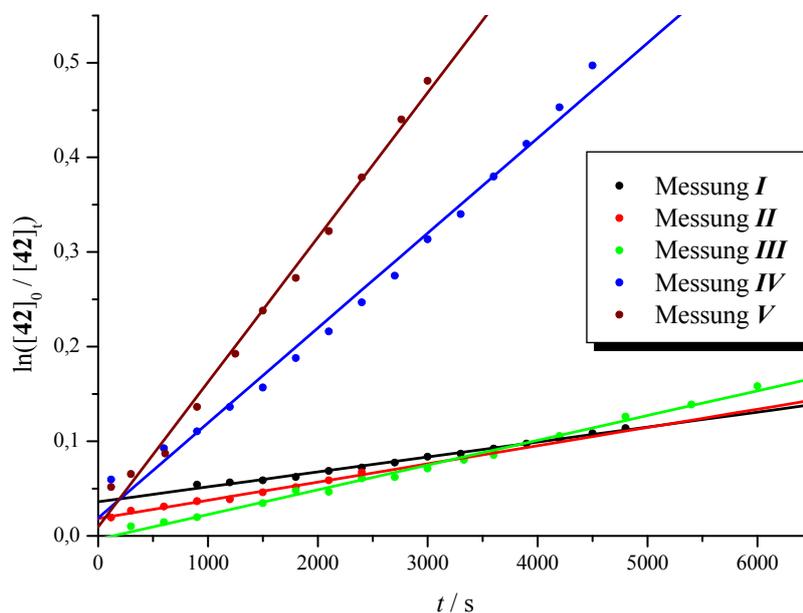
$$[42]_t = [42]_0 - [2e]_t \quad (2-5)$$

$$\ln \left( \frac{[42]_0}{[42]_t} \right) = \ln \left( \frac{[42]_0}{[42]_0 - [2e]_t} \right) = k \cdot t \quad (2-6)$$

Aus den Werten für  $[2e]_t$  kann nun die Konzentration von **42** zum Zeitpunkt  $t$  nach Gleichung 2-5 berechnet werden. Für den Fall einer Reaktion erster Ordnung ergibt sich das integrierte Geschwindigkeitsgesetz aus Gleichung 2-6. Nun wurde für jede Messreihe  $\ln([42]_0/[42]_t)$  gegen  $t$  aufgetragen und jeweils eine lineare Regression durchgeführt (Abbildung 2.15). Die so erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten, bezogen auf die Konzentration von **42**  $\{k_{\text{obs}}(\mathbf{42})\}$ , sind in Tabelle 2.3 aufgelistet.

**Tabelle 2.3:** Parameter der UV-Vis-spektroskopischen kinetischen Untersuchung des thermischen Zerfalls von **42** in **43** und **2e**, sowie die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten bzgl. der Konzentration von **42**  $\{k_{\text{obs}}(\mathbf{42})\}$  für eine Reaktion erster Ordnung.

|            | $T/^\circ\text{C}$ | $T/\text{K}$ | $[42]_0/\text{mol}\times\text{L}^{-1}$ | $k_{\text{obs}}(\mathbf{42})/\text{s}^{-1}$ |
|------------|--------------------|--------------|--|---|
| <i>I</i>   | 48                 | 321,15       | $4,07\times 10^{-3}$                   | $1,580\times 10^{-5}$                       |
| <i>II</i>  | 53                 | 326,15       | $4,07\times 10^{-3}$                   | $1,924\times 10^{-5}$                       |
| <i>III</i> | 58                 | 331,15       | $4,52\times 10^{-3}$                   | $2,615\times 10^{-5}$                       |
| <i>IV</i>  | 63                 | 336,15       | $4,07\times 10^{-3}$                   | $1,004\times 10^{-4}$                       |
| <i>V</i>   | 68                 | 341,15       | $4,07\times 10^{-3}$                   | $1,530\times 10^{-4}$                       |



**Abbildung 2.15:** Auftragung des natürlichen Logarithmus der relativen Konzentrationen von **42** gegen die Zeit. Lineare Regression einer jeden Messreihe lieferte die jeweilige Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{obs}}(\mathbf{42})$  (siehe Tabelle 2.3).

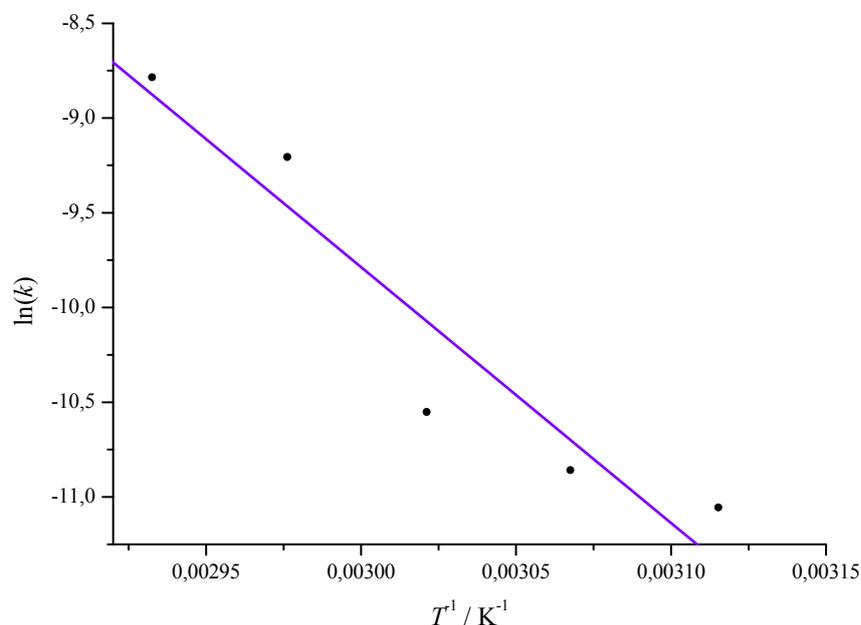
Aus den graphischen Darstellungen in Abbildung 2.15 ist auf eine gute Korrelation beider Größen zu schließen. Dementsprechend handelt es sich hier um eine Reaktion erster

Ordnung.<sup>13</sup> Weiterhin ist zu erkennen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit erwartungsgemäß mit steigender Temperatur sukzessive zunimmt. Mit den  $k_{\text{obs}}$ -Werten für die verschiedenen Temperaturen wurde nun anschließend ein ARRHENIUS-Plot angefertigt, um die Aktivierungsenergie für diesen Prozess abschätzen zu können. Nach dem schwedischen Nobelpreisträger ARRHENIUS besteht ein direkter Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und der Temperatur, welcher mit der nach ihm benannten Gleichung 2-7 beschrieben werden kann.<sup>[180]</sup>

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (2-7)$$

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2-8)$$

Nach der logarithmierten Form (Gleichung 2-8) ergibt das Auftragen von  $\ln(k)$  gegen  $1/T$  eine Gerade, deren Anstieg die Aktivierungsenergie  $E_A$  beinhaltet. Der ARRHENIUS-Plot für die geschilderte Reaktion ist in Abbildung 2.16 dargestellt.



**Abbildung 2.16:** ARRHENIUS-Plot für den Zerfall von **42** in **43** und **2e**. Es konnte eine Aktivierungsenergie von  $112 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$  sowie ein Frequenzfaktor von  $2,2 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$  bestimmt werden.

<sup>13</sup> Die Prüfung auf eine Reaktion zweiter Ordnung (Auftragen von  $1/[\mathbf{42}]_t$  gegen  $t$ ) ergab für alle Messreihen eine deutlich schlechtere Korrelation.

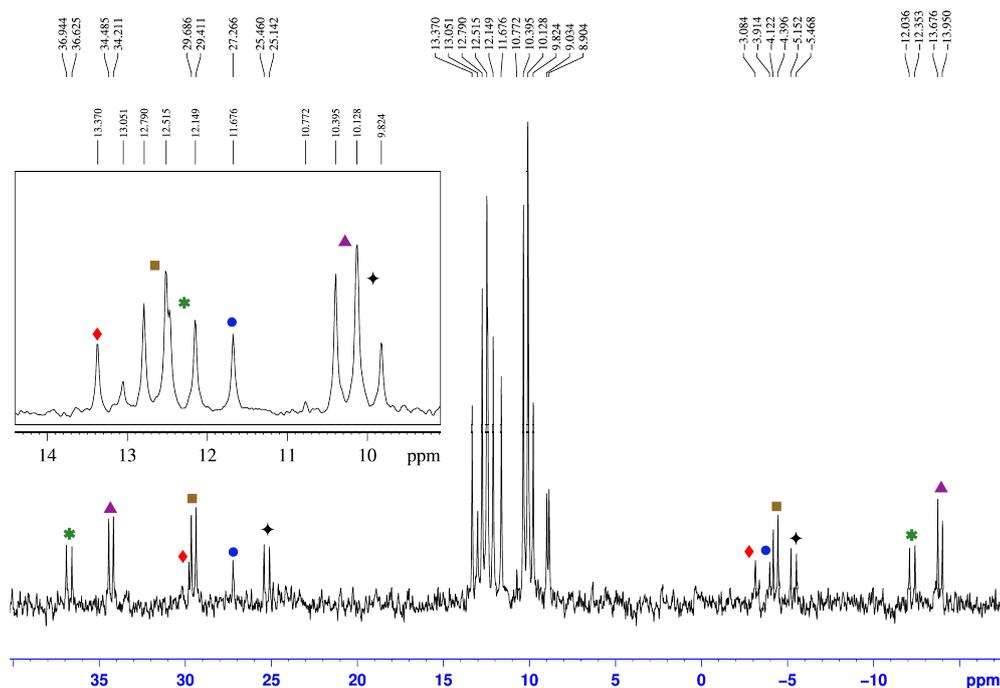
Aus diesem konnten die typischen Kenngrößen der Reaktion, die Aktivierungsenergie  $E_A$  und der Frequenzfaktor  $A$  zu  $112 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$  bzw.  $2,2 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$  berechnet werden. Aufgrund von Messungenauigkeiten sind diese Werte jedoch mit Vorsicht zu genießen und lediglich als Näherungen anzusehen. Die größte Fehlerquelle stellt hierbei die Temperaturschwankung, der die Küvette während der Messungen ausgesetzt war, dar.

Die experimentell bestimmte Reaktion erster Ordnung für den Zerfall von **42** in **43** und **2e** kommt einem intramolekularen Fragmentierungsprozess gleich, wie er bereits für den instabilen Platinacyclus **41** postuliert wurde. Basierend auf den Ergebnissen aus Abschnitt 2.2 kann auch hier die primäre Abspaltung eines PPh<sub>3</sub>-Liganden ausgeschlossen werden. Allerdings kann mit den vorhandenen experimentellen Daten der Fragmentierungsprozess von **42** nicht weiter konkretisiert werden. Welcher Übergangszustand ausgehend von **42** durchlaufen wird, könnte beispielsweise mittels DFT-Rechnungen aufgeklärt werden.

### 2.4.4 Reaktion von **38** und **39** mit [Pt<sup>0</sup>(dppn)( $\eta^2$ -nbe)]

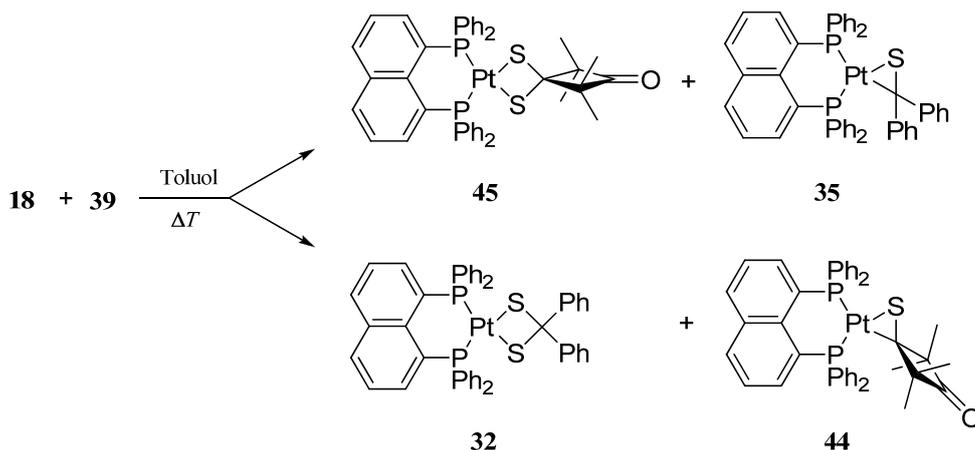
Neben den Umsetzungen der beiden 1,2,4-Trithiolane **38** und **39** mit [Pt<sup>0</sup>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>( $\eta^2$ -nbe)] (**17**) stellt auch die Untersuchung der Reaktivität solcher Verbindungen bzgl. Pt<sup>0</sup>-Komplexen mit verbrückenden Bisphosphanliganden einen wesentlichen Bestandteil dieser Arbeit dar. Als ein typischer Vertreter dieser Klasse wurde [Pt<sup>0</sup>(dppn)( $\eta^2$ -nbe)] (**18**) für besagte Experimente herangezogen.

Versetzt man eine Lösung von **18** in Toluol mit **39**, so ist selbst nach 4 Tagen die rote Farbe von **18** nicht verschwunden. Im <sup>31</sup>P NMR-Spektrum der Probe liegen die Signale von **18** unverändert vor und es sind keine Anzeichen für eine Insertion des (dppn)Pt<sup>0</sup>-Fragmentes in die S–S-Bindung von **39** zu erkennen. Das Ausbleiben einer Reaktion bei Raumtemperatur unter Verwendung derartiger (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>-Komplexe wurde bereits bei der Umsetzung mit anderen 1,2,4-Trithiolanen beobachtet<sup>[18]</sup> (vgl. auch Kapitel 2.3.3). Dies unterstreicht erneut die herabgesetzte Reaktivität von (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>-Fragmenten, die einen kleinen Bisswinkel P–Pt–P besitzen.

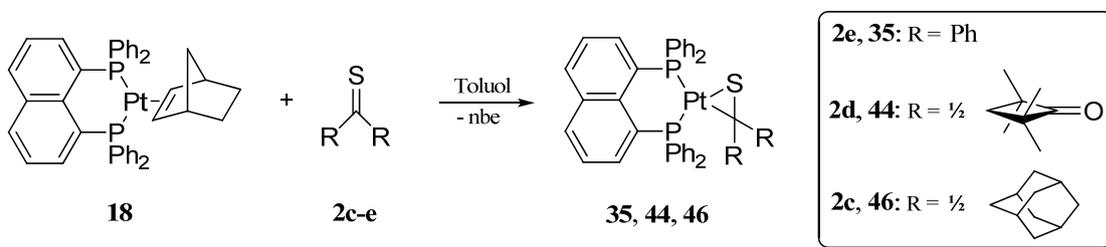


**Abbildung 2.17:**  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum der Reaktion von **18** mit **39** nach 6 h Rückfluss, gemessen in Benzol- $d_6$ . Chemische Verschiebungen, sowie  $^1J_{\text{P,Pt}}$ - und ggf.  $^2J_{\text{P,P}}$ -Werte:  $\blacklozenge$ :  $\delta = 13,37$  ( $^1J_{\text{P,Pt}} = 2666$  Hz);  $\blacksquare$ :  $\delta = 12,65$  ( $^1J_{\text{P,Pt}} = 2739$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 22,7$  Hz);  $\blacklozenge$ :  $\delta = 12,32$  ( $^1J_{\text{P,Pt}} = 3967$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 25,1$  Hz);  $\bullet$ :  $\delta = 11,68$  ( $^1J_{\text{P,Pt}} = 2526$  Hz);  $\blacktriangle$ :  $\delta = 10,26$  ( $^1J_{\text{P,Pt}} = 3901$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 22,7$  Hz);  $\blacklozenge$ :  $\delta = 9,98$  ( $^1J_{\text{P,Pt}} = 2479$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 25,1$  Hz).

Wird die Lösung jedoch zum Sieden erhitzt, ist nach einiger Zeit die Farbe nach gelb umgeschlagen und eine leichte Trübung zu beobachten. Das  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum (Abbildung 2.17) zeigt nun zwei  $A_2$ - sowie zwei AB-Spinsysteme mit den zugehörigen  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten. Dies deutet auf die Anwesenheit der beiden denkbaren Dithiolato- sowie  $\eta^2$ -Thioketon-Komplexe hin, die durch eine [3+2]-Cycloreversion von **39** und anschließende Abfangreaktion der Zerfallsprodukte durch **18** entstehen (Schema 2.23). Durch Vergleich der  $^{31}\text{P}$  NMR-spektroskopischen Daten mit denen unabhängig hergestellter Proben konnten die AB-Spinsysteme ( $\blacksquare$  und  $\blacktriangle$ , sowie  $\blacklozenge$  und  $\blacklozenge$ ) als die beiden Komplexe **35** bzw. **44**<sup>[18]</sup> identifiziert werden. Deren Synthese gestaltet sich ähnlich wie in Kapitel 2.3.3 beschrieben, durch Umsetzung von **18** mit den entsprechenden Thiocarbonyl-Verbindungen (Schema 2.24).



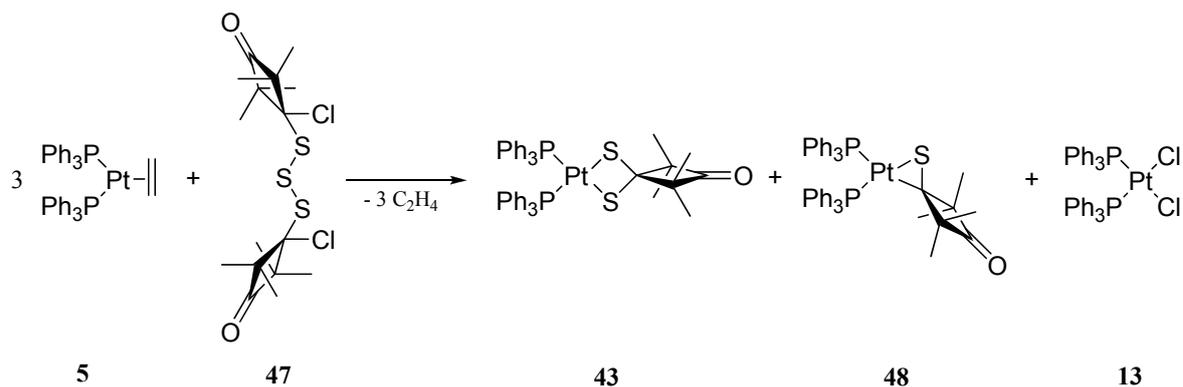
**Schema 2.23:** Die Reaktion von **18** mit **39** in siedendem Toluol resultiert in der Bildung der beiden Dithiolato-Komplexe **32** und **45**, sowie der beiden  $\eta^2$ -Thiocarbonyl-Verbindungen **35** und **44**.



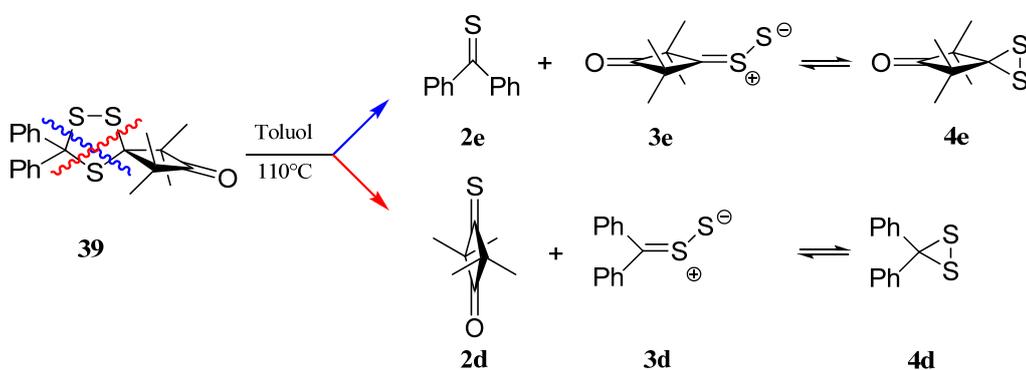
**Schema 2.24:** Synthese der  $(dppn)Pt^0(\eta^2\text{-thiokeeton})$ -Komplexe aus **18** und dem entsprechenden Thion.

Die mit  $\blacklozenge$  gekennzeichneten Signale sind dem bereits bekannten Dithiolato-Komplex **32** zuzuordnen. Demnach handelt es sich bei dem zweiten  $A_2$ -Spinsystem ( $\bullet$ ) mit hoher Wahrscheinlichkeit um den Komplex **45**. Versuche diesen aus der Reaktionsmischung säulenchromatographisch bzw. durch fraktionierte Kristallisation zu isolieren, schlugen fehl. Auch die unabhängige Synthese von **45** durch Reaktion von **18** mit dem 1,2,4-Trithiolan **1d** sowie dem Trisulfid **47** war nicht erfolgreich. Letzteres ist bekannt dafür, durch Umsetzung mit drei Äquivalenten **5** den Dithiolato-Komplex **43**, den  $\eta^2$ -Thiokeeton-Komplex **48** sowie **13** zu liefern (Schema 2.25).<sup>[59]</sup> Aufgrund der erhöhten Stabilität von **18** findet jedoch weder mit **1d** noch mit **47** eine merkliche Reaktion statt.

Diese Ergebnisse zeigen, dass **39** in siedendem Toluol eine [3+2]-Cycloreversion eingeht. Diese verläuft jedoch nicht selektiv, sondern es werden zwei Fragmentierungssequenzen bestritten (Schema 2.26). *De facto* werden zwei Thioketone (**2d** und **2e**) sowie zwei Thiosulfine (**3d** und **3e**) generiert, wobei letztere im Gleichgewicht mit den entsprechenden Dithiiränen (**4d** und **4e**) stehen. Dithiirane und Thiocarbonyl-Verbindungen werden nun von **18** abgefangen und es entstehen die im  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum beobachteten Komplexe **32**, **35**, **44** und **45**.

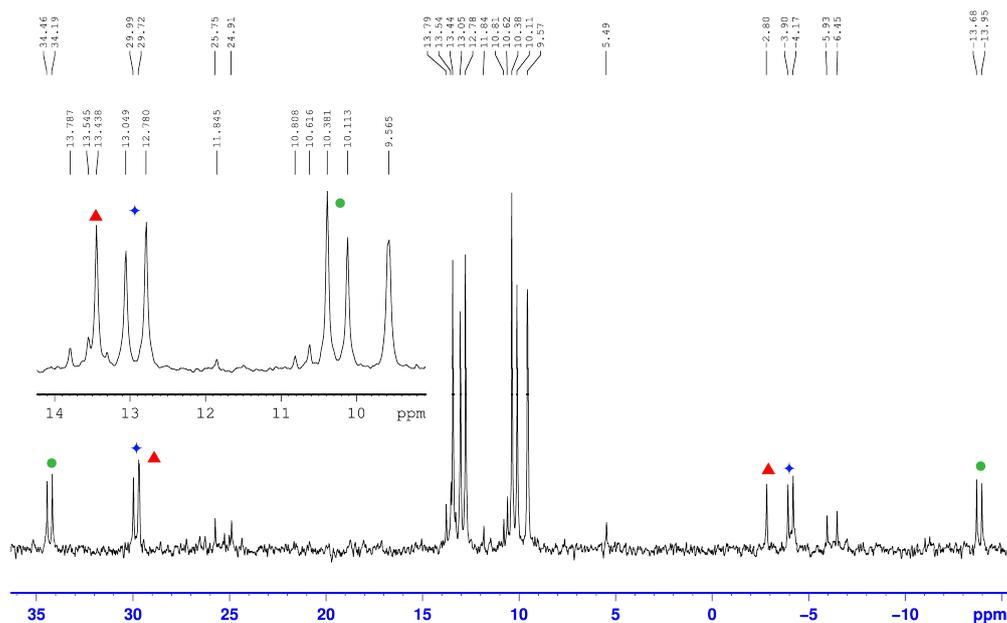


**Schema 2.25:** Reaktion von  $[\text{Pt}^0(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$  mit dem Trisulfid **47**.<sup>[59]</sup>



**Schema 2.26:** Die thermische [3+2]-Cycloreversion von **39** liefert die beiden Thioketone **2d** und **2e** sowie die Thiosulfine **3d** und **3e**. Die Isomere der Thiosulfine, die Dithiirane **4d** und **4e**, werden ebenso wie **2d** und **2e** vom Pt<sup>0</sup>-Komplex **18** abgefangen.

Auch das zweite unsymmetrisch substituierte 1,2,4-Trithiolan **38** wurde auf seine Reaktivität bzgl. **18** hin untersucht. Erwartungsgemäß findet auch hier bei Raumtemperatur nach 2 Tagen keine Reaktion statt, was <sup>31</sup>P NMR-spektroskopisch bestätigt wurde. Wird die Toluol-Lösung jedoch zum Sieden erhitzt, so ist wiederum eine Gelbfärbung zu verzeichnen.



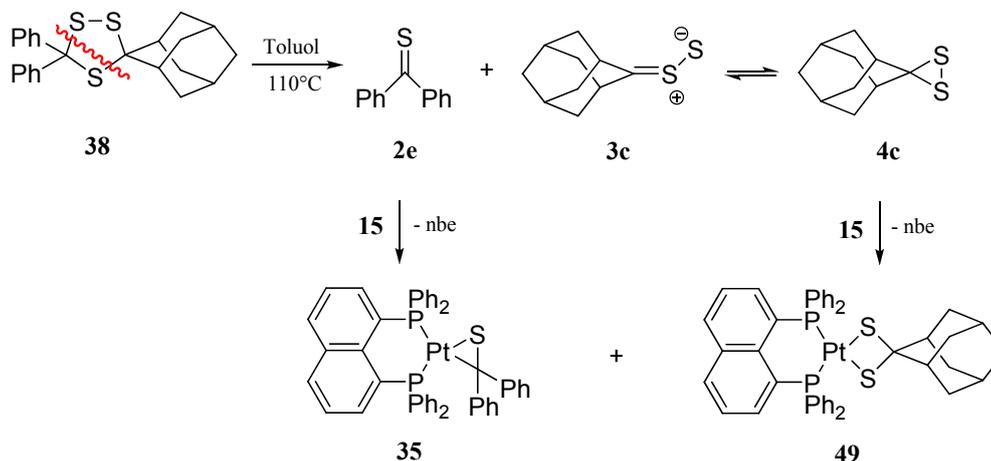
**Abbildung 2.18:** <sup>31</sup>P NMR-Spektrum der Reaktion von **18** mit **38** nach 6 h Rückfluss, gemessen in Toluol-d<sub>8</sub>. Chemische Verschiebungen, sowie <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub>- und ggf. <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub>-Werte: ▲: δ = 13,44 (<sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 2631 Hz); ◆: δ = 12,92 (<sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 2745 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 21,9 Hz); ●: δ = 10,25 (<sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 3899 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 21,9 Hz).

Das <sup>31</sup>P NMR-Spektrum nach der Reaktion ist in Abbildung 2.18 dargestellt, wobei neben einigen intensitätsschwachen Signalen undefinierter Nebenprodukte im Wesentlichen ein A<sub>2</sub>- sowie ein AB-Spinsystem beobachtet werden kann. Chemische Verschiebungen<sup>14</sup> und vor allem die <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub>- sowie die <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub>-Werte des letzteren (◆ und ●) lassen sich zweifelsfrei mit dem  $\eta^2$ -Thiobenzophenon-Komplex **35** vereinbaren. Die Anwesenheit des Komplexes [Pt<sup>II</sup>(dppn)( $\eta^2$ -thioadamantanon)] **46** konnte dank Vergleich der <sup>31</sup>P NMR-spektroskopischen Daten mit denen einer unabhängig synthetisierten Probe (Schema 2.24) ausgeschlossen werden. Mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit lassen sich demnach die mit ▲ gekennzeichneten Signale dem Dithiolato-Komplex **49** zuordnen (Schema 2.27). Dieser konnte mittels Säulenchromatographie aus dem Reaktionsgemisch als gelbes Pulver isoliert werden. <sup>1</sup>H NMR- und Massenspektrum sowie das korrekte Ergebnis der Elementaranalyse bestätigen die postulierte Konformation von **49**.

In diesem Beispiel erfolgt in der Siedehitze eine selektive [3+2]-Cycloreversion von **38** in **2e** sowie **3c**, welches mit **4c** im Gleichgewicht steht. Thiocarbonyl und Dithiiran werden bereitwillig von **18** abgefangen und es bilden sich die detektierten Komplexe **35** und **49** (Schema 2.27). Die beobachtete selektive Fragmentierung von **38** ist nicht ohne Weiteres

<sup>14</sup> Die Abweichungen der chemischen Verschiebung von **35** verglichen mit denen in Abbildung 2.17 lassen sich auf die unterschiedlichen deuterierten Lösungsmittel, welche für die Messungen verwendet wurden, zurückführen.

zu erklären. Die exklusive Freisetzung von **2e** kann einerseits wiederum mit der zusätzlich generierten Resonanzenergie erklärt werden,<sup>[168]</sup> andererseits werden aromatische Thiosulfine in aller Regel bereitwilliger als ihre aliphatischen Pendants gebildet.<sup>[168]</sup> Auch verwundert es, dass **39** im Gegensatz zu **38** unselektiv zerfällt, sind beide 1,2,4-Trithiolane doch, was das Substitutionsmuster betrifft, vergleichbar aufgebaut.<sup>15</sup>



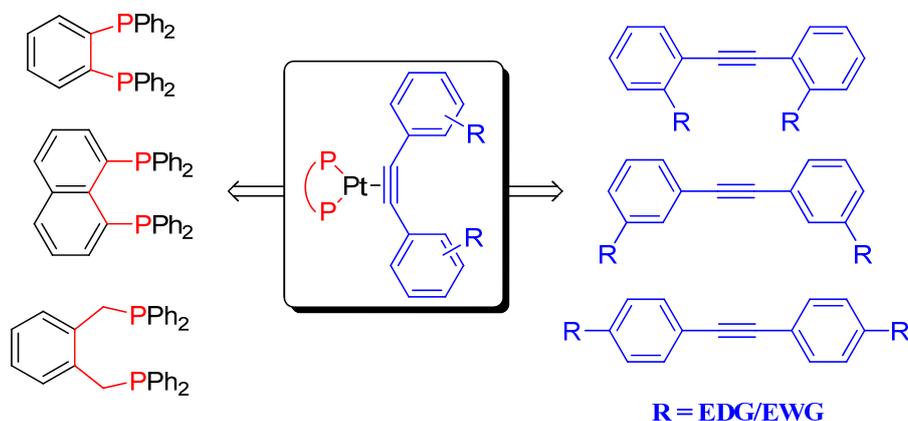
**Schema 2.27:** Das 1,2,4-Trithiolan **38** geht in siedendem Toluol eine selektive [3+2]-Cycloreversion in **2e** und **3c** ein. Das Dithiiran **4c** sowie das Thioketon **2e** werden von **18** abgefangen und es entstehen die Komplexe **35** und **49**, welche <sup>31</sup>P NMR-spektroskopisch detektiert werden können (Abbildung 2.18).

<sup>15</sup> Beide besitzen einen aromatisch sowie einen aliphatisch substituierten Teil, was die Präferenz für die Generierung von aromatischen und/oder aliphatischen Thiosulfinen vergleichbar machen sollte.

### 3 DIE PHOTOCHEMIE VON (BISPHOSPHAN)PT<sup>0</sup>(η<sup>2</sup>-TOLAN)-KOMPLEXEN

#### 3.1 MÖGLICHE ANSATZPUNKTE ZUR UNTERSUCHUNG DER REAKTIVITÄT IM FESTEN SOWIE GELÖSTEN ZUSTAND

Wie bereits in Abschnitt 1.5 dargelegt, sind als mögliche Einflussfaktoren für die photochemisch induzierte selektive C–C-Bindungsspaltung des Komplexes **6** im kristallinen Zustand wahrscheinlich sowohl sterische als auch elektronische Effekte anzuführen. Um diese für die beobachtete Reaktion im festen sowie im gelösten Aggregatzustand näher bestimmen zu können, ergeben sich naturgemäß mehrere Ansatzpunkte. Legt man die Struktur eines (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>(η<sup>2</sup>-tolan)-Komplexes zu Grunde, so können an verschiedenen Positionen des Systems Modifizierungen vorgenommen werden, welche die Eigenschaften des Systems zu verändern vermögen (Schema 3.1).



**Schema 3.1:** Zwei mögliche Ansatzpunkte zur Variation sterischer und elektronischer Eigenschaften von (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>(η<sup>2</sup>-tolan)-Komplexen.

Einerseits bietet der Tolanligand einige Möglichkeiten, die Eigenschaften des jeweiligen Komplexes zu variieren. Durch die Einführung von EWGs bzw. EDGs kann direkt Einfluss auf die elektronische Struktur der C≡C-Bindung genommen werden. Durch Permutation der Substituentenpositionen (*ortho*, *meta* bzw. *para*) an den Tolanringen sollte es möglich sein, den Torsionswinkel zwischen beiden Ringen gezielt zu beeinflussen. Zum

Andern kommt ebenfalls dem Bisphosphanliganden eine entscheidende Rolle zu. Durch Variation des Bisswinkels P–Pt–P werden  $\sigma$ -Akzeptor- und  $\pi$ -Donorvermögen des entsprechenden d<sup>10</sup>-Pt<sup>0</sup>-Fragmentes modifiziert,<sup>[33]</sup> was gleichermaßen die elektronischen Eigenschaften des jeweiligen Tolan-Adduktes zu verändern im Stande ist. Auch ist einhergehend mit einer Vergrößerung dieses Winkels eine sterische Beeinflussung denkbar, da gezeigt werden konnte, dass der Raumanspruch des Bisphosphanliganden direkt von dessen Bisswinkel abhängt.<sup>[181,182]</sup>

Neben den in Schema 3.1 dargelegten Veränderungsmöglichkeiten sind prinzipiell noch weitere denkbar. Beispielsweise können die Phenylgruppen am Bisphosphanliganden durch Alkylgruppen (z.B. Me, <sup>i</sup>Pr, <sup>t</sup>Bu) komplett oder aber nur teilweise ersetzt werden, woraufhin unsymmetrisch substituierte Liganden zugänglich sind, die zwei elektronisch sowie sterisch inäquivalente P-Donoren besitzen. Ebenfalls denkbar wäre die Generierung einer Asymmetrie<sup>16</sup> im Tolanliganden, durch Einführung einer EWG an einem Phenylring und einer EDG am anderen. Unterschiedliche Substitutionsmuster beider Phenylringe mit jeweils identischen oder aber auch unterschiedlichen Substituenten sind ebenso interessant in Hinblick auf die Untersuchung beider Einflussfaktoren. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden, bis auf eine Ausnahme, nur symmetrische Komplexe (vgl. Schema 3.1) studiert. In den nächsten Kapiteln wird auf deren Synthese, Eigenschaften und natürlich ebenfalls auf ihre möglichen Photoreaktionen eingegangen.

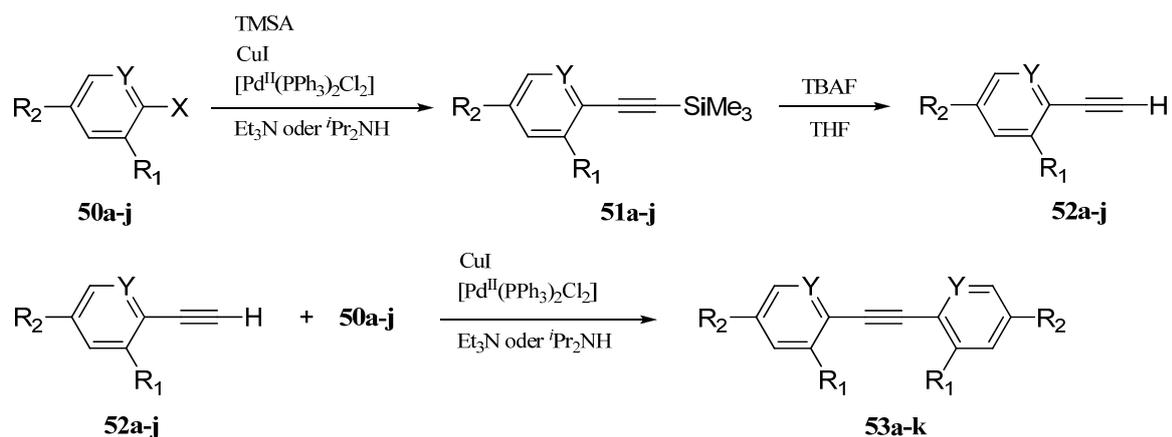
## 3.2 SYNTHESE UND EIGENSCHAFTEN DER (BISPHOSPHAN)PT<sup>0</sup>( $\eta^2$ -TOLAN)-KOMPLEXE

### 3.2.1 Die Tolanliganden

Zur Synthese derartiger Verbindungen wurden mehrere Varianten entwickelt. Im Wesentlichen werden übergangsmetallvermittelte (meist Pd) Kupplungsreaktionen zum Aufbau von Tolanen verwendet. Hier haben sich besonders die STILLE-<sup>[183]</sup> NEGISHI-<sup>[184–189]</sup> sowie die SONOGASHIRA-Kreuzkupplung<sup>[190,191]</sup> bewährt. Als Substrate kommen die entsprechend substituierten Aryliodide bzw. -bromide zum Einsatz. Es sind jedoch auch Beispiele mit Arylchloriden beschrieben.<sup>[192–194]</sup> Als Synthone zur Einführung

<sup>16</sup> Der Begriff Asymmetrie sollte in diesem Zusammenhang keinesfalls mit der Einführung stereogener Zentren verwechselt werden!

der C≡C-Einheit haben sich gasförmiges Acetylen,<sup>[195–211]</sup> Zinkacetylide<sup>[184,212,213]</sup> oder silyl-<sup>[214,215]</sup> bzw. stannylgeschützte<sup>[214–223]</sup> Alkine etabliert. Eine elegante Möglichkeit die Tolane in einem Eintopf-Prozess zu synthetisieren, besteht in der Umsetzung von Arylhalogeniden mit 2-Methyl-3-buten-2-ol in Gegenwart eines Palladiumkatalysators und stärkerer Basen (z.B. Hydride, Hydroxide).<sup>[192,224]</sup> Durch Freisetzung von Aceton wird *in situ* eine zweite Acetylid-Einheit generiert, welche in einer nachgeschalteten SONOGASHIRA-Sequenz zum Diarylacetylen umgesetzt wird.



**Schema 3.2:** Allgemeine Vorgehensweise zur Synthese der Tolanliganden.

**Tabelle 3.1:** Kennzeichnung der Tolanliganden und der bei deren Synthese auftretenden Vorstufen in Abhängigkeit des Substitutionsmusters.

|                      | <b>a</b> | <b>b</b> | <b>c</b> | <b>d</b> | <b>e</b> | <b>f</b>        | <b>g</b>         | <b>h</b>         | <b>i</b>        | <b>j</b> | <b>k</b> |
|----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|----------|----------|
| <b>R<sub>1</sub></b> | F        | H        | Cl       | H        | H        | CH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | H                | CH <sub>3</sub> | H        | H        |
| <b>R<sub>2</sub></b> | H        | F        | H        | Cl       | Br       | Br              | H                | OCH <sub>3</sub> | H               | H        | H        |
| <b>Y</b>             | CH       | CH       | CH       | CH       | CH       | CH              | CH               | CH               | CH              | N        | CH/N     |
| <b>X</b>             | I        | Br       | I        | I        | I        | I               | I                | I                | I               | Br       | —        |

Für die Synthese der hier genutzten Tolanliganden wurde ein mehrstufiges Verfahren angewandt (Schema 3.2). Ein entsprechend substituiertes Arylhalogenid **50a–j**<sup>17</sup> wird in einem ersten Schritt mit TMSA unter typischen SONOGASHIRA-Bedingungen umgesetzt. Im Allgemeinen zeigte sich, dass bei der Umsetzung von Aryliodiden die Reaktion bei Raumtemperatur unter Verwendung von Et<sub>3</sub>N als Base bzw. Lösungsmittel in guten Ausbeuten durchgeführt werden kann. Sollen hingegen Arylbromide mit TMSA gekoppelt

<sup>17</sup> Die Aryliodide wurden entweder käuflich erworben oder aus dem entsprechenden Anilinderivat durch eine SANDMEYER-Reaktion (Diazotierung und anschließende Umsetzung mit KI) hergestellt.

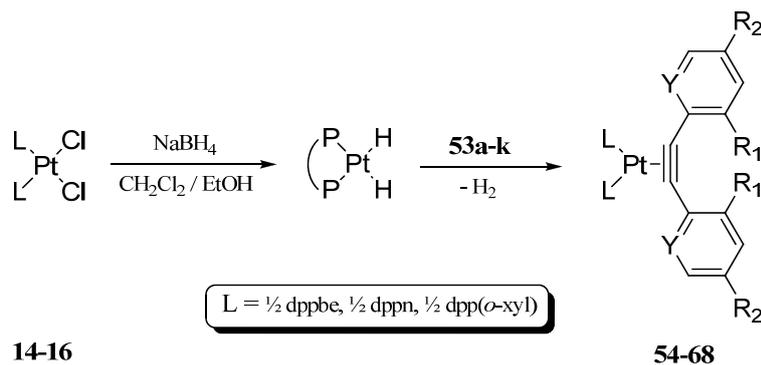
werden, so ist der Einsatz von <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>NH sowie mehrstündiges Erhitzen auf Rückfluss unumgänglich. Die so erhaltenen, silylgeschützten Acetylene **51a–j** können durch Destillation bzw. Säulenchromatographie aufgereinigt werden. Das Behandeln mit TBAF in THF führt zur Abspaltung der Silylschutzgruppe und liefert das entsprechende terminale Alkin **52a–j**. Dieses wird nun in einer zweiten SONOGASHIRA-Reaktion erneut mit einem Arylhalogenid umgesetzt und liefert letztendlich das gewünschte Diphenylacetylderivat. Der letzte Schritt dieser Sequenz kann auch dafür genutzt werden, unsymmetrische Tolanliganden aufzubauen. Die Verbindung **53k** stellt im Rahmen dieser Arbeit den einzigen Vertreter dieser Klasse dar.<sup>18</sup> Die Liganden **53a–k** wurden entweder durch Umkristallisieren oder säulenchromatographisch gereinigt und daraufhin analysenrein erhalten. Die symmetrische C≡C-Streckschwingung der Verbindungen **53a–j** ist aufgrund des fehlenden Dipolmomentes, bedingt durch die Molekülsymmetrie, im IR-Spektrum nicht zu detektieren. Dies gelingt lediglich bei dem unsymmetrischen Liganden **53k**. Hier findet sich die entsprechende Resonanz erwartungsgemäß bei 2221 cm<sup>-1</sup>.

### 3.2.2 Synthese der (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>( $\eta^2$ -tolan)-Komplexe

Wie bereits in Kapitel 1.2 bzw. 2.1 angedeutet, existieren diverse Methoden zur Synthese von (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>-Komplexen. Zum Einen kann ein hoch reaktives (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>-Fragment durch thermisch induzierte reduktive Eliminierung von Neopentan aus Komplexen des Typus (Bisphosphan)Pt<sup>II</sup>(neopentyl)(H) erzeugt werden.<sup>[20,225–227]</sup> Dieses reagiert bereitwillig mit etwaig vorhandenen Tolanen zu den gewünschten Komplexen.<sup>[20,227]</sup> Weiterhin besteht die Möglichkeit, derartige Verbindungen durch Substitutionsreaktionen an anderen Pt<sup>0</sup>-Komplexen zu erzeugen. Als Edukt hat sich hier vor allem das [Pt<sup>0</sup>(COD)<sub>2</sub>]<sup>[228]</sup> etabliert. Zugabe eines Bisphosphan- sowie eines Acetylderivates resultiert in der Verdrängung beider COD-Liganden und zur Bildung des gewünschten Komplexes. Hierbei kann zuerst die Zugabe des Tolanliganden, gefolgt vom Bisphosphan,<sup>[132,229–231]</sup> oder aber ein simultanes Einbringen beider Komponenten in gleichem stöchiometrischen Verhältnis in die Reaktionslösung erfolgen.<sup>[133,232]</sup> Eine weitverbreitete Variante zur Darstellung von (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>-Komplexen besteht in der *in situ*-Reduktion eines geeigneten Pt<sup>II</sup>-Vorläufers, beispielsweise ein (Bisphosphan)Pt<sup>II</sup>-dihalogenid, und dessen

<sup>18</sup> Die Synthese von **53k** erfolgte jedoch nicht nach dem in Schema 3.2 beschriebenen Verfahren, sondern es wurde einfach das kommerziell erhältliche Phenylacetylen unter SONOGASHIRA-Bedingungen mit 2-Brompyridin umgesetzt.

Stabilisierung mit einem Acetylenderivat.<sup>19</sup> Hier kommen im Wesentlichen Natrium-Amalgam,<sup>[38,,233,234]</sup> Natrium-Naphthalid<sup>[235,236]</sup> und NaBH<sub>4</sub><sup>[18,19,237]</sup> als Reduktionsmittel in Betracht, wobei sich letzteres aufgrund seiner guten Handhabbarkeit als besonders praktikabel erwiesen hat. Es wird intermediär ein (Bisphosphan)Pt<sup>II</sup>-dihydrido-Komplex erzeugt, welcher bei Anwesenheit eines geeigneten Liganden unter reduktiver Eliminierung von H<sub>2</sub> den respektiven Tolan-Komplex liefert. Ebenfalls können Platin-Hydrido-Dimere als Quelle für das Pt<sup>0</sup>-Synthon dienen.<sup>[238,239]</sup>



**Schema 3.3:** Allgemeines Vorgehen zur Synthese der (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>(η<sup>2</sup>-tolan)-Komplexe mittels der NaBH<sub>4</sub>-Methode.

Die hier vorgestellten (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>(η<sup>2</sup>-tolan)-Komplexe wurden gänzlich durch Reduktion der entsprechenden (Bisphosphan)Pt<sup>II</sup>-dichloride mittels NaBH<sub>4</sub> hergestellt (Schema 3.3). Andere, starke Reduktionsmittel (Na/Hg, Na-Naphthalid) sind hierbei, aufgrund etwaig auftretender Nebenreaktionen an den funktionellen Gruppen des Tolanliganden, als kritisch anzusehen. Das entsprechende (Bisphosphan)Pt<sup>II</sup>-dichlorid wird hierzu in einer Mischung aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und EtOH suspendiert und festes NaBH<sub>4</sub> zugegeben. Nach etwa 5 Stunden ist die Reduktion hin zum entsprechenden Pt<sup>II</sup>-dihydrido-Komplex beendet. Die Anwesenheit dieser Spezies konnte in einem vergleichbaren Experiment von PETZOLD <sup>31</sup>P NMR-spektroskopisch bestätigt werden.<sup>[18]</sup> Nach Entfernen des überschüssigen Reduktionsmittels wird zur nunmehr gelb-orange gefärbten Lösung der Tolanligand zugegeben. Flash-Chromatographie und anschließende Kristallisation (Diffusionsmethode) des Rohproduktes liefert die jeweiligen Komplexe in analysenreiner Form. Eine Auflistung der synthetisierten Komplexe sowie einige ausgewählte spektroskopische Kenndaten finden sich in Schema 3.3 bzw. Tabelle 3.2.

<sup>19</sup> Eine Stabilisierung dieser reaktiven 14 VE-Spezies kann ebenso mit Olefinen erfolgen, wie bereits in Abschnitt 1.3 bzw. 2.1 geschildert wurde.

**Tabelle 3.2:** Übersicht der synthetisierten (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>( $\eta^2$ -tolan)-Komplexe **54–68** sowie einige ausgewählte spektroskopische Kenngrößen dieser Verbindungen.

| Komplex   | Bisphosphan         | Y    | R <sub>1</sub>   | R <sub>2</sub>   | $\delta(^{31}\text{P})/\text{ppm}^{[a]}$ | $^1J_{\text{P,Pt}}/\text{Hz}^{[a]}$ | $\tilde{\nu}_{\text{C}\equiv\text{C}}/\text{cm}^{-1}$ |
|-----------|---------------------|------|------------------|------------------|--|-------------------------------------|---|
| <b>54</b> | dppbe               | CH   | H                | Br               | 51,70                                    | 3087                                | 1736  |
| <b>55</b> | dppbe               | CH   | F                | H                | 51,19                                    | 3121                                | 1750  |
| <b>56</b> | dppbe               | CH   | H                | F                | 51,25                                    | 3076                                | 1737  |
| <b>57</b> | dppbe               | CH   | Cl               | H                | 47,47                                    | 3152                                | 1751  |
| <b>58</b> | dppbe               | CH   | H                | Cl               | 51,19                                    | 3079                                | 1736  |
| <b>59</b> | dppbe               | CH   | CH <sub>3</sub>  | Br               | 51,59                                    | 3143                                | 1763  |
| <b>60</b> | dppbe               | CH   | OCH <sub>3</sub> | H                | 51,66                                    | 3107                                | 1758  |
| <b>61</b> | dppbe               | CH   | H                | OCH <sub>3</sub> | 51,63                                    | 3065                                | 1743  |
| <b>62</b> | dppbe               | CH   | CH <sub>3</sub>  | H                | 52,05                                    | 3138                                | 1778/1753   |
| <b>63</b> | dppbe               | N    | H                | H                | 52,30                                    | 3108                                | 1736  |
| <b>64</b> | dppbe               | N/CH | H                | H                | 51,28/51,15 <sup>[b]</sup>               | 3063/3079 <sup>[b]</sup>            | 1736  |
| <b>65</b> | dppn                | CH   | CH <sub>3</sub>  | H                | 17,37                                    | 3049                                | 1775/1751   |
| <b>66</b> | dppn                | CH   | Br               | H                | 12,87                                    | 3076                                | 1751  |
| <b>67</b> | dpp( <i>o</i> -xyl) | CH   | CH <sub>3</sub>  | H                | 13,58                                    | 3449                                | 1779/1754   |
| <b>68</b> | dpp( <i>o</i> -xyl) | CH   | Br               | H                | 12,90                                    | 3481                                | 1736  |

<sup>[a]</sup> die angegebenen Werte wurden in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösungen bestimmt.

<sup>[b]</sup> aufgrund der unsymmetrischen Gestalt von **64** wird hier ein AB-Spinsystem beobachtet ( $^2J_{\text{P,P}} = 55,1$  Hz).

### 3.2.3 Charakterisierung der Komplexe

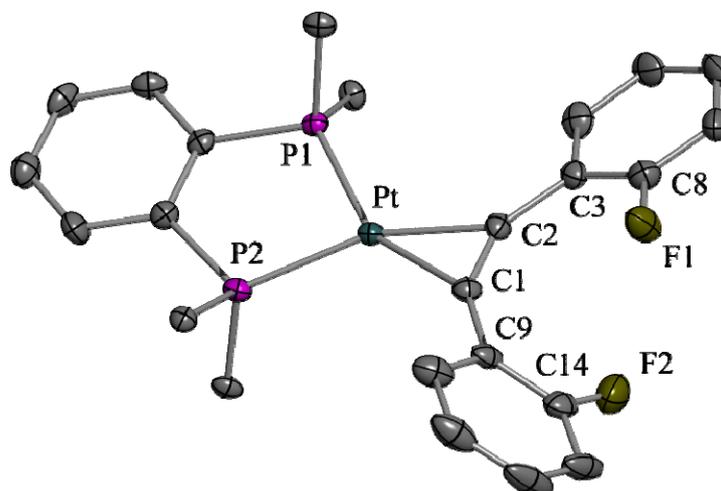
Die Zusammensetzungen bzw. richtigen Summenformeln der Verbindungen **54–68** wurden durch die korrekten Ergebnisse der Elementaranalysen sowie die zutreffende Anzahl gefundener Protonen im jeweiligen <sup>1</sup>H NMR-Spektrum bestätigt. In den Massenspektren finden sich, neben dem Molpeak, typische Fragmentpeaks, die mit den postulierten Strukturen vereinbar sind. Als Beispiele seien das Kation des (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>-Fragmentes sowie das des freien Tolanliganden genannt. Bei den chlor- und bromsubstituierten Vertretern **54**, **57–59**, **66** und **68** ist weiterhin ein Verlust des Halogens zu verzeichnen, was sich in der Beobachtung der Signale [M – Halogen]<sup>+</sup> äußert. Vergleicht man die <sup>13</sup>C NMR-Spektren von **54–68** mit denen der unkoordinierten Tolane, so ist ersichtlich, dass die Signale der C≡C-Einheit stark verschoben worden sein müssen, da im Bereich von 80–90 ppm keine Resonanzen lokalisiert sind. Laut dem in Kapitel 1.3

dargelegten Modell zur Bindung von Acetylderivaten an (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>-Fragmenten sollte der Charakter der C≡C-Bindung deutlich in Richtung einer C=C-Bindung tendieren. Dies hat selbstverständlich Auswirkungen auf die Signallage der entsprechenden C-Atome. Diese sollten deutlich tieffeldverschoben (etwa im Bereich 110–130 ppm) zum Vorschein treten. Aufgrund ihrer quartären Natur, der begrenzten Löslichkeit der Komplexe **54–68** sowie Signalverbreiterungen durch Kopplung zu den <sup>195</sup>Pt- und Phosphorkernen, ist die Intensität dieser Signale derart gering, dass sie unter Routinemessbedingungen nicht detektiert werden konnten. Die erwähnte Kopplung der <sup>13</sup>C-Isotope mit den <sup>195</sup>Pt-Zentren sowie den Phosphoratomen ist ebenfalls an den Signalen der Bisphosphanliganden deutlich zu erkennen. Die Resonanzen der dem Phosphor direkt benachbarten C-Atome sowie die *o*- und *m*-Kohlenstoffatome der Phenylringe werden so zu Multiplettsignalen aufgespalten. Der Doppelbindungscharakter der C≡C-Einheit ist auch deutlich in den IR-Spektren von **54–68** ersichtlich. Die symmetrische Streckschwingung  $\tilde{\nu}_{C\equiv C}$  findet sich im Bereich von 1730–1780 cm<sup>-1</sup> (Tabelle 3.2), was auf eine Bindungsschwächung durch die side-on Koordination des Tolans zurückzuführen ist.

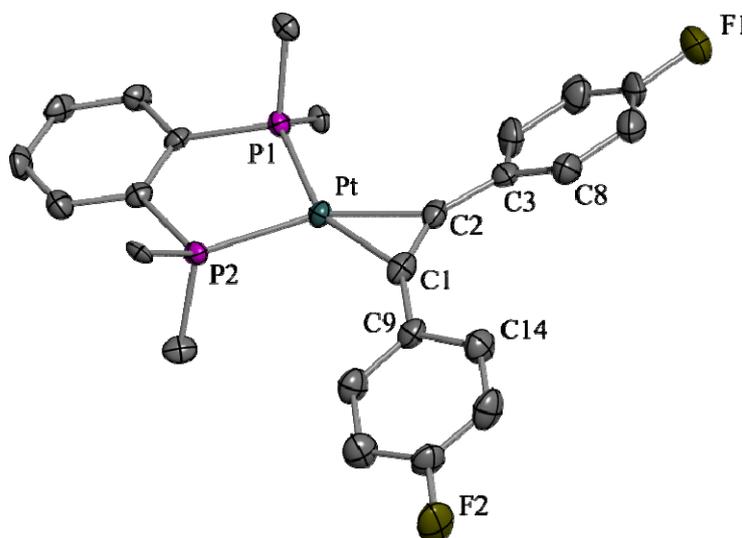
Die <sup>31</sup>P NMR-Spektren der Verbindungen **54–63** sowie **65–68** zeigen jeweils ein Singulett mit zugehörigen <sup>195</sup>Pt-Satelliten. Komplex **64** liefert aufgrund seines unsymmetrischen Tolanliganden ein AB-Spinsystem, dessen Signale jedoch fast vollständig zusammenfallen. Diese Beobachtungen belegen ebenfalls die side-on Koordination des Tolanliganden an das Pt-Zentrum. Die beobachteten <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub>-Werte liegen im erwarteten Bereich und sind vergleichbar mit denen anderer (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>(η<sup>2</sup>-tolan)-Komplexe.<sup>[18,132,133,229,230,232,234,237]</sup> Es fällt auf, dass der Wert der Kopplungskonstante vom jeweiligen Bisphosphanliganden abhängt. Die größten Werte werden in den dpp(*o*-xyl)-Komplexen **67** und **68** erreicht. Deutlich geringer ist <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> in der Reihe der dppbe-Komplexe **54–64** und die dppn-Vertreter **65** und **66** liegen schließlich am unteren Ende der Reihe (siehe Tabelle 3.2). Ein vergleichbarer Trend konnte bereits in Kapitel 2.3 und für die entsprechenden (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>(η<sup>2</sup>-nbe)-Komplexe<sup>[18]</sup> beobachtet werden. Weiterhin ist zu erkennen, dass in der dppbe-Reihe für die *ortho*-substituierten Komplexe <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> stets größer ausfällt als für die respektiven *para*-Verbindungen.<sup>20</sup>

<sup>20</sup> Ist hier von *ortho*-substituierten Komplexen, *para*-Komplexen oder Ähnlichem die Rede, so beziehen sich die stereochemischen Präfixe stets auf das Substitutionsmuster der Phenylringe des jeweiligen Tolanliganden.

Die Molekülstrukturen der Verbindungen **55–59** und **62–68** konnten zweifelsfrei mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse belegt werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.1–3.12 dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Komplexe finden sich in Tabelle 3.3.<sup>21</sup>

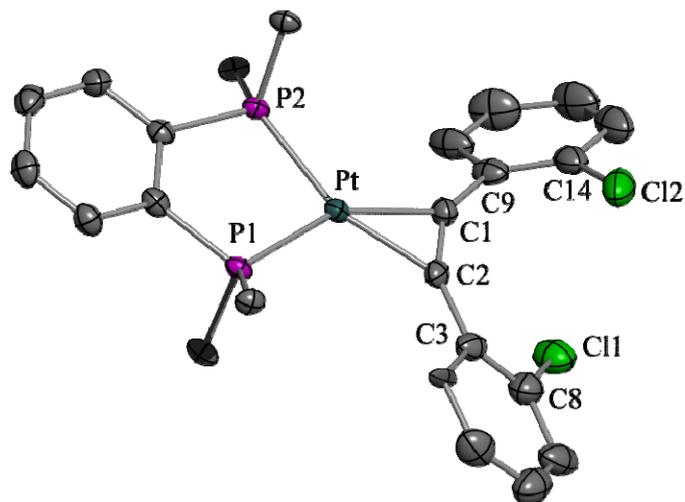


**Abbildung 3.1:** Molekülstruktur von **55** (Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Phenylringe des dppbe-Liganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit durch ihre *ipso*-C-Atome repräsentiert.

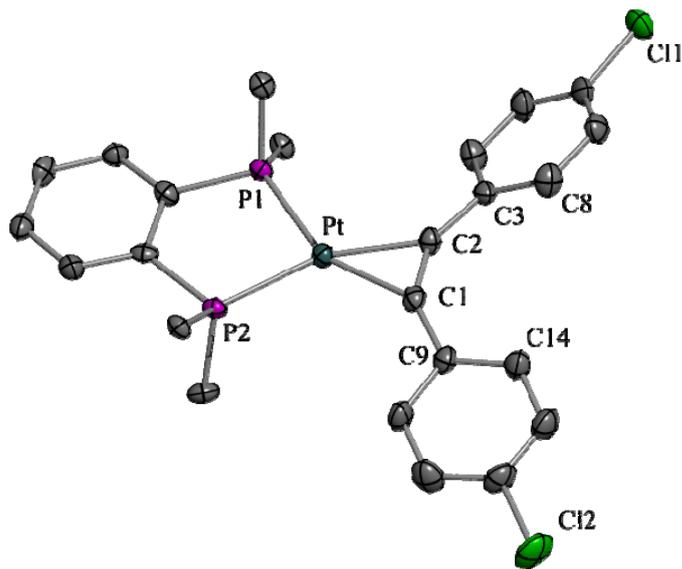


**Abbildung 3.2:** Molekülstruktur von **56** (Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Phenylringe des dppbe-Liganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit durch ihre *ipso*-C-Atome repräsentiert.

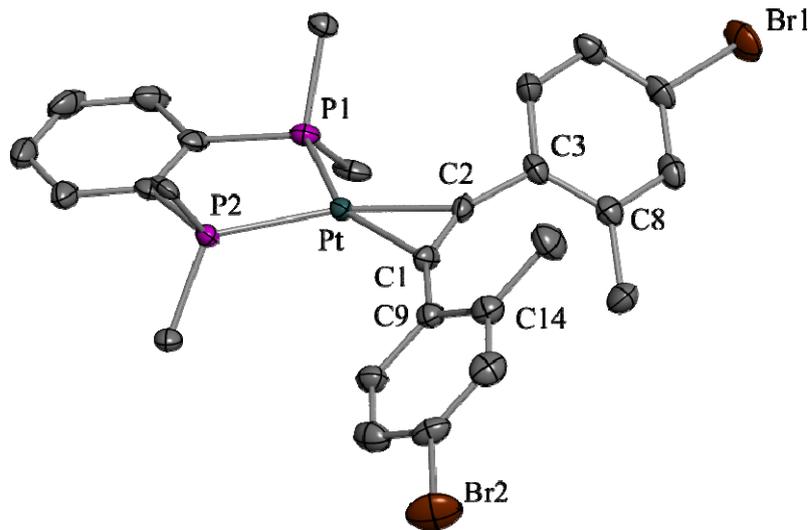
<sup>21</sup> Die teils in dieser Arbeit ebenfalls diskutierten Molekülstrukturen der Komplexe **6** und **54** finden sich in Literaturquelle [135] und sind dort genau beschrieben.



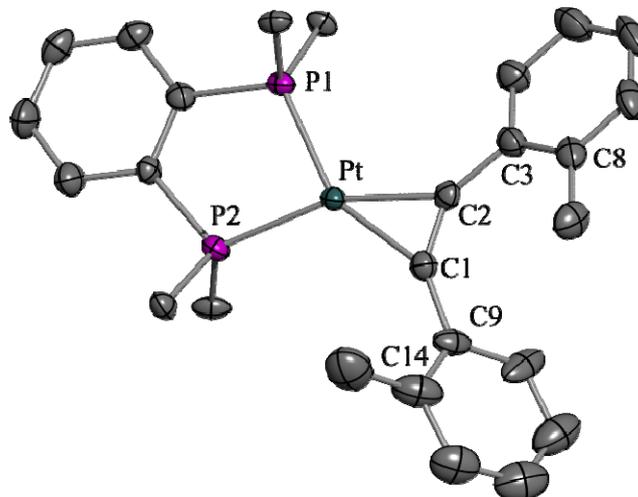
**Abbildung 3.3:** Molekülstruktur von **57** (Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Phenylringe des dppbe-Liganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit durch ihre *ipso*-C-Atome repräsentiert.



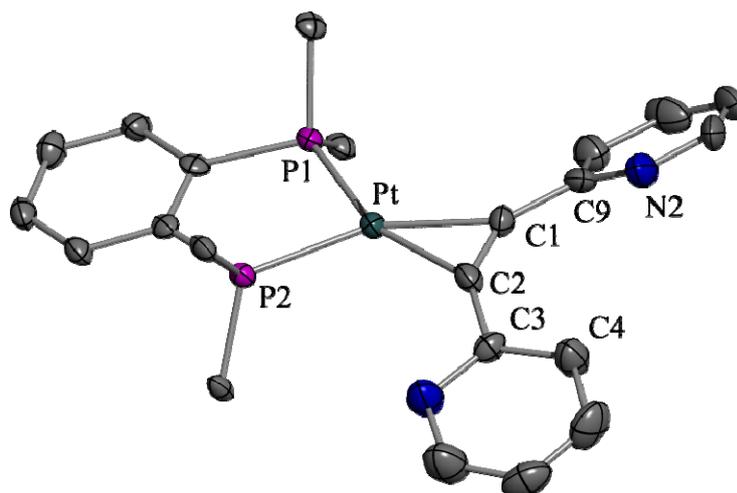
**Abbildung 3.4:** Molekülstruktur von **58** (Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Phenylringe des dppbe-Liganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit durch ihre *ipso*-C-Atome repräsentiert.



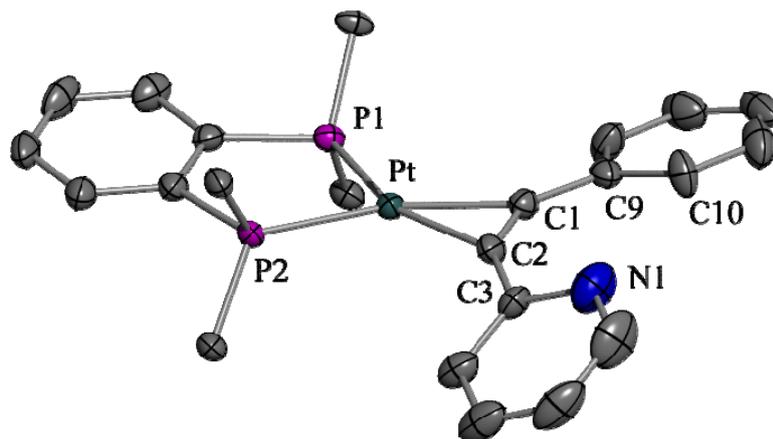
**Abbildung 3.5:** Molekülstruktur von **59** (Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Phenylringe des dppbe-Liganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit durch ihre *ipso*-C-Atome repräsentiert.



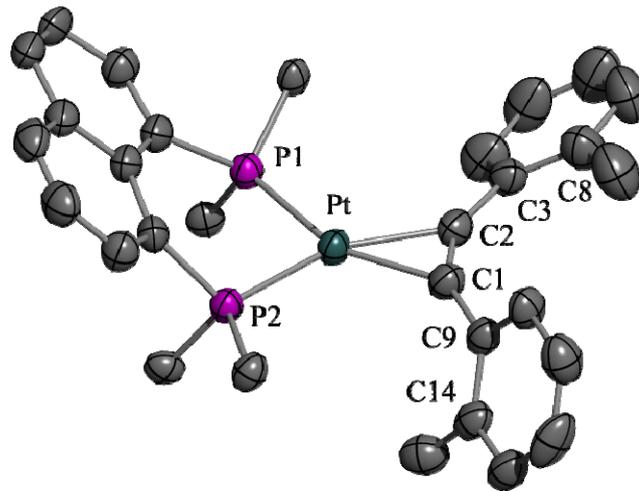
**Abbildung 3.6:** Molekülstruktur von **62** (Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Phenylringe des dppbe-Liganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit durch ihre *ipso*-C-Atome repräsentiert.



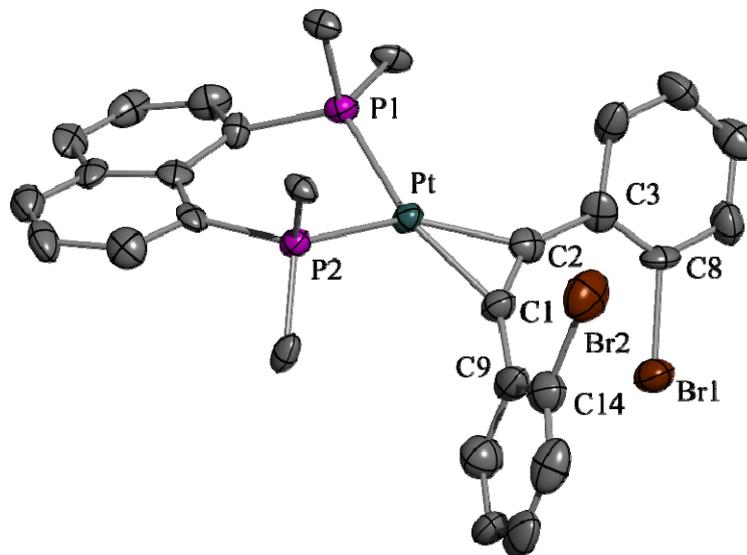
**Abbildung 3.7:** Molekülstruktur von **63** (Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Phenylringe des dppbe-Liganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit durch ihre *ipso*-C-Atome repräsentiert.



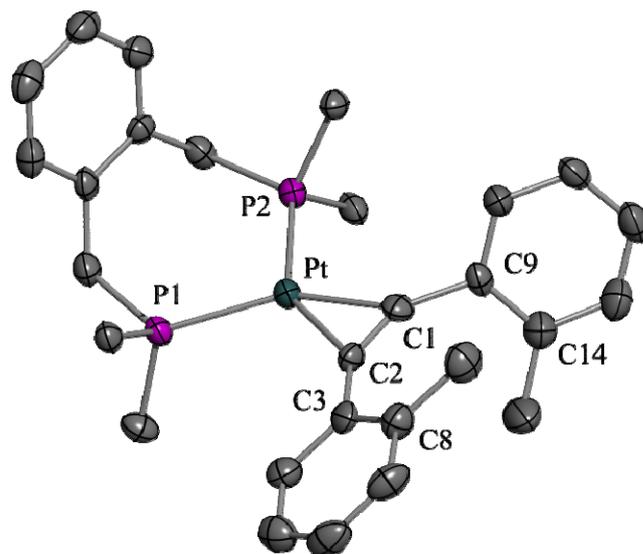
**Abbildung 3.8:** Molekülstruktur von **64** (Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Phenylringe des dppbe-Liganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit durch ihre *ipso*-C-Atome repräsentiert.



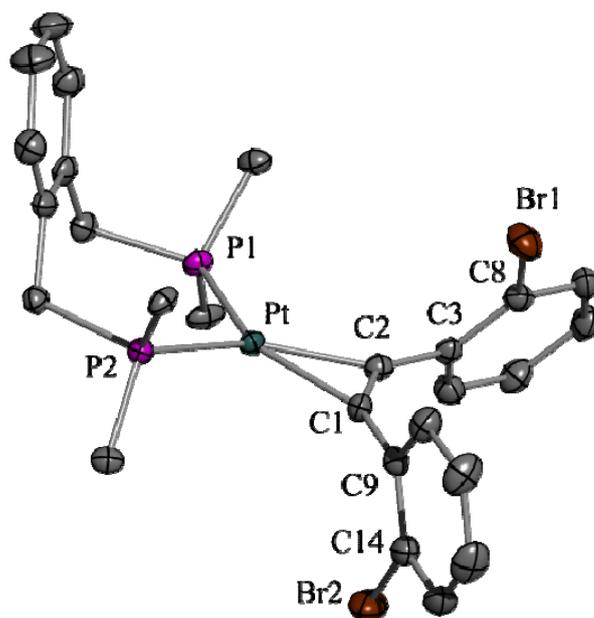
**Abbildung 3.9:** Molekülstruktur von **65** (Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Phenylringe des dppn-Liganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit durch ihre *ipso*-C-Atome repräsentiert.



**Abbildung 3.10:** Molekülstruktur von **66** (Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Phenylringe des dppn-Liganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit durch ihre *ipso*-C-Atome repräsentiert.



**Abbildung 3.11:** Molekülstruktur von **67** (Schwungungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Phenylringe des dpp(*o*-xyl)-Liganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit durch ihre *ipso*-C-Atome repräsentiert.



**Abbildung 3.12:** Molekülstruktur von **68** (Schwungungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Phenylringe des dpp(*o*-xyl)-Liganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit durch ihre *ipso*-C-Atome repräsentiert.

Die Anordnung der Liganden um das jeweilige zentrale Platinatom ist verzerrt quadratisch-planar. Bindungslängen und -winkel liegen im erwarteten Bereich und sind vergleichbar mit denen analoger Tolan-Komplexe.<sup>[18,132,133,229–232,234,237]</sup> Die Abweichung von der linearen Anordnung der koordinierten Tolanliganden, bedingt durch die  $\pi$ -Rückbindung

(d<sub>Pt</sub> → π<sub>C≡C</sub><sup>\*</sup>), ist bei allen Komplexen deutlich zu erkennen, was durch die Werte der Bindungswinkel C1–C2–C3 bzw. C2–C1–C9 (142,8–149,3°) zum Ausdruck kommt. Weiterhin liegen die C≡C-Bindungslängen mit 1,288–1,323 Å zwischen den typischen Werten einer Doppel- und Dreifachbindung,<sup>[240–242]</sup> was einer Bindungsverlängerung respektive -schwächung, verglichen mit den unkoordinierten Tolanen, gleichkommt. Beide Beobachtungen gestatten es, derartige Komplexe eher als Platina-cyclopropen-Derivate anstatt als klassische π-Komplexe zu beschreiben.<sup>[8]</sup>

**Tabelle 3.3:** Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Komplexe **55–59** und **62–68**.

|                             | <b>55</b>  | <b>56</b>  | <b>57</b>  | <b>58</b>  | <b>59</b>  | <b>62</b>  |
|-----------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| P1–Pt                       | 2,2450(12) | 2,2521(14) | 2,2458(10) | 2,2506(14) | 2,2499(11) | 2,2498(14) |
| P2–Pt                       | 2,2630(12) | 2,2698(14) | 2,2594(10) | 2,2723(14) | 2,2463(11) | 2,2686(13) |
| C1–Pt                       | 2,044(5)   | 2,054(6)   | 2,048(4)   | 2,045(6)   | 2,049(4)   | 2,064(6)   |
| C2–Pt                       | 2,033(5)   | 2,053(6)   | 2,034(4)   | 2,038(5)   | 2,040(4)   | 2,042(5)   |
| C1–C2                       | 1,297(7)   | 1,311(9)   | 1,304(6)   | 1,307(8)   | 1,302(6)   | 1,300(7)   |
| P1–Pt–P2                    | 86,46(4)   | 86,20(5)   | 86,46(4)   | 86,04(5)   | 86,47(4)   | 86,25(5)   |
| C1–Pt–C2                    | 37,09(19)  | 37,2(2)    | 37,27(17)  | 37,4(2)    | 37,13(18)  | 36,9(2)    |
| C1–C2–C3                    | 145,6(5)   | 148,1(6)   | 147,8(4)   | 148,1(5)   | 153,2(4)   | 146,9(6)   |
| C2–C1–C9                    | 144,4(5)   | 146,3(6)   | 146,1(4)   | 143,7(5)   | 149,0(4)   | 141,2(5)   |
| C8–C3–C9–C14 <sup>[a]</sup> | 51,09(5)   | 15,6(6)    | 54,8(4)    | 22,0(5)    | 63,4(4)    | 71,0(6)    |
|                             | <b>63</b>  | <b>64</b>  | <b>65</b>  | <b>66</b>  | <b>67</b>  | <b>68</b>  |
| P1–Pt                       | 2,2508(14) | 2,2650(13) | 2,2541(14) | 2,245(3)   | 2,2658(14) | 2,2573(11) |
| P2–Pt                       | 2,2453(14) | 2,2566(13) | 2,2507(14) | 2,244(3)   | 2,2707(16) | 2,2599(10) |
| C1–Pt                       | 2,041(5)   | 2,030(5)   | 2,047(6)   | 2,057(13)  | 2,045(6)   | 2,059(4)   |
| C2–Pt                       | 2,027(6)   | 2,041(5)   | 2,052(6)   | 2,046(13)  | 2,059(6)   | 2,044(4)   |
| C1–C2                       | 1,299(9)   | 1,293(8)   | 1,288(8)   | 1,323(17)  | 1,295(8)   | 1,293(6)   |
| P1–Pt–P2                    | 87,28(5)   | 86,63(5)   | 88,10(5)   | 88,02(11)  | 102,79(5)  | 103,33(4)  |
| C1–Pt–C2                    | 37,3(2)    | 37,0(2)    | 36,6(2)    | 37,6(5)    | 36,8(2)    | 36,76(16)  |
| C1–C2–C3                    | 144,0(6)   | 144,3(5)   | 149,1(6)   | 145,6(13)  | 145,5(6)   | 142,8(4)   |
| C2–C1–C9                    | 144,6(6)   | 143,4(5)   | 149,2(6)   | 149,3(13)  | 146,8(6)   | 143,1(4)   |
| C8–C3–C9–C14 <sup>[a]</sup> | 26,9(6)    | 6,4(5)     | 121,9(6)   | 90,6(13)   | 75,6(6)    | 118,9(4)   |

<sup>[a]</sup> Der Torsionswinkel beider Ringe des Tolanliganden ist für **63** als C3–C4–C9–N2 bzw. für **64** als N1–C3–C9–C10 definiert.

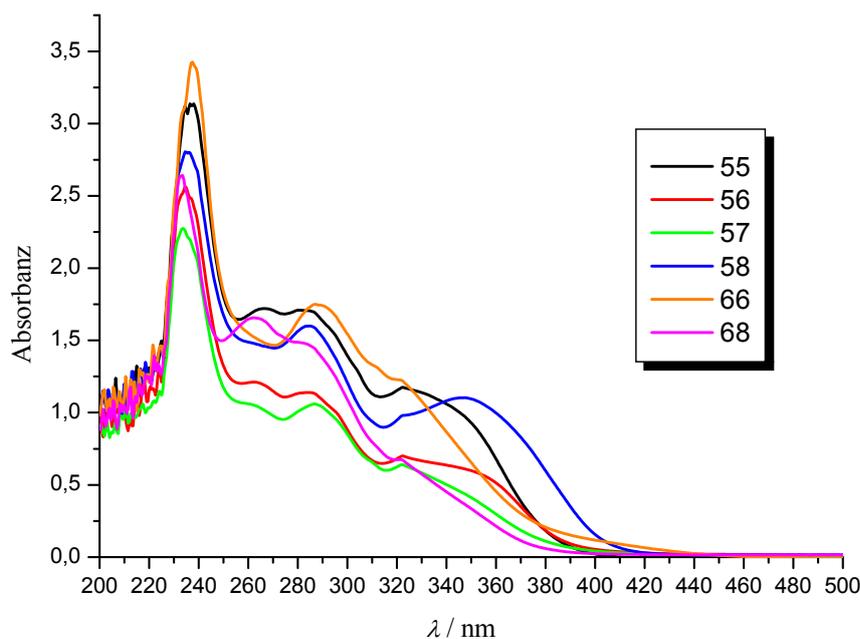
Wirft man einen genaueren Blick auf die Molekülstrukturen von **65** und **66**, so erkennt man, dass das Naphthalengerüst des dppn-Liganden eine erhebliche Torsion erfährt und die Ebenen  $\Delta(\text{P1-Pt-P2})$  und  $\Delta(\text{P1-C}_{\text{Naphthyl}}\text{-P2})$  einen Winkel von 40,7° bzw. 34,6° einschließen. Die Verdrehung des Naphthalengerüsts unter Reduzierung der Symmetrie liegt in der repulsiven Wechselwirkung beider PPh<sub>2</sub>-Einheiten begründet und ist auch im freien Liganden<sup>[243]</sup> sowie in anderen dppn-Komplexen<sup>[18,181,244]</sup> beobachtet worden.

Ein weiteres Strukturmerkmal der Verbindungen **55–59** und **62–68** besteht in dem Torsionswinkel der Phenylringe des Tolanliganden. Aufgrund der Beeinflussung der normalen Geometrie des Tolanliganden durch die Wechselwirkung mit dem (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>-Fragment kommen sich dessen Ringe räumlich weitaus näher, als es im unkoordinierten Zustand der Fall ist (siehe Abbildung 3.1–3.12). Durch Torsion der beiden Ringe gegeneinander wird nun die so erzeugte sterische Abstoßung minimiert. Ein Blick in Tabelle 3.3 offenbart, dass die Komplexe der *ortho*-Reihe, bedingt durch die erhöhte sterische Abstoßung der *ortho*-ständigen Substituenten, weitaus größere Torsionswinkel als die der *para*-Serie aufweisen. Besonders groß sind diese Werte bei den beiden dppn-Komplexen **65** und **66** sowie den dpp(*o*-xyl)-Komplexen **67** und **68**, welche allesamt *ortho*-substituierte Tolane tragen. Die Verbindungen **63** und **64**, in denen beide bzw. ein Phenylring des Liganden durch 2-Pyridyl-Einheiten ersetzt worden sind, weisen ebenfalls recht kleine Torsionswinkel auf, wobei **64** eine nahezu coplanare Anordnung beider Ringe zeigt. Dies kann wahrscheinlich auf eine elektrostatische Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Stickstoff mit dem gegenüberliegenden *o*-Proton zurückgeführt werden.

Auch die Bisswinkel, welche die Bisphosphane am Metall erzwingen, unterscheiden sich recht deutlich. Die kleinsten Werte werden in der dppbe-Serie erreicht, gefolgt von den dppn-Komplexen. Die größten Bisswinkel werden bei den dpp(*o*-xyl)-Komplexen **67** und **68** beobachtet. Aufgrund der <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub>-Werte der entsprechenden Komplexe (Tabelle 3.2) überrascht dieses Bild ein wenig. Da zwischen dem Winkel P–Pt–P und der Kopplungskonstante <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> ein direkter Zusammenhang besteht, sollte man für die dppn-Komplexe weitaus kleinere Bisswinkel erwarten. Es sei jedoch darauf hingewiesen, dass hier zwei Größen in unterschiedlichem Aggregatzustand miteinander verglichen werden, was in aller Regel problematisch ist. Demnach sollten die dppn-Verbindungen in Lösung effektiv einen kleineren Bisswinkel als die aus der Molekülstruktur ersichtlichen 88° besitzen. Dafür sprechen die Stabilität der Komplexe **65**, **66** sowie **18** und die intensive

Färbung derselbigen,<sup>22</sup> wie sie auch für Komplexe mit dem methylenverbrückten dtbpm-Liganden ( $^1J_{\text{P,Pt}} < 3000 \text{ Hz}$ ,  $\text{P-Pt-P} < 80^\circ$ ) beobachtet wurde.<sup>[32,132,226]</sup>

In Abbildung 3.13 sind exemplarisch die UV-Vis-Absorptionsspektren der Komplexe **55–58**, **66** und **68** dargestellt. Man erkennt eine recht starke Absorption bei etwa 240 nm sowie eine breite Bande im Bereich von 280–300 nm mit einer langwelligen Schulter bis hin zu 380–400 nm. Im Fall von **55**, **56** und **58** geht aus dieser Schulter ein weiteres Absorptionsmaximum hervor. Die Spektren der restlichen (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>(η<sup>2</sup>-tolan)-Komplexe weisen eine vergleichbare Gestalt auf. Zwar ist in einigen Fällen die kurzwellige Bande nicht präsent, doch haben alle Verbindungen eine Absorption bei 280–300 nm mit der bathochromen Schulter gemein. Folglich üben das Substitutionsmuster des Tolanliganden sowie der Phosphanligand erwartungsgemäß einen Einfluss auf die Gestalt der UV-Vis-Spektren der jeweiligen Komplexe aus.



**Abbildung 3.13:** UV-Vis-Spektren der Komplexe **55–58**, **66** und **68**. Es wurden CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösungen mit einer Konzentration von etwa  $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$  vermessen.

Durch DFT-Rechnungen an vergleichbaren Komplexen konnte gezeigt werden, dass hauptsächlich MLCT-Übergänge vom Typ  $d_{\text{Pt}} \rightarrow \pi_{\text{C}=\text{C}}^*$  und  $d_{\text{Pt}} \rightarrow \pi_{\text{Phosphan}}^*$  sowie LLCT-Übergänge  $\pi_{\text{Alkin}} \rightarrow \pi_{\text{Phosphan}}^*$  zum jeweiligen Absorptionsspektrum beitragen.<sup>[237,245]</sup> Eine Änderung der Ligandeigenschaften bewirkt nun eine Veränderung der

<sup>22</sup> So ist beispielsweise Komplex **18** intensiv rot gefärbt!

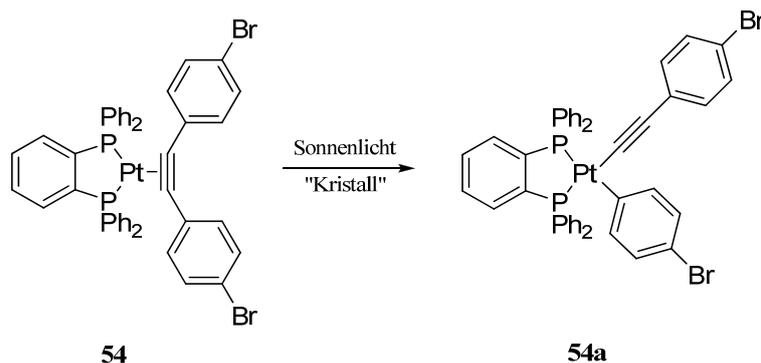
Zusammensetzung des Spektrums bzgl. den zugrundeliegenden elektronischen Übergängen.<sup>[245]</sup> Dies wiederum führt, wie in den folgenden Abschnitten durch experimentelle Ergebnisse untermauert werden wird, zu einem grundlegend verschiedenen photochemischen Verhalten der entsprechenden Verbindungen.

### 3.3 C<sub>ARYL</sub>-C<sub>ETHINYL</sub>-AKTIVIERUNG IM KRISTALLINEN ZUSTAND

Aufbauend auf den überraschenden Beobachtungen im Zusammenhang mit Komplex **6** (Abschnitt 1.5), soll hier die Untersuchung der photochemischen C<sub>Aryl</sub>-C<sub>Ethynyl</sub>-Aktivierung der im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Komplexe im Focus stehen. Mögliche Einflussfaktoren auf die Reaktivität im kristallinen Zustand werden so genauer beleuchtet (vgl. Abschnitt 3.1).

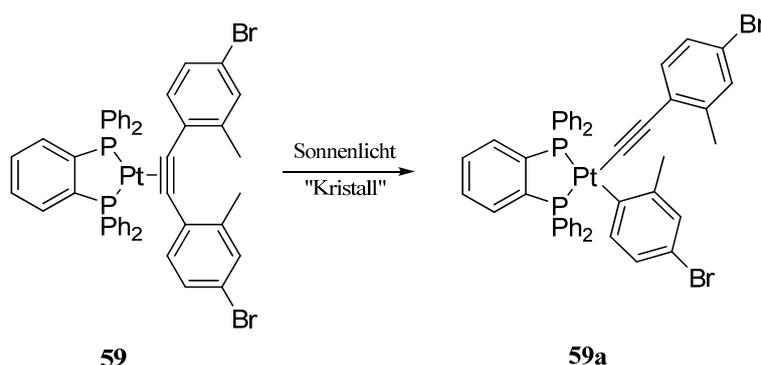
#### 3.3.1 Der Einfluss des Tolanliganden

Als erste Vertreter wurden Kristalle des Komplexes **54** für 12 Tage im Sonnenlicht gelagert. Auch hier war ein allmähliches Verblässen der Kristalle zu verzeichnen, woraufhin zur näheren Untersuchung der Reaktion ein <sup>31</sup>P NMR-Spektrum aufgenommen wurde. Diese zeigt neben den restlichen Signalen von **54** (10%) ein neues AB-Spinsystem ( $\delta = 50,58/49,23$ ;  $^1J_{P,Pt} = 2467/1575$  Hz) mit 90%iger Intensität. Aufgrund der <sup>31</sup>P NMR-spektroskopischen Daten kann von einer erfolgten Insertion des (dppbe)Pt<sup>0</sup>-Fragmentes in eine der C<sub>Aryl</sub>-C<sub>Ethynyl</sub>-Bindungen ausgegangen werden (Schema 3.4). Das C-C-aktivierte Produkt **54a** kann säulenchromatographisch gereinigt und analysenrein als schwach gelbes Pulver erhalten werden. Das <sup>1</sup>H NMR-Spektrum, der gefundene Molpeak im Massenspektrum sowie die korrekten Werte der Elementaranalyse verifizieren Reinheit und Konstitution von **54a**. Im IR-Spektrum findet sich eine starke Absorption bei 2112 cm<sup>-1</sup>, was auf die Anwesenheit eines end-on koordinierten Acetylid-Liganden deutet.



**Schema 3.4:** Komplex **54** zeigt im kristallinen Zustand ebenfalls eine hoch selektive C<sub>Aryl</sub>-C<sub>Ethynyl</sub>-Bindungsspaltung.

Auch der *para*-Komplex **54** ist demnach empfänglich für besagte hoch selektive C<sub>Aryl</sub>-C<sub>Ethynyl</sub>-Bindungsaktivierung im kristallinen Zustand. Jedoch scheint die Reaktivität von **54** verglichen mit dem *ortho*-Analogon **6** drastisch reduziert zu sein, da **6** bereits nach etwa 4 bis 5 Stunden im Sonnenlicht vollständig in **6a** überführt ist. Die elektronischen Eigenschaften beider Tolanliganden sollten, bedingt durch die Anwesenheit der Bromatome, untereinander vergleichbar sein, weshalb die Annahme, dass elektronenziehende Substituenten am Tolan die Reaktion begünstigen, vorerst gerechtfertigt erscheint. Komplex **54** weist jedoch mit 30,7° einen wesentlich kleineren Torsionswinkel C8-C3-C9-C14 auf, als es für **6** der Fall ist (≈ 78°).<sup>[135]</sup> Offensichtlich hat die Größe dieses Winkels ebenfalls entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität der jeweiligen Komplexe.



**Schema 3.5:** Eine selektive C<sub>Aryl</sub>-C<sub>Ethynyl</sub>-Bindungsspaltung ist auch bei der Belichtung von Kristallen von **59** mit Sonnenlicht zu beobachten

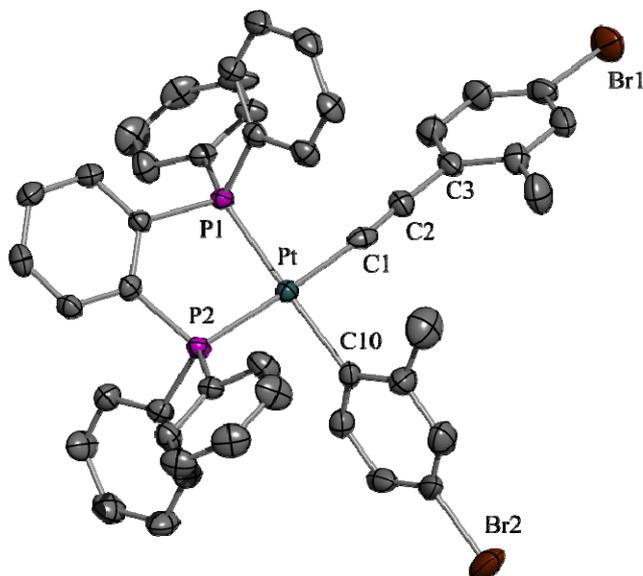
Um diese Hypothese festigen zu können, wurde weiterhin Komplex **59**, welcher zusätzlich je eine Methylgruppe in *ortho*-Position am Tolanliganden trägt, untersucht. Demnach sollte in **59** der elektronische Einfluss ähnlich zu dem in **54**, jedoch der sterische Beitrag zur

Reaktivität erhöht sein. Dies kommt auch im recht großen Torsionswinkel C8–C3–C9–C14 von 63,9° zum Ausdruck (Tabelle 3.3).

Wie in Schema 3.5 ersichtlich ist diese Festkörperreaktion auch bei **59** initiiert. Das <sup>31</sup>P NMR-Spektrum dieser Probe weist neben den restlichen Signalen von **59** wiederum ein typisches AB-Spinsystem ( $\delta = 50,22/48,88$ ;  $^1J_{\text{P,Pt}} = 2454/1615$  Hz) auf. Komplex **59a** konnte säulenchromatographisch als weißes Pulver isoliert und anschließend vollständig charakterisiert werden. <sup>1</sup>H NMR- und Massenspektrum, sowie die Ergebnisse der Elementaranalyse bestätigen wiederum Reinheit und Konstitution von **59a**. Im IR-Spektrum findet sich eine starke Absorption bei 2110 cm<sup>-1</sup>, was die end-on Koordination eines Acetylid-Liganden unterstreicht. Durch Eindiffundieren von Pentan in eine gesättigte Toluol-Lösung von **59a** konnten geeignete Kristalle für eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung erhalten werden, deren Ergebnis in Abbildung 3.14 dargestellt ist. Es ist eine annähernd quadratisch-planare Anordnung der Liganden um das Zentralatom zu erkennen. Der Winkel P1–Pt–P2 liegt mit 86,64(5)° in dem Bereich, wie er auch für die jeweiligen (dppbe)Pt<sup>0</sup>(η<sup>2</sup>-tolan)-Komplexe bestimmt werden konnte. Weiterhin ist die end-on Koordination der Acetylid-Einheit ersichtlich. Als Konsequenz daraus ist die Bindungslänge C1–C2 mit 1,193(8) Å deutlich kürzer als in **59** und liegt im erwarteten Bereich einer C–C-Dreifachbindung.<sup>[240,241]</sup>

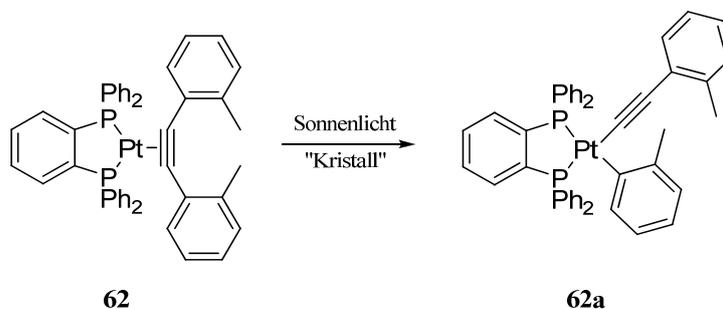
Vergleicht man jedoch den Umsatz der Reaktion im kristallinen Zustand mit demjenigen des vorangegangenen Experimentes, so stellt sich ein etwas überraschendes Ergebnis ein. Nach gleicher Belichtungszeit (etwa 12 Tage) beträgt hier nach Integration der Signale im <sup>31</sup>P NMR-Spektrum der Anteil von **59a** lediglich 45%. Zwar wird der sterische Beitrag zur Reaktivität durch den größeren Torsionswinkel C8–C3–C9–C14 erhöht, andererseits besitzen die Methylgruppen auch einen gewissen elektronenschiebenden Charakter. Dieser scheint den aktivierenden Effekt der Bromsubstituenten und den der größeren Torsion etwas zu kompensieren, was sich in der verminderten Ausbeute nach vergleichbarer Reaktionszeit äußert.

Um nun den sterischen Effekt auf eine Aktivierung bzgl. der photochemischen Bindungsaktivierung separat untersuchen zu können, wurde Komplex **62** herangezogen. Dieser weist, bedingt durch fehlende elektronenziehende Substituenten, einen „elektronenreichen“ Tolanliganden auf, zeigt aber andererseits mit etwa 71° einen ausgeprägten Torsionswinkel beider Phenylringe des Liganden.



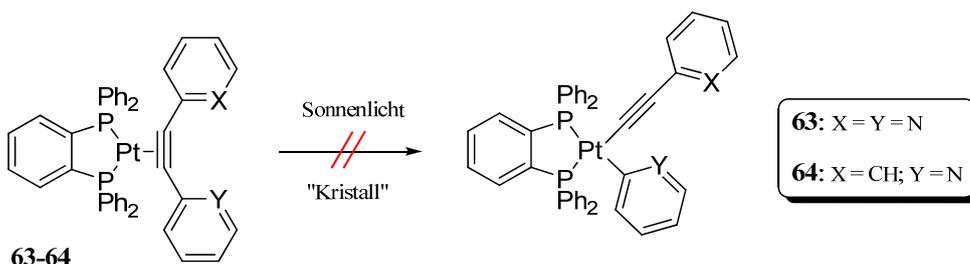
**Abbildung 3.14:** Molekülstruktur von **59a** (Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt–P1 2,2761(14), Pt–P2 2,2709(14), Pt–C1 2,022(6), Pt–C10 2,093(5), C1–C2 1,193(8), P1–Pt–P2 86,64(5), C1–Pt–C10 88,6(2), Pt–C1–C2 173,5(5), C1–C2–C3 177,1(6).

In einem analogen Experiment wurde **62** für 12 Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt. Das entsprechende <sup>31</sup>P NMR-Spektrum zeigte wiederum ein neu entstandenes AB-Spinsystem ( $\delta = 50,50/48,57$ ;  $^1J_{P,Pt} = 2469/1561$  Hz) sowie die Signale des nicht umgesetzten **62**. Die Isolierung des Photolyseproduktes auf säulenchromatographischen Wege bzw. durch Kristallisation war in diesem Fall nicht von Erfolg gekrönt. Jedoch kann aufgrund der <sup>31</sup>P NMR-spektroskopischen Parameter von einer erfolgten C–C-Aktivierung unter Bildung von **62a** ausgegangen werden (Schema 3.6). Dies zeigt eindrucksvoll, dass neben einer Aktivierung der Komplexe durch Bromsubstituenten auch der Torsionswinkel C8–C3–C9–C14 einen Einfluss auf den Erfolg der Reaktion im kristallinen Zustand hat. Jedoch scheint dessen Ausmaß weit weniger ausgeprägt, da bei der Photolyse von **62**, Verbindung **62a** lediglich mit einer Ausbeute von 25% generiert wird.



**Schema 3.6:** Selektive Insertion des (dppbe)Pt<sup>0</sup>-Fragmentes in eine der C<sub>Aryl</sub>–C<sub>Ethynyl</sub>-Bindungen des Tolanliganden von **62**.

Um die Gültigkeit dieser Hypothese weiterhin untermauern zu können, sollte andererseits der sterische Parameter möglichst auf ein Minimum reduziert werden, was im völligen Ausbleiben einer C–C-Aktivierung im festen Aggregatzustand resultieren dürfte. Dies ist am ehesten in den Komplexen **63** und **64** realisiert, da diese sehr kleine Torsionswinkel aufweisen, wobei **64** eine annähernd coplanare Anordnung beider Arylringe zeigt. Dementsprechend wurden kristalline Proben beider Komplexe wiederum für 12 Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt.



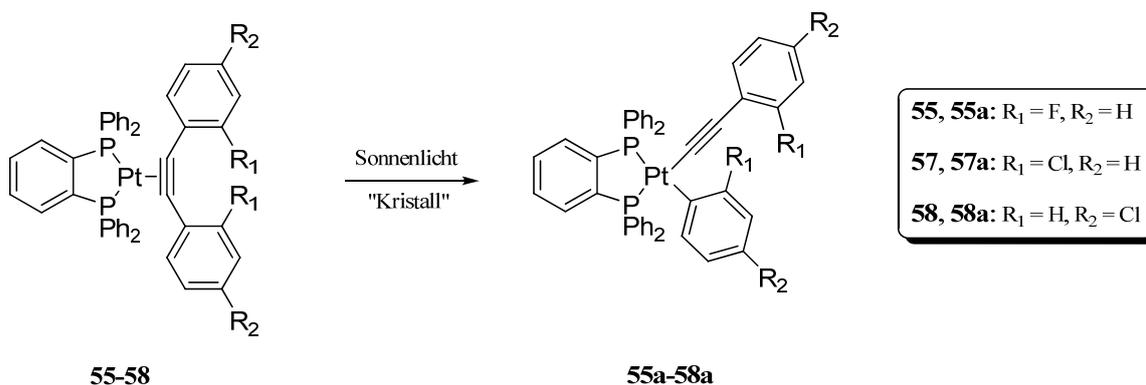
**Schema 3.7:** Die Verbindungen **63** und **64** zeigen im kristallinen Zustand keine photochemisch induzierte C<sub>Aryl</sub>–C<sub>Ethynyl</sub>-Bindungsspaltung. Bei dem unsymmetrischen Komplex **64** wäre die Insertion des Pt<sup>0</sup>-Fragmentes ebenfalls in die andere C<sub>Aryl</sub>–C<sub>Ethynyl</sub>-Bindung denkbar.

In den entsprechenden <sup>31</sup>P NMR-Spektren beider Proben lagen die Signale der Ausgangsverbindungen **63** bzw. **64** unverändert vor, so dass hier offenbar keine C–C-Aktivierung stattgefunden hat (Schema 3.7). Dieses Ergebnis schildert einerseits, dass eine Minimierung der sterischen Faktoren, ausgedrückt durch den Torsionswinkel C8–C3–C9–C14, die Reaktivität der jeweiligen Komplexe weiterhin senkt, was letztendlich zu einer völligen Unterdrückung der Photoreaktion führen kann. Andererseits lässt sich erkennen, dass die elektronenarmen Pyridinringe die Komplexe **63** und **64** nicht hinreichend zu aktivieren vermögen.

Um die elektronischen Einflussfaktoren auf die Reaktivität näher zu beleuchten, wurden neben den bromsubstituierten Komplexen **6**<sup>[135]</sup> und **54**, welche äußerst bereitwillig eine photochemisch induzierte C–C-Bindungsspaltung eingehen, gleichwohl die chlor- und fluorsubstituierten Vertreter **55–58** in analoger Weise untersucht. Das <sup>31</sup>P NMR-Spektrum einer Probe von **57**, die für 12 Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt war, zeigt die selektive Bildung von **57a** ( $\delta = 50,59/49,15$ ;  $^1J_{P,Pt} = 2468/1575$  Hz) in einer Ausbeute von 35% (Schema 3.8). Das Photolyseprodukt **57a** konnte erneut säulenchromatographisch isoliert und anschließend charakterisiert werden. Reinheit und Konstitution wurden abermals durch die Fragmentierung im Massenspektrum sowie die korrekten Werte der Elementaranalyse bestätigt. Analog zu den anderen C–C-aktivierten Verbindungen, findet

sich im IR-Spektrum eine Absorption bei etwa 2110 cm<sup>-1</sup>, welche der symmetrischen Streckenschwingung der end-on koordinierten C≡C-Einheit zuzuordnen ist.

Zwar zeigt sich **57** ebenfalls reaktiv gegenüber einer photolytischen Insertion des Pt<sup>0</sup>-Fragmentes in eine der C<sub>Aryl</sub>-C<sub>Ethynyl</sub>-Einheiten, jedoch ist diese weit weniger effektiv als bei dem bromsubstituierten Pendant **6** beobachtet werden konnte.<sup>23</sup> Eine vergleichbare Reaktivität kann bei Belichtung von **55** verzeichnet werden. Nach gleicher Reaktionszeit ist im <sup>31</sup>P NMR-Spektrum die Anwesenheit von **55a** (δ = 49,91/48,64; <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 2419/1790 Hz) mit einem Anteil von 37% zu erkennen. Anders als vermutet werden könnte, scheint die Effektivität der Aktivierung der Komplexe durch Verwendung von Brom- hin zu Chlor- bzw. Fluorsubstituenten kontinuierlich abzunehmen. Demnach ist das Ausmaß der Aktivierung nicht alleine von der Elektronegativität der Substituenten abhängig und es müssen noch andere Effekte ins Kalkül gezogen werden. Wirft man einen Blick auf die Torsionswinkel C8–C3–C9–C14 (Tabelle 3.3), so bemerkt man, dass dieser bei **55** und **57** etwa 20–30° kleiner als bei **6** ausfällt, was eine Minderung der Reaktivität hervorrufen sollte, wie sie im Experiment bestätigt wurde.

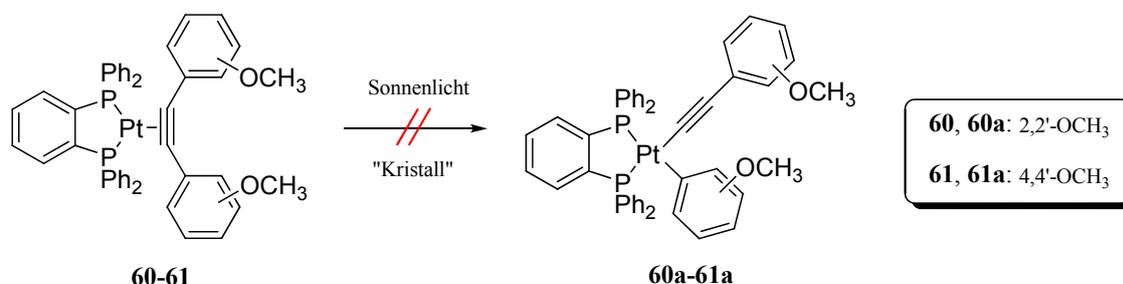


**Schema 3.8:** Die halogensubstituierten dppbe-Komplexe **55**, **57** und **58** lassen sich ebenfalls photochemisch in die C–C-aktivierten Verbindungen **55a**, **57a** sowie **58a** überführen.

Analoge Resultate ergeben sich, wenn man die entsprechenden Komplexe der *para*-Reihe (**56** und **58**) auf ihre Reaktivität hin untersucht. Der chloresubstituierte Vertreter **58** weist nach 12 Tagen Reaktionszeit die Bildung von **58a** (δ = 50,58/49,14; <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 2467/1573 Hz) mit einer Ausbeute von etwa 50% auf, wohingegen die Umlagerung bei dem fluorhaltigen Komplex **56** gänzlich unterbleibt. Diese Ergebnisse schildern zum Einen, dass die Reaktivität bzgl. der photochemischen C–C-Bindungsspaltung in der Reihe der halogensubstituierten Komplexe von den Brom- hin zu den Chlor- bzw.

<sup>23</sup> Es sei daran erinnert, dass bei **6** vollständige Umwandlung in **6a** binnen 5 bis 6 Stunden zu verzeichnen ist.

Fluor-Verbindungen sukzessive abnimmt. Andererseits lässt sich mit Ausnahme des Paares **57/58** belegen, dass die *para*-Komplexe, bedingt durch den kleineren Torsionswinkel C8–C3–C9–C14, eine verminderte Tendenz zur lichtinduzierten Umlagerung in die C–C-aktivierten Verbindungen zeigen als es für ihre *ortho*-Pendants der Fall ist. Eine mögliche Erklärung für diese Ausnahme beim Paar **57/58** könnte in den schwankenden Bestrahlungsbedingungen bei Verwendung des natürlichen Sonnenlichtes zu suchen sein. Um sich abschließend ein umfassendes Bild von den elektronischen Einflussfaktoren des Tolanliganden auf die Reaktivität machen zu können, wurden ebenfalls Kristalle der Komplexe **60** und **61** nach beschriebener Prozedur dem Sonnenlicht ausgesetzt. In beiden Fällen offenbarte die <sup>31</sup>P NMR-spektroskopische Untersuchung nach der Photolyse, dass keine C<sub>Aryl</sub>–C<sub>Ethynyl</sub>-Bindungsspaltung erfolgte, da die Signale von **60** bzw. **61** jeweils unverändert vorlagen (Schema 3.9).

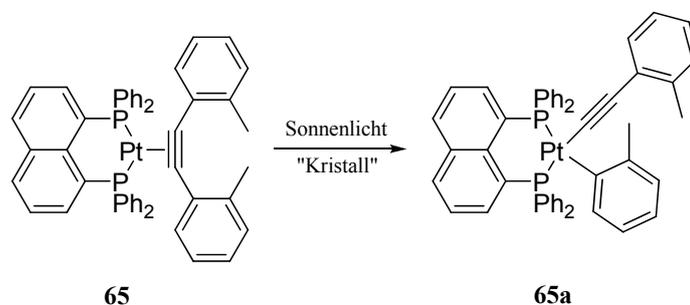


**Schema 3.9:** Die Photolyse der methoxysubstituierten Komplexe **60** und **61** im kristallinen Zustand blieb erfolglos bzgl. einer C<sub>Aryl</sub>–C<sub>Ethynyl</sub>-Bindungsaktivierung.

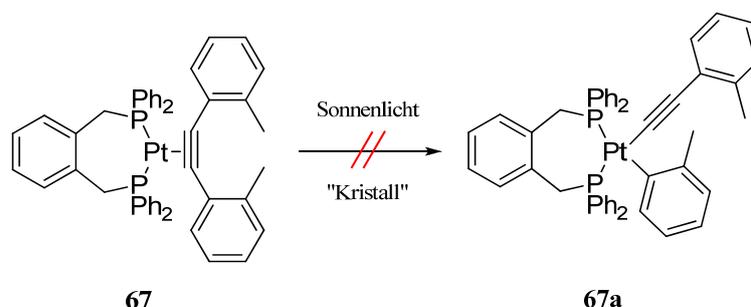
Dies verdeutlicht recht eindrucksvoll die hemmende Wirkung von EDGs am Tolanliganden bzgl. einer photochemischen Festkörper-C–C-Aktivierung der entsprechenden (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>-Addukte. Interessanterweise scheint dieser hemmende Einfluss einen potentiell aktivierenden Beitrag sterischen Ursprungs in **60**, bedingt durch den ausgeprägten Torsionswinkel C8–C3–C9–C14, zu übertreffen. Aufgrund der mangelnden Qualität der Kristalle von **60** war es nicht möglich, dessen Molekülgestalt mittels Röntgenstrukturanalytik zu bestimmen, weshalb kein experimentell bestimmter Wert für besagten Winkel verfügbar ist. Jedoch sollte auch bei diesem *ortho*-substituierten Komplex ein Wert in der Größenordnung von 50–70° zu erwarten sein.

### 3.3.2 Der Einfluss des Bisphosphanliganden

Nachdem der erste in Abschnitt 3.1 erläuterte Einflussfaktor, nämlich der des Tolanliganden, hinreichend beleuchtet wurde, soll im folgenden Abschnitt der Blick auf die Auswirkung verschiedener Bisphosphanliganden auf die Empfänglichkeit der entsprechenden Pt<sup>0</sup>-Tolan-Komplexe bzgl. lichtinduzierter C–C-Spaltungsreaktionen gerichtet sein. Zu diesem Zweck wurden zwei Modellkomplexe (**62** sowie **6**<sup>[135]</sup>) aus der dppbe-Reihe ausgewählt und diese mit ihren dppn- (**65** und **66**) bzw. dpp(*o*-xyl)-Analoga (**67** und **68**) verglichen. Setzt man Kristalle der Verbindungen **65** und **67** jeweils für etwa 12 Tage dem Sonnenlicht aus, so erhält man doch sehr unterschiedliche Resultate. Im Fall des dppn-Komplexes **65** ist mit fortschreitender Reaktionszeit eine Farbänderung des Feststoffes von gelb nach orange zu verzeichnen. Im <sup>31</sup>P NMR-Spektrum dieser Probe ist neben den Signalen von **65** ein neues, intensives AB-Spinsystem zu erkennen ( $\delta = 12,45/9,88$ ;  $^1J_{P,Pt} = 2407/1482$  Hz), was anhand der  $^1J_{P,Pt}$ -Werte auf die erfolgreiche Bildung des C–C-aktivierten Komplexes **65a** schließen lässt (Schema 3.10). Die Ausbeute von **65a** nach der angegebenen Reaktionszeit konnte durch Integration der Signale im <sup>31</sup>P NMR-Spektrum zu 87% bestimmt werden.



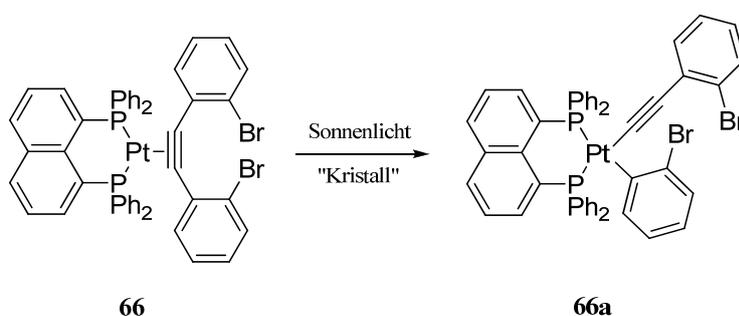
**Schema 3.10:** Selektive photochemische Umlagerung des Komplexes **65** in sein C–C-aktiviertes Pendant **65a**. Auch hier läuft die Reaktion bereits im kristallinen Zustand ab.



**Schema 3.11:** Komplex **67** zeigt keine photochemische C–C-Bindungsaktivierung im kristallinen Zustand.

Wird die Belichtung für weitere Zeit unter gelegentlichem Drehen der Probe fortgeführt, ist es möglich, **65a** quantitativ zu erhalten und spektroskopisch zu charakterisieren. Im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum finden sich zwei Signale bei 2,39 und 1,87 ppm, was auf die Anwesenheit von zwei unterschiedlichen Methylgruppen deutet. Die intensive IR-Absorption bei 2112 cm<sup>-1</sup> signalisiert wiederum die end-on Koordination der Alkin-Einheit. Reinheit und Konstitution von **65a** konnten mittels Massenspektrometrie und korrekter Ergebnisse der Elementaranalyse bestätigt werden.

Wird hingegen die belichtete Probe des Komplexes **67** <sup>31</sup>P NMR-spektroskopisch untersucht, stellt man fest, dass hier keine Bindungsaktivierung erfolgte. Demnach sind ebenfalls Unterschiede der Reaktivität auszumachen, die auf der Art des Bisphosphanliganden beruhen. Diese könnten einerseits sowohl auf den deutlich verschiedenen Bisswinkeln P–Pt–P als auch auf den elektronischen Eigenschaften des Liganden beruhen. So besitzen der dppbe- und der dppn-Ligand jeweils ein starres, aromatisches Rückgrat, wohingegen dieses beim dpp(o-xyl)-Liganden durch Methylen-Einheiten von den beiden Donoratomen getrennt ist.<sup>24</sup> Derartige Änderungen in der elektronischen Struktur des (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>-Fragmentes, auch bedingt durch den vorgegebenen Bisswinkel, sollten auch unmittelbar Auswirkung auf die Lage der Absorptionsbanden im UV-Vis-Spektrum haben, was eine Beeinflussung der Reaktivität gestattet.

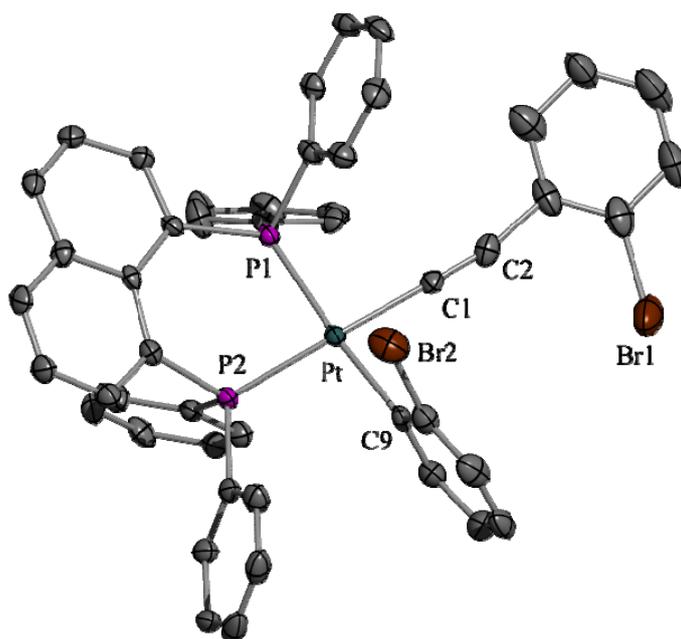


**Schema 3.12:** Die selektive, lichtinduzierte C–C-Aktivierung wird auch bei dem dppn-Komplex **66** im kristallinen Zustand beobachtet.

Dieser Trend in der photochemischen Aktivität wird ebenfalls in der Reihe der 2,2'-Dibromtolan-Komplexe bestätigt. Das <sup>31</sup>P NMR-Spektrum einer Probe von Verbindung **66**, welche gleichwohl für etwa 12 Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt war,

<sup>24</sup> Dadurch kommt es zu einer Unterbrechung der Konjugation der Ligand-Brückeneinheit mit dem Platinzentrum über die P-Donoren hinweg, was ebenfalls Einfluss auf die photochemischen Eigenschaften des entsprechenden Tolankomplexes haben sollte.

zeigt die quantitative und selektive Überführung in die C–C-aktivierte Verbindung **66a**, gekennzeichnet durch ein typisches AB-Spinsystem ( $\delta = 10,49/7,76$ ;  $^1J_{\text{P,Pt}} = 2382/1641$  Hz). Das IR-Spektrum von **66a** zeigt ebenfalls eine Absorptionsbande bei  $2114\text{ cm}^{-1}$ , was als klarer Hinweis für die erfolgte Insertion des (dppn)Pt<sup>0</sup>-Fragmentes in eine der C<sub>Aryl</sub>–C<sub>Ethynyl</sub>-Bindungen angesehen werden kann (Schema 3.12). Durch Eindiffundieren von Pentan in eine gesättigte THF-Lösung von **66a** konnten Kristalle, geeignet für eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung, erhalten werden. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.15 dargestellt.



**Abbildung 3.15:** Molekülstruktur von **66a** (Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pt–P1 2,2820(15), Pt–P2 2,2616(15), Pt–C1 2,030(5), Pt–C9 2,058(5), C1–C2 1,184(8), P1–Pt–P2 87,70(5), C1–Pt–C9 84,7(2), Pt–C1–C2 176,6(5).

Auch bei diesem C–C-aktivierten Vertreter ist die Anordnung der Liganden um das Zentralteilchen annähernd ideal quadratisch-planar. Der Winkel P1–Pt–P2 wird vom dppn-Liganden vorgegeben und besitzt mit  $87,70(5)^\circ$  vergleichbare Werte, wie sie in anderen dppn-Komplexen beobachtet wurden.<sup>[18,181,246]</sup> Auch ist die end-on Koordination der Acetylid-Einheit klar erkennbar. Die Bindungslänge C1–C2 nimmt demzufolge mit  $1,184(8)\text{ Å}$  einen typischen Wert einer C–C-Dreifachbindung an. Ähnliches wurde bereits bei dem vergleichbaren Insertionsprodukt **59a** (Abschnitt 3.3.1) erörtert.

Demgegenüber führt die Belichtung von Kristallen des dpp(*o*-xyl)-Komplexes **68** mit Sonnenlicht lediglich zu marginalem Umsatz bzgl. einer C–C-Aktivierung. Im

<sup>31</sup>P NMR-Spektrum dieser Probe ist neben den Signalen des nicht umgesetzten **68** andeutungsweise ein neues AB-Spinsystem ( $\delta = 3,63/-1,67$ ) zu beobachten. Aufgrund der nicht zu erkennenden <sup>195</sup>Pt-Satelliten war es nicht möglich, dem Spektrum die typischen <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub>-Werte zu entnehmen. Diese Resultate schildern abermals recht eindrucksvoll, dass die Wahl des Bisphosphanliganden einen direkten Einfluss auf die photochemische C–C-Bindungsspaltung von (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>(η<sup>2</sup>-tolan)-Komplexen im kristallinen Zustand ausübt.

### 3.3.3 Mechanistische Aspekte zur Reaktion im Festkörper

Aus den bis *dato* erhaltenen Resultaten zur selektiven C<sub>Aryl</sub>–C<sub>Ethynyl</sub>-Aktivierung im kristallinen Zustand stellt sich natürlich zwangsläufig die Frage nach dem Mechanismus dieser Reaktionen. Denkbar wären sowohl intra- als auch intermolekulare lichtinduzierte Prozesse. Ein genauerer Blick auf die Anordnung der Moleküle im Kristallverbund dürfte hier erste Anhaltspunkte liefern. In Abbildung 3.16 ist exemplarisch die supramolekulare Anordnung von **54** im kristallinen Zustand dargestellt. Der kürzeste Abstand Pt⋯Pt wurde zu 7,45 Å bestimmt und ist durch eine blau gestrichelte Linie zwischen den beiden Molekülen **A** und **B** symbolisiert. Alle anderen Abstände Pt⋯Pt (rote gestrichelte Linien) bewegen sich im Bereich von 10 bis 13 Å. Da die C≡C-Einheit von **B** nicht auf das Molekül **A** gerichtet ist, kann davon ausgegangen werden, dass deren Distanz zum Platinzentrum von **A** den Wert von 7,45 Å nicht wesentlich unterschreitet.<sup>25</sup> Vergegenwärtigt man sich, dass die Abstände zwischen zwei reaktiven Zentren bei photochemischen Reaktionen im Festkörper typischerweise die Größenordnung von etwa 4 Å aufweisen,<sup>[247]</sup> kann ein intermolekularer Prozess hier mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden. Vielmehr erscheint ein unimolekularer Angriff des (dppbe)Pt<sup>0</sup>-Fragmentes an einer der C<sub>Aryl</sub>–C<sub>Ethynyl</sub>-Bindungen nach erfolgter photochemischer Anregung des Komplexes plausibel. Die geringe Entfernung beider reaktiven Zentren sowie die beobachtete Selektivität der Reaktion unterstützen diese Vermutung. Da in allen hier untersuchten (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>(η<sup>2</sup>-tolan)-Komplexen, von denen die Molekülstrukturen experimentell bestimmt werden konnten, vergleichbare Werte für die intermolekularen Abstände vorliegen, sollte der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus auch für diese Verbindungen Allgemeingültigkeit besitzen.

<sup>25</sup> In der Tat konnten die Abstände des Pt-Atoms **A** zu den beiden C-Atomen der C≡C-Einheit von **B** zu 7,07 bzw. 7,84 Å bestimmt werden.

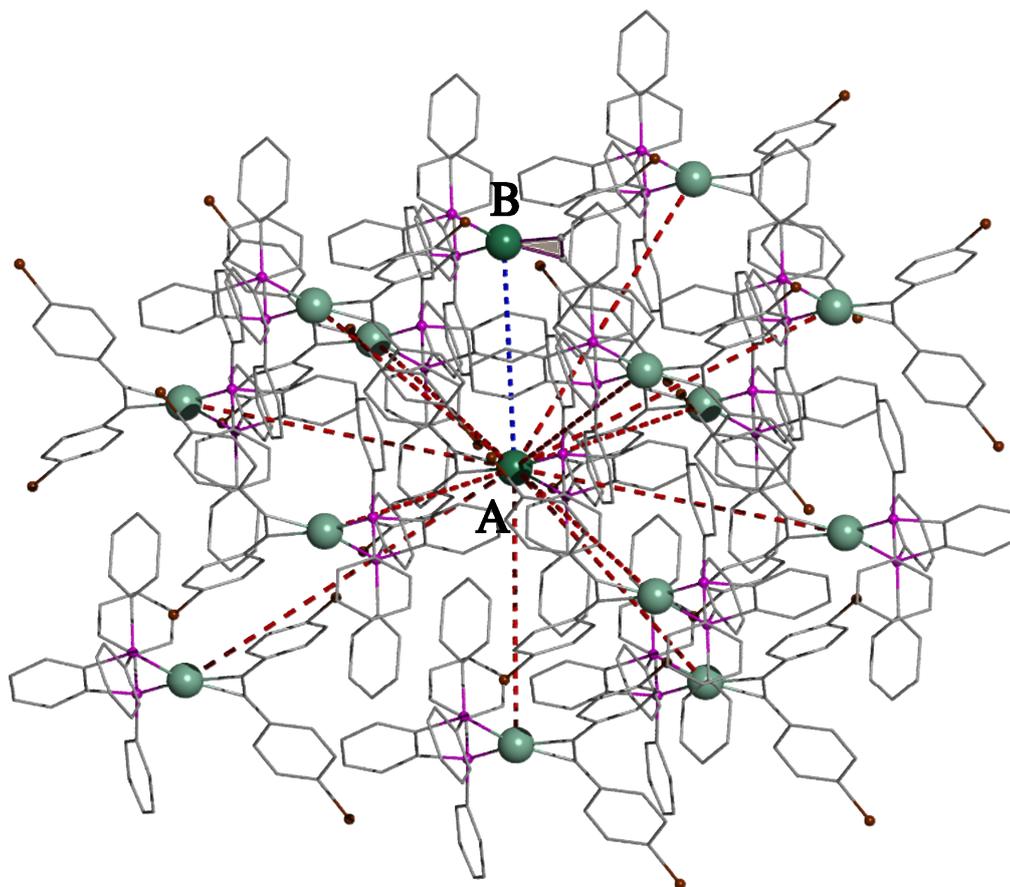


Abbildung 3.16: Supramolekulare Anordnung des Komplexes **54** im Kristallverbund.

Doch wie kann ein unimolekularer Prozess durch Einstrahlung von Sonnenlicht initiiert werden? Aus TD-DFT-Berechnungen der UV-Vis-Spektren, die in Kooperation von DANIEL ESCUDERO erstellt wurden,<sup>[248]</sup> geht hervor, dass MLCT-Übergänge vom Typ  $d_{Pt} \rightarrow \pi_{C \equiv C}^*$  für die Aktivierung der Komplexe verantwortlich sind und somit als photochemisch aktive Übergänge klassifiziert werden können. Durch diesen lichtinduzierten Elektronentransfer kommt es zu einer Schwächung der Tolan-Einheit, welche die Insertion des entsprechenden (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>-Fragmentes in einer der C<sub>Aryl</sub>-C<sub>Ethynyl</sub>-Bindungen erst ermöglicht. Es zeigte sich, dass diese Übergänge in Komplexen mit EWGs am Tolanliganden deutlich intensiver sind als in solchen mit EDGs. Weiterhin konnte eine Intensivierung dieser Übergänge in den jeweiligen *ortho*-Komplexen, verglichen mit den respektiven *para*-Vertretern, beobachtet werden. Diese beruht auf der durch den größeren Torsionswinkel C8-C3-C9-C14 hervorgerufenen

Veränderung der Orbitalenergien.<sup>26</sup> Als weiteres wichtiges Resultat konnte ebenfalls die unterschiedliche Reaktivität der Komplexe in Abhängigkeit vom applizierten Bisphosphanliganden erklärt werden. Durch den drastisch größeren Bisswinkel P–Pt–P des dpp(*o*-xyl)-Liganden, verglichen mit dem dppbe- bzw. dppn-Pendant, kommt es zu einer Veränderung der elektronischen Struktur des entsprechenden (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>-Fragmentes, welche das Ausbleiben einer C–C-Aktivierung im Fall von **67** und **68** im kristallinen Zustand zur Folge hat.

### 3.4 PHOTOLYSE DER (BISPHOSPHAN)PT<sup>0</sup>( $\eta^2$ -TOLAN)-KOMPLEXE IN LÖSUNG

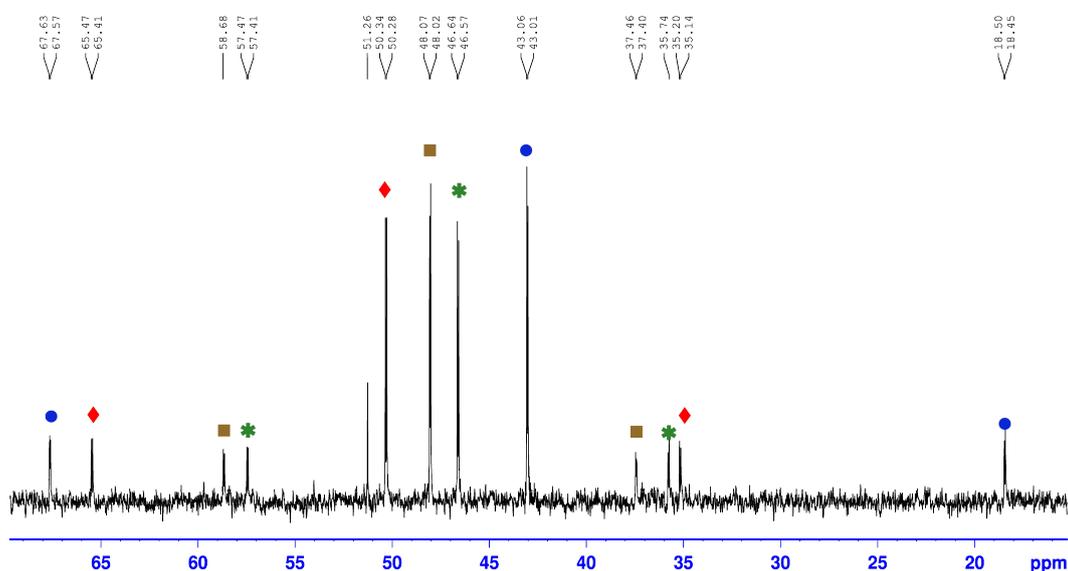
Photochemisch induzierte Bindungsspaltungen in (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>( $\eta^2$ -tolan)-Komplexen wurden, abgesehen von den im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Beispielen, bisher lediglich im gelösten Zustand beobachtet.<sup>[131–133,232]</sup> Dies verwundert nicht, arbeitet der präparativ tätige Chemiker doch überwiegend unter Verwendung eines geeigneten Solvens. Festkörperreaktionen hingegen sind, gerade im Bereich der Koordinationschemie, eher die Ausnahme als die Regel.

Wie anhand des Komplexes **6** gezeigt werden konnte,<sup>[135]</sup> ist die C<sub>Aryl</sub>–C<sub>Ethynyl</sub>-Aktivierung in diesem Komplex nicht auf den kristallinen Zustand beschränkt. Jedoch geht bei Reaktionsführung in Lösung die Selektivität verloren und es kommt wahrscheinlich ebenfalls zu einer Insertion des Pt<sup>0</sup>-Fragmentes in eine der vorhandenen C–Br-Bindungen (vgl. Abschnitt 1.5). In den nachfolgenden Kapiteln soll zum Einen die vermeintliche C–Br-Aktivierung näher beleuchtet werden. Andererseits wird die Reaktivität der Komplexe **54–68** im gelösten Zustand untersucht und mit derjenigen im kristallinen Zustand verglichen.

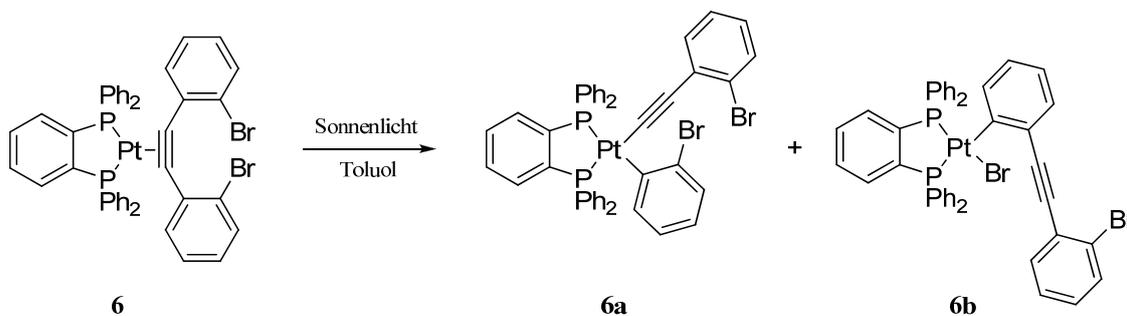
<sup>26</sup> Durch die größere sterische Abstoßung der *ortho*-ständigen Substituenten wird die Konjugation beider Tolan-Ringe über die C≡C-Einheit hinweg stärker gestört, was in der Destabilisierung des Akzeptororbitals  $\pi_{\text{Alkin}}^*$  führt.

3.4.1 C<sub>Aryl</sub>-C<sub>Ethynyl</sub>- versus C-Br-Aktivierung

Abbildung 3.17 zeigt das <sup>31</sup>P NMR-Spektrum nach der Belichtung einer Probe von **6**, gelöst in Toluol, mit Sonnenlicht. Man erkennt deutlich die Anwesenheit zweier AB-Spinsysteme, wovon eines dem bereits bekannten C-C-aktivierten Komplex **6a** zugeordnet werden kann. Bei dem anderen unsymmetrischen Komplex ist aufgrund des großen <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub>-Wertes von annähernd 4000 Hz davon auszugehen, dass sich ein Phosphan-Donor in *trans*-Position zu einem Bromid-Liganden befindet. Derartig hohe Kopplungskonstanten sind typisch für solche Konstellationen, wie anhand diverser vergleichbarer Komplexe gezeigt werden konnte.<sup>[249–253]</sup>

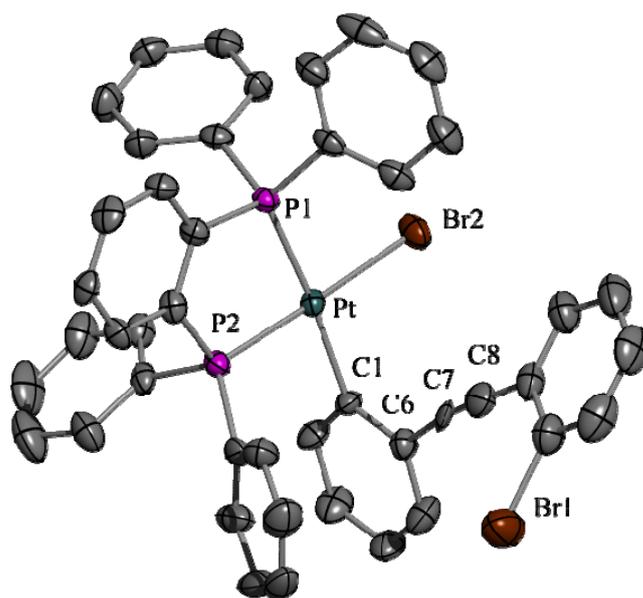


**Abbildung 3.17:** <sup>31</sup>P NMR-Spektrum nach der Photolyse von **6** in Lösung, gemessen in Toluol-d<sub>8</sub>. Chemische Verschiebungen, sowie <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub>- und <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub>-Werte: ◆: δ = 50,31 (<sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 2452 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 5,0 Hz); ■: δ = 48,45 (<sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 1719 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 4,2 Hz); ✱: δ = 46,61 (<sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 1755 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 5,0 Hz); ●: δ = 43,37 (<sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 3982 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 4,2 Hz).



**Schema 3.13:** Der bromsubstituierte Komplex **6** reagiert bei Belichtung in Toluol-Lösung zu dem C-C-aktivierten Komplex **6a** und zur C-Br-aktivierten Verbindung **6b**.

Wird das Experiment im präparativen Maßstab durchgeführt, kann man beide Komplexe säulenchromatographisch trennen, woraufhin die unbekannte Verbindung isoliert und vollständig charakterisiert werden konnte. Das <sup>31</sup>P NMR-Spektrum zeigt nun die in Abbildung 3.17 mit ■ und ● gekennzeichneten Signale. Die Absorption bei 2210 cm<sup>-1</sup> im entsprechenden IR-Spektrum deutet auf die Anwesenheit eines unsymmetrisch substituierten Alkins hin. Das Fragmentierungsmuster im Massenspektrum sowie das Ergebnis der Elementaranalyse lassen sich gut mit der in Schema 3.13 postulierten Struktur von **6b** vereinbaren. Diese konnte zweifelsfrei durch das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden, welches in Abbildung 3.18 dargestellt ist.

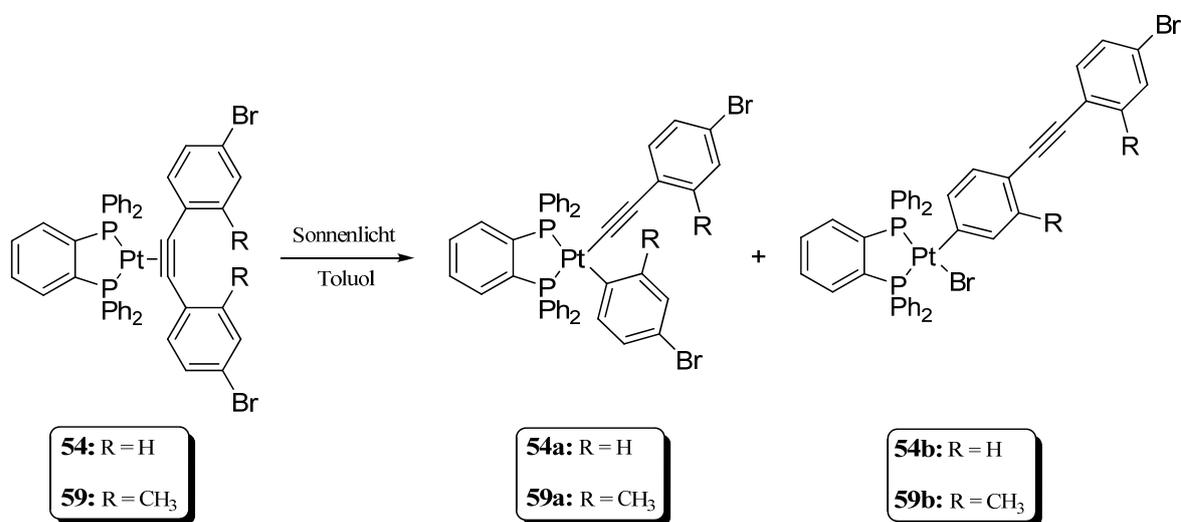


**Abbildung 3.18:** Molekülstruktur von **6b** (Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–Pt 2,2900(16), P2–Pt 2,2033(16), Pt–Br2 2,4827(7), Pt–C1 2,089(6), C7–C8 1,113(10), P1–Pt–P2 86,82(6), C1–Pt–Br2 92,60(17), P1–Pt–Br2 92,64(4), P2–Pt–C1 88,00(18), C6–C7–C8 172,2(7).

Komplex **6b** besitzt eine leicht verzerrt quadratisch-planare Anordnung der Liganden um das Platinzentrum. Da das C-Atom des Arylliganden einen größeren *trans*-Einfluss als der Bromidligand ausübt, erscheint die Bindung P1–Pt mit 2,2900(16) Å im Vergleich zu P2–Pt (2,2033(16) Å) signifikant expandiert.

Demnach führt die Belichtung des bromsubstituierten Komplexes **6** in Lösung neben der Bildung des C–C-aktivierten Komplexes **6a** ebenfalls zur C–Br-aktivierten Verbindung **6b**. Die photochemische Anregung von **6** ist hierbei als essentiell anzusehen, da weder **6a** noch

**6b** auf thermischem Wege aus **6** erhalten werden können.<sup>27</sup> Die beiden ebenfalls bromsubstituierten Komplexe **54** und **59** liefern analoge Ergebnisse. Werden Toluol-Lösungen beider Verbindungen für einige Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt, so finden sich in den entsprechenden <sup>31</sup>P NMR-Spektren zum Einen die C–C-aktivierten Produkte **54a** und **59a** und andererseits Hinweise auf die jeweiligen C–Br-aktivierten Verbindungen **54b** und **59b** (Schema 3.14). Auch hier deuten die <sup>31</sup>P NMR-spektroskopischen Daten (**54b**:  $\delta = 49,35/43,14$ ,  $^1J_{P,Pt} = 1658/3988$  Hz,  $^2J_{P,P} = 3,2$  Hz; **59b**:  $\delta = 49,35/43,30$ ,  $^1J_{P,Pt} = 1653/4010$  Hz,  $^2J_{P,P} = 3,0$  Hz) zweifelsfrei auf die erfolgte oxidative Addition einer C–Br-Bindung des Tolanliganden an das Pt<sup>0</sup>-Zentrum hin.



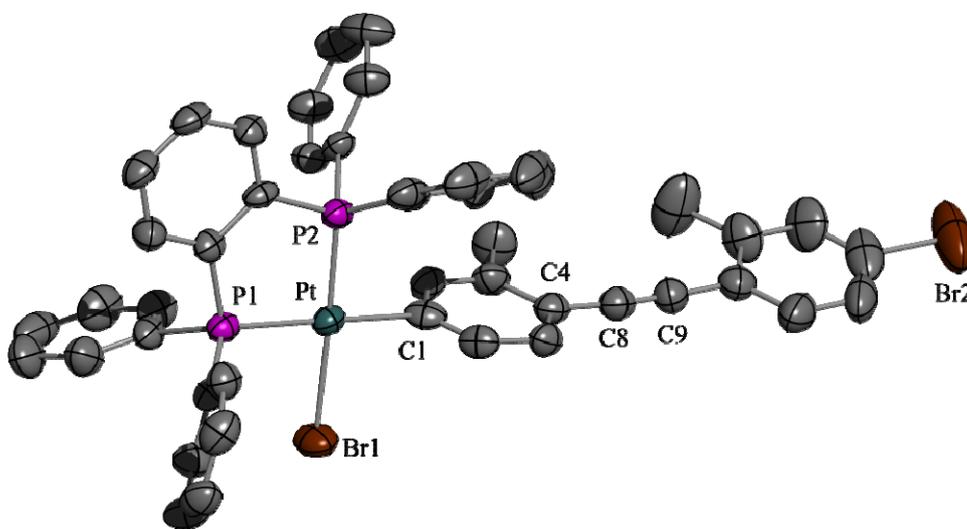
**Schema 3.14:** Die Komplexe **54** und **59** zeigen bei Belichtung in Lösung ebenfalls sowohl C–C- als auch C–Br-Bindungsspaltung.

Während **54b** säulenchromatographisch nicht isoliert werden konnte, gelang es, Komplex **59b** von seinem C–C-aktivierten Pendant zu trennen und anschließend vollständig zu charakterisieren. Das <sup>1</sup>H NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei 2,45 und 2,13 ppm, welche jeweils 3 Protonen entsprechen. Dies deutet auf die chemische und magnetische Inäquivalenz beider Methylgruppen des Tolanliganden, bedingt durch die Insertion des (dppbe)Pt<sup>0</sup>-Fragmentes in eine der vorhandenen C–Br-Einheiten. Erneut lässt sich die Reinheit und Konstitution durch die Fragmentierung im Massenspektrum sowie das Ergebnis der Elementaranalyse belegen. Auch zeigt die Absorptionsbande bei 2205 cm<sup>-1</sup> im IR-Spektrum ein unsymmetrisch substituiertes Alkin an. Durch Eindiffundieren von

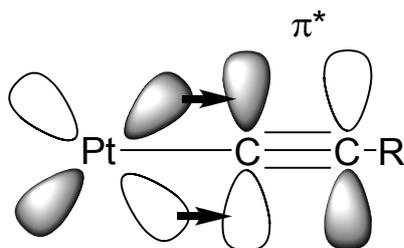
<sup>27</sup> Sowohl Verbindung **6** als auch alle anderen (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>( $\eta^2$ -tolan)-Komplexe zeigen selbst in siedendem Toluol keine Anzeichen für eine C–C- bzw. ggf. eine C–Halogen-Aktivierung.

Pentan in eine gesättigte THF-Lösung der Verbindung **59b** konnten geeignete Kristalle für röntgenstrukturanalytische Untersuchungen erhalten werden. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.19 dargestellt.

Ähnlich wie bei **6b** ist auch bei **59b** die Anordnung der Liganden um das Zentralatom annähernd ideal quadratisch-planar. Die markanten Bindungslängen und -winkel sind mit denen von **6b** vergleichbar, wobei hier ebenfalls der stärkere *trans*-Einfluss des Arylliganden eine signifikante Verlängerung der Bindung P1–Pt im Vergleich zu P2–Pt hervorruft. Vergleicht man die Bindungslänge der C≡C-Einheit C8–C9 (1,176(10) Å) mit der im entsprechenden C–C-aktivierten Komplex **59a** (1,193(8) Å), so ist ein etwas größerer Wert bei **59a** zu verzeichnen. Deutlicher fällt dieser Unterschied bei Betrachtung des entsprechenden Paares **6a** (1,203(10) Å)<sup>[135]</sup> und **6b** (1,113(10) Å) aus. Diese Bindungsverlängerung kann mit einem Transfer von Elektronendichte aus besetzten d-Orbitalen des Platins in das π\*-Orbital der C≡C-Einheit erklärt werden, welcher nur in den C–C-aktivierten Komplexen **6a** und **59a** möglich ist (Schema 3.15). Unterstützt wird dies durch die daraus resultierende Bindungsverkürzung Pt–C1 (**6a**: 2,022(8) Å; **59a**: 2,022(6) Å) im Vergleich zu den C–Br-aktivierten Verbindungen (**6b**: 2,089(6) Å; **59b**: 2,099(8) Å).

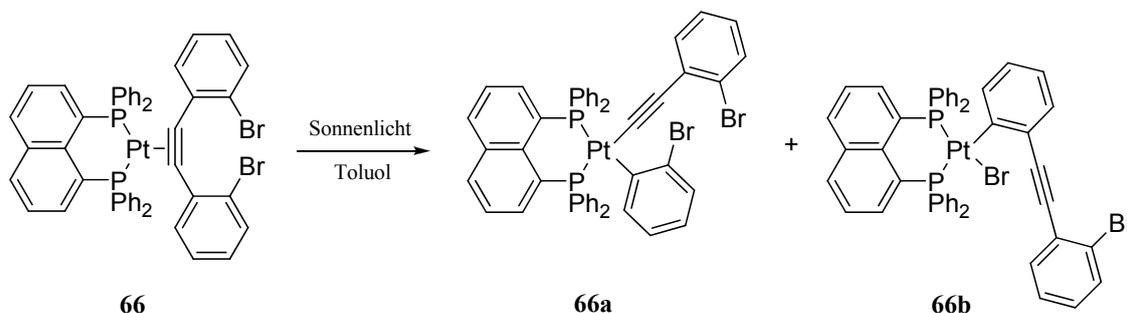


**Abbildung 3.19:** Molekülstruktur von **59b** (Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–Pt 2,2806(19), P2–Pt 2,2082(17), Pt–Br1 2,4679(8), Pt–C1 2,099(8), C8–C9 1,176(10), P1–Pt–P2 87,62(6), C1–Pt–Br1 89,01(18), P1–Pt–Br1 90,35(5), P2–Pt–C1 93,02(19), C4–C8–C9 175,9(8).



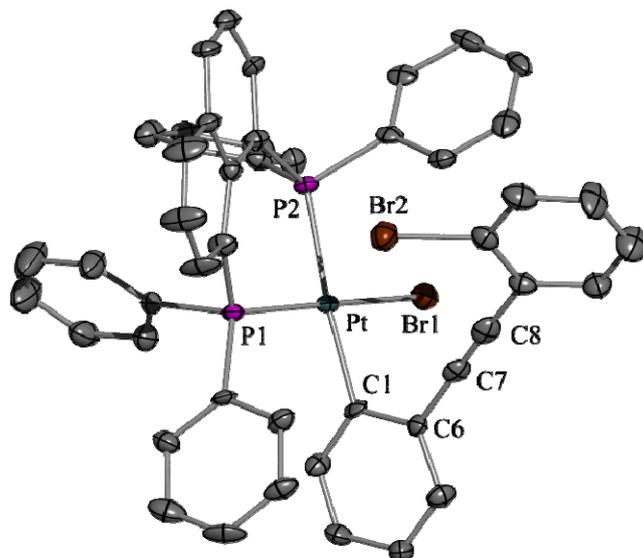
**Schema 3.15:** Die  $\pi$ -Rückbindung  $d_{Pt} \rightarrow \pi_{C\equiv C}^*$  führt zu einer Expansion der  $C\equiv C$ -Bindung und zur Kontraktion der Bindung  $Pt-C$ .

Neben den bromsubstituierten Komplexen der dppbe-Reihe (**6**, **54** und **59**) zeigte auch der dppn-Vertreter **66** eine effektive  $C_{Aryl}-C_{Ethinyl}$ -Bindungsspaltung im kristallinen Zustand. Die Photolyse von **66** in Lösung liefert zügig die beiden Insertionsprodukte **66a** und **66b**, wie <sup>31</sup>P NMR-spektroskopisch (**66b**:  $\delta = 9,89/6,17$ ;  $^1J_{P,Pt} = 1535/3906$  Hz,  $^2J_{P,P} = 35,6$  Hz) nachvollzogen werden konnte (Schema 3.16).



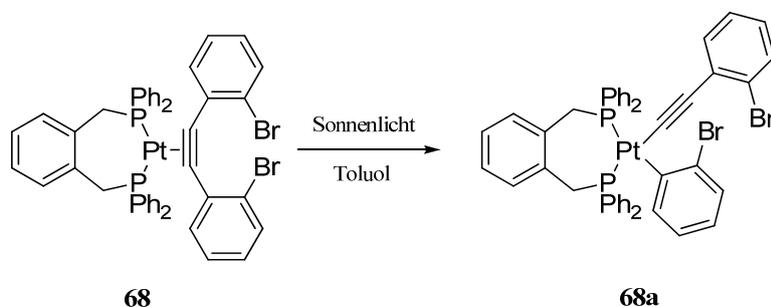
**Schema 3.16:** Der dppn-Komplex **66** zeigt ebenfalls eine effektive  $C_{Aryl}-C_{Ethinyl}$ - sowie  $C-Br$ -Aktivierung bei Belichtung in Lösung.

Auch Verbindung **66b** konnte säulenchromatographisch isoliert und anschließend charakterisiert werden. <sup>1</sup>H NMR-, Massenspektrum sowie die korrekten Werte der Elementaranalyse bestätigen die Reinheit und Konstitution von **66b**. Interessanterweise ist im IR-Spektrum von **66b** nur eine sehr schwache Absorption im Bereich um  $2200\text{ cm}^{-1}$  zu detektieren. Die Molekülstruktur konnte zweifelsfrei mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden und ist in Abbildung 3.20 dargestellt. Die Anordnung der Liganden um das Zentralteilchen ist erneut verzerrt quadratisch-planar. Bindungslängen und -winkel sind mit denen der anderen  $C-Br$ -aktivierten Komplexe (**6b** und **59b**) vergleichbar. Eine Ausnahme stellen diejenigen des dppn-Liganden dar. Der Bisswinkel  $P1-Pt-P2$  ist mit  $89,13(7)^\circ$  hier sogar größer als der des dppbe-Liganden im analogen Komplex **6b**. Aufgrund der kleineren  $^1J_{P,Pt}$ -Werte in **66b** kann in Lösung jedoch von einem effektiv kleineren Winkel ausgegangen werden.



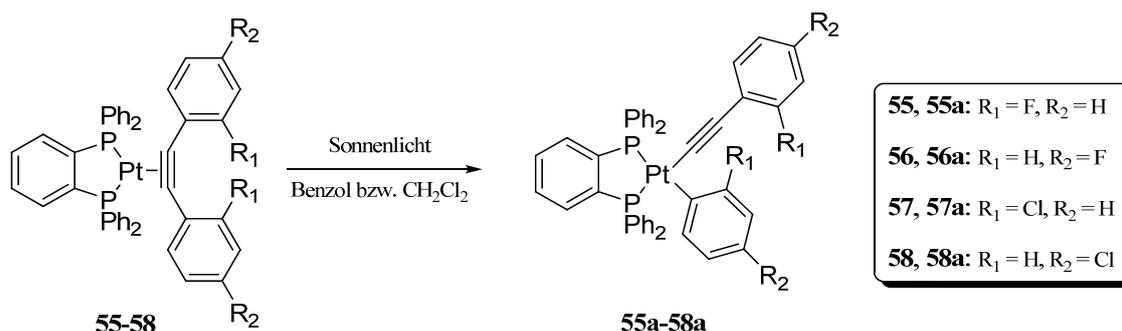
**Abbildung 3.20:** Molekülstruktur von **66b** (Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: P1–Pt 2,209(2), P2–Pt 2,2929(19), Pt–Br1 2,4860(9), Pt–C1 2,060(7), C7–C8 1,167(13), P1–Pt–P2 89,13(7), C1–Pt–Br1 86,2(2), P2–Pt–Br1 90,61(5), P1–Pt–C1 94,5(2), C6–C7–C8 174,0(8).

Wird nun hingegen der analoge dpp(*o*-xyl)-Komplex **68** in Lösung belichtet, so ist hier im <sup>31</sup>P NMR-Spektrum neben den Signalen von **68** lediglich ein AB-Spinsystem ( $\delta = 3,63/-1,67$ ;  $^1J_{P,Pt} = 2553/1789$  Hz,  $^2J_{P,P} = 20,3$  Hz) zu erkennen. Aufgrund der  $^1J_{P,Pt}$ -Werte scheint es sich hierbei um den C–C-aktivierten Komplex **68a** zu handeln (Schema 3.17). Jedoch war es nicht möglich, **68a** durch Säulenchromatographie bzw. Kristallisation zu isolieren. Erstaunlicherweise sind keinerlei Anzeichen für eine erfolgte C–Br-Aktivierung zu erkennen. Dies lässt darauf schließen, dass die Mobilität des (dpp(*o*-xyl))Pt<sup>0</sup>-Fragmentes nach der photochemischen Anregung eingeschränkt ist (näheres zum Mechanismus der C–Br-Aktivierung siehe Abschnitt 3.4.2) und so die C–Br-Einheiten des Tolanliganden für eine Insertion nicht zur Verfügung stehen.



**Schema 3.17:** Komplex **68** wird bei Belichtung in Lösung selektiv in **68a** überführt. Eine C–Br-Aktivierung ist in diesem Fall nicht zu verzeichnen.

Diese Ergebnisse schildern recht eindrucksvoll, dass bei Reaktionsführung in Lösung in aller Regel die Selektivität der C–C-Bindungsspaltung verloren geht, und es ebenfalls, außer im Fall des dpp(*o*-xyl)-Komplexes **68**, zu einer C–Br-Aktivierung kommt. Darauf aufbauend wurden die anderen halogensubstituierten Komplexe der dppbe-Reihe **55–58** bzgl. ihrer Photoreaktionen im gelösten Zustand untersucht. Dazu wurden die Verbindungen in Benzol-d<sub>6</sub> gelöst und in einem NMR-Röhrchen für einige Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt. Im jeweiligen <sup>31</sup>P NMR-Spektrum sind im Wesentlichen<sup>28</sup> die Signale des nichtumgesetzten Pt<sup>0</sup>-Ausgangskomplexes sowie für **56–58** ein AB-Spinsystem zu erkennen (**56a**:  $\delta = 50,59/49,11$ ,  $^1J_{P,Pt} = 2466/1570$  Hz,  $^2J_{P,P} =$  nicht aufgelöst; **57a**:  $\delta = 50,45/47,41$ ,  $^1J_{P,Pt} = 2444/1754$  Hz,  $^2J_{P,P} = 4,9$  Hz; **58a**:  $\delta = 50,59/49,16$ ,  $^1J_{P,Pt} = 2466/1572$  Hz,  $^2J_{P,P} = 3,2$  Hz). Die <sup>31</sup>P NMR-spektroskopischen Kenngrößen zeigen erneut an, dass hier jeweils exklusiv das C–C-aktivierte Produkt **56a–58a** entsteht (Schema 3.18).

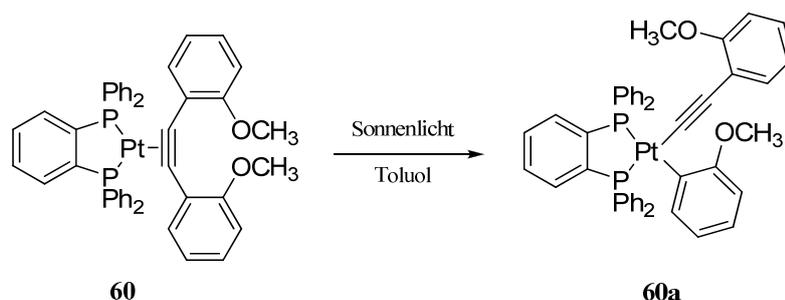


**Schema 3.18:** Die fluor- und chlosubstituierten Komplexe **55–58** zeigen bei Belichtung in Lösung eine selektive oxidative Addition der C<sub>Aryl</sub>–C<sub>Ethynyl</sub>-Bindung an das Platinzentrum. Ein C–F- bzw. C–Cl-Bindungsbruch ist bei keinem der Komplexe zu beobachten.

Im Fall von **55** ergibt sich nach erfolgter Belichtung ein etwas anderes Bild. So ist im <sup>31</sup>P NMR-Spektrum dieser Probe ein Dublettsignal bei  $\delta = 50,12$  ( $^1J_{P,Pt} = 2439$  Hz,  $^2J_{P,P} = 5,1$  Hz) sowie ein Doppel-Dublett bei  $\delta = 48,64$  ( $^1J_{P,Pt} = 1808$  Hz,  $^2J_{P,P} = 5,2$  Hz,  $^4J_{P,F} = 14,6$  Hz) zu beobachten. Geht man von einer erfolgreichen C<sub>Aryl</sub>–C<sub>Ethynyl</sub>-Bindungsspaltung aus, so kann man die Gestalt dieses Spektrums gut nachvollziehen. Durch die Umlagerung von **55** in **55a** (Schema 3.18) ergibt sich hier zusätzlich ein Kopplungsbeitrag des Fluorsubstituenten in *ortho*-Stellung zum (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>-Komplexfragment mit einem der P-Donoren. Diese Kopplung über vier

<sup>28</sup> Da nicht in einem Inertröhrchen gearbeitet wurde, ist ebenfalls stets etwas des dppbe-Dioxides ( $\delta = 32,85$  ppm) zugegen. Die Photolyse von **55** erfolgte in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, woraufhin nicht unerhebliche Mengen von **15** zu detektieren waren. Diese rühren wahrscheinlich von photochemisch initiierten Nebenreaktionen mit dem halogenierten Solvens her.

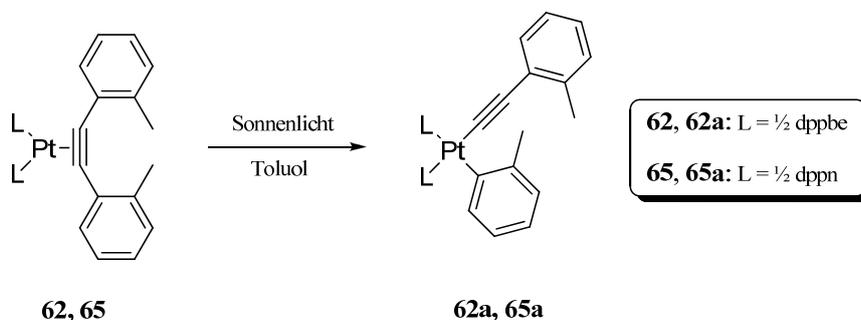
Bindungen hinweg spaltet ein Dublettsignal des ursprünglichen AB-Spinsystems in ein Doppel-Dublett auf. Anders als bei den bromsubstituierten Komplexen kommt es bei **55–58** zu keinerlei photochemischer Aktivierung der C–Halogen-Bindungen. Eine mögliche Erklärung besteht in den von C–Br hin zu C–F zunehmenden Bindungsenergien. Offensichtlich sind diese im Fall der C–Cl- und C–F-Einheiten dermaßen groß, dass sie nicht unter oxidativer Addition am Metallzentrum gespalten werden können.



**Schema 3.19:** Der im kristallinen Zustand unreaktive Komplex **60** zeigt bei Reaktionsführung in Lösung eine selektive C<sub>Aryl</sub>–C<sub>Ethynyl</sub>-Bindungsaktivierung. Der entsprechende *para*-Komplex **61** ist unter gleichen Bedingungen weitaus weniger reaktiv.

Wie aus den bisherigen Experimenten zur Photolyse in Lösung hervorgeht, ist die Reaktivität bzgl. der C<sub>Aryl</sub>–C<sub>Ethynyl</sub>-Bindungsspaltung ebenfalls in diesem Medium gegeben. Weiterhin sind gar Komplexe, welche sich im kristallinen Zustand als unreaktiv erwiesen (z.B. die *para*-Komplexe **56** und **58**), durch Photolyse in Lösung besagter C–C-Aktivierung zugänglich. Um diese These weiterführend zu verifizieren, wurden nun Toluol-Lösungen der Verbindungen mit elektronenreichen Tolanliganden **60–62**, **65** und **67** mit Sonnenlicht bestrahlt. Bei der Photolyse des methoxysubstituierten Komplexes **60** ist nach einigen Tagen fast vollständiger Umsatz zum entsprechenden C–C-Insertionsprodukt **60a** zu beobachten (Schema 3.19), was <sup>31</sup>P NMR-spektroskopisch verifiziert wurde ( $\delta = 49,45/47,60$ ;  $^1J_{P,Pt} = 2473/1687$  Hz,  $^2J_{P,P} = 3,9$  Hz). Eine etwaige Insertion des (dppbe)Pt<sup>0</sup>-Fragments in eine der C<sub>Aryl</sub>–OCH<sub>3</sub>-Bindungen konnte nicht attestiert werden. Die Reaktion des *para*-Komplexes **61** unter gleichen Bedingungen liefert das entsprechende Produkt hingegen nur in Spuren. Diese Resultate belegen wiederum, dass bei vergleichbaren elektronischen Eigenschaften des Tolanliganden die Reaktivität bei den *ortho*-Komplexen wesentlich höher als bei den *para*-Verbindungen ist. Diese Steigerung beruht auf der sterischen Aktivierung durch den Torsionswinkel beider Phenylringe, bedingt durch die Abstoßung der beiden *ortho*-ständigen Substituenten.

Werden nun die Komplexe **62**, **65** und **67** auf ihre Reaktion in Lösung hin untersucht, so ergeben sich auch hier erhebliche Unterschiede. Während **62** und **65** eine ähnliche Reaktionsrate bzgl. der Bildung der C–C-aktivierten Verbindungen **62a** und **65a** aufweisen (Schema 3.20), zeigt **67** eine deutlich eingeschränkte Bereitschaft **67a** zu generieren. In keinem der Experimente konnten <sup>1</sup>H- oder <sup>31</sup>P NMR-spektroskopische Anzeichen für eine Aktivierung einer der C<sub>Aryl</sub>–CH<sub>3</sub>-Bindungen gefunden werden. Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass neben der Art des Tolanliganden ebenso der Bisphosphanligand einen Einflussfaktor auf die Reaktivität der Komplexe in Lösung darstellt. Ähnliches konnte bereits bei den entsprechenden Reaktionen im kristallinen Zustand festgestellt werden. Die dpp(*o*-xyl)-Verbindungen haben sich in den vorliegenden Untersuchungen als am ungeeignetsten für derartige C–C-Bindungsspaltungen erwiesen, während dppn- und dppbe-Komplexe in etwa die gleiche Reaktivität aufweisen.



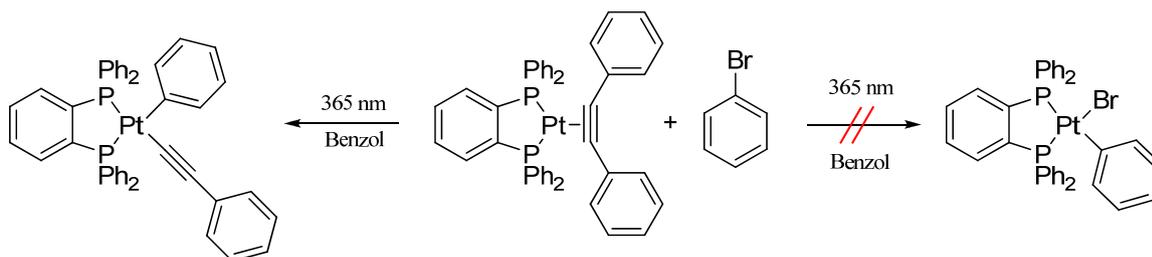
**Schema 3.20:** Die Verbindungen **62** und **65** zeigen ebenfalls eine selektive C<sub>Aryl</sub>–C<sub>Ethynyl</sub>-Bindungsspaltung bei Belichtung in Lösung. Der dpp(*o*-xyl)-Komplex **67** liefert unter gleichen Reaktionsbedingungen das entsprechende Insertionsprodukt **67a** lediglich in Spuren.

Auch die Komplexe **63** und **64**, welche den geringsten sterischen Beitrag zur Reaktivität liefern sollten, wurden in Lösung mit Sonnenlicht bestrahlt. Zwar entstehen hier einige nicht weiter untersuchte Nebenprodukte (unter anderem das dppbe-Dioxid), doch sind in den jeweiligen <sup>31</sup>P NMR-Spektren keine Hinweise auf eine erfolgte oxidative Addition einer C<sub>Aryl</sub>–C<sub>Ethynyl</sub>-Bindung an das Platinzentrum zu finden.

### 3.4.2 Mechanistische Aspekte zur C–Br-Bindungsaktivierung in Lösung

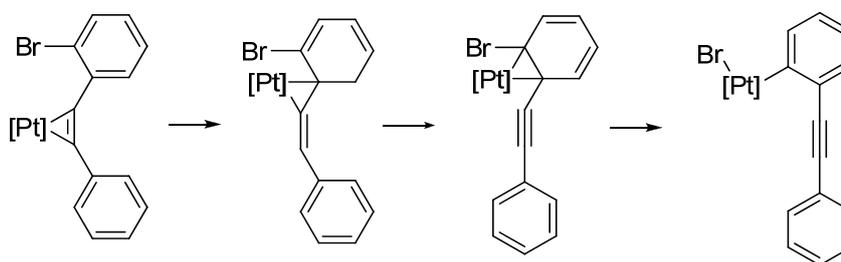
Nach den im vorangegangenen Kapitel geschilderten lichtinduzierten C–Br-Bindungsspaltungen stellt sich natürlich die Frage nach dem Mechanismus dieser Reaktion. Vergegenwärtigt man sich, dass die C–Br-Einheiten doch deutlich weiter vom Platinzentrum entfernt sind als die respektiven C<sub>Aryl</sub>–C<sub>Ethynyl</sub>-Bindungen, so kommt hier

neben einem intra- auch ein intermolekularer Prozess in Betracht. Um dies zu überprüfen, wurde eine Benzol-Lösung des Komplexes [Pt<sup>0</sup>(dppbe)(η<sup>2</sup>-tolan)]<sup>[18]</sup> in Anwesenheit von 3,5 Äquivalenten Brombenzol für 5 Stunden mit UV-Licht (λ = 365 nm) bestrahlt. Im <sup>31</sup>P NMR-Spektrum dieser Probe waren lediglich die Signale des C–C-aktivierten Produktes [Pt<sup>II</sup>(Ph)(C≡CPh)] zu beobachten (Schema 3.21). Anzeichen für eine erfolgte Insertion des (dppbe)Pt<sup>0</sup>-Fragmentes in die C–Br-Bindung des Brombenzols waren nicht zu detektieren.



**Schema 3.21:** Die Photolyse von [Pt<sup>0</sup>(dppbe)(η<sup>2</sup>-tolan)] in Anwesenheit von Brombenzol liefert in benzolischer Lösung lediglich das C–C-aktivierte Produkt [Pt<sup>II</sup>(Ph)(C≡CPh)]. Es wurde keine C–Br-Aktivierung des Brombenzols beobachtet.

Demnach ist ein intermolekularer Mechanismus der C–Br-Bindungsspaltung bei der Photolyse der Komplexe **6**, **54**, **59** und **66** als eher unwahrscheinlich anzusehen. Einem intramolekularen Prozess nach erfolgter photochemischer Anregung steht jedoch das Problem der recht großen Entfernung beider reaktiver Zentren gegenüber. Da es sich bei den Tolanliganden um konjugierte Systeme handelt, kann ein unimolekularer „ring-walking“-Prozess (Schema 3.22) und anschließende Insertion des Pt<sup>0</sup>-Fragmentes in die C–Br-Einheit in Betracht gezogen werden.



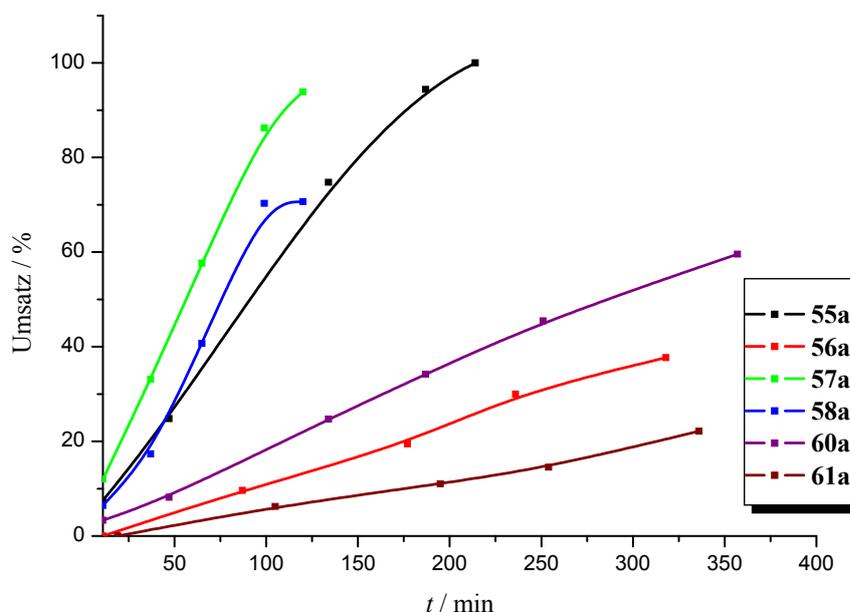
**Schema 3.22:** Schematische Darstellung des „ring-walking“-Mechanismus mit anschließender Insertion des Platinfragmentes in die C–Br-Bindung.

Derartige Kaskaden wurden von VAN DER BOOM bereits für an (PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ni<sup>0</sup>-<sup>[254]</sup> bzw. (PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt<sup>0</sup>-Fragmente<sup>[249,255,256]</sup> koordinierte bromsubstituierte Stilben- und Azastilben-derivate beschrieben. Hierbei zeigte sich, dass primär die η<sup>2</sup>-Koordination des

Metallfragmentes an der Doppelbindung erfolgt und durch Zufuhr von Energie in Form von Wärme das thermodynamisch bevorzugte C–Br-aktivierte Produkt gebildet wird. In den hier untersuchten Verbindungen erfolgt die oxidative Addition der C–Br-Einheit an das (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>-Fragment jedoch nur auf photochemischem Weg. Aufgrund der, bedingt durch den kleinen Bisswinkel, wesentlich stärkeren Bindung an die Acetylen-Einheit,<sup>[30–33]</sup> kann ausgehend von den entsprechenden  $\eta^2$ -Addukten (**6**, **54**, **59** und **66**) thermisch keine Umlagerung in die C–Br-aktivierten Komplexe (**6b**, **54b**, **59b** und **66b**) induziert werden. Offenbar ist die Aktivierungsenergie hier bedeutend größer und kann nur durch Photoanregung der Komplexe umgangen werden.

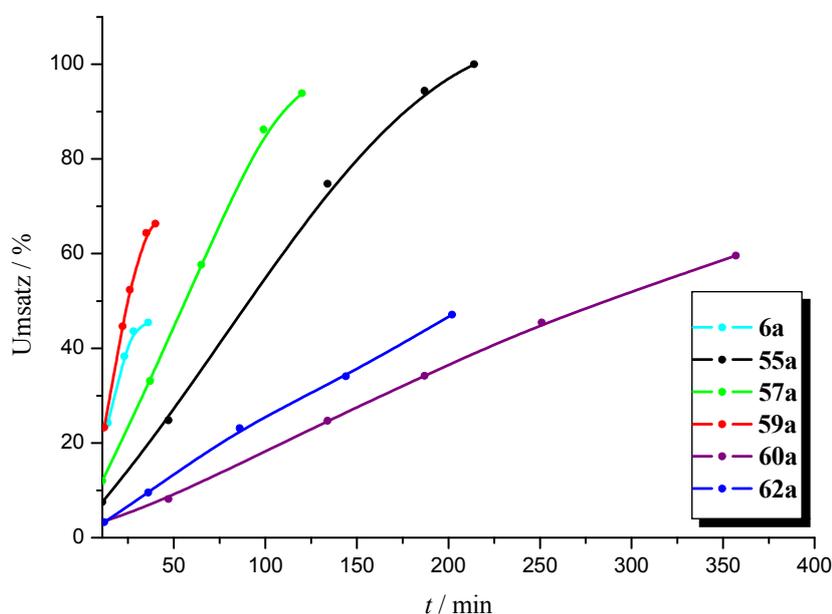
### 3.4.3 Quantifizierung der Bindungsaktivierung in Lösung

Aus den in den vorangegangenen Abschnitten geschilderten Resultaten ist ersichtlich, dass die Reaktivität der (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>( $\eta^2$ -tolan)-Komplexe in Hinblick auf eine selektive C–C-Bindungsspaltung sowohl im kristallinen als auch im gelösten Zustand zum Einen von der Natur des Tolanliganden und zum Anderen vom applizierten Bisphosphan beeinflusst wird. Die bisher eher qualitativen Aussagen zum Umsatz bei den einzelnen Reaktionen sollen in diesem Abschnitt nun quantifiziert werden.



**Abbildung 3.21:** Graphische Darstellung des <sup>31</sup>P NMR-spektroskopisch ermittelten zeitlichen Verlaufes des Reaktionsumsatzes der Komplexe **55–58** sowie **60** und **61**. Dargestellt ist der Umsatz des jeweiligen photochemisch generierten C<sub>Aryl</sub>–C<sub>Ethynyl</sub>-aktivierten Produktes **55a–58a** sowie **60a** und **61a**.

Dazu wurden die Photoreaktionen nicht mit Sonnenstrahlung, sondern mit einer UV-Leuchtdiode ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ) durchgeführt. Den Grund hierfür stellen die nicht konstanten Bestrahlungsbedingungen bei Verwendung des Sonnenlichtes dar. Weiterhin wurden, zur Gewährleistung konstanter und reproduzierbarer Bedingungen, die Reaktionen lediglich in Benzol-d<sub>6</sub>-Lösung direkt in einem Inert-NMR-Röhrchen und nicht im kristallinen Zustand untersucht. Nach definierten Zeitabständen wurde die Reaktion gestoppt und ein <sup>31</sup>P NMR-Spektrum aufgenommen. Diese Prozedur wurde noch weitere Male wiederholt, so dass in der Regel 5 bis 6 Messpunkte (respektive <sup>31</sup>P NMR-Spektren) zur Verfügung standen. Die Ausbeuten der Insertionsprodukte konnten durch Integration der jeweiligen Signale berechnet werden.



**Abbildung 3.22:** Graphische Darstellung des <sup>31</sup>P NMR-spektroskopisch ermittelten zeitlichen Verlaufes des Reaktionsumsatzes der *ortho*-substituierten Komplexe der dppbe-Reihe. Dargestellt ist der Umsatz des jeweiligen photochemisch generierten C<sub>Aryl</sub>-C<sub>Ethynyl</sub>-aktivierten Produktes.

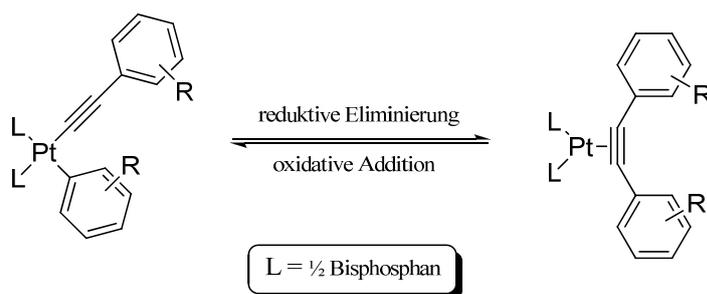
In einer ersten Messreihe wurde der Einfluss des Torsionswinkels C8–C3–C9–C14 bei gleichem Substituenten untersucht. In Abbildung 3.21 sind die Umsatzkurven für die Komplexe **55–58** sowie **60** und **61** graphisch dargestellt. Man erkennt deutlich, dass die jeweiligen *para*-substituierten Komplexe (**56**, **58** und **61**) weniger reaktiv als ihre *ortho*-Pendants (**55**, **57** und **60**) sind. Dies äußert sich im geringeren Anstieg ihrer Umsatzgraphen, wobei der Unterschied bei den chloresubstituierten Verbindungen am geringsten ausfällt. Dies unterstützt die schon geäußerte Hypothese, dass durch die

gegenseitige Abstoßung der *ortho*-ständigen Substituenten ein zusätzlicher, sterischer Beitrag zur Aktivierung der Komplexe generiert wird, was sich im größeren Umsatz nach gleicher Reaktionszeit äußert. Weiterhin sind die chloresubstituierten Komplexe **57** und **58**, gefolgt von den fluorhaltigen **55** und **56** die reaktivsten in dieser Reihe. Die methoxy-Verbindungen **60** und **61** sind deutlich reaktionsträger. Dieser Trend bestätigt ebenfalls die Ergebnisse der Experimente im kristallinen Zustand und zeigt eindrucksvoll, dass EDGs am Tolanliganden die photochemisch induzierte C<sub>Aryl</sub>-C<sub>Ethynyl</sub>-Bindungsspaltung zu hemmen im Stande sind.

Bezieht man in diese Serie nun noch die bromsubstituierten Komplexe mit ein, wie es für die *ortho*-Komplexe der dppbe-Serie in Abbildung 3.22 dargestellt ist, so ist recht deutlich zu erkennen, dass eine klare Einteilung der Reaktivität in Abhängigkeit vom Substituenten vorliegt. Am effektivsten gelingt die C<sub>Aryl</sub>-C<sub>Ethynyl</sub>-Bindungsaktivierung bei den bromsubstituierten Komplexen **6** und **59**, wobei hier aufgrund der ebenfalls auftretenden C-Br-Produktbildung die Ausbeuten der C-C-aktivierten Komplexe niemals 100% erreichen können. In der Serie der halogensubstituierten Komplexe sinkt die Reaktivität in der Reihenfolge Br > Cl > F. Die Verbindungen **60** und **62** sind dank ihrer elektronenreichen Tolanliganden weitaus weniger reaktiv. Dennoch zeigen sie einen nicht unerheblichen Umsatz bei Belichtung in Lösung, was auf den aktivierenden Effekt des Torsionswinkels C8-C3-C9-C14 zurückzuführen ist. Der Einfluss des Bisphosphanliganden konnte ebenfalls quantifiziert werden. Es zeigte sich, dass die Verbindungen **62** und **65** etwa mit der gleichen Geschwindigkeit in die entsprechenden C-C-aktivierten Komplexe übergehen, der dpp(*o*-xyl)-Komplex aber deutlich langsamer reagiert. Auch dieser Befund bestätigt die Trends der entsprechenden Experimente im kristallinen Zustand. Demnach sind die (dppn)Pt<sup>0</sup>- und (dppbe)Pt<sup>0</sup>-Komplexfragmente gut geeignet, um lichtinduzierte Bindungsspaltungen in den entsprechenden  $\eta^2$ -Tolan-Komplexen zu realisieren, wohingegen das (dpp(*o*-xyl))-Fragment für diesen Zweck ungeeignet scheint.

### 3.5 UNTERSUCHUNGEN ZUR THERMISCH INDUZIERTEN RÜCKREAKTION

Die in den vorangegangenen Kapiteln vorgestellten C–C- und C–Br-Bindungsspaltungen wurden allesamt auf photochemischem Wege realisiert. Keiner der untersuchten (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>(η<sup>2</sup>-tolan)-Komplexe konnte durch Zufuhr thermischer Energie weder in sein C–C- noch C–Br-aktiviertes Äquivalent überführt werden. Betrachtet man sich nun die formelle Rückreaktion ausgehend von den C–C-aktivierten Produkten, so erkennt man, dass es sich hierbei um eine reduktive Eliminierung unter Rückbildung des η<sup>2</sup>-Tolan-Komplexes handelt (Schema 3.23). Es ist bekannt, dass reduktive Eliminierungen unter Knüpfung von C–C-<sup>[257–262]</sup> bzw. C–H-Bindungen<sup>[263,264]</sup> an Pt<sup>II</sup>-Komplexen durch Zufuhr thermischer Energie zu realisieren sind. Jedoch weisen die Pt<sup>II</sup>-Verbindungen, verglichen mit den leichteren Homologen den Pd<sup>II</sup>- und Ni<sup>II</sup>-Komplexen, eine erhöhte Aktivierungsenergie auf, weshalb in aller Regel Temperaturen von über 80°C appliziert werden müssen. Der Labilität der analogen Pd<sup>II</sup>- sowie Pd<sup>0</sup>-Verbindungen aus Schema 3.23 verdankt beispielsweise die SONOGASHIRA-Kreuzkupplung ihre außerordentlich wichtige Stellung in der organischen Synthese. Im finalen Schritt dieser Reaktion findet eben besagte reduktive Eliminierung meist bereits schon bei Raumtemperatur statt. Der initial gebildete (Bisphosphan)Pd<sup>0</sup>(η<sup>2</sup>-alkin)-Komplex ist weit weniger beständig als sein Platin-Analogen und liefert bereitwillig das freie Alkin unter Rückbildung der katalytisch aktiven Pd<sup>0</sup>-Spezies.<sup>[190,265]</sup>



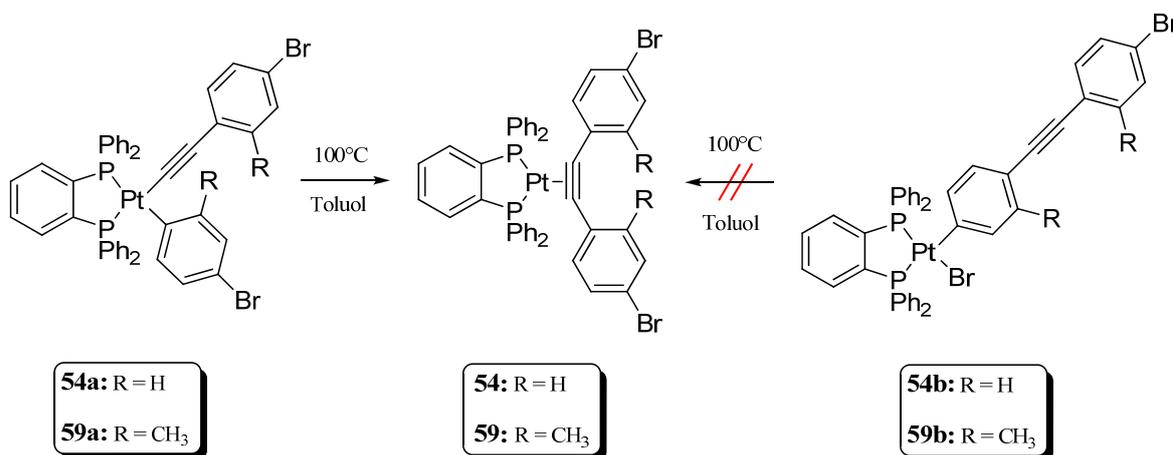
**Schema 3.23:** (Bisphosphan)Pt<sup>II</sup>(aryl)(ethinyl)-Komplexe liefern durch reduktive Eliminierung die entsprechenden Pt<sup>0</sup>(η<sup>2</sup>-tolan)-Verbindungen und *vice versa* mittels oxidativer Addition.

Von JONES wurde gezeigt, dass die photochemisch erhaltenen Pt<sup>II</sup>-Insertionsprodukte durch thermische Behandlung in ihre Pt<sup>0</sup>-Ausgangsverbindungen zurück überführt werden können.<sup>[132,133]</sup> Erwartungsgemäß ist längeres Erhitzen auf mindestens 100°C erforderlich. Hierbei zeigten sich die C–C-aktivierten Insertionsprodukte mit EWGs am Tolanliganden

gegenüber denen mit EDGs stabilisiert und gehen demnach die reduktive Eliminierung hin zum Pt<sup>0</sup>-Komplex unbereitwilliger ein.<sup>[133]</sup>

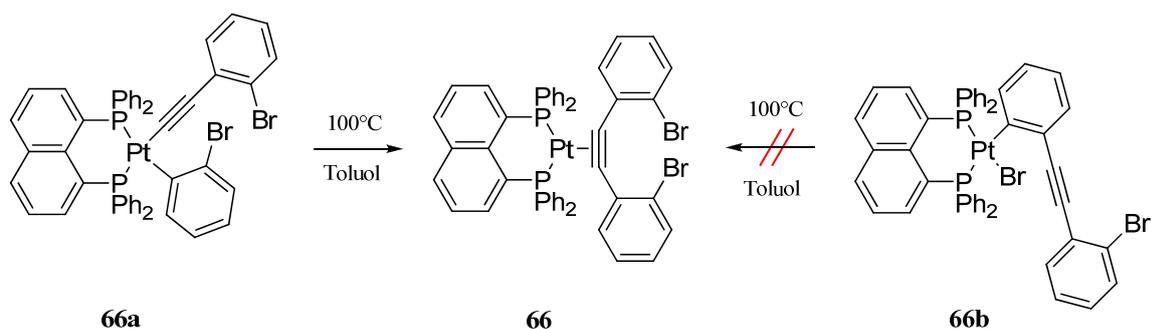
Am Beispiel des Komplexes **6a** konnte mittels Erhitzen in Toluol-Lösung bereits dessen thermische Labilität bzgl. einer reduktiven Eliminierung hin zur entsprechenden Pt<sup>0</sup>-Verbindung **6** bestätigt werden.<sup>[135]</sup> Jedoch ist nach 10 Tagen Reaktionszeit lediglich ein Umsatz von 60% zu verzeichnen. Dennoch zeigt dieses Resultat, dass die geschilderten photochemischen C<sub>Aryl</sub>-C<sub>Ethynyl</sub>-Bindungsspaltungen wider der Thermodynamik erfolgen. Führt man ein analoges Experiment mit dem C-Br-aktivierten Komplex **6b** durch, so ist kein Hinweis <sup>31</sup>P NMR-spektroskopischer Natur für eine erfolgte reduktive Eliminierung hin zu **6** zu detektieren. Demnach ist **6b** thermodynamisch äußerst stabil und die Aktivierungsenergie für diesen Prozess ist ausgesprochen hoch.

Ein analoges Bild ergibt sich, werden in Lösung belichtete Proben der ebenfalls bromsubstituierten Verbindungen **54**, **59** und **66**<sup>29</sup> in einem verschlossenen NMR-Röhrchen für etwa 6 Tage auf 100°C erhitzt. Im <sup>31</sup>P NMR-Spektrum dieser Proben konnten, neben den unverändert vorliegenden Signalen der C-Br-aktivierten Komplexe **54b**, **59b** und **66b**, die Resonanzen der zurückgebildeten Pt<sup>0</sup>-Verbindungen **54**, **59** bzw. **66** detektiert werden. Auch hier sind die Insertionsprodukte in eine der C-Br-Bindungen thermodynamisch sehr stabil und zeigen keine reduktive Eliminierung. (Schema 3.24 bzw. Schema 3.25).



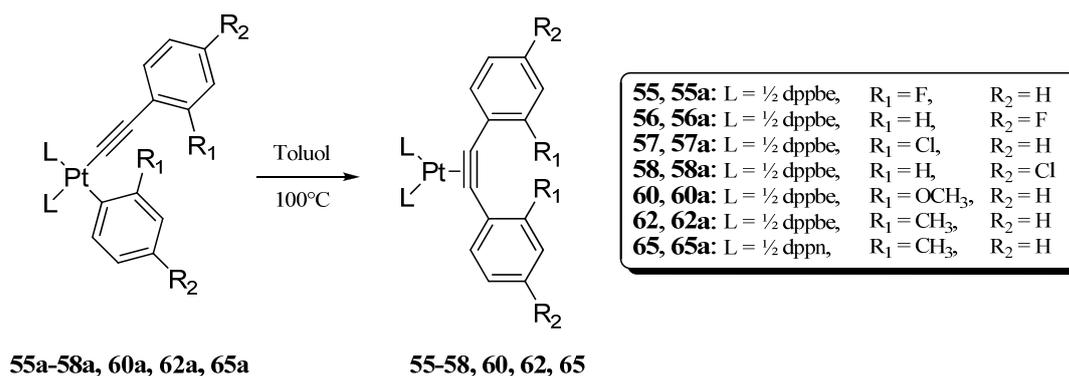
**Schema 3.24:** Die C-Br-aktivierten Komplexe **54b** und **59b** zeigen selbst nach längerem Erhitzen auf 100°C keine Umlagerung in die Pt<sup>0</sup>-Verbindungen **54** und **59**.

<sup>29</sup> Auch bei diesen so belichteten Proben sind, wie im Fall von **6**, jeweils der C-C- sowie der C-Br-aktivierte Komplex zugegen (vgl. Kapitel 3.4.1).



**Schema 3.25:** Die photochemischen Produkte des dppn-Komplexes **66** verhalten sich analog zu denen der entsprechenden dppbe-Verbindungen. Auch hier ist der C–Br-aktivierte Komplex **66b** thermisch äußerst stabil.

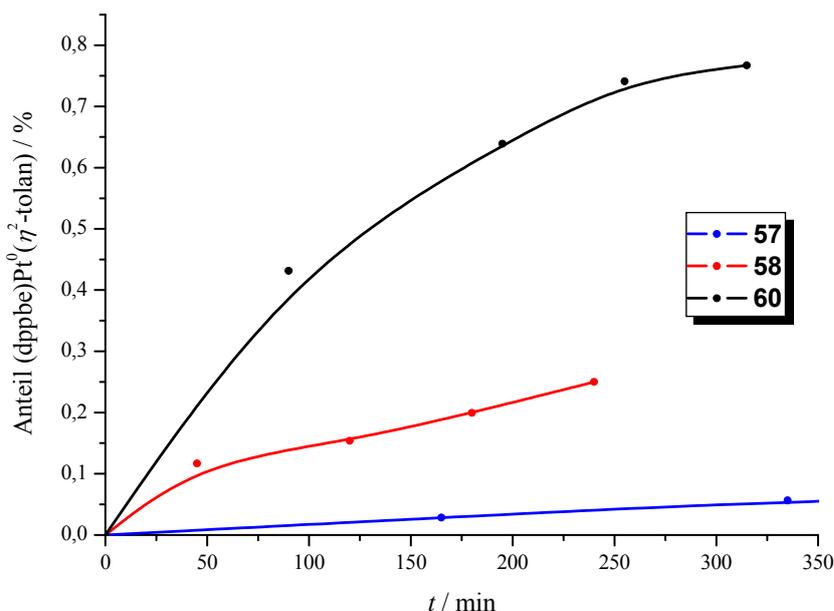
Um die Auswirkungen der Ligandeneigenschaften (des Tolan- sowie des Bisphosphanliganden) auf den Verlauf der reduktiven Eliminierung zu untersuchen, wurde diese thermische Reaktion für ausgewählte C–C-Insertionsprodukte durchgeführt. Hierzu wurden Proben der Komplexe **55**, **57**, **58**, **60**, **62** und **65** in einem NMR-Röhrchen mit UV-Licht ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ) bestrahlt, so dass sich das entsprechende C–C-Insertionsprodukt bildete. Anschließend wurde die thermische Rückreaktion durch Erhitzen auf ca.  $100^\circ\text{C}$  initiiert, wobei der Reaktionsfortschritt mittels  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektroskopie in definierten Zeitabständen verfolgt werden kann. Es zeigte sich bei allen untersuchten Verbindungen, dass die C–C-aktivierten Photolyseprodukte unter diesen Bedingungen nicht stabil sind und unter reduktiver Eliminierung zu den jeweiligen Pt<sup>0</sup>-Ausgangsverbindungen umlagern (Schema 3.26).



**Schema 3.26:** Sämtliche photochemisch generierten C–C-aktivierten Verbindungen lassen sich durch Erhitzen auf  $100^\circ\text{C}$  in die entsprechenden (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>(η<sup>2</sup>-tolan)-Komplexe zurück überführen.

In Abbildung 3.23 ist exemplarisch der Reaktionsverlauf anhand des ermittelten Anteils der jeweils zurückgebildeten Pt<sup>0</sup>-Ausgangsverbindung für die C–C-aktivierten Produkte **57a**, **58a** sowie **60a** graphisch dargestellt. Zwei wichtige Trends sind hierbei zu erkennen. Zum Einen sieht man, dass das EDG-substituierte Insertionsprodukt (**60a**) am schnellsten

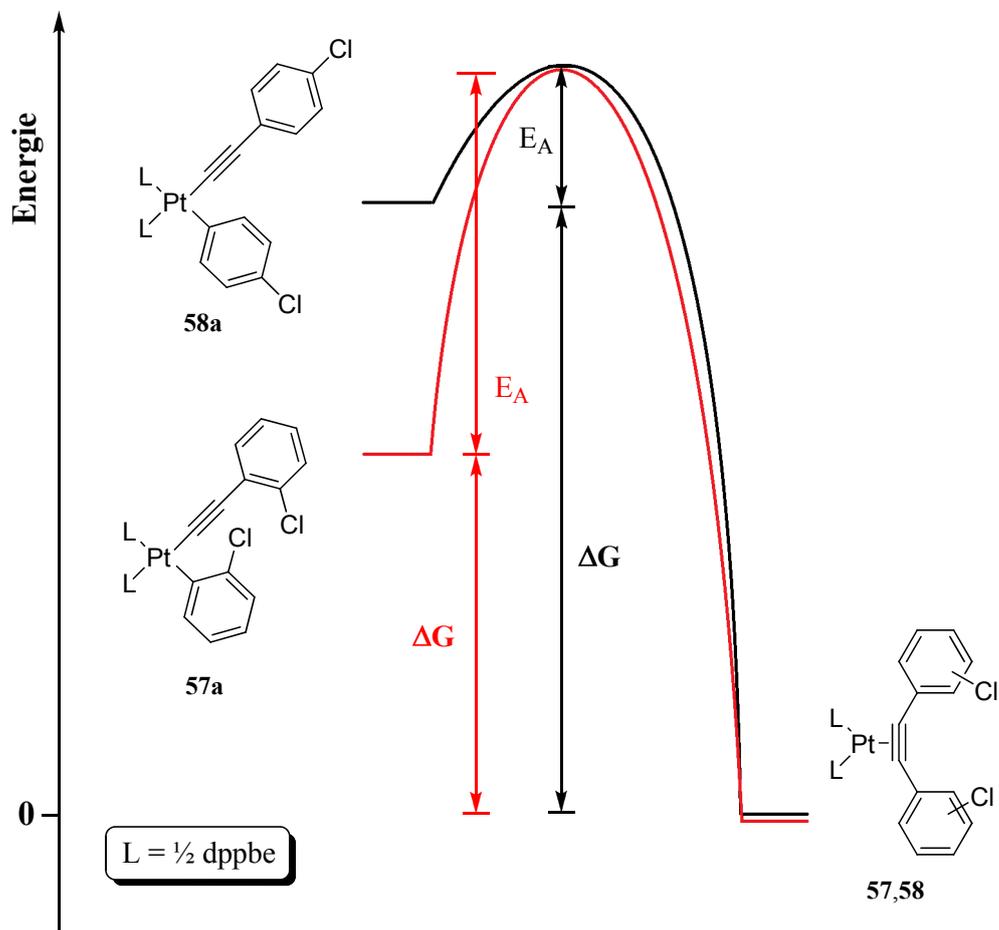
unter reduktiver Eliminierung in den Ausgangskomplex **60** überführt wird. Dies belegt, wie bereits von JONES gezeigt werden konnte,<sup>[132,133]</sup> die Destabilisierung von (Bisphosphan)Pt<sup>II</sup>(aryl)(ethinyl)-Komplexen, sind diese am Aryl- bzw. Phenylethinyl-liganden mit EDGs substituiert. Demnach sollten also die EWG-substituierten C<sub>Aryl</sub>-C<sub>Ethinyl</sub>-aktivierten Komplexe energetisch unterhalb ihrer EDG-Pendants liegen.



**Abbildung 3.23:** Graphische Darstellung des prozentualen Anteils der zurückgebildeten Pt<sup>0</sup>-Verbindungen **57**, **58** und **60** in Abhängigkeit von der verstrichenen Reaktionszeit.

Des Weiteren erkennt man ebenfalls Unterschiede der Reaktivität, welche auf die Positionen der Substituenten am Liganden zurückzuführen sind. Die beiden chloresubstituierten Verbindungen **57a** und **58a** weisen eine signifikant unterschiedliche Bereitschaft zur thermischen reduktiven Eliminierung auf, wobei der *para*-Komplex **58** schneller als sein *ortho*-Gegenstück **57** generiert wird. Demzufolge ist **57a** bzgl. **58a** energetisch stabilisiert. Eine mögliche Begründung hierfür stellt die Abstoßung der *ortho*-ständigen Cl-Einheiten im gebildeten Pt<sup>0</sup>-Komplex **57** dar. Betrachtet man den umgekehrten Prozess der photochemischen C<sub>Aryl</sub>-C<sub>Ethinyl</sub>-Spaltung, so wird durch die Umlagerung hin zu **57a** die sterische Hinderung in **57**, ausgedrückt durch den Winkel C8-C3-C9-C14 (54,8(4)°), abgebaut. Im Fall des *para*-Komplexes **58** ist diese „Triebkraft“ weniger ausgeprägt, da hier C8-C3-C9-C14 lediglich 22,0(5)° beträgt. Daraus könnte man schlussfolgern, dass bei der lichtinduzierten Umlagerung hin zu **58a** weniger Energie frei wird, was zu Folge hat, dass **58a** energetisch oberhalb **57a** lokalisiert

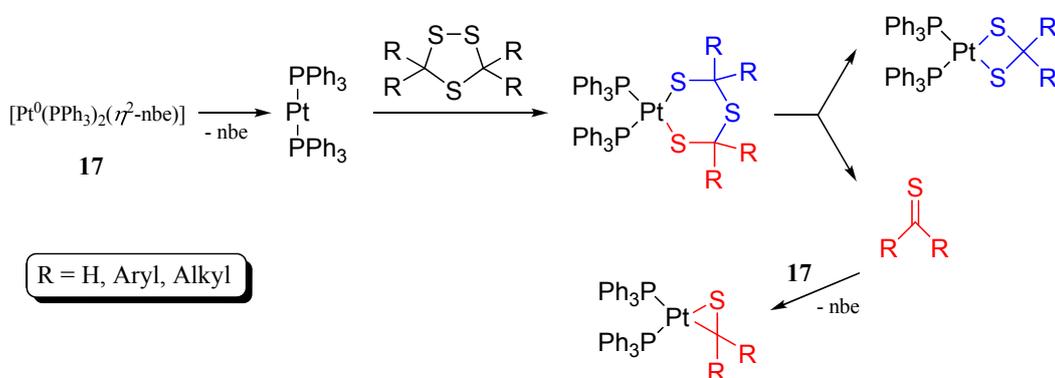
ist. In Abbildung 3.24 sind exemplarisch die unterschiedlichen Energiediagramme für **57/57a** und **58/58a** graphisch dargestellt. Analoge Betrachtungen sollten ebenfalls für andere *ortho/para*-Komplexe des gleichen Substituenten Gültigkeit besitzen.



**Abbildung 3.24:** Qualitatives Energiediagramm für die reduktive Eliminierung von **57a** und **58a** hin zu **57** bzw. **58**. Die Pt<sup>0</sup>-Verbindungen **57** und **58** wurden willkürlich auf den Energiewert von Null gesetzt. Dieses vereinfachte Schema besitzt ebenfalls für andere *ortho/para*-Komplexe Gültigkeit.

## 4 ZUSAMMENFASSUNG

Im Kapitel 2 konnten einige neue Aspekte der Reaktivität von verschiedenen Phosphan-Pt<sup>0</sup>-Komplexen gegenüber 1,2,4-Trithiolanen beleuchtet werden. Hierbei zeigte sich, dass sowohl die Natur des Pt<sup>0</sup>-Komplexfragmentes als auch das Substitutionsmuster des Heterocyclus entscheidenden Einfluss auf den Verlauf der Reaktion nehmen. In Schema 4.1 ist der etablierte Mechanismus für die allgemeine Umsetzung von [Pt<sup>0</sup>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-nbe)] (**17**) mit 1,2,4-Trithiolanen dargestellt.

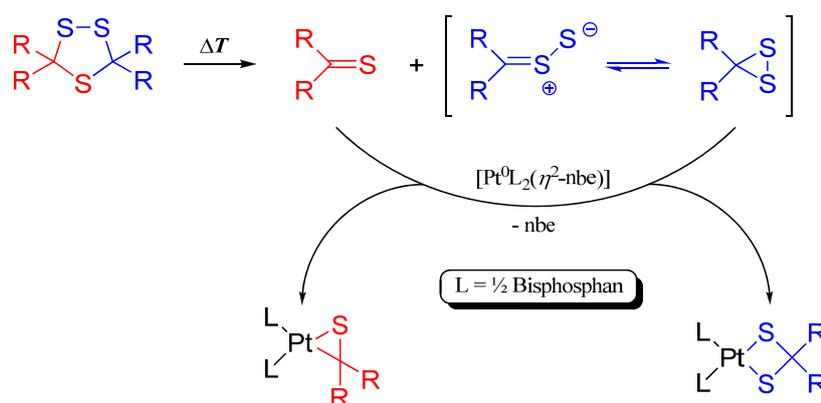


**Schema 4.1:** Allgemeiner Mechanismus für die Umsetzung von [Pt<sup>0</sup>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-nbe)] (**17**) mit verschiedenen 1,2,4-Trithiolanen.

Als reaktive Spezies fungiert das 14 VE-Fragment [Pt<sup>0</sup>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], welches in Lösung mit [Pt<sup>0</sup>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-nbe)] (**17**) im Gleichgewicht vorliegt. Dieses wurde für andere (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt<sup>0</sup>-Komplexe mit Olefin-<sup>[266,267]</sup> bzw. Acetylenliganden<sup>[268]</sup> beschrieben und experimentell bestätigt. Aufgrund seines ausgeprägten Elektronendefizits reagiert es bereitwillig unter oxidativer Addition der Disulfid-Bindung mit dem 1,2,4-Trithiolan, woraufhin sich ein 6-gliedriger Platinacyclus bildet. Hinweise hierfür lieferte einerseits die <sup>31</sup>P NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktion von **17** mit dem unsubstituierten 1,2,4-Trithiolan **1a** (Kapitel 2.2), wobei **24** als instabiles Intermediat detektiert werden konnte. Andererseits stellen die erfolgreiche Isolierung und Charakterisierung von **42** sowie dessen thermisch induzierte Fragmentierung (Abschnitt 2.4.3) einen klaren Beweis für das Auftreten derartiger Platinacyclen im Verlauf der beschriebenen Umsetzungen dar. Abhängig vom Substitutionsmuster zerfallen die Intermediate in einen (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt<sup>II</sup>-Dithiolato-Komplex sowie ein Äquivalent Thiocarbonyl, wobei im Falle der unsymmetrischen 1,2,4-Trithiolane **38** und **39** stets das aromatische Thiobenzophenon (**2e**)

aufgrund der deutlich höheren Resonanzstabilisierung aus den Platinacyclen entsteht. Hierbei handelt es sich vermutlich um einen intramolekularen Prozess, welcher durch die experimentell bestimmte Reaktionsordnung von eins für die Fragmentierung von **42** Bestätigung findet. Durch geeignete Wahl der Substituenten an den C-Atomen des 1,2,4-Trithiolans kann eine kinetische Stabilisierung erzielt werden, wie am Beispiel des Komplexes **42** ersichtlich wird. Das letztendlich eliminierte Thioketon wird vom im Überschuss vorhandenen  $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}^0$ -Fragment abgefangen, woraufhin der entsprechende  $\eta^2$ -Thioketon-Komplex entsteht.

Demgegenüber liegt der Reaktion von 1,2,4-Trithiolanen mit den  $\text{Pt}^0(\eta^2\text{-nbe})$ -Komplexen bidentater Phosphanliganden **18–20** ein anderer Mechanismus zu Grunde. Das Auftreten eines hoch reaktiven 14 VE  $\text{Pt}^0$ -Fragmentes ist hier aufgrund der starken Pt-Olefin-Bindung (siehe Kapitel 1.3) nicht möglich.<sup>[30–33]</sup> Auch ist die Disulfid-Einheit der C-substituierten 1,2,4-Trithiolane sterisch soweit abgeschirmt, dass ein konzertierter Prozess unter Ausbildung eines 18 VE-Intermediates unwahrscheinlich sein dürfte. Beides wird durch das Ausbleiben einer Reaktion der Verbindungen **18–20** mit den beiden C-substituierten Vertretern **38** und **39** bestätigt. Vielmehr beginnt hier die Reaktion mit einer thermisch induzierten [3+2]-Cycloreversion des 1,2,4-Trithiolans in Thioketon und Thiosulfen. Durch Kinetikuntersuchungen der Reaktion von **18–20** mit dem aromatisch substituierten **1e** bei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen  $[\mathbf{18-20}]/[\mathbf{1e}]$  konnte die Fragmentierung von **1e** als geschwindigkeitsbestimmender Schritt verifiziert und eine Insertion von **18–20** in die Disulfid-Bindung von **1e** ausgeschlossen werden.



**Schema 4.2:** Allgemeiner Mechanismus für die Reaktion von verschiedenen 1,2,4-Trithiolanen mit  $[\text{Pt}^0\text{L}_2(\eta^2\text{-nbe})]$ , wobei  $\text{L}_2$  einem verbrückenden Bisphosphanliganden entspricht.

Die Temperatur, bei der die jeweilige Cycloreversion initiiert wird, hängt stark vom Substitutionsmuster des 1,2,4-Trithiolans ab. Aromatisch substituierte 1,2,4-Trithiolane sind im Allgemeinen weitaus weniger stabil als ihre aliphatischen Pendants. Deshalb tritt der Zerfall von **1e** bereits bei etwa 40°C ein, wohingegen die [3+2]-Cycloreversion von **1b** und **1c** lediglich bei 600–700°C unter FVP-Bedingungen beobachtet wurde.<sup>[52,269]</sup> Die Ergebnisse der Umsetzungen der gemischt substituierten Vertreter **38** und **39** mit **18–20** in siedendem Toluol (Abschnitt 2.4.4) zeigen, dass deren Fragmentierungstemperaturen zwischen denen rein aromatischer und rein aliphatischer 1,2,4-Trithiolane liegen.

Das generierte Thioketon wird vom entsprechenden Pt<sup>0</sup>-Olefin-Komplex unter Bildung des  $\eta^2$ -Thioketon-Komplexes abgefangen. Die Anwesenheit der jeweiligen Dithiolato-Komplexe weist auf das Gleichgewicht zwischen Thiosulfin und seinem Isomer, dem Dithiiran hin, wobei letzteres kontinuierlich durch Reaktion mit **18–20** dem Gleichgewicht entzogen wird. Zwar wurde dieses schon früher postuliert,<sup>[50,52,62,270,271]</sup> doch stellen erst die in dieser Arbeit geschilderten Resultate einen eindeutigen Beleg für dessen Existenz in Lösung dar.

In Kapitel 3 dieser Arbeit konnten die Einflussfaktoren auf die lichtinduzierte, selektive C<sub>Aryl</sub>-C<sub>Ethynyl</sub>-Bindungsspaltung in (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>( $\eta^2$ -tolan)-Komplexen im kristallinen Zustand sowie in Lösung näher untersucht werden. Hierzu wurde eine Reihe dppbe-Komplexe mit unterschiedlich substituierten Tolanliganden synthetisiert und vollständig charakterisiert. Bei den vorgestellten Verbindungen **54–64** wurde sowohl eine Variation der elektronischen Beschaffenheit der Substituenten (EDG/EWG) als auch deren Position an den Phenylringen des Tolans (*o/p*) vorgenommen. Beide Parameter stellten sich als wichtige Einflussfaktoren auf die Reaktivität bzgl. der selektiven C<sub>Aryl</sub>-C<sub>Ethynyl</sub>-Bindungsspaltung heraus.

Im Allgemeinen steigern EWGs am Tolanliganden die Reaktivität der (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>( $\eta^2$ -tolan)-Komplexe. Hierbei erwiesen sich die bromsubstituierten Komplexe **6** und **54** als die reaktivsten Verbindungen, gefolgt von den Chlor- und Fluoranalogen. Dies deutet darauf hin, dass nicht allein der Elektronenzug des Substituenten bzw. die Elektronegativität ausschlaggebend für die Güte der Aktivierung sein kann. Andererseits hemmen EDGs am Tolanliganden die photochemische C<sub>Aryl</sub>-C<sub>Ethynyl</sub>-Bindungsspaltung, was sich in einem verringerten Reaktionsumsatz in gleichen Zeitabständen äußert.

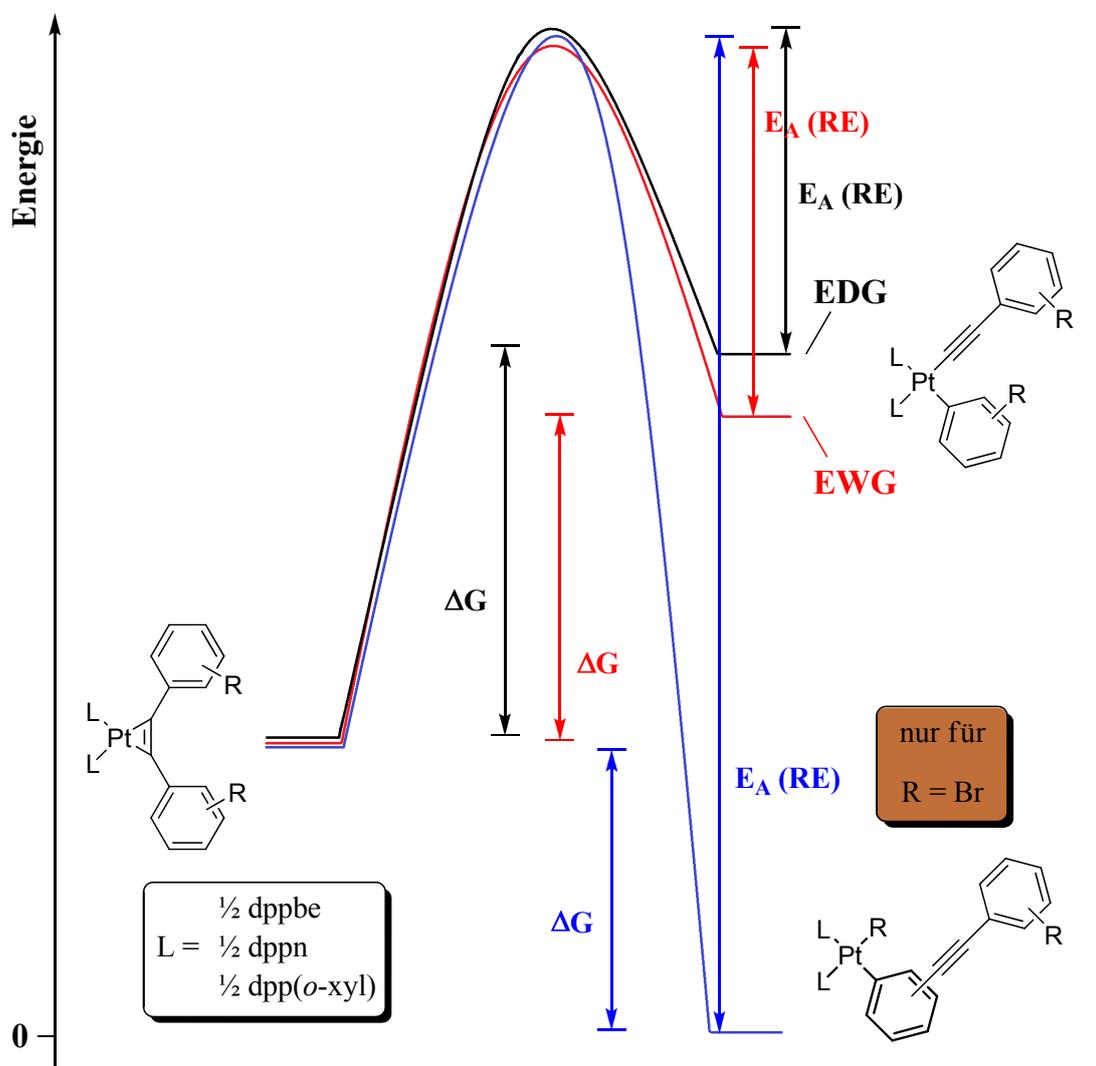
Als sterische Komponente, welche zur Reaktivität beiträgt, konnte der Torsionswinkel der Phenylringe des Tolanliganden C8–C3–C9–C14 bestimmt werden. In der Reihe der dppbe-Komplexe erwiesen sich die *ortho*-substituierten Komplexe reaktiver als ihre *para*-Analoge. Dieser Unterschied steht in direktem Zusammenhang mit oben erwähntem Torsionswinkel. Je größer dessen Wert, bestimmt aus den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalysen, wird, desto effektiver wird der entsprechende Komplex im kristallinen Zustand aktiviert. Die Experimente mit den 2-pyridylsubstituierten Komplexen **63** und **64** verdeutlichen, dass auch dieser Faktor entscheidenden Einfluss auf die Reaktion nehmen kann, da bei beiden Verbindungen, bedingt durch die annähernd coplanare Anordnung beider Ringe, eine Reaktion im kristallinen sowie im gelösten Zustand unterblieb.

Gestützt von TD-DFT Rechnungen<sup>[248]</sup> konnten MLCT-Absorptionen des Typs  $d_{Pt} \rightarrow \pi_{C\equiv C}^*$  als die für die Initiierung der Photoreaktion verantwortlichen elektronischen Übergänge bestimmt werden. Hierbei zeigte sich im Wesentlichen eine gute Übereinstimmung der theoretischen Vorhersagen mit den experimentell beobachteten Ergebnissen. Als weiterer Parameter bzgl. eines „Tunings“ der Reaktivität wurde der Einfluss des Phosphanliganden näher untersucht (siehe Abschnitt 3.3.2). Die elektronischen Eigenschaften des (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>-Fragmentes, welche im Wesentlichen durch den erzwungenen Bisswinkel P–Pt–P beeinflusst werden,<sup>30</sup> sind ebenfalls wichtig für den Verlauf der C–C-Aktivierung, sowohl im kristallinen als auch im solvatisierten Zustand. Das Ausbleiben einer lichtinduzierten C<sub>Aryl</sub>–C<sub>Ethynyl</sub>-Bindungsspaltung im Falle des dpp(*o*-xyl)-Komplexes **67** im Gegensatz zu dessen dppbe- bzw. dppn-Homologen **62** und **65** deutet darauf hin, dass ein großer Bisswinkel der Phosphanliganden die entsprechenden Tolan-Komplexe vermutlich inaktiviert. Dementsprechend erscheinen Bisphosphane mit kleinem Bisswinkel und einem aromatischen Rückgrat am geeignetsten für derartige Photoreaktionen.

Die bromsubstituierten Komplexe **6**, **54**, **59** und **66** zeigen bei Belichtung in Lösung neben der C<sub>Aryl</sub>–C<sub>Ethynyl</sub>-Aktivierung ebenfalls die Insertion des Pt<sup>0</sup>-Fragmentes in eine der vorhandenen C–Br-Einheiten. Dies konnte zweifelsfrei durch Isolierung und vollständige Charakterisierung der C–Br-aktivierten Verbindungen **6b**, **59b** und **66b** belegt werden. Eine derartige C–Halogen-Aktivierung konnte für keine weitere der in dieser Arbeit vorgestellten halogensubstituierten Verbindungen beobachtet werden.

<sup>30</sup> Ebenfalls von Bedeutung diesbezüglich sollte die Beschaffenheit des verbrückenden Rückgrates des Bisphosphans sein.

Experimentelle wie auch theoretische Untersuchungen zur thermischen Stabilität der Insertionsprodukte gestatteten es, ein Energieprofil für diese Reaktionssequenz zu entwerfen (Abbildung 4.1).



**Abbildung 4.1:** Auf den experimentellen Befunden basierendes, qualitatives Energiediagramm für die reduktive Eliminierung der  $C_{\text{Aryl}}-C_{\text{Ethynyl}}$ - sowie  $C-Br$ -aktivierten Verbindungen. Die eingezeichneten Aktivierungsenergien  $E_A(\text{RE})$  beziehen sich auf den Vorgang der reduktiven Eliminierung.

Es zeigte sich, dass die  $C-C$ -aktivierten  $Pt^{\text{II}}$ -Insertionsprodukte thermisch nicht stabil sind und durch Erhitzen auf etwa  $100^\circ\text{C}$  (in Toluol) die reduktive Eliminierung zu den jeweiligen (Bisphosphan) $Pt^0(\eta^2\text{-tolan})$ -Komplexen initiiert werden kann. Dabei reagieren die EDG-Komplexe in aller Regel schneller als diejenigen, welche EWGs tragen (vgl. Abbildung 3.23, Abschnitt 3.5). Demnach sind die  $C-C$ -Insertionsprodukte mit EDGs gegenüber ihren EWG-Pendants destabilisiert. Weiterhin sind die  $C-C$ -aktivierten Produkte, welche aus *ortho*-Komplexen hervorgehen, gegenüber denjenigen aus

*para*-substituierten Verbindungen stammenden energetisch stabilisiert. Folglich läuft ihre reduktive Eliminierung hin zum entsprechenden Pt<sup>0</sup>-Komplex langsamer ab (Abbildung 3.24, Abschnitt 3.5). Die thermisch induzierte Rückreaktion der C<sub>Aryl</sub>-C<sub>Ethynyl</sub>-aktivierten Pt<sup>II</sup>-Verbindungen zu den entsprechenden Pt<sup>0</sup>-Tolan-Komplexen zeigt, dass erstere auf einem höheren energetischen Niveau liegen. Ihre kinetische Stabilisierung bei Raumtemperatur ist mit der recht hohen Aktivierungsenergie für die reduktive Eliminierung zu erklären (Abbildung 4.1). Der Wert der entsprechenden Energiebarrieren konnte dank theoretischer Rechnungen,<sup>[248]</sup> abhängig vom Substitutionsmuster, zu etwa 30–40 kcal × mol<sup>-1</sup> bestimmt werden. Demnach erfolgt die photochemische Generierung der C–C-aktivierten Komplexe unter Überführung des Gesamtsystems in einen energetisch höher liegenden aber kinetisch stabilisierten Zustand! Die C–Br-Insertionsprodukte stellen hingegen die thermodynamisch stabilsten Komplexe in diesem System dar. Sie können aufgrund der enorm hohen Aktivierungsenergie auf thermischem Wege nicht zurück in die entsprechenden Pt<sup>0</sup>-Verbindungen überführt werden.

## 5 EXPERIMENTELLER TEIL

### 5.1 ALLGEMEINES

Sämtliche Reaktionen wurden unter einer Argon- bzw. Stickstoffatmosphäre nach der standard Schlenk-Technik unter Verwendung wasser- und sauerstofffreier Lösungsmittel durchgeführt. Diese wurden nach den gängigen Methoden getrocknet bzw. ketyliert. Die Synthese, Aufarbeitung sowie Lagerung der (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>( $\eta^2$ -tolan)-Komplexe erfordert den weitestgehenden Ausschluss von Tageslicht. Dies wurde, soweit möglich, durch Umhüllung der Reaktionsgefäße mittels Aluminiumfolie gewährleistet. Alle benötigten Chemikalien wurden von kommerziellen Anbietern (*Acros Organics*, *Fluka*, *Merck*, *Aldrich*) bezogen und falls nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung eingesetzt. Für die Verfolgung des Reaktionsverlaufes mittels DC wurden Aluminiumfolien mit Kieselgelbeschichtung F<sub>254</sub> der Firma *Merck* verwendet. Als stationäre Phase bei der präparativen Säulenchromatographie diente vornehmlich Kieselgel 60 (Korngröße 0,2–0,5 mm), bezogen von *MACHEREY NAGEL*. Im Fall der Reinigung mancher Komplexe mittels einer mit Kieselgel beladenen Pipette wurde Kieselgel 60 (Korngröße 0,015–0,040 mm) der Firma *Merck* verwendet.

Die NMR-Spektren wurden an einem Avance 200-, Avance 400- bzw. Avance 600-Gerät von *Bruker* aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen der <sup>1</sup>H NMR- und <sup>13</sup>C NMR-Spektren sind auf TMS bezogen und in ppm angegeben. Während als Referenz für die <sup>1</sup>H NMR-Spektren die Restprotonen der deuterierten Lösungsmittel dienen, sind die <sup>13</sup>C NMR-Spektren auf deren Signale selbst bezogen. Die <sup>31</sup>P NMR-Spektren wurden relativ zu einem externen Standard (85%ige H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) aufgenommen. <sup>31</sup>P NMR- sowie <sup>13</sup>C NMR-Spektren wurden protonenkoppelt gemessen. Um eine genau Zuordnung der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Signale zu gewährleisten, wurden für sämtliche Platinkomplexe unterstützend mehrdimensionale NMR-Spektroskopiemethoden (<sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H-COSY; <sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C-HSQC; <sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C-HMBC) angewandt. Die intensitätsschwachen Signale der C≡C-Einheit in den Komplexen **54–68**, **6a**, **6b**, **54a**, **57a**, **59a**, **59b**, **65a**, **66a** und **66b** sowie die Signale C-1,

C-5, C-6 und *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> der Verbindung **46**<sup>31</sup> konnten jedoch auch mit diesen Methoden nicht detektiert werden. Bedingt durch die äußerst schlechte Löslichkeit von **49** in den gängigen Solventien, war es nicht möglich, in vertretbarer Messzeit ein <sup>13</sup>C NMR-Spektrum dieses Komplexes zu erhalten. Aufgrund der Komplexizität der Spektren der C–C- sowie C–Br-aktivierten Verbindungen war eine exakte Zuordnung sämtlicher Signale selbst mit den erwähnten mehrdimensionalen NMR-Techniken nicht möglich. Die teilweise Nummerierung von Protonen bzw. C-Atomen der nachfolgend aufgeführten Verbindungen erfolgte nicht nach den entsprechenden UIPAC-Regeln und dient lediglich der Zuordnung der NMR-Resonanzen.

Massenspektren wurden an einem Mat SSQ 710 bzw. Mat 95 XL Gerät der Firma *Finnigan* aufgenommen. Die Messung der IR-Spektren erfolgte an einem 2000 FT-IR-Spektrometer von *Perkin Elmer*. Elementaranalysen wurden an einem Gerät Vario EL III CHNS der Firma *Elementaranalysensystem GmbH Hanau* angefertigt und stellen das Ergebnis von Einzelmessungen dar. Die Bestimmung der Schmelzpunkte wurde an einem Polarisationsmikroskop (*Carl Zeiss Jena GmbH*), ausgestattet mit einem Heiztisch THMS 600 (*Linkam*), vorgenommen. Die UV-Vis-Spektren der Komplexe **54–68** wurden mittels eines Specord S600 Gerätes (*Analytik Jena*) gemessen, wohingegen diejenigen zur Untersuchung der Kinetik des thermischen Zerfalls von **42** an einem Dioden-Array Spektrometer Specord S100, ebenfalls von *Analytik Jena*, registriert wurden.

---

<sup>31</sup> Den Grund hierfür stellt die quartäre Natur der betreffenden C-Atome sowie die eingeschränkte Löslichkeit von **46** in den gängigen deuterierten Solventien dar.

## 5.2 PHOSPHANLIGANDEN UND DEREN $\text{PT}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ - SOWIE $\text{PT}^0(\eta^2\text{-NBE})$ -ADDUKTE

### 5.2.1 Phosphanliganden und deren Vorstufen

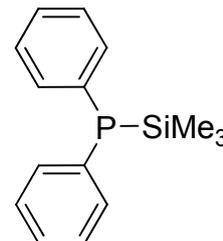
#### 5.2.1.1 (Trimethylsilyl)diphenylphosphan (21)

Synthese nach Literaturvorschrift.<sup>[140]</sup>

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{PSi}$  (258,37 g/mol)

Sdp.:  $\approx 120^\circ\text{C}$  (1 mbar)

$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,46 (m, 4H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,32 (m, 6H, *o*- und *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 0,23 (d,  $^3J_{\text{H,P}} = 4,8$  Hz, 9H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 135,8 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 14,8$  Hz, *ipso*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 133,8 (d,  $^2J_{\text{C,P}} = 16,9$  Hz, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128,3 (d,  $^3J_{\text{C,P}} = 6,9$  Hz, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 127,4 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), -1,2 (d,  $^2J_{\text{C,P}} = 12,6$  Hz,  $\text{CH}_3$ );  $^{31}\text{P}$  NMR (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): -52,56 (s).



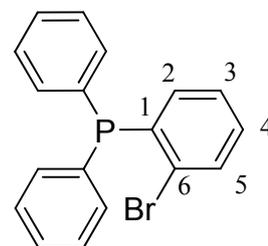
#### 5.2.1.2 (2-Bromphenyl)diphenylphosphan (23)

Synthese nach Literaturvorschrift.<sup>[140]</sup>

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{BrP}$  (341,18 g/mol)

Smp.: 111,9–114,0°C.

$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,60 (m, 1H, *H*-5), 7,39–7,15 (m, 12H, *o*-, *m*- und *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$  und *H*-3 und *H*-4), 6,76 (m, 1H, *H*-2);  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 138,9 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 11,6$  Hz, *C*-1), 135,8 (d,  $^1J_{\text{C,P}} = 10,6$  Hz, *ipso*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 134,4 (s, *C*-2), 134,0 (d,  $^2J_{\text{C,P}} = 20,2$  Hz, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 133,0 (s, *C*-5), 130,3 (m, *C*-6), 130,1 (s, *C*-4), 129,0 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128,6 (d,  $^3J_{\text{C,P}} = 7,2$  Hz, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 127,4 (s, *C*-3);  $^{31}\text{P}$  NMR (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): -1,09 (s).

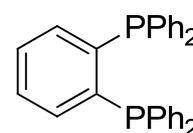


#### 5.2.1.3 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)benzol (10)

Synthese nach Literaturvorschrift.<sup>[140]</sup>

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{P}_2$  (446,48 g/mol)

Smp.: 189,2–191,0°C.



$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,23 (m, 20H), 7,06 (m, 4H);  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 143,7 (m, *ipso*- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 137,1 (m, *ipso*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 133,9 (m, *m*- $\text{C}_6\text{H}_4$  und *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 129,1 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128,3 (m, *o*- $\text{C}_6\text{H}_4$  und *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ),  $^{31}\text{P}$  NMR (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): -10,07 (s).

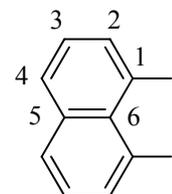
#### 5.2.1.4 1,8-Diiodnaphthalen (7)

Synthese nach Literaturvorschrift.<sup>[272]</sup>

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{I}_2$  (379,96 g/mol)

Smp.: 107,0–110,0°C

$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 8,40 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 7,4$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1,4$  Hz, 2H, *H*-4), 7,82 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8,2$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1,2$  Hz, 2H, *H*-2), 7,05 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 8,0$  Hz, 2H, *H*-3);  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 144,0 (s, *C*-2), 135,8 (s, *C*-5), 132,1 (s, *C*-6), 131,0 (s, *C*-4), 126,9 (s, *C*-3), 96,0 (s, *C*-1).



#### 5.2.1.5 1,8-Bis(diphenylphosphanyl)naphthalen (9)

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von **7** (4,53 g, 11,92 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (250 mL) wurde langsam eine 4,82 M Lösung von *n*-BuLi in Hexan (5,10 mL, 24,04 mmol) zugetropft, wobei sich die hellbraune Lösung dunkler färbte. Es wurde auf RT erwärmt und für 2 h gerührt.

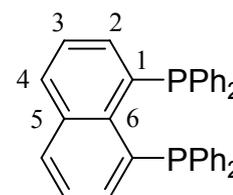
Anschließend wurde erneut auf -78°C gekühlt und langsam Chlordiphenylphosphan (5,31 g, 24,60 mmol) zugetropft, wobei sich die Lösung aufhellte und ein gelber Feststoff ausfiel. Die Suspension wurde über Nacht bei RT gerührt und anschließend wurde  $\text{EtOH}$  (150 mL) zugegeben, woraufhin mehr gelber Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert, in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 mL) gelöst und die gelbe Lösung über Kieselgur filtriert. Nach dem Einengen wurde **9** als gelber Feststoff erhalten.

5,10 g (10,30 mmol, 86%)

$\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{P}_2$  (496,54 g/mol)

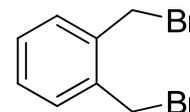
Smp.: >235,0°C

$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,84 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7,7$  Hz, 2H, *H*-4), 7,40–7,14 (m, 24H, *H*-2, *H*-3, *o*-, *m*- und *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 140,1 (t,  $^2J_{\text{C,P}} = 24,2$  Hz, *C*-6), 140,0 (s, *ipso*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 137,8 (s, *C*-2), 135,7 (t,  $^2J_{\text{C,P}} = 15,1$  Hz, *C*-1), 134,4 (m, *C*-5), 133,7 (t,  $^2J_{\text{C,P}} = 10,5$  Hz, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 131,0 (s, *C*-4), 128,1 (t,  $^3J_{\text{C,P}} = 3,2$  Hz, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 127,8 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 125,4 (s, *C*-3);  $^{31}\text{P}$  NMR (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): -10,82 (s).

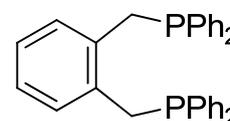


**5.2.1.6  $\alpha,\alpha'$ -Dibrom-*o*-xylol (8)**Synthese nach Literaturvorschrift.<sup>[273]</sup> $C_8H_8Br_2$  (263,96 g/mol)

Smp.: 86,4–87,6°C

 $^1H$  NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ): 7,38–7,26 (m, 4H, *o*- und *m*- $C_6H_4$ ), 4,65 (s, 4H,  $CH_2Br$ ); $^{13}C$  NMR (50 MHz,  $CDCl_3$ ): 136,5 (s, *ipso*- $C_6H_4$ ), 131,1 (s, *o*- oder *m*- $C_6H_4$ ), 129,4 (s, *o*- oder *m*- $C_6H_5$ ), 30,0 (s,  $CH_2Br$ ).**5.2.1.7 1,2-Bis(diphenylphosphanylmethyl)benzol (11)**Synthese nach Literaturvorschrift.<sup>[136]</sup> $C_{32}H_{28}P_2$  (474,51 g/mol)

Smp.: nicht bestimmt, da während des Heizvorgangs Oxidation zum

Dioxid eintritt, welches einen wesentlich höheren Smp. aufweist (283°C).<sup>[274]</sup> $^1H$  NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ): 7,62–7,20 (m, 20H, *o*-, *m*- und *p*- $C_6H_5$ ), 6,86 (m, 2H, *o*- oder *m*- $C_6H_4$ ), 6,68 (m, 2H, *o*- oder *m*- $C_6H_4$ ), 3,25 (s, 4H,  $CH_2P$ );  $^{13}C$  NMR (50 MHz,  $CDCl_3$ ): 138,2 (d,  $J_{C,P} = 15,5$  Hz, *ipso*- $C_6H_5$ ), 135,5 (m, *ipso*- $C_6H_4$ ), 133,0 (d,  $J_{C,P} = 19,0$  Hz, *o*- $C_6H_5$ ), 131,2 (m, *o*- $C_6H_4$ ), 128,4 (m, *m*- $C_6H_5$ ), 128,3 (s, *p*- $C_6H_5$ ), 125,9 (m, *m*- $C_6H_4$ ), 33,3 (m,  $CH_2P$ );  $^{31}P$  NMR (81 MHz,  $CDCl_3$ ): -9,66 (s).**5.2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der (Bisphosphan)Pt<sup>II</sup>Cl<sub>2</sub>-Komplexe 13–16**

Gesättigte  $CH_2Cl_2$ -Lösungen von  $[Pt^0(COD)Cl_2]$  und des entsprechenden Bisphosphanliganden wurden unter Rühren vereinigt. Nach einiger Zeit begann das Produkt als weißer Feststoff auszufallen. Es wurde für weitere drei Tage bei RT gerührt, der ausgefallene Komplex abfiltriert (im Fall von **16** erwies es sich als notwendig, die Reaktionslösung auf etwa ein Drittel des Volumens einzuengen) und schließlich mit etwas  $CH_2Cl_2$  gewaschen. Nach Trocknung im Vakuum lagen die (Bisphosphan)Pt<sup>II</sup>-dichloride als weiße Feststoffe von ausreichender Reinheit vor.

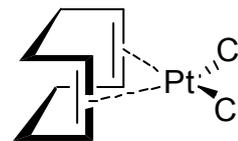
5.2.2.1 [Pt<sup>II</sup>(COD)Cl<sub>2</sub>] (12)

Synthese nach Literaturvorschrift.<sup>[275]</sup>

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>Pt (374,18 g/mol)

Smp.: 237,2–238,1°C (Zers.)

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5,58 (s mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>2</sup>J<sub>H,Pt</sub> = 67 Hz, 4H, CH=CH), 2,67 (m, 4H), 2,26 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 100,0 (s mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>C,Pt</sub> = 151 Hz, CH=CH), 30,9 (s, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>).

5.2.2.2 [Pt<sup>II</sup>(dppn)Cl<sub>2</sub>] (14)

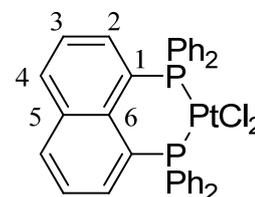
Es wurden **12** (0,88 g, 2,34 mmol) und **9** (1,16 g, 2,34 mmol) zur Reaktion gebracht. Nach dem Trocknen wurde **14** als weißes Pulver erhalten.

1,16 g (1,52 mmol, 65%)

C<sub>34</sub>H<sub>26</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt (762,50 g/mol)

Smp.: >260°C (Zers.)

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8,38 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7,9 Hz, 2H, H-4), 7,51–7,26 (m, 24H, H-2, H-3, *o*-, *m*- und *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); <sup>31</sup>P NMR (81 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 3,61 (s mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 3320 Hz).

5.2.2.3 [Pt<sup>II</sup>(dppbe)Cl<sub>2</sub>] (15)

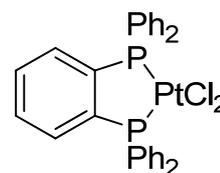
Es wurden **12** (0,80 g, 2,13 mmol) und **10** (0,95 g, 2,13 mmol) zur Reaktion gebracht. Nach dem Trocknen wurde **15** als weißes Pulver erhalten.

1,36 g (1,90 mmol, 90%)

C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt (712,46 g/mol)

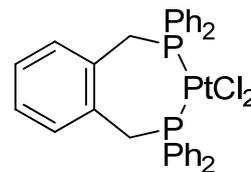
Smp.: >260°C (Zers.)

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,89–7,51 (m, 24H, *o*- und *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> und *o*-, *m*- und *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); <sup>31</sup>P NMR (81 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 44,55 (s mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 3588 Hz).



### 5.2.2.4 [Pt<sup>II</sup>(dpp(*o*-xyl))Cl<sub>2</sub>] (16)

Es wurden **12** (0,41 g, 1,09 mmol) und **11** (0,51 g, 2,34 mmol) zur Reaktion gebracht. Nach dem Trocknen wurde **16** als weißes Pulver erhalten.



0,49 g (0,66 mmol, 61%)

C<sub>32</sub>H<sub>28</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt (740,50 g/mol)

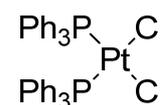
Smp.: >260°C (Zers.)

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,98 (m, 8H, *o*- oder *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,55 (m, 12H, *o*- oder *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6,67 (m, 2H, *o*- oder *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6,08 (m, 2H, *o*- oder *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 4,47 (m, 2H, CH<sub>2</sub>P); <sup>31</sup>P NMR (81 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,66 (s mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 3546 Hz).

### 5.2.2.5 [Pt<sup>II</sup>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (13)

Synthese nach Literaturvorschrift.<sup>[19]</sup>

C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt (790,55 g/mol)



Smp.: >260°C (Zers.)

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,48 (m, 12H, *o*- oder *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,30 (m, 6H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,15 (m, 12H, *o*- oder *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); <sup>31</sup>P NMR (81 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 18,10 (s mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 3672 Hz).

## 5.2.3 (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>(η<sup>2</sup>-nbe)-Komplexe

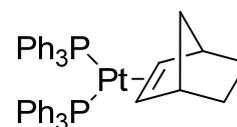
Die Synthese der Verbindungen **17–20** erfolgte nach der in der Literatur beschriebenen Methode durch Reduktion der entsprechenden (Bisphosphan)Pt<sup>II</sup>-Dichloride **13–16** mittels NaBH<sub>4</sub> in Anwesenheit von Norbornen.<sup>[18]</sup>

### 5.2.3.1 [Pt<sup>0</sup>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-nbe)] (17)

C<sub>43</sub>H<sub>40</sub>PtP<sub>2</sub> (813,80 g/mol)

Smp.: 156,2–156,9°C (Zers.)

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 7,58 (m, 12H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6,97 (m, 18H,



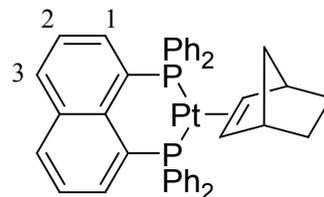
*m*- und *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 2,79 (s mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>2</sup>J<sub>H,Pt</sub> = 66,8 Hz, 2H, CH=CH), 2,63 (s, 2H, nbe-H), 1,61–1,25 (m, 5H, nbe-H), 0,48 (d, J<sub>H,H</sub> = 8,4 Hz, 1H, nbe-H); <sup>31</sup>P NMR (81 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 38,00 (s mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 3561 Hz).

### 5.2.3.2 [Pt<sup>0</sup>(dppn)(η<sup>2</sup>-nbe)] (18)

C<sub>41</sub>H<sub>36</sub>PtP<sub>2</sub> (785,75 g/mol)

Smp.: 225,5–226,6°C (Zers.)

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 7,61 (m, 2H, *H*-3), 7,40 (m, 10H, *H*-2 und *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6,88 (m, 14H, *H*-1, *m*- und *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3,11 (s, 2H, nbe-H), 2,98 (s mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>2</sup>J<sub>H,Pt</sub> = 64,8 Hz, 2H, CH=CH), 1,84–1,31 (m, 5H, nbe-H), 0,72 (d, J<sub>H,H</sub> = 8,0 Hz, 1H, nbe-H); <sup>31</sup>P NMR (81 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 25,22 (s mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 3025 Hz).

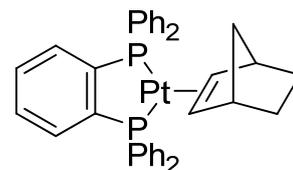


### 5.2.3.3 [Pt<sup>0</sup>(dppbe)(η<sup>2</sup>-nbe)] (19)

C<sub>37</sub>H<sub>34</sub>PtP<sub>2</sub> (735,69 g/mol)

Smp.: 221,4–222,3°C (Zers.)

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 7,61 (m, 10H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> und *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6,90 (m, 14H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *o*- und *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3,17 (s mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>2</sup>J<sub>H,Pt</sub> = 65,8 Hz, 2H, CH=CH), 3,10 (s, 2H, nbe-H), 1,79–0,90 (m, 5H, nbe-H), 0,62 (d, J<sub>H,H</sub> = 7,2 Hz, 1H, nbe-H); <sup>31</sup>P NMR (81 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 57,94 (s mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 3113 Hz).

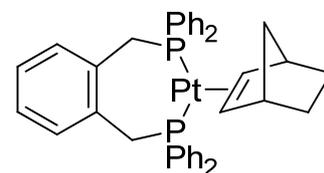


### 5.2.3.4 [Pt<sup>0</sup>(dpp(o-xyl))(η<sup>2</sup>-nbe)] (20)

C<sub>39</sub>H<sub>38</sub>PtP<sub>2</sub> (763,75 g/mol)

Smp.: 184,2–187,2°C (Zers.)

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 7,61 (m, 8H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,05 (m, 12H, *m*- und *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6,59 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6,19 (m, 2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 3,91 (m, 4H, CH<sub>2</sub>P), 2,73 (s, 2H, nbe-H), 2,50 (s mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>2</sup>J<sub>H,Pt</sub> = 62,0 Hz, 2H, CH=CH), 1,52–1,06 (m, 5H, nbe-H), 0,35 (m, 1H, nbe-H); <sup>31</sup>P NMR (81 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 20,02 (s mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 3434 Hz).



### 5.3 1,2,4-TRITHIOLANE UND DEREN REAKTIONEN MIT $\text{Pt}^0$ -KOMPLEX-FRAGMENTEN

#### 5.3.1 Thioketone und 1,2,4-Trithiolane

##### 5.3.1.1 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutadion

Zu einer Lösung von Isobuttersäurechlorid (52,30 g, 490,80 mmol) in *tert*-Butylmethylether (250 mL) wurde tropfenweise  $\text{Et}_3\text{N}$  zugegeben, woraufhin die Bildung eines weißen Niederschlages zu verzeichnen war. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Suspension für 14 h unter Rückfluss und anschließend 2 Tage bei RT gerührt, wobei sie sich gelblich färbte. Nach der Zugabe von verdünnter Salzsäure löste sich der Niederschlag wieder auf und die Ether-Phase wurde noch zweimal mit verdünnter Salzsäure gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, und am Rotationsverdampfer soweit eingengt, bis ein weißer kristalliner Feststoff begann auszufallen. Nun wurde die restliche Lösung bei  $-24^\circ\text{C}$  gelagert, woraufhin weiteres Produkt ausfiel. Dieses wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.



20,40 g (145,53 mmol, 59%)

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$  (140,18 g/mol)

Smp.: nicht bestimmt (ab ca.  $60^\circ\text{C}$  merkliche Sublimation)

$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 1,26 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 215,5 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ), 70,4 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 18,8 (s,  $\text{CH}_3$ ).

##### 5.3.1.2 2,2,4,4-Tetramethyl-3-oxo-cyclobutathion (2d)

Zu einer Lösung von 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-cyclobutadion (5,50 g, 39,24 mmol) in Pyridin (35 mL) wurde  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  (1,97 g, 4,44 mmol) gegeben und die resultierenden gelbe Suspension für etwa 30 min. auf Rückfluss erhitzt. Hierbei war ein Farbumschlag nach rosarot zu verzeichnen. Nach dem Abkühlen wurde mit Petrolether (40 mL) versetzt und mit  $\text{H}_2\text{O}$ , 10 %iger  $\text{HCl}$  und wiederum  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen. Die rote organische Phase wurde über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Filtrat eingengt, wobei ein roter Rückstand verblieb. Dieser wurde säulenchromatographisch ( $\text{SiO}_2$ ; Hexan  $\rightarrow$  Hexan/Ethylacetat 20/1) aufgereinigt. Unter diesen Bedingungen eluiert zuerst das weniger polare, rot gefärbte



2,2,4,4-Tetramethyl-cyclobutan-1,3-dithion und als zweite Fraktion kann **2d** als rosaroter Feststoff erhalten werden.<sup>32</sup>

2,20 g (14,08 mmol, 36%)

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>OS (156,25 g/mol)

Smp.: nicht bestimmt (ab ca. 40°C merkliche Sublimation)

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 1,34 (s, 12H, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 272,6 (s, C=S), 216,7 (s, C=O), 76,7 (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 22,3 (s, CH<sub>3</sub>).

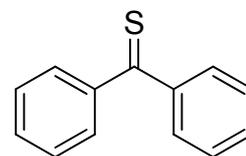
### 5.3.1.3 Thiobenzophenon (2e)

Synthese nach Literaturvorschrift.<sup>[276]</sup>

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>S (198,30 g/mol)

Smp.: 55,7–57,0°C

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,73–7,67 (m, 4H, *o*- oder *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,57–7,50 (m, 2H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,39–7,31 (m, 4H, *o*- oder *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 238,5 (s, C=S), 147,3 (s, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 132,0 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129,6 (s, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128,0 (s, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

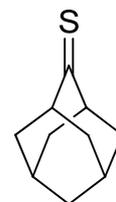


### 5.3.1.4 Thioadamantanon (2c)

Zu einer Lösung von Adamantanon (3,00 g, 19,97 mmol) in Pyridin (30 mL) wurde portionsweise das P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> (1,15 g, 2,59 mmol) gegeben und die resultierende Suspension wurde für 4 Stunden zum Sieden erhitzt.<sup>33</sup> Nach dem Abkühlen wurde die nunmehr orangefarbene Lösung mit Petrolether (40 mL) versetzt und mit H<sub>2</sub>O, 10%iger HCl und wiederum H<sub>2</sub>O gewaschen. Nach dem Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Entfernen des Lösungsmittels verlief **2c** als orangefarbener Feststoff von ausreichender Reinheit. Weitere Aufreinigung kann beispielsweise durch Sublimation erfolgen.

2,70 g (16,24 mmol, 82%)

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>S (166,28 g/mol)



<sup>32</sup> Für das Produktverhältnis **2d**/Dithion ist sowohl die Menge an eingesetztem P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> als auch die Reaktionszeit (unter Rückfluss) von entscheidender Bedeutung. Zuviel P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> und zu lange Reaktionszeiten vermindern die Ausbeute an **2d**. Weiterhin sind alle drei Cyclobutadionderivate leicht sublimierbar, weshalb das Entfernen der Lösungsmittel unter Vakuum besonderer Achtsamkeit bedarf.

<sup>33</sup> Wird länger zum Sieden erhitzt, erhält man größere Mengen des 1,2,4-Trithiolans **1c**, welches säulenchromatographisch abgetrennt werden kann.

Smp.: nicht bestimmt (Sublimation)

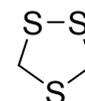
$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 3,42 (s (br), 2H, Ad-H), 2,10–1,96 (m, 12H, Ad-H);

$^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 270,6 (s, C=S), 57,5 (s, Ad-C), 41,2 (s, Ad-C), 36,6 (s, Ad-C), 27,5 (s, Ad-C).

### 5.3.1.5 1,2,4-Trithiolan (1a)

Synthese nach Literaturvorschrift.<sup>[47]</sup>

$\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_3$  (124,27 g/mol)



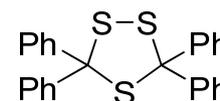
Smp.: nicht bestimmt

$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 4,18 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 45,0 (s,  $\text{CH}_2$ ).

### 5.3.1.6 3,3,5,5-Tetraphenyl-1,2,4-trithiolan (1e)

Synthese nach Literaturvorschrift.<sup>[160]</sup>

$\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{S}_3$  (428,63 g/mol)



Smp.: 125,1–126,7°C

$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,60 (m, 8H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,31 (m, 12H, *o*- und *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ );

$^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 142,1 (s, *ipso*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 129,1 (s, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128,0 (s, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 127,8 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 92,4 (s,  $\text{C}(\text{Ph})_2$ ).

### 5.3.1.7 Spiro-[3,3-diphenyl-(1,2,4)-trithiolan-5,2'-tricyclo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]decan] (38)

Die beiden Thioketone **2e** (780 mg, 3,93 mmol) und **2c** (270 mg,

1,98 mmol) wurden in Phenylazid (1 mL) gelöst. Nun wurde die

tiefblaue Lösung für 1,5 h unter Rühren auf 80°C erhitzt. Es war

eine Gasentwicklung ( $\text{N}_2$ ) zu verzeichnen. Vom nunmehr

türkisen Reaktionsgemisch wurde überschüssiges Phenylazid mittels Kugelrohrdestillation

entfernt und es verblieb ein grünlicher Feststoff, welcher säulenchromatographisch ( $\text{SiO}_2$ ;

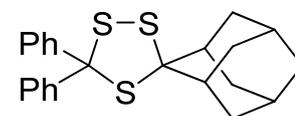
Petrolether/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  7/3) aufgereinigt wurde. Es konnte ein farbloses Öl, welches sehr

widerwillig erstarrt, isoliert werden. Umkristallisieren aus Heptan lieferte **38** als leicht

beige Nadeln.

420 mg (1,06 mmol, 54%)

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{S}_3$  (396,63 g/mol)

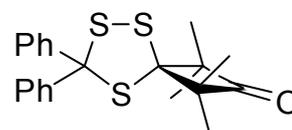


Smp.: 131,6–133,9°C

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,63 (m, 4H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,31–7,25 (m, 6H, *o*- und *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 2,50 (s, 2H, Ad-*H*), 2,29 (m, 2H, Ad-*H*), 2,21 (m, 2H, Ad-*H*), 1,97 (m, 3H, Ad-*H*), 1,87 (m, 1H, Ad-*H*), 1,78 (m, 4H, Ad-*H*);  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 142, 5 (s, *ipso*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 129,0 (s, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 127,9 (s, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 127,6 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 93,8 (s,  $\text{C}(\text{Ph})_2$  oder  $\text{C}(\text{Ad})$ ), 89,4 (s,  $\text{C}(\text{Ph})_2$  oder  $\text{C}(\text{Ad})$ ), 39,8 (s, Ad-*C*), 37,8 (s, Ad-*C*), 36,8 (s, Ad-*C*), 26,7 (s, Ad-*C*), 26,6 (s, Ad-*C*).

### 5.3.1.8 1,1,3,3-Tetramethyl-6,6-diphenyl-5,7,8-trithia-spiro[3,4]octan-2-on (39)

Die Thioketone **2e** (836 mg, 4,22 mmol) und **2d** (347 mg, 2,22 mmol) wurden in Phenylazid (1 mL) gelöst und die tiefblaue Lösung für 50 min. unter Rühren auf 80°C erhitzt, wobei eine Gasentwicklung ( $\text{N}_2$ ) zu beobachten war. Vom nunmehr grünlich-



blauen Reaktionsgemisch wurde überschüssiges Phenylazid mittels Kugelrohrdestillation entfernt und es verblieb ein blaues Öl, welches nach Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ ; Petrolether/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  7/3) **39** als blass orangefarbenen Feststoff lieferte.

470 mg (1,22 mmol, 55%)

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{OS}_3$  (396,63 g/mol)

Smp.: 104,8–106,3°C

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,54 (m, 4H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,25–7,20 (m, 6H, *o*- und *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 1,44 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1,35 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 218,5 (s,  $\text{C}=\text{O}$ ), 142,1 (s, *ipso*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128,9 (s, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 127,9 (s, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 127,8 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 89,0 (s,  $\text{C}(\text{Ph})_2$  oder  $\text{C}(\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O})$ ), 88,5 (s,  $\text{C}(\text{Ph})_2$  oder  $\text{C}(\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O})$ ), 67,3 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 26,1 (s,  $\text{CH}_3$ ), 21,4 (s,  $\text{CH}_3$ ).

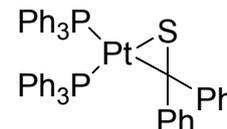
### 5.3.2 Allgemeine Synthesevorschrift für (Bisphosphan) $\text{Pt}^0(\eta^2\text{-thioketon})\text{-Komplexe}$

Zu einer Toluol-Lösung der entsprechenden (Bisphosphan) $\text{Pt}^0(\eta^2\text{-nbe})$ -Verbindung wurde das jeweilige Thioketon (1–1,1 Äquivalente), gelöst in Toluol (5 mL), langsam zugegeben, wobei sich die Lösung in der Regel ins Gelbliche verfärbte. Es wurde über Nacht bei RT gerührt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Nach mehrmaligem Waschen des Rückstandes mit  $\text{Et}_2\text{O}$  wurde der jeweilige Komplex in ausreichender

Reinheit erhalten. Analysenreine Komplexe in kristalliner Form können größtenteils durch Eindiffundieren von Pentan in die entsprechenden gesättigten Benzol- bzw. THF-Lösungen erhalten werden.

### 5.3.2.1 [Pt<sup>0</sup>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-2e)] (31)

Es wurden **17** (108 mg, 0,133 mmol) und **2e** (27 mg, 0,136 mmol) in Toluol (15 mL) umgesetzt. Komplex **31** wurde als blass-gelbes Pulver isoliert. Durch Kristallisation (THF/Pentan) kann **31** als gelbe Kristallplättchen erhalten werden.



60 mg (0,065 mmol, 49%)

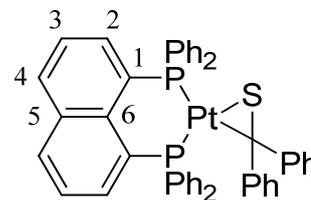
C<sub>49</sub>H<sub>40</sub>P<sub>2</sub>PtS (917,93 g/mol)

Smp.: 235,0°C (Zers.)

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 7,34 (m, 6H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,27 (m, 2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,17 (m, 14H, *o*- und *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6,97 (m, 18H, *o*-, *m*- und *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 148,9 (m, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 134,0 (m, *ipso*- und *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129,4 (m, *o*- und *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127,6 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 10,0 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127,3 (d, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 10,4 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 126,6 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 123,9 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 83,4 (s, S=C(Ph)<sub>2</sub>); <sup>31</sup>P NMR (81 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 24,64 (d mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 4535 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 7,3 Hz), 23,91 (d mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 3079 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 7,3 Hz); MS (FAB in nba, *m/z*): 917 (40%, [M]<sup>+</sup>), 719 (100%, [(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt]<sup>+</sup>), 641 (25%, [(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt-Ph]<sup>+</sup>).

### 5.3.2.2 [Pt<sup>0</sup>(dppn)(η<sup>2</sup>-2e)] (35)

Es wurden **18** (109 mg, 0,139 mmol) und **2e** (31 mg, 0,156 mmol) in Toluol (20 mL) umgesetzt. Komplex **35** wurde als leuchtend gelbes Pulver erhalten. Durch Kristallisation (THF/Pentan) kann **35** analysenrein als feine, gelbe Nadeln erhalten werden.



80 mg (0,090 mmol, 65%)

C<sub>47</sub>H<sub>36</sub>P<sub>2</sub>PtS (889,88 g/mol)

Smp.: >230°C (Zers.)

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 8,12 (m, 2H, *H*-4), 7,50–7,40 (m, 4H, *H*-2 und *H*-3), 7,24–7,12 (m, 14H, *o*-, *m*- und *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dppn und *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S=C(Ph)<sub>2</sub>), 7,08 (m, 2H,

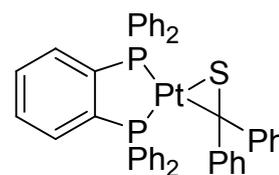
*p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,01 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6,7 Hz, 4H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S=C(Ph)<sub>2</sub>), 6,93 (m, 2H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S=C(Ph)<sub>2</sub>), 6,81 (m, 4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dppn), 6,50 (m, 4H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dppn); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 150,7 (m, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S=C(Ph)<sub>2</sub>), 138,1 (m, C-1), 136,7 (m, C-5), 134,5–134,0 (m, C-6 und *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dppn), 133,7–133,4 (m, C-4 und *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dppn), 133,0 (m, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dppn), 130,3 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dppn), 130,0–129,8 (m, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dppn und *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S=C(Ph)<sub>2</sub>), 128,5 (m, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dppn), 127,8 (m, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dppn), 127,0 (s, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S=C(Ph)<sub>2</sub>), 125,7 (s, C-2 und C-3), 124,0 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S=C(Ph)<sub>2</sub>), 82,8 (s, S=C(Ph)<sub>2</sub>); <sup>31</sup>P NMR (81 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 12,70 (d mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 2739 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 22,4 Hz), 10,30 (d mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 3900 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 22,4 Hz); MS (DEI, *m/z*): 890 (3%, [M]<sup>+</sup>), 692 (1%, [(dppn)Pt]<sup>+</sup>).

EA (C<sub>47</sub>H<sub>36</sub>P<sub>2</sub>PtS): ber. C: 63,44%, H: 4,08%, S: 3,60%

gef. C: 64,17%, H: 3,55%, S: 3,57%

### 5.3.2.3 [Pt<sup>0</sup>(dppbe)(η<sup>2</sup>-2e)] (36)

Es wurden **19** (140 mg, 0,190 mmol) und **2e** (40 mg, 0,202 mmol) in Toluol (15 mL) umgesetzt. Komplex **36** wurde als hellgelbes Pulver erhalten. Durch Kristallisation (THF/Pentan) kann **36** analysenrein in Form feiner, gelber Nadeln erhalten werden.



110 mg (0,131 mmol, 69%)

C<sub>43</sub>H<sub>34</sub>P<sub>2</sub>PtS (839,82 g/mol)

Smp.: 160°C (Zers.)

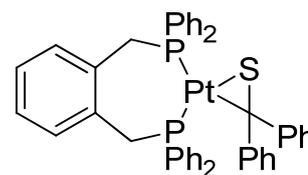
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 7,75 (m, 2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7,64 (m, 4H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dppbe), 7,48 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7,41 (m, 6H, *m*- und *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dppbe), 7,29–7,12 (m, 14H, *o*-, *m*- und *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dppbe und *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S=C(Ph)<sub>2</sub>), 6,86 (m, 6H, *o*- und *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S=C(Ph)<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 151,0 (m, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S=C(Ph)<sub>2</sub>), 146,6 (m, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 133,6–133,1 (m, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *ipso*- und *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dppbe), 131,9–131,5 (m, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 130,8 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dppbe), 130,2 (m, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dppbe), 129,0 (m, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dppbe), 128,6 (m, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dppbe und *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S=C(Ph)<sub>2</sub>), 127,2 (s, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S=C(Ph)<sub>2</sub>), 124,1 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S=C(Ph)<sub>2</sub>), 80,8 (s, S=C(Ph)<sub>2</sub>); <sup>31</sup>P NMR (81 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 49,70 (d mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 2909 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 27,6 Hz), 42,41 (d mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 4070 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 27,6 Hz); MS (DEI, *m/z*): 839 (2%, [M]<sup>+</sup>).

EA (C<sub>43</sub>H<sub>34</sub>P<sub>2</sub>PtS × 0,33 Toluol): ber. C: 62,55%, H: 4,25%, S: 3,68%

gef. C: 62,27%, H: 3,95%, S: 3,59%

5.3.2.4 [Pt<sup>0</sup>(dpp(*o*-xyl))(η<sup>2</sup>-2e)] (37)

Es wurden **20** (121 mg, 0,158 mmol) und **2e** (33 mg, 0,166 mmol) in Toluol (15 mL) umgesetzt. Komplex **37** wurde als weißes Pulver erhalten. Durch Kristallisation (THF/Pentan) kann **37** analysenrein in Form fast farbloser Kristalle erhalten werden.



65 mg (0,075 mmol, 47%)

C<sub>45</sub>H<sub>38</sub>P<sub>2</sub>PtS (867,87 g/mol)

Smp.: 145°C

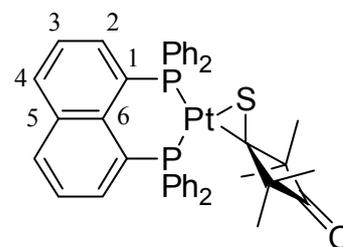
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 7,78 (m, 4H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dpp(*o*-xyl)), 7,44 (m, 6H, *m*- und *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dpp(*o*-xyl)), 7,24 (m, 2H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dpp(*o*-xyl)), 7,16 (m, 4H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dpp(*o*-xyl)), 7,06 (m, 4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dpp(*o*-xyl)), 6,97 (m, 4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S=C(Ph)<sub>2</sub>), 6,82 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6,77 (m, 6H, *o*- und *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S=C(Ph)<sub>2</sub>), 6,34 (m, 1H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6,26 (m, 1H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 4,03 (m, 4H, CH<sub>2</sub>P); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 149,7 (m, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> S=C(Ph)<sub>2</sub>), 135,3 (m, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dpp(*o*-xyl)), 133,9–133,0 (m, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> und *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dpp(*o*-xyl)), 131,2 (m, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 130,6 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dpp(*o*-xyl)), 129,9 (m, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dpp(*o*-xyl) und *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S=C(Ph)<sub>2</sub>), 128,8–128,1 (m, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dpp(*o*-xyl)), 126,8 (m, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> und *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S=C(Ph)<sub>2</sub>), 124,1 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S=C(Ph)<sub>2</sub>), 85,7 (s, S=C(Ph)<sub>2</sub>), 40,1–36,9 (m, CH<sub>2</sub>P); <sup>31</sup>P NMR (81 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 10,41 (d mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 4333 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 4,3 Hz), 8,70 (d mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 3062 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 4,3 Hz); MS (DEI, *m/z*): 867 (20%, [M]<sup>+</sup>), 669 (50%, [(dpp(*o*-xyl))Pt]<sup>+</sup>).

EA (C<sub>45</sub>H<sub>38</sub>P<sub>2</sub>PtS): ber. C: 62,28%, H: 4,41%, S: 3,69%

gef. C: 62,41%, H: 3,98%, S: 3,38%

5.3.2.5 [Pt<sup>0</sup>(dppn)(η<sup>2</sup>-2d)] (44)

Es wurden **18** (112 mg, 0,143 mmol) und **2d** (23 mg, 0,147 mmol) in Toluol (25 mL) umgesetzt. Komplex **44** wurde als leicht gelbes Pulver erhalten. Durch Kristallisation (Benzol/Pentan) kann **44** analysenrein in Form gelber Kristalle erhalten werden.



80 mg (0,094 mmol, 66%)

C<sub>42</sub>H<sub>38</sub>OP<sub>2</sub>PtS (847,84 g/mol)

Smp.: 233,3°C (Zers.)

$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 8,09 (m, 2H, *H*-4), 7,81 (m, 1H, *H*-3), 7,49 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7,6$  Hz, *H*-2), 7,41 (m, 2H, *H*-2 du *H*-3), 7,31–7,19 (m, 16H, *o*-, *m*- und *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,08 (m, 4H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 1,15 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0,70 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 218,9 (m,  $\text{C}=\text{O}$ ), 138,3–132,7 (m, *C*-1, *C*-3, *C*-4, *C*-5, *C*-6, *ipso*- und *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 129,3 (*m*, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 127,4 (m, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 124,8 (m, *C*-2), 99,8 (m,  $\text{S}=\text{C}$ ), 63,5 (s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 25,8 (m,  $\text{CH}_3$ ), 25,4 (m,  $\text{CH}_3$ ),  $^{31}\text{P}$  NMR (81 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 11,54 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 3969$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 28,4$  Hz), 9,10 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 2475$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 28,4$  Hz); MS (FAB in nba, *m/z*): 847 (40%,  $[\text{M}]^+$ ), 777 (95%,  $[(\text{dppn})\text{Pt}(\text{C}_4\text{H}_6\text{S})]^+$ ), 723 (55%,  $[(\text{dppn})\text{PtS}]^+$ ), 690 (90%,  $[(\text{dppn})\text{Pt}]^+$ ), 535 (47%,  $[(\text{dppn})\text{Pt} - 2\text{Ph}]^+$ ), 459 (50%,  $[(\text{dppn})\text{Pt} - 3\text{Ph}]^+$ ).

### 5.3.2.6 $[\text{Pt}^0(\text{dppn})(\eta^2\text{-2c})]$ (**46**)

Es wurden **18** (124 mg, 0,158 mmol) und **2c** (32 mg, 0,192 mmol) in THF (20 mL) umgesetzt. Komplex **46** wurde als intensiv gelbes Pulver von ausreichender Reinheit erhalten.

100 mg (0,117 mmol, 74%)

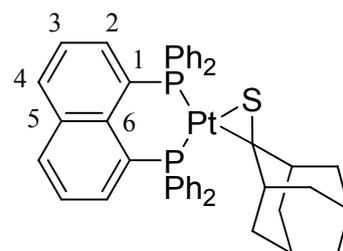
$\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{P}_2\text{PtS}$  (857,88 g/mol)

Smp.: >260°C (Zers.)

$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 8,00 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 8,0$  Hz, *H*-4), 7,61 (m, 1H, *H*-3), 7,37 (m, 2H, *H*-2), 7,28–7,09 (m, 21H, *H*-3, *o*-, *m*- und *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 2,30–1,09 (m, 14H Ad-*H*);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 139,2 (m, *C*-3), 134,0 (m, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 133,1 (m, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 132,7 (m, *C*-4), 129,7 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 129,4 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 127,8 (m, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 125,1 (m, *C*-2), 46,3 (s, Ad-*C*), 45,7 (s, Ad-*C*), 39,1 (s, Ad-*C*), 30,1 (s, Ad-*C*), 27,7 (s, Ad-*C*);  $^{31}\text{P}$  NMR (81 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 13,96 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 4035$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 21,9$  Hz), 10,03 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 2341$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 21,9$  Hz); MS (FAB in nba, *m/z*): 858 (7%,  $[\text{M}]^+$ ), 723 (7%,  $[(\text{dppn})\text{PtS}]^+$ ), 690 (8%,  $[(\text{dppn})\text{Pt}]^+$ ), 535 (8%,  $[(\text{dppn})\text{Pt} - 2\text{Ph}]^+$ ).

EA ( $\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{P}_2\text{PtS} \times 0,5 \text{CHCl}_3$ ): ber. C: 58,25%, H: 4,45%, S: 3,49%

gef. C: 58,64%, H: 4,40%, S: 3,58%



### 5.3.3 Allgemeine Synthesevorschrift für die (Bisphosphan)Pt<sup>II</sup>(diphenylmethandithiolato)-Komplexe 32–34

Zu einer Lösung des entsprechenden (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>( $\eta^2$ -nbe)-Komplexes in Toluol (15 mL) wurde **1e** (ein Äquivalent), gelöst in Toluol (5 mL), tropfenweise zugegeben. Es wurde für 3 h zum Sieden erhitzt, wobei sich die Lösung blau bis grün färbte. Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand, bestehend aus Dithiolato- und  $\eta^2$ -Thioketon-Komplex sowie **2e**, wurde mehrmals mit Et<sub>2</sub>O gewaschen und in wenig THF aufgenommen. Eindiffundieren von Pentan in diese Lösungen lieferte mikrokristalline Pulver bzw. Kristalle, bestehend aus Dithiolato- und  $\eta^2$ -Thioketon-Komplex. Dieses Rohprodukt wurde abermals in wenig THF gelöst und mittels Pentan zur Kristallisation gebracht. Durch zweimaliges Wiederholen dieses Vorganges konnten die jeweiligen Dithiolato-Komplexe analysenrein erhalten werden.

#### 5.3.3.1 [Pt<sup>II</sup>(dppn)(S<sub>2</sub>C(Ph)<sub>2</sub>)] (**32**)

Es wurden **18** (147 mg, 0,187 mmol) und **1e** (80 mg, 0,187 mmol) umgesetzt. Kristallisieren des Rohproduktes (THF/Pentan) lieferte **32** als feine, blass-gelbe Kristallnadeln.

35 mg (0,038 mmol, 41%)

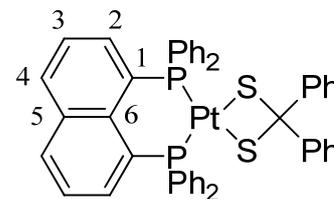
C<sub>47</sub>H<sub>36</sub>P<sub>2</sub>PtS<sub>2</sub> (921,94 g/mol)

Smp.: >230°C (Zers.)

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 8,18 (m, 2H, *H*-4), 7,62 (m, 4H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S<sub>2</sub>C(Ph)<sub>2</sub>), 7,49 (m, 2H, *H*-3), 7,43 (m, 2H, *H*-2), 7,32–7,16 (m, 24H, *o*-, *m*- und *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dppn und *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S<sub>2</sub>C(Ph)<sub>2</sub>), 7,09 (m, 2H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S<sub>2</sub>C(Ph)<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 155,6 (m, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S<sub>2</sub>C(Ph)<sub>2</sub>), 138,9 (m, *C*-6), 137,6 (m, *C*-2), 135,8 (m, *C*-1), 134,3 (m, *C*-4), 134,1 (t, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 5,7 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dppn), 130,9 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dppn), 129,9 (m, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dppn), 128,4 (t, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 5,6 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dppn), 127,3 (s, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S<sub>2</sub>C(Ph)<sub>2</sub>), 126,8 (s, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S<sub>2</sub>C(Ph)<sub>2</sub>), 125,8 (m, *C*-3), 125,5 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S<sub>2</sub>C(Ph)<sub>2</sub>), 121,7 (m, *C*-5), 73,8 (m, S<sub>2</sub>C(Ph)<sub>2</sub>); <sup>31</sup>P NMR (81 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 13,43 (s mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 2666 Hz); MS (DEI, *m/z*): 922 (1%, [M]<sup>+</sup>), 755 (1%, [(dppn)PtS<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 723 (10%, [(dppn)PtS]<sup>+</sup>), 427 (7%, [M – (dppn)]<sup>+</sup>), 198 (100%, [2e]<sup>+</sup>).

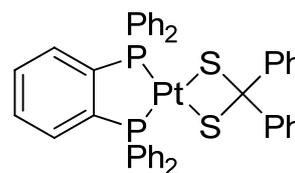
EA (C<sub>47</sub>H<sub>36</sub>P<sub>2</sub>PtS<sub>2</sub>): ber. C: 61,23%, H: 3,94%, S: 6,96%

gef. C: 61,05%, H: 3,81%, S: 6,75%



### 5.3.3.2 [Pt<sup>II</sup>(dppbe)(S<sub>2</sub>C(Ph)<sub>2</sub>)] (33)

Es wurden **19** (140 mg, 0,190 mmol) und **1e** (75 mg, 0,175 mmol) umgesetzt. Kristallisieren des Rohproduktes (THF/Pentan) lieferte **33** als gelb-orangene Kristalle.



30 mg (0,034 mmol, 36%)

C<sub>43</sub>H<sub>34</sub>P<sub>2</sub>PtS<sub>2</sub> (871,89 g/mol)

Smp.: 238°C (Zers.)

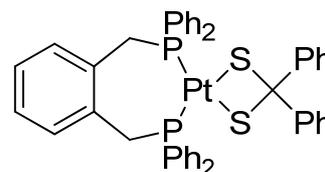
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 7,71 (m, 2H *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7,68–7,63 (m, 12H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dppbe und *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S<sub>2</sub>C(Ph)<sub>2</sub>), 7,56 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7,48–7,39 (m, 12H, *m*- und *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dppbe), 7,17 (m, 4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S<sub>2</sub>C(Ph)<sub>2</sub>), 7,07 (m, 2H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S<sub>2</sub>C(Ph)<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 155,5 (m, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S<sub>2</sub>C(Ph)<sub>2</sub>), 142,5 (m, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 134,1 (m, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 133,6 (m, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dppbe), 132,4 (m, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 131,5 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dppbe), 130,5 (m, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dppbe), 129,0 (t, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 5,6 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dppbe), 127,3 (s, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S<sub>2</sub>C(Ph)<sub>2</sub>), 126,5 (s, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S<sub>2</sub>C(Ph)<sub>2</sub>), 125,6 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S<sub>2</sub>C(Ph)<sub>2</sub>), 77,8 (m, S<sub>2</sub>C(Ph)<sub>2</sub>); <sup>31</sup>P NMR (81 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 44,09 (s mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 2847 Hz); MS (DEI, *m/z*): 871 (1%, [M]<sup>+</sup>), 705 (1%, [(dppbe)PtS<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 673 (1%, [(dppbe)PtS]<sup>+</sup>), 198 (60%, [**2e**]<sup>+</sup>).

EA (C<sub>47</sub>H<sub>36</sub>P<sub>2</sub>PtS<sub>2</sub>): ber. C: 59,23%, H: 3,93%, S: 7,36%

gef. C: 59,12%, H: 4,43%, S: 6,83%

### 5.3.3.3 [Pt<sup>II</sup>(dpp(*o*-xyl))(S<sub>2</sub>C(Ph)<sub>2</sub>)] (34)

Es wurden **20** (146 mg, 0,191 mmol) und **1e** (85 mg, 0,198 mmol) umgesetzt. Kristallisieren des Rohproduktes (THF/Pentan) lieferte **34** als blass-gelbe Kristalle.



45 mg (0,050 mmol, 52%)

C<sub>45</sub>H<sub>38</sub>P<sub>2</sub>PtS<sub>2</sub> (899,94 g/mol)

Smp.: >271°C

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 7,72 (m, 8H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dpp(*o*-xyl)), 7,49–7,38 (m, 16H, *m*- und *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dpp(*o*-xyl) und *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S<sub>2</sub>C(Ph)<sub>2</sub>), 7,11 (m, 4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S<sub>2</sub>C(Ph)<sub>2</sub>), 7,06 (m, 4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> und *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S<sub>2</sub>C(Ph)<sub>2</sub>), 6,57 (m, 2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 3,94 (m, 4H, CH<sub>2</sub>P); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 155,4 (m, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S<sub>2</sub>C(Ph)<sub>2</sub>), 134,1 (t, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 5,3 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dpp(*o*-xyl)), 133,5 (s, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 132,0 (m, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von

dpp(*o*-xyl)), 131,5 (s, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 131,2 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dpp(*o*-xyl)), 128,4 (t, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 5,2 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von dpp(*o*-xyl)), 127,6 (s, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 127,3 (s, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S<sub>2</sub>C(Ph)<sub>2</sub>), 126,6 (s, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S<sub>2</sub>C(Ph)<sub>2</sub>), 125,5 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S<sub>2</sub>C(Ph)<sub>2</sub>), 75,5 (m, S<sub>2</sub>C(Ph)<sub>2</sub>), 36,6 (m, CH<sub>2</sub>P); <sup>31</sup>P NMR (81 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 5,14 (s mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 2931 Hz); MS (DEI, *m/z*): 899 (4%, [M]<sup>+</sup>), 700 (8%, [(dpp(*o*-xyl))PtS]<sup>+</sup>), 198 (100%, [2e]<sup>+</sup>).

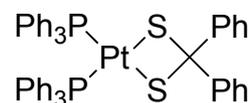
EA (C<sub>47</sub>H<sub>36</sub>P<sub>2</sub>PtS<sub>2</sub>): ber. C: 60,06%, H: 4,26%, S: 7,13%

gef. C: 59,79%, H: 4,10%, S: 7,34%

### 5.3.4 Weitere (Bisphosphan)Pt<sup>II</sup>(dithiolato)-Komplexe

#### 5.3.4.1 [Pt<sup>II</sup>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>C(Ph)<sub>2</sub>)] (30)

Zu einer Lösung von **17** (206 mg, 0,253 mmol) in Toluol (20 mL) wurde **1e** (65 mg, 0,152 mmol), gelöst in Toluol (5 mL), gegeben, woraufhin sich die Lösung anfangs intensiv gelb, später grünlich



färbte. Es wurde für 2 Tage gerührt und anschließend zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen und über eine mit Kieselgel gefüllte Pipette filtriert. Der nach dem Einengen des Filtrats erhaltene Rückstand wurde mehrmals mit Et<sub>2</sub>O gewaschen und getrocknet. Kristallisation (THF/Pentan) lieferte **30** als gelbe Nadeln.

76 mg (0,080 mmol, 63%)

C<sub>49</sub>H<sub>40</sub>P<sub>2</sub>PtS<sub>2</sub> (950,05 g/mol)

Smp.: 147,0–148,3°C

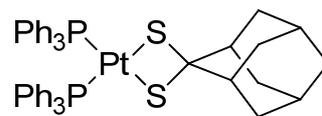
<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 7,44 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7,8 Hz, 4H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S<sub>2</sub>C(Ph)<sub>2</sub>), 7,35 (m, 12H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von PPh<sub>3</sub>), 7,22 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7,8 Hz, 6H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von PPh<sub>3</sub>), 7,10 (m, 16H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S<sub>2</sub>C(Ph)<sub>2</sub> und PPh<sub>3</sub>), 7,01 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7,2 Hz, 2H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S<sub>2</sub>C(Ph)<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 155,1 (s, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S<sub>2</sub>C(Ph)<sub>2</sub>), 135,0 (t, <sup>2</sup>J<sub>C,P</sub> = 5,4 Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von PPh<sub>3</sub>), 130,7 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von PPh<sub>3</sub>), 130,6 (m, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von PPh<sub>3</sub>), 128,1 (t, <sup>3</sup>J<sub>C,P</sub> = 5,1 Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von PPh<sub>3</sub>), 127,4 (s, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S<sub>2</sub>C(Ph)<sub>2</sub>), 126,8 (s, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S<sub>2</sub>C(Ph)<sub>2</sub>), 125,6 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> von S<sub>2</sub>C(Ph)<sub>2</sub>), 71,3 (s, S<sub>2</sub>C(Ph)<sub>2</sub>); <sup>31</sup>P NMR (81 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 25,30 (s mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 2988 Hz); MS (DEI, *m/z*): 950 (1%, [M]<sup>+</sup>), 751 (12%, [(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PtS]<sup>+</sup>), 719 (4% [(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt]<sup>+</sup>), 674 (8%, [(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PtS – Ph]<sup>+</sup>), 641 (6%, [(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt – Ph]<sup>+</sup>), 262 (60%, [PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>).

EA (C<sub>49</sub>H<sub>40</sub>P<sub>2</sub>PtS<sub>2</sub>): ber. C: 61,95%, H: 4,24%, S: 6,75%

gef. C: 61,62%, H: 4,14%, S: 5,18%

5.3.4.2 [Pt<sup>II</sup>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(S<sub>2</sub>C(Ad))] (40)

Zu einer Lösung von **17** (145 mg, 0,185 mmol) in Toluol (20 mL) wurde **38** (67 mg, 0,169 mmol), gelöst in Toluol (5 mL), gegeben, woraufhin sich die Lösung intensiv gelb



färbte. Es wurde über Nacht gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die <sup>31</sup>P NMR-spektroskopische Untersuchung des so erhaltenen grünlichen Rückstandes zeigte, dass es sich um ein Produktgemisch, bestehend aus Komplex **40**, **31** sowie **2e**, handelt. Es wurde so lange mit wenig Et<sub>2</sub>O gewaschen, bis die blaue Farbe von **2e** verschwunden war. Der gelbe Feststoff wurde in THF aufgenommen und mit Pentan zur Kristallisation gebracht. Nach drei weiteren Kristallisationsschritten fiel **40** in Form gelber Nadeln an.

25 mg (0,027 mmol, 29%)

C<sub>46</sub>H<sub>44</sub>P<sub>2</sub>PtS<sub>2</sub> (918,00 g/mol)

Smp.: 177,4–179,5°C (Zers.)

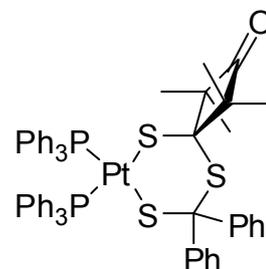
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 7,41 (m, 12H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,29 (m, 6H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,18 (m, 12H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 2,13 (m, 4H, Ad-*H*), 1,94 (s, 2H, Ad-*H*), 1,64–1,54 (m, 4H, Ad-*H*), 1,37 (m, 4H, Ad-*H*); <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 135,1 (m, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131,4 (m, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 130,5 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127,9 (m, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 47,8 (s, Ad-C), 39,0 (s, Ad-C), 34,2 (s, Ad-C), 27,4 (s, Ad-C); <sup>31</sup>P NMR (81 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 24,44 (s mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 2960 Hz); MS (DEI, *m/z*): 917 (1%, [M]<sup>+</sup>), 750 (1%, [(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PtS]<sup>+</sup>), 718 (1%, [(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt]<sup>+</sup>), 262 (100%, [PPh<sub>3</sub>]<sup>+</sup>).

EA (C<sub>46</sub>H<sub>44</sub>P<sub>2</sub>PtS<sub>2</sub> × ½ CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ber. C: 58,15%, H: 4,72%, S: 6,68%

gef. C: 58,44%, H: 4,67%, S: 6,16%

5.3.4.3 [Pt<sup>II</sup>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(S-(C(Ph)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-S-(C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>)-S)] (42)

Zu einer Lösung von **17** (120 mg, 0,147 mmol) in Toluol (15 mL) wurde **39** (55 mg, 0,142 mmol) gelöst in Toluol (5 mL) zugetropft, wobei sich die Lösung gelblich verfärbte. Nach Rühren über Nacht wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und es verblieb ein gelber Rückstand. Dieser wurde in wenig THF gelöst und über eine mit Kieselgel gefüllte Pipette filtriert. Das gelbe Filtrat wurde



eingengt und der Rückstand in Toluol gelöst. Durch Eindiffundieren von Pentan in die gesättigte Lösung des Rohproduktes wurde **42** analysenrein in Form gelber Kristalle erhalten.

50 mg (0,052 mmol, 31%)

$C_{57}H_{52}OP_2PtS_3$  (1106,24 g/mol)

Smp.: 163,9–165,6°C (Zers.)

$^1H$  NMR (600 MHz,  $CD_2Cl_2$ ): 7,49 (m, 8H, *o*- und *m*- $C_6H_5$ ), 7,40 (m, 4H, *p*- $C_6H_5$ ), 7,27 (m, 16H, *o*-, *m*- und *p*- $C_6H_5$ ), 7,07 (m, 12H, *o*- und *m*- $C_6H_5$ ), 1,41 (s (br), 6H,  $CH_3$ ), 1,30 (s (br), 6H,  $CH_3$ );  $^{13}C$  NMR (151 MHz,  $CD_2Cl_2$ ): 222,8 (s, C=O), 152,1 (s, *ipso*- $C_6H_5$ ), 134,9 (d,  $J_{C,P} = 10,4$  Hz, *o*- oder *m*- $C_6H_5$ ), 134,6 (d,  $J_{C,P} = 11,0$  Hz, *o*- oder *m*- $C_6H_5$ ), 130,3 (s, *ipso*- $C_6H_5$ ), 129,8 (s, *p*- $C_6H_5$ ), 127,5 (m, *o*- und *m*- $C_6H_5$ ), 126,6 (s, *p*- $C_6H_5$ ), 68,4 (m,  $C(CH_3)_2$ ,  $C(C_7H_{12}O)$  oder  $C(Ph)_2$ ), 65,0 (m,  $C(CH_3)_2$ ,  $C(C_7H_{12}O)$  oder  $C(Ph)_2$ ), 61,3 (s,  $C(CH_3)_2$ ,  $C(C_7H_{12}O)$  oder  $C(Ph)_2$ ), 24,8 (m,  $CH_3$ ), 23,7 (m,  $CH_3$ );  $^{31}P$  NMR (81 MHz,  $CD_2Cl_2$ ): 24,90 (d mit  $^{195}Pt$ -Sat.,  $^1J_{P,Pt} = 2916$  Hz,  $^2J_{P,P} = 23,5$  Hz), 23,50 (d mit  $^{195}Pt$ -Sat.,  $^1J_{P,Pt} = 2896$  Hz,  $^2J_{P,P} = 23,5$  Hz); MS (DEI,  $m/z$ ): 907 (1%,  $[M - 2e]^+$ ), 837 (2%,  $[(PPh_3)_2Pt(S_2C_4H_6)]^+$ ), 719 (1%,  $[(PPh_3)_2Pt]^+$ ), 198 (100%,  $[S=C(Ph)_2]^+$ ).

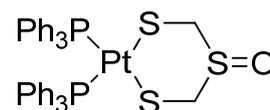
EA ( $C_{57}H_{52}OP_2PtS_3 \times \frac{1}{2}$  Toluol): ber. C: 63,06%, H: 4,90%, S: 8,35%

gef. C: 63,02%, H: 5,10%, S: 8,03%

#### 5.3.4.4 $[Pt^{II}(PPh_3)_2(S-CH_2-S(O)-CH_2-S)]$ (**28**)

Synthese nach Literaturvorschrift.<sup>[146]</sup>

$C_{38}H_{34}OP_2PtS_3$  (859,90 g/mol)

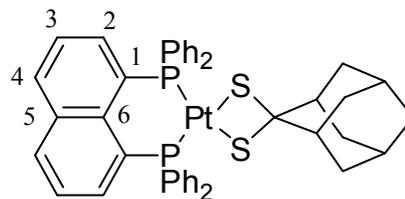


Smp.: 201,5–204,3°C (Zers.)

$^1H$  NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ): 7,47–6,99 (m, 30H, *o*-, *m*- und *p*- $C_6H_5$ ), 4,37–3,83 (m, 4H,  $CH_2S$ ); 26,11 (s mit  $^{195}Pt$ -Sat.,  $^1J_{P,Pt} = 2909$  Hz);  $^{31}P$  NMR (81 MHz,  $CDCl_3$ ): 26,11 (s mit  $^{195}Pt$ -Sat.,  $^1J_{P,Pt} = 2909$  Hz).

### 5.3.4.5 [Pt<sup>II</sup>(dppn)(S<sub>2</sub>C(Ad))] (49)

Eine Lösung von **18** (118 mg, 0,150 mmol) sowie **38** (36 mg, 0,091 mmol) in Toluol (20 mL) wurde für etwa 2 h unter Rückfluss gerührt, woraufhin sich die Farbe der Lösung allmählich von rot hin zu gelb änderte. Der nach dem vakuumdestillativen Entfernen des Solvens



verbleibende Rückstand wurde säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> → THF) getrennt, wobei **49** nach Einengen der zweiten eluierten Fraktion als gelbes Pulver erhalten wurde.

35 mg (0,039 mmol, 52%)

C<sub>44</sub>H<sub>40</sub>P<sub>2</sub>PtS<sub>2</sub> (889,94 g/mol)

Smp.: >240°C (Zers.)

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8,06 (m, 2H, *H*-4), 7,40 (m, 2H, *H*-3), 7,33 (m, 2H, *H*-2), 7,21 (m, 12H, *o*- und *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,12 (m, 8H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 2,31 (m, 4H, Ad-*H*), 2,06 (s, 2H, Ad-*H*), 1,63 (s, 4H, Ad-*H*), 1,37 (m, 4H, Ad-*H*). <sup>31</sup>P NMR (81 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 12,95 (s mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,P</sub> = 2640 Hz). MS (DEI, *m/z*): 755 (5%, [(dppn)PtS<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 723 (55%, [(dppn)PtS]<sup>+</sup>), 691 (7%, [(dppn)Pt]<sup>+</sup>), 536 (50%, [(dppn)Pt – 2Ph]<sup>+</sup>).

EA (C<sub>44</sub>H<sub>40</sub>P<sub>2</sub>PtS<sub>2</sub> × 1/3 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): ber. C: 57,99%, H: 4,46%, S: 6,98%

gef. C: 57,87%, H: 4,77%, S: 6,63%

## 5.3.5 Spektroskopische Untersuchung der Reaktionen von 1,2,4-Trithiolanen mit (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>(η<sup>2</sup>-nbe)-Komplexen

### 5.3.5.1 Die Umsetzung von **17** mit dem 1,2,4-Trithiolan **1a**

Verbindung **17** (26 mg, 0,032 mmol), gelöst in Toluol-d<sub>8</sub> (0,6 mL), wurde in einem NMR-Röhrchen auf -50°C gekühlt und eine gekühlte Lösung (-50°C) von **1a** (4 mg, 0,032 mmol) in Toluol-d<sub>8</sub> (0,4 mL) zugegeben. Die Probe wurde alsbald in das NMR-Spektrometer überführt und die Messungen gestartet. Jedes <sup>31</sup>P NMR-Spektrum wurde mit einer totalen Akkumulationszeit von 8,5 min. gemessen. Danach wurde eine Wartezeit von etwa 6 min. eingelegt, um die Probe auf die nächste Temperatur zu erhitzen. Insgesamt wurden 5 Spektren nach dieser Methode aufgenommen (bei -50°C, -30°C, 0°C, 10°C sowie 22°C). Nach einer letzten Wartezeit von rund 24 h bei 22°C wurde abermals ein <sup>31</sup>P NMR-Spektrum gemessen. Das Ergebnis dieses Experimentes ist in Abbildung 2.1 (Kapitel 2.2) graphisch dargestellt.

### 5.3.5.2 <sup>31</sup>P NMR-spektroskopische Kinetikuntersuchung zur Reaktion von **28** mit **dppe**

Komplex **28** (14,2 mg, 0,017 mmol), **dppe** (in den angegebenen Mengen, siehe Tabelle 2.1) und Triphenylphosphanoxid (9,5 mg, 0,034 mmol), welches als interner Standard diente, wurden in Chloroform-d<sub>1</sub> (0,8 mL) gelöst und diese Lösung in ein NMR-Röhrchen transferiert. Dieses wurde rasch in das Spektrometer überführt und es wurde auf 40°C temperiert. Sodann wurde mit der Messung der <sup>31</sup>P NMR-Spektren bei dieser Temperatur begonnen. Jedes Spektrum wurde mit einer Akkumulationszeit von 7 min., gefolgt von einer Wartezeit von ebenfalls 7 min., aufgenommen bevor die nächste Messung initiiert wurde. Die Signale von **28** und des internen Standards wurden mittels des Programms „Bruker Topspin 2.1“ integriert. Division der Integralwerte von **28** durch diejenigen des Triphenylphosphanoxids lieferte einen Ausdruck für die Konzentration von **28** zum jeweiligen Zeitpunkt der Reaktion. Diese Werte wurden nun in die Form  $\ln([\mathbf{28}]_t/[\mathbf{28}]_0)$  gebracht ( $[\mathbf{28}]_0$  entspricht der Anfangskonzentration von **28**), und diese Werte gegen die Zeit aufgetragen. Anschließende lineare Regression der entsprechenden Datensätze lieferte die jeweilige Geschwindigkeitskonstante (siehe Tabelle 2.1) bzgl. der Abnahme von **28** nach erster Ordnung.

### 5.3.5.3 <sup>31</sup>P NMR-spektroskopische Kinetikuntersuchung der Reaktion von **18–20** mit **1e**

Es wurden der entsprechende Pt<sup>0</sup>-Ausgangskomplex **18–20** (0,021 mmol) sowie Triphenylphosphanoxid (ca. 0,021 mmol), welches als interner Standard während der Reaktion diente, in Benzol-d<sub>6</sub> (0,75 mL) gelöst und **1e** in den angegebenen Mengen (siehe Tabelle 2.2) zugegeben. Diese Lösung wurde umgehend in ein NMR Röhrchen transferiert und die erste Messung bei einer Temperatur von 35°C gestartet. Um den Reaktionsfortschritt zu verfolgen wurde jeweils ein <sup>31</sup>P NMR Spektrum mit einer totalen Akkumulationszeit von 5 min., gefolgt von einer Wartezeit von ebenfalls 5 min., aufgenommen, bevor die nächste Messung initiiert wurde. Um aus den so erhaltenen Spektren die Kinetik der Reaktionen bestimmen zu können, wurden nun jeweils die Signale von **18–20** sowie des Triphenylphosphanoxids mittels des Programms „MesTreC 4.7.0“ integriert. Die Integralwerte des jeweiligen Pt<sup>0</sup>-Ausgangskomplexes wurden durch die Integralwerte des internen Standards dividiert, um einen Ausdruck für die Konzentration von **18–20** an jedem Messpunkt zu erhalten. Diese Werte wurden in die

Form  $\ln([\mathbf{18-20}]_t/[\mathbf{18-20}]_0)$  überführt, wobei  $[\mathbf{18-20}]_0$  der jeweiligen Anfangskonzentration entspricht. Auftragen dieser Werte gegen die Zeit und anschließende lineare Regression lieferte die entsprechende Geschwindigkeitskonstante für eine Reaktion erster Ordnung bzgl. der Konzentration von **18-20**. Um die Geschwindigkeitskonstanten bzgl. der Konzentration von **1e** zu erhalten, wurden die Konzentrationen von **1e** (bzw. dessen Cycloreversionsprodukten) mittels Gleichung 2-2 berechnet. Auftragen von  $\ln([\mathbf{1e}]_t/[\mathbf{1e}]_0)$  gegen die Zeit lieferte die gewünschten Werte.

#### 5.3.5.4 Die thermische Fragmentierung von **42**

Eine Lösung **42** (10 mg, 0,009 mmol) in Toluol- $d_8$  (0,8 mL) wurde in einem NMR-Röhrchen für etwa 2,5 h auf 80°C erhitzt. Dabei färbte sich die Lösung allmählich grünlich, was auf die Bildung von **2e** hindeutete. Das  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum zeigte lediglich ein Singulett mit zugehörigen  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten, welches Komplex **43** zuzuordnen ist. Nach Zugabe von **19** im Überschuss schlug die Farbe der Lösung wieder nach gelb um und es wurde erneut ein  $^{31}\text{P}$  NMR Spektrum aufgenommen. Zusätzlich zu den Signalen von **43** war nun ebenfalls, neben den Signalen von **19**, ein typisches AB-Spinsystem zu beobachten. Ein Vergleich von chemischer Verschiebung sowie der Kopplungskonstanten bestätigte die Bildung von **36**.

#### 5.3.5.5 UV/Vis-spektroskopische Kinetikuntersuchungen der Fragmentierung von **42**

Die Untersuchung des Reaktionsverlaufes erfolgte in einer temperierbaren Quarzglasküvette ( $d = 1 \text{ cm}$ ), wobei als Messgröße die Absorbanz des freigesetzten **2e** bei 604 nm ( $A_{604}$ ) diene.

**Tabelle 5.1:** Messwerttabelle zur experimentellen Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten von **2e**.

|   |                       |                       |                       |                       |
|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $[\mathbf{2e}]/\text{mol} \times \text{L}^{-1}$ | $4,07 \times 10^{-3}$ | $1,36 \times 10^{-3}$ | $1,36 \times 10^{-4}$ | $6,81 \times 10^{-4}$ |
| $A_{604}$                                       | 0,4575                | 0,1446                | 0,0110                | 0,0690                |

Der molare Extinktionskoeffizient  $\epsilon_{604}$  von **2e** wurde experimentell bestimmt, indem die Absorbanz ( $A_{604}$ ) von Lösungen der in Tabelle 5.1 angegebenen Konzentrationen ermittelt, diese Werte gegen die Konzentration aufgetragen und eine lineare Regression durchgeführt wurde. Die Reaktion wurde bei verschiedenen Temperaturen untersucht (siehe

Tabelle 2.3). Dazu wurde etwa alle 5 Minuten ein Spektrum aufgenommen. Mittels Gleichung 2-4 kann die Konzentration von **2e** zu jedem Messpunkt  $[2e]_t$  berechnet werden. Um einen Ausdruck für  $[42]_t$  zu erhalten, wurde Gleichung 2-5 verwendet. Nun wurden die Messwerte in die Form  $\ln([42]_0/[42]_t)$  überführt, wobei  $[42]_0$  die Anfangskonzentration von **42** darstellt. Lineare Regression der  $\ln([42]_0/[42]_t)$ -Werte gegen die Zeit liefert die Geschwindigkeitskonstanten bzgl. **[42]**  $\{k_{\text{obs}}(\mathbf{42})\}$  für eine Reaktion erster Ordnung, wie sie in Tabelle 2.3 wiedergegeben sind. Für die Berechnung der Aktivierungsenergie wurde Gleichung 2-8 herangezogen und  $\ln(k)$  gegen den Kehrwert der absoluten Temperatur aufgetragen (siehe Abbildung 2.16). Anschließende lineare Regression liefert den Wert für die Aktivierungsenergie ( $E_A = 112,29 \text{ kJ} \times \text{mol}^{-1}$ ) und den Frequenzfaktor ( $A = 2,217 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ).

### 5.3.5.6 Die Reaktion von **18** mit **39**

Es wurden **18** (14 mg, 0,018 mmol) sowie **39** (4 mg, 0,010 mmol) in Toluol- $d_8$  (0,8 mL) gelöst und in ein NMR-Röhrchen gegeben. Das  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum nach 4 Tagen Reaktionszeit zeigte lediglich die Signale von **18** an. Daraufhin wurde die Probe für 6 h auf ca.  $110^\circ\text{C}$  erhitzt, wobei sich die orangefarbene Lösung langsam gelb färbte. Es wurde zur Trockne eingengt, in wenig THF aufgenommen und über eine mit Kieselgel gefüllte Pipette filtriert. Das gelbe Filtrat wurde wiederum eingengt, der Rückstand in Benzol- $d_6$  gelöst und erneut ein  $^{31}\text{P}$  NMR Spektrum registriert. Neben den intensitätsschwachen Signalen einiger Nebenprodukte waren in erster Linie die Resonanzen der Komplexe **32**, **35**, **44** und **45** zu verzeichnen.

$^{31}\text{P}$  NMR (81 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 13,37 (s mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 2666 \text{ Hz}$ , **32**), 12,65 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 2738 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{P,P}} = 21,6 \text{ Hz}$ , **35**), 12,33 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 3967 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{P,P}} = 25,1 \text{ Hz}$ , **44**), 11,68 (s mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 2526 \text{ Hz}$ , **45**), 10,26 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 3902 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{P,P}} = 21,6 \text{ Hz}$ , **35**), 9,98 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 2479 \text{ Hz}$ ,  $^2J_{\text{P,P}} = 25,1 \text{ Hz}$ , **44**).

### 5.3.5.7 Die Reaktion von **18** mit **38**

Es wurden **18** (16 mg, 0,020 mmol) sowie **38** (4 mg, 0,010 mmol) in Toluol- $d_8$  (0,8 mL) gelöst und in ein NMR-Röhrchen gegeben. Das  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum nach 3 Tagen Reaktionszeit zeigte lediglich die Signale von **18**. Nach 8 h bei etwa  $90^\circ\text{C}$  schlug die Farbe allmählich von orange nach gelb um und die Probe wurde abermals

$^{31}\text{P}$  NMR-spektroskopisch vermessen. Es war, abgesehen von wenigen intensitätsschwachen Signalen einiger Nebenprodukte, die selektive Bildung von **35** und **49** zu verzeichnen.

$^{31}\text{P}$  NMR (81 MHz,  $\text{C}_7\text{D}_8$ ): 13,44 (s mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 2631$  Hz, **49**), 12,92 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 2745$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 21,9$  Hz, **35**), 10,25 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 3899$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 21,9$  Hz, **35**).

## 5.4 (BISPHOSPHAN)PT<sup>0</sup>( $\eta^2$ -TOLAN)-KOMPLEXE UND DEREN PHOTOCHEMIE

### 5.4.1 Allgemeine Synthesevorschrift für substituierte Iodaryle

In einem 1 Liter Rundkolben wurde konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (50 mL) in Wasser (200 mL) gelöst und das Gemisch auf unter 5°C (Eisbad) abgekühlt. Das entsprechend substituierte Anilinderivat wurde zeitnah zugegeben. Zu der entstandenen Suspension wurde nun tropfenweise eine Lösung von NaNO<sub>2</sub> (etwa ein Äquivalent bzgl. des Anilinderivates) in Wasser (50 mL) zugefügt, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über 5°C steigen sollte. Dannach wurde für eine Stunde unter Eiskühlung weitergerührt und die so erhaltene Lösung des entsprechenden Diazoniumsalzes anschließend einer Lösung von KI (1,2–1,4 Äquivalente) in Wasser (100 mL) zugeführt. Nach Abklingen der teils heftigen Gasentwicklung wurde das rot-braune Reaktionsgemisch für 2 h bei 70°C gerührt. Anschließend wurde CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder CHCl<sub>3</sub> (100 mL) zugegeben, die Phasen getrennt und die organische Phase mit einer NaOH-, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-, HCl-, NaHCO<sub>3</sub>-, sowie NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Entfernen des Lösungsmittels in Vakuum, verblieb ein dunkles Öl (**22**, **50a**, **50c**) bzw. ein brauner Feststoff (**50e**). Die jeweiligen Produkte konnten entweder durch Vakuumdestillation oder mittels Umkristallisieren erhalten werden.

#### 5.4.1.1 2-Bromiodbenzol (**22**)

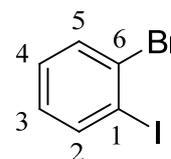
Es wurde 2-Bromanilin (16,86 g, 99,00 mmol) mit NaNO<sub>2</sub> (7,10 g, 103 mmol) und KI (23,00 g, 139,00 mmol) umgesetzt. Das Produkt konnte durch Vakuumdestillation als leicht gelbes Öl erhalten werden.

19,90 g (70,34 mmol, 71%)

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrI (282,9 g/mol)

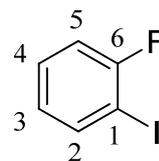
Sdp.: 60–62°C (1 mbar)

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,83 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7,9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1,6 Hz, 1H, *H*-2), 7,59 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8,0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1,5 Hz, 1H, *H*-5), 7,17 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7,7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1,6 Hz, 1H, *H*-4), 6,96 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7,6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1,6 Hz, 1H, *H*-3); <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 140,3 (s, C-2), 132,7 (s, C-5), 129,7 (s, C-6), 129,4 (s, C-4), 128,3 (s, C-3), 101,2 (s, C-1).



## 5.4.1.2 2-Fluoriodbenzol (50a)

Es wurde 2-Fluoranilin (35,00 g, 314,97 mmol) mit  $\text{NaNO}_2$  (22,06 g, 319,71 mmol) und KI (61,40 g, 369,86 mmol) umgesetzt. Das Produkt konnte durch Vakuumdestillation als gelbes Öl erhalten werden.



49,40 g (222,52 mmol, 70%)

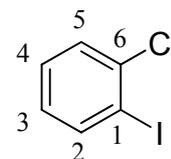
$\text{C}_6\text{H}_4\text{FI}$  (222,00 g/mol)

Sdp.: 40–41°C (1 mbar)

$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,73 (m, 1H, *H*-2), 7,28 (m, 1H, *H*-4), 7,04 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8,2$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1,4$  Hz, 1H, *H*-3 oder *H*-5), 6,88 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 7,6$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1,4$  Hz, 1H, *H*-3 oder *H*-5);  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 161,7 (d,  $^1J_{\text{C,F}} = 248,9$  Hz, *C*-6), 139,4 (s, *C*-2), 130,0 (d,  $^3J_{\text{C,F}} = 7,1$  Hz, *C*-4), 125,7 (d,  $^4J_{\text{C,F}} = 3,6$  Hz, *C*-3), 115,7 (d,  $^2J_{\text{C,F}} = 23,5$  Hz, *C*-5), 81,2 (d,  $^2J_{\text{C,F}} = 25,0$  Hz, *C*-1).

## 5.4.1.3 2-Chloriodbenzol (50c)

Es wurde 2-Chloranilin (26,00 g, 203,81 mmol) mit  $\text{NaNO}_2$  (14,70 g, 213,04 mmol) und KI (41,80 g, 251,79 mmol) umgesetzt. Das Produkt konnte durch Vakuumdestillation als gelbes Öl erhalten werden.



38,40 g (161,04 mmol, 79%)

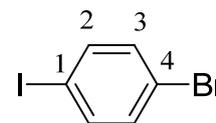
$\text{C}_6\text{H}_4\text{ClI}$  (238,45 g/mol)

Sdp.: 50–53°C (1 mbar)

$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,84 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 7,8$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1,4$  Hz, 1H, *H*-2), 7,43 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8,0$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1,4$  Hz, 1H, *H*-5), 7,26 (dt,  $^3J_{\text{H,H}} = 8,0$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1,4$  Hz, 1H, *H*-4), 6,93 (dt,  $^3J_{\text{H,H}} = 7,8$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1,4$  Hz, 1H, *H*-3);  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 140,2 (s, *C*-2), 138,5 (s, *C*-6), 129,4 (s, *C*-3 und *C*-4), 127,9 (s, *C*-5), 98,1 (s, *C*-1).

#### 5.4.1.4 4-Bromiodbenzol (50e)

Es wurde 4-Bromanilin (10,50 g, 61,04 mmol) mit  $\text{NaNO}_2$  (4,22 g, 61,16 mmol) und KI (12,75 g, 76,80 mmol) umgesetzt. Das Produkt konnte durch Umkristallisieren aus EtOH erhalten werden.



8,10 g (28,63 mmol, 47%)

$\text{C}_6\text{H}_4\text{BrI}$  (282,9 g/mol)

Smp.: 89°C

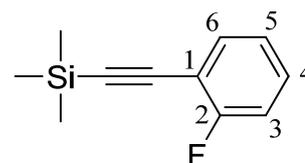
$^1\text{H NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,52 (m, 2H, *H*-2), 7,20 (m, 2H, *H*-3);  $^{13}\text{C NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 139,0 (s, *C*-2), 133,4 (s, *C*-3), 122,2 (s, *C*-4), 92,0 (s, *C*-1).

#### 5.4.2 Allgemeine Synthesevorschrift für substituierte (Trimethylsilylethynyl)-aryle

Ein Äquivalent des entsprechenden Aryliodids bzw. Arylbromids sowie 1,1 Äquivalente TMSA wurden in  $\text{Et}_3\text{N}$  (für Aryliodide) bzw.  $^i\text{Pr}_2\text{NH}$  (für Arylbromide) gelöst. Zu der klaren Lösung wurde CuI (ca. 120 mg, 0,63 mmol) sowie  $[\text{Pd}^{\text{II}}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$  (ca. 130 mg, 0,19 mmol) gegeben, woraufhin sich diese rasch schwarz bzw. braun färbte und das entsprechende Ammoniumsalz begann auszufallen. Bei der Kupplungsreaktion von Aryliodiden wurde nun für 4 Tage bei RT gerührt. Bei Reaktionen mit Arylbromiden wurde das Reaktionsgemisch für 24 h unter Rückfluss und anschließend weitere 3 Tage bei RT gerührt. Die erhaltene schwarze Suspension wurde nun über Kieselgur klar filtriert und es wurde mit ca. 200 mL  $\text{Et}_2\text{O}$  nachgespült. Nach dem Einengen verblieb ein Öl bzw. Feststoff von oranger Farbe. Die weitere Aufarbeitung erfolgte mittels Destillation (ölige Rohprodukte) oder Säulenchromatographie (feste Rohprodukte).

##### 5.4.2.1 2-(Trimethylsilylethynyl)fluorbenzol (51a)

Es wurde **50a** (4,88 g, 21,98 mmol) mit TMSA (2,38 g, 24,20 mmol) in  $^i\text{Pr}_2\text{NH}$  (50 mL) zur Reaktion gebracht.<sup>34</sup> Das Rohprodukt wurde mittels Destillation gereinigt, woraufhin **51a** als farbloses Öl erhalten wurde.



<sup>34</sup> Es zeigte sich, dass die Verwendung von Diisopropylamin als Lösungsmittel und Base eine weitaus höhere Gesamtausbeute liefert.

3,14 g (16,33 mmol, 74%)

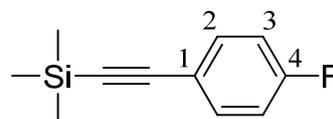
$C_{11}H_{13}FSi$  (192,30 g/mol)

Sdp.: 65°C (3 mbar)

$^1H$  NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ): 7,42 (dt,  $^3J_{H,H} = 7,2$  Hz,  $^4J_{H,H} = 1,8$  Hz, 1H, *H*-6), 7,25 (m, 1H, *H*-4), 7,04 (m, 2H, *H*-3 und *H*-5), 0,24 (s, 9H,  $Si(CH_3)_3$ );  $^{13}C$  NMR (50 MHz,  $CDCl_3$ ): 163,0 (d,  $^1J_{C,F} = 250,5$  Hz, *C*-2), 133,9 (s, *C*-6), 130,1 (d,  $^3J_{C,F} = 7,9$  Hz, *C*-4), 123,8 (d,  $^4J_{C,F} = 3,7$  Hz, *C*-5), 115,4 (d,  $^2J_{C,F} = 20,9$  Hz, *C*-3), 111,8 (d,  $^2J_{C,F} = 15,7$  Hz, *C*-1), 100,0 (s,  $C\equiv CSi(CH_3)_3$ ), 97,9 (s,  $C\equiv CSi(CH_3)_3$ ), -0,2 (s,  $Si(CH_3)_3$ ).

#### 5.4.2.2 4-(Trimethylsilylethynyl)fluorbenzol (51b)

Es wurde **50b** (4,35 g, 24,86 mmol) mit TMSA (2,45 g, 24,94 mmol) in  $iPr_2NH$  (40 mL) zur Reaktion gebracht. Das Rohprodukt wurde mittels Destillation gereinigt, woraufhin **51b** als farbloses Öl erhalten wurde.



2,74 g (14,25 mmol, 57%)

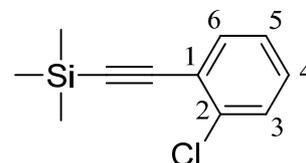
$C_{11}H_{13}FSi$  (192,30 g/mol)

Sdp.: 60–65°C (1 mbar)

$^1H$  NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ): 7,42 (m, 2H, *H*-3), 6,97 (m, 2H, *H*-2), 0,23 (s, 9H,  $Si(CH_3)_3$ );  $^{13}C$  NMR (50 MHz,  $CDCl_3$ ): 162,6 (d,  $^1J_{C,F} = 248,0$  Hz, *C*-4), 133,7 (d,  $^3J_{C,F} = 8,4$  Hz, *C*-2), 119,2 (s, *C*-1), 115,5 (d,  $^2J_{C,F} = 22,0$  Hz, *C*-3), 104,0 (s,  $C\equiv CSi(CH_3)_3$ ), 93,8 (s,  $C\equiv CSi(CH_3)_3$ ), 0,1 (s,  $Si(CH_3)_3$ ).

#### 5.4.2.3 2-(Trimethylsilylethynyl)chlorbenzol (51c)

Es wurde **50c** (6,00 g, 25,21 mmol) mit TMSA (2,47 g, 25,15 mmol) in  $Et_3N$  (40 mL) zur Reaktion gebracht. Das Rohprodukt wurde mittels Destillation gereinigt, woraufhin **51c** als farbloses Öl erhalten wurde.



4,70 g (22,51 mmol, 90%)

$C_{11}H_{13}ClSi$  (208,78 g/mol)

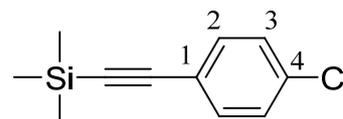
Sdp.: 60–63°C (1 mbar)

$^1H$  NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ): 7,38 (dd,  $^3J_{H,H} = 7,0$  Hz,  $^4J_{H,H} = 2,6$  Hz, 1H, *H*-6), 7,26 (dd,  $^3J_{H,H} = 7,2$  Hz,  $^4J_{H,H} = 2,2$  Hz, 1H, *H*-3), 7,17–7,02 (m, 2H, *H*-4 und *H*-5), 0,2 (s, 9H,

$\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ;  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 136,2 (s, C-2), 133,6 (s, C-6), 129,4 (s, C-4), 129,2 (s, C-3), 126,3 (s, C-5), 123,1 (s, C-1), 101,3 (s,  $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ ), 100,2 (s,  $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ ), -0,1 (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

#### 5.4.2.4 4-(Trimethylsilylethynyl)chlorbenzol (**51d**)

Es wurde **50d** (6,15 g, 25,80 mmol) mit TMSA (2,56 g, 26,10 mmol) in  $\text{Et}_3\text{N}$  (40 mL) zur Reaktion gebracht. Das feste Rohprodukt wurde säulenchromatographisch ( $\text{SiO}_2$ ; Hexan) gereinigt, woraufhin **51d** als gelber Feststoff erhalten wurde.



3,90 g (18,70 mmol, 72%)

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ClSi}$  (208,78 g/mol)

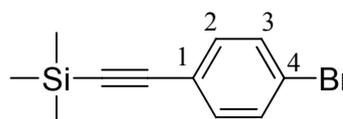
Smp.: 43,4–44,6°C

$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,36 (m, 2H, H-2), 7,24 (m, 2H, H-3), 0,25 (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ );

$^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 134,5 (s, C-4), 133,2 (s, C-2), 128,5 (s, C-3), 121,7 (s, C-1), 103,8 (s,  $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ ), 95,3 (s,  $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ ), -0,1 (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

#### 5.4.2.5 4-(Trimethylsilylethynyl)brombenzol (**51e**)

Es wurde **50e** (3,64 g, 12,87 mmol) mit TMSA (1,35 g, 13,74 mmol) in  $\text{Et}_3\text{N}$  (60 mL) zur Reaktion gebracht. Das ölige Rohprodukt wurde säulenchromatographisch ( $\text{SiO}_2$ ; Hexan) gereinigt, woraufhin **51e** als orangefarbener Feststoff erhalten wurde.



2,90 g (11,45 mmol, 89%)

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{BrSi}$  (253,21 g/mol)

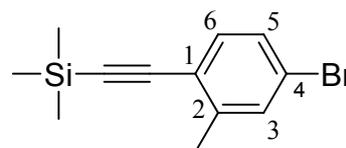
Smp.: 58–59°C

$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,40 (m, 2H, H-3), 7,28 (m, 2H, H-2), 0,22 (s, 9H,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ );

$^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 133,4 (s, C-2), 131,4 (s, C-3), 122,7 (s, C-4), 122,1 (s, C-1), 103,8 (s,  $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ ), 95,63 (s,  $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ ), -0,2 (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

5.4.2.6 2-(Trimethylsilylethynyl)-5-bromtoluol (**51f**)

Es wurde **50f** (4,43 g, 14,91 mmol) mit TMSA (1,48 g, 15,11 mmol) in Et<sub>3</sub>N (40 mL) zur Reaktion gebracht. Das Rohprodukt wurde mittels Destillation gereinigt, woraufhin **51f** als farbloses Öl erhalten wurde.



3,40 g (12,52 mmol, 87%)

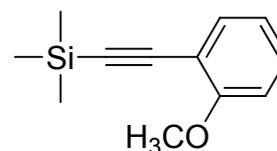
C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>BrSi (267,24 g/mol)

Sdp.: 115–120°C (1 mbar)

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,35–7,18 (m, 3H, *H*-3, *H*-5 und *H*-6), 2,37 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0,25 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 142,6 (s, *C*-2), 133,3 (s, *C*-6), 132,3 (s, *C*-3), 128,4 (s, *C*-5), 122,5 (s, *C*-4), 122,0 (s, *C*-1), 102,9 (s, C≡CSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 99,6 (s, C≡CSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 20,4 (s, CH<sub>3</sub>), 0,0 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

5.4.2.7 2-(Trimethylsilylethynyl)anisol (**51g**)

Es wurde **50** (2,50 g, 10,68 mmol) mit TMSA (1,10 g, 11,22 mmol) in Et<sub>3</sub>N (50 mL) zur Reaktion gebracht. Das Rohprodukt wurde mittels Destillation gereinigt, woraufhin **51g** als farbloses Öl erhalten wurde.



1,66 g (8,22 mmol, 77%)

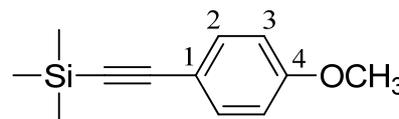
C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>OSi (202,37 g/mol)

Sdp.: 30–35°C (1 mbar)

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,41 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7,4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1,6 Hz, 1H, *H*-6), 7,26 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7,6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1,6 Hz, 1H, *H*-4), 6,86 (m, 2H, *H*-3 und *H*-5), 3,86 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 0,28 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 160,3 (s, *C*-2), 134,2 (s, *C*-6), 129,9 (s, *C*-4), 120,3 (s, *C*-5), 112,3 (s, *C*-1), 110,7 (s, *C*-3), 101,3 (s, C≡CSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 98,4 (s, C≡CSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 55,8 (s, OCH<sub>3</sub>), 0,1 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

5.4.2.8 4-(Trimethylsilylethynyl)anisol (**51h**)

Es wurde **50h** (2,50 g, 10,68 mmol) mit TMSA (1,10 g, 11,22 mmol) in Et<sub>3</sub>N (50 mL) zur Reaktion gebracht. Das Rohprodukt wurde mittels Destillation gereinigt, woraufhin **51h** als farbloses Öl erhalten wurde.



1,50 g (7,41 mmol, 69%)

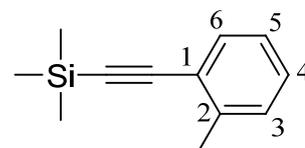
C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>OSi (202,37 g/mol)

Sdp.: 54°C (1 mbar)

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,39 (m, 2H, *H*-2), 6,80 (m, 2H, *H*-3), 3,78 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 0,23 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 159,7 (s, *C*-4), 133,4 (s, *C*-2), 115,3 (s, *C*-1), 113,8 (s, *C*-3), 105,2 (s, C≡CSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 92,4 (s, C≡CSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 55,2 (s, OCH<sub>3</sub>), 0,1 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

5.4.2.9 2-(Trimethylsilylethynyl)toluol (**51i**)

Es wurde **50i** (3,51 g, 16,10 mmol) mit TMSA (1,58 g, 16,05 mmol) in Et<sub>3</sub>N (30 mL) zur Reaktion gebracht. Das Rohprodukt wurde mittels Destillation gereinigt, woraufhin **51i** als farbloses Öl erhalten wurde.



2,15 g (13,32 mmol, 83%)

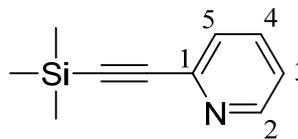
C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>Si (188,37 g/mol)

Sdp.: 58–60°C (1 mbar)

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,42 (m, 1H, *H*-6), 7,22–7,06 (m, 3H, *H*-3, *H*-4 und *H*-5), 2,43 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0,26 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 140,6 (s, *C*-2), 132,1 (s, *C*-6), 129,3 (s, *C*-3), 128,4 (s, *C*-4), 125,4 (s, *C*-5), 122,9 (s, *C*-1), 104,0 (s, C≡CSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 98,2 (s, C≡CSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 20,6 (s, CH<sub>3</sub>), 0,6 (s, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>).

### 5.4.2.10 2-(Trimethylsilylethynyl)pyridin (**51j**)

Es wurde **50j** (4,06 g, 25,70 mmol) mit TMSA (2,63 g, 26,78 mmol) in  $i\text{Pr}_2\text{NH}$  (70 mL) zur Reaktion gebracht. Das Rohprodukt wurde mittels Destillation gereinigt, woraufhin **51j** als farbloses Öl erhalten wurde.



3,60 g (20,54 mmol, 80%)

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NSi}$  (175,30 g/mol)

Sdp.: 65°C (1 mbar)

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 8,47 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 4,8$  Hz, 1H, *H*-2), 7,53 (dt,  $^3J_{\text{H,H}} = 7,8$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1,6$  Hz, 1H, *H*-4), 7,35 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7,6$  Hz, 1H, *H*-5), 7,12 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 7,6$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 5,2$  Hz, 1H, *H*-3), 0,19 (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 149,8 (s, *C*-2), 142,9 (s, *C*-1), 135,9 (s, *C*-4), 127,1 (s, *C*-5), 122,8 (s, *C*-3), 103,6 (s,  $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ ), 94,5 (s,  $\text{C}\equiv\text{CSi}(\text{CH}_3)_3$ ), -0,4 (s,  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ).

### 5.4.3 Allgemeine Synthesevorschrift für substituierte Ethinylaryle

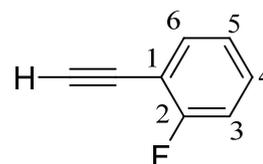
Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung des entsprechenden (Trimethylsilylethynyl)aryls in THF (40 mL) wurde die äquimolare Menge TBAF · 3H<sub>2</sub>O, gelöst in THF (20 mL), langsam zugetropft, wobei sich die Lösung orange-braun färbte. Nach Beendigung der Zugabe wurde langsam auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Anschließend wurde mit Et<sub>2</sub>O (100 mL) versetzt und die Lösung zweimal mit Wasser (150 mL) gewaschen, die organische Phase über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und eingengt. Nach dem Trocknen im Vakuum verblieb ein Öl (außer im Fall von **52e**), welches nicht weiter aufgereinigt wurde.

#### 5.4.3.1 2-Ethynylfluorbenzol (**52a**)

**51a** (2,05 g, 10,66 mmol) wurde mit TBAF · 3H<sub>2</sub>O (3,42 g, 10,85 mmol) umgesetzt, wobei **52a** als braunes Öl erhalten wurde.

1,18 g (9,80 mmol, 92%)

$\text{C}_8\text{H}_5\text{F}$  (120,12 g/mol)

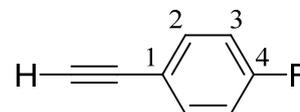


$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,46 (dt,  $^3J_{\text{H,H}} = 7,2$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1,8$  Hz, 1H, *H*-6), 7,35–7,25 (m, 1H, *H*-4), 7,12–7,00 (m, 2H, *H*-3 und *H*-5), 3,28 (s, 1H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 163,3 (d,  $^1J_{\text{C,F}} = 250,7$  Hz, *C*-2), 134,0 (s, *C*-6), 130,5 (d,  $^3J_{\text{C,F}} = 8,0$  Hz, *C*-4),

123,9 (d,  $^4J_{C,F} = 3,7$  Hz, C-5), 115,5 (d,  $^2J_{C,F} = 20,8$  Hz, C-3), 110,6 (d,  $^2J_{C,F} = 15,5$  Hz, C-1), 82,4 (d,  $^4J_{C,F} = 3,5$  Hz, C $\equiv$ CH).

#### 5.4.3.2 4-Ethynylfluorbenzol (52b)

**51b** (2,00 g, 10,45 mmol) wurde mit TBAF  $\cdot$  3H<sub>2</sub>O (3,60 g, 11,44 mmol) umgesetzt, wobei **52b** als gelbes Öl erhalten wurde.



1,03 g (8,57 mmol, 82%)

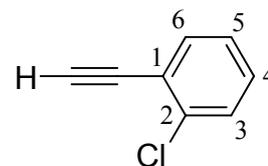
C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>F (120,12 g/mol)

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,43 (m, 2H, H-3), 6,98 (m, 2H, H-2), 3,00 (s, 1H, C $\equiv$ CH);

<sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 162,4 (d,  $^1J_{C,F} = 248,0$  Hz, C-4), 133,6 (d,  $^3J_{C,F} = 8,4$  Hz, C-2), 117,8 (s, C-1), 115,2 (d,  $^2J_{C,F} = 22,0$  Hz, C-3), 82,2 (s, C $\equiv$ CH), 76,2 (s, C $\equiv$ CH).

#### 5.4.3.3 2-Ethynylchlorbenzol (52c)

**51c** (2,30 g, 11,00 mmol) wurde mit TBAF  $\cdot$  3H<sub>2</sub>O (3,55 g, 11,25 mmol) umgesetzt, wobei **52c** als oranges Öl erhalten wurde.



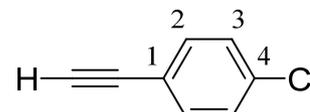
1,43 g (10,47 mmol, 95%)

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>Cl (136,58 g/mol)

<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,50 (m, 1H, H-6), 7,38 (m, 1H, H-3), 7,23 (m, 2H, H-4 und H-5), 3,35 (s, 1H, C $\equiv$ CH); <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 136,2 (s, C-2), 134,0 (s, C-6), 129,8 (s, C-4), 129,3 (s, C-3), 126,4 (s, C-5), 122,1 (s, C-1), 82,4 (s, C $\equiv$ CH), 80,2 (s, C $\equiv$ CH).

#### 5.4.3.4 4-Ethynylchlorbenzol (52d)

**51d** (3,8 g, 18,2 mmol) wurde mit TBAF  $\cdot$  3H<sub>2</sub>O (5,75 g, 18,3 mmol) umgesetzt, wobei **52d** als braunes Öl erhalten wurde.



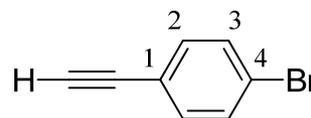
2,40 g (17,57 mmol, 97%)

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>Cl (136,58 g/mol)

$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,38 (m, 2H, *H*-2), 7,25 (m, 2H, *H*-3), 3,07 (s, 1H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ );  
 $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 134,9 (s, *C*-4), 133,3 (s, *C*-2), 128,7 (s, *C*-3), 120,6 (s, *C*-1),  
 82,5 (s,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 78,1 (s,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ).

#### 5.4.3.5 4-Ethynylbrombenzol (52e)

**51e** (2,50 g, 9,87 mmol) wurde mit TBAF · 3H<sub>2</sub>O (3,26 g, 10,22 mmol) umgesetzt, wobei **52e** nach Filtration der Rohproduktlösung über eine kurze Kieselgel-Schicht als orange-brauner Feststoff erhalten wurde.



1,67 g (9,22 mmol, 93%)

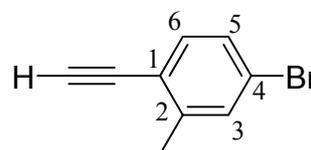
$\text{C}_8\text{H}_5\text{Br}$  (181,03 g/mol)

Smp: 55–56°C

$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,44 (m, 2H, *H*-3), 7,33 (m, 2H, *H*-2), 3,11 (s,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ );  
 $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 133,5 (s, *C*-2), 131,3 (s, *C*-3), 123,1 (s, *C*-4), 121,1 (s, *C*-1),  
 82,6 ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 78,3 (s,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ).

#### 5.4.3.6 2-Ethynyl-5-bromtoluol (52f)

**51f** (2,50 g, 9,34 mmol) wurde mit TBAF · 3H<sub>2</sub>O (3,52 g, 11,16 mmol) umgesetzt, wobei **52f** als braunes Öl erhalten wurde.



1,67 g (8,56 mmol, 92%)

$\text{C}_9\text{H}_7\text{Br}$  (195,06 g/mol)

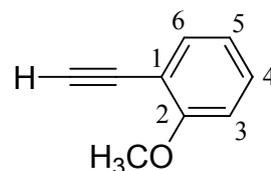
$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,36–7,21 (m, 3H, *H*-3, *H*-5 und *H*-6), 3,28 (s, 1H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ),  
 2,39 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 142,8 (s, *C*-2), 133,7 (s, *C*-6), 132,4 (s,  
*C*-3), 128,8 (s, *C*-5), 122,8 (s, *C*-1 oder *C*-4), 120,9 (s, *C*-1 oder *C*-4), 82,0 (s,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 81,5  
 (s,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 20,4 (s,  $\text{CH}_3$ ).

5.4.3.7 2-Ethynylanisol (**52g**)

**51g** (1,44 g, 7,06 mmol) wurde mit TBAF · 3H<sub>2</sub>O (2,24 g, 7,10 mmol) umgesetzt, wobei **52g** als farbloses Öl erhalten wurde.

0,90 g (6,81 mmol, 96%)

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O (132,17 g/mol)



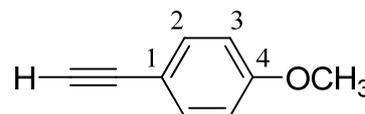
<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,44 (m, 1H, *H*-6), 7,32 (dt, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7,9 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 1,7 Hz, 1H, *H*-4), 6,93–6,85 (m, 2H, *H*-3 und *H*-5), 3,88 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3,29 (s, 1H, C≡CH); <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 160,6 (s, *C*-2), 134,1 (s, *C*-6), 130,2 (s, *C*-4), 120,4 (s, *C*-5), 111,2 (s, *C*-1), 110,6 (s, *C*-3), 81,1 (s, C≡CH), 80,1 (s, C≡CH), 55,8 (s, OCH<sub>3</sub>).

5.4.3.8 4-Ethynylanisol (**52h**)

**51h** (1,50 g, 7,41 mmol) wurde mit TBAF · 3H<sub>2</sub>O (2,37 g, 7,50 mmol) umgesetzt, wobei **52h** als blass-gelbes Öl erhalten wurde.

0,95 g (7,19 mmol, 97%)

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O (132,17 g/mol)



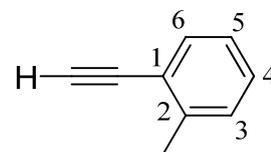
<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,41 (m, 2H, *H*-2), 6,82 (m, 2H, *H*-3), 3,80 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2,97 (s, 1H, C≡CH); <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 160,0 (s, *C*-4), 133,6 (s, *C*-2), 114,3 (s, *C*-1), 113,9 (s, *C*-3), 83,7 (s, C≡CH), 75,7 (s, C≡CH), 55,3 (s, OCH<sub>3</sub>).

5.4.3.9 2-Ethynyltoluol (**52i**)

**51i** (2,00 g, 10,62 mmol) wurde mit TBAF · 3H<sub>2</sub>O (3,41 g, 10,81 mmol) umgesetzt, wobei **52i** als orangefarbenes Öl erhalten wurde.

1,07 g (9,21 mmol, 87%)

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub> (116,16 g/mol)



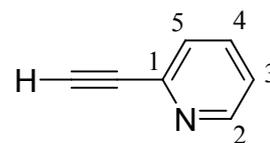
<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,44 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7,4 Hz, 1H, *H*-6), 7,23–7,07 (m, 3H, *H*-3, *H*-4 und *H*-5), 3,25 (s, 1H, C≡CH), 2,43 (s, 3H, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 140,4 (s, *C*-2), 132,1 (s, *C*-6), 129,1 (s, *C*-3), 128,4 (s, *C*-4), 125,1 (s, *C*-5), 121,6 (s, *C*-1), 82,2 (s, C≡CH), 80,5 (s, C≡CH), 20,2 (s, CH<sub>3</sub>).

**5.4.3.10 2-Ethynylpyridin (52j)**

**51j** (1,71 g, 9,74 mmol) wurde mit TBAF · 3H<sub>2</sub>O (3,08 g, 9,76 mmol) umgesetzt, wobei **52j** als gelbes Öl erhalten wurde.

0,95 g (8,73 mmol, 90%)

C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N (103,12 g/mol)



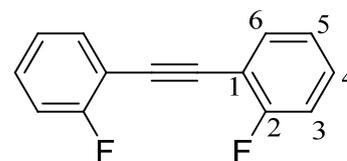
<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8,56 (m, 1H, *H*-2), 7,64 (dt, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7,7 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 1,8 Hz, 1H, *H*-4), 7,45 (m, 1H, *H*-5), 7,24 (m, 1H, *H*-3), 3,13 (s, 1H, C≡CH); <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 150,0 (s, *C*-2), 142,4 (s, *C*-1), 136,1 (s, *C*-4), 127,4 (s, *C*-5), 123,4 (s, *C*-3), 82,7 (s, C≡CH), 77,1 (s, C≡CH).

**5.4.4 Allgemeine Synthesevorschrift für substituierte Diarylacetylene (Tolane)**

Ein Äquivalent des substituierten Ethynylaryls wurde zusammen mit einem Äquivalent des entsprechenden substituierten Aryliodids bzw. -bromids in Et<sub>3</sub>N (für Aryliodide) oder <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>NH (für Arylbromide) gelöst. Nach Zugabe von CuI (ca. 120 mg, 0,63 mmol) sowie [Pd<sup>II</sup>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (ca. 130 mg, 0,19 mmol) färbte sich die anfangs klare Lösung schwarz-braun und das entsprechende Ammoniumsalz begann, auszufallen. Bei Reaktionen unter Beteiligung von Aryliodiden wurde nun für 4 Tage bei RT gerührt. Die Verwendung von Arylbromiden als Kupplungsreagenz erfordert zunächst 24 stündiges Rühren unter Rückfluss und anschließend weiteres Rühren für 3 Tage bei RT. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der verbleibende schwarz-braune Rückstand in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mit H<sub>2</sub>O, einer gesättigten NH<sub>4</sub>Cl-Lösung und wiederum H<sub>2</sub>O gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum verblieb ein dunkler Feststoff, welcher entweder durch Umkristallisieren oder säulenchromatographisch gereinigt wurde.

## 5.4.4.1 1,2-Bis(2-fluorphenyl)acetylen (53a)

Es wurde **52a** (1,20 g, 9,92 mmol) mit **50a** (2,22 g, 10,00 mmol) in  $i\text{Pr}_2\text{NH}$  (30 mL) umgesetzt.<sup>35</sup> Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch ( $\text{SiO}_2$ ; Hexan/Ethylacetat 9/1) gereinigt und anschließend aus EtOH umkristallisiert, woraufhin **53a** als beige-kristalliner Feststoff erhalten wurde.



1,43 g (6,68 mmol, 67%)

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{F}_2$  (214,21 g/mol)

Smp.: 50,0–51,5°C

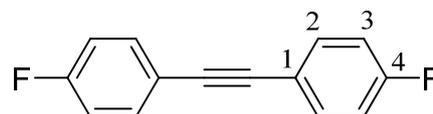
$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,50 (dt;  $^3J_{\text{H,H}} = 7,2$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1,8$  Hz, 2H,  $H-6$ ), 7,40–7,29 (m, 2H,  $H-4$ ), 7,15–7,03 (m, 4H,  $H-3$  und  $H-5$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 163,8 (d,  $^1J_{\text{C,F}} = 252,5$  Hz,  $C-2$ ), 134,3 (s,  $C-6$ ), 131,1 (d,  $^3J_{\text{C,F}} = 8,0$  Hz,  $C-4$ ), 124,1 (d,  $^4J_{\text{C,F}} = 3,7$  Hz,  $C-5$ ), 115,7 (d,  $^2J_{\text{C,F}} = 20,6$  Hz,  $C-3$ ), 110,5 (d,  $^2J_{\text{C,F}} = 15,6$  Hz,  $C-1$ ), 78,4 (s,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ).

EA ( $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{F}_2$ ): ber. C: 78,50%, H: 3,76%

gef. C: 78,43%, H: 3,70%

## 5.4.4.2 1,2-Bis(4-fluorphenyl)acetylen (53b)

Es wurde **52b** (1,03 g, 8,57 mmol) mit **50b** (1,69 g, 9,66 mmol) in  $i\text{Pr}_2\text{NH}$  (30 mL) umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch ( $\text{SiO}_2$ ;



Hexan/Ethylacetat 9/1) gereinigt, woraufhin **53b** als gelber Feststoff erhalten wurde.

0,87 g (4,06 mmol, 47%)

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{F}_2$  (214,21 g/mol)

Smp.: 88,8–90,1°C

$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 7,49 (m, 4H,  $H-2$ ), 7,03 (m, 4H,  $H-3$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 162,5 (d,  $^1J_{\text{C,F}} = 248,0$  Hz,  $C-4$ ), 133,4 (d,  $^3J_{\text{C,F}} = 8,3$  Hz,  $C-2$ ), 119,2 (d,  $^4J_{\text{C,F}} = 3,4$  Hz,  $C-1$ ), 115,6 (d,  $^2J_{\text{C,F}} = 22,0$  Hz,  $C-3$ ), 88,0 (s,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ).

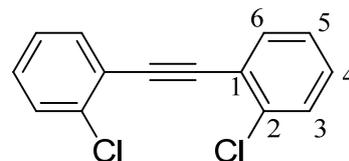
EA ( $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{F}_2 \times \frac{1}{4}$  Hexan): ber. C: 78,97%, H: 4,92%

gef. C: 79,27%, H: 4,62%

<sup>35</sup> Auch hier liefert die Verwendung von Diisopropylamin als Lösungsmittel und Base eine weitaus höhere Gesamtausbeute.

## 5.4.4.3 1,2-Bis(2-chlorphenyl)acetylen (53c)

Es wurde **52c** (1,30 g, 9,52 mmol) mit **50c** (2,55 g, 10,69 mmol) in Et<sub>3</sub>N (40 mL) umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>; Hexan/Ethylacetat 9/1) gereinigt, woraufhin **53c** als blass-gelber Feststoff erhalten wurde.



1,30 g (5,26 mmol, 55%)

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub> (247,12 g/mol)

Smp.: 89,3–89,9°C

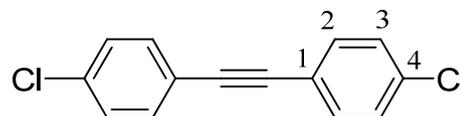
<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,58 (m, 2H, *H*-6), 7,42 (m, 2H, *H*-3), 7,24 (m, 4H, *H*-4 und *H*-5); <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 136,0 (s, *C*-2), 133,4 (s, *C*-6), 129,6 (s, *C*-4), 129,3 (s, *C*-3), 126,4 (s, *C*-5), 122,9 (s, *C*-1), 91,1 (s, C≡C).

EA (C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>): ber. C: 68,04%, H: 3,26%, Cl: 28,69%

gef. C: 67,73%, H: 3,16%, Cl: 28,39%

## 5.4.4.4 1,2-Bis(4-chlorphenyl)acetylen (53d)

Es wurde **52d** (2,46 g, 18,0 mmol) mit **50d** (4,45 g, 17,20 mmol) in Et<sub>3</sub>N (30 mL) umgesetzt. Das Rohprodukt wurde aus EtOH umkristallisiert, woraufhin **53d** als gold-gelber Feststoff erhalten wurde.



1,80 g (7,30 mmol, 41%)

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub> (247,12 g/mol)

Smp.: 171,9–172,6°C

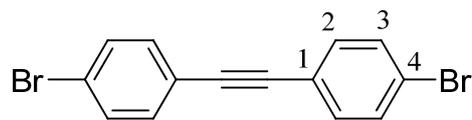
<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,40 (m, 4H, *H*-2), 7,30 (m, 4H, *H*-3); <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 134,5 (s, *C*-4), 132,8 (s, *C*-2), 128,7 (s, *C*-3), 121,4 (s, *C*-1), 89,2 (s, C≡C).

EA (C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub> × 1/3 EtOH): ber. C: 67,11%, H: 3,84%, Cl: 27,01%

gef. C: 67,59%, H: 3,68%, Cl: 26,10%

## 5.4.4.5 1,2-Bis(4-bromphenyl)acetylen (53e)

Es wurde **52e** (1,55 g, 8,57 mmol) mit **50e** (2,42 g, 8,57 mmol) in Et<sub>3</sub>N (30 mL) umgesetzt. Das Rohprodukt wurde aus Toluol umkristallisiert, woraufhin **53e** als orange-gelber Feststoff erhalten wurde.



1,97 g (5,86 mmol, 68%)

C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub> (336,02 g/mol)

Smp.: 180–182°C

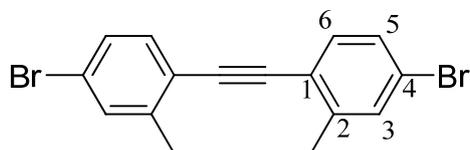
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,47 (m, 4H, *H*-3), 7,35 (m, 4H, *H*-2); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 133,0 (s, *C*-2), 131,7 (s, *C*-3), 12,8 (s, *C*-4), 121,9 (s, *C*-1), 89,4 (s, *C*≡*C*).

EA (C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>): ber. C: 50,04%, H: 2,40%, Br: 47,56%

gef. C: 50,48%, H: 2,74%, Br: 46,85%

## 5.4.4.6 1,2-Bis(2-methyl-4-bromphenyl)acetylen (53f)

Es wurde **52f** (1,79 g, 9,15 mmol) mit **50f** (2,72 g, 9,17 mmol) in Et<sub>3</sub>N (40 mL) umgesetzt. Das Rohprodukt wurde aus EtOH umkristallisiert, woraufhin **53f** als weißer Feststoff erhalten wurde.



2,06 g (5,66 mmol, 62%)

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub> (364,07 g/mol)

Smp.: 119–120°C

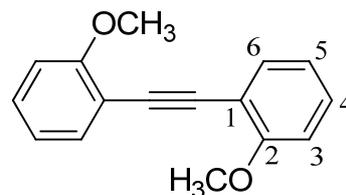
<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,41 (m, 2H, *H*-6), 7,33–7,28 (m, 4H, *H*-3 und *H*-5), 2,48 (s, 6H, *CH*<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 141,9 (s, *C*-2), 133,1 (s, *C*-6), 132,5 (s, *C*-3), 128,9 (s, *C*-5), 122,4 (s, *C*-4), 122,0 (s, *C*-1), 92,3 (s, *C*≡*C*), 20,7 (s, *CH*<sub>3</sub>).

EA (C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>): ber. C: 52,78%, H: 3,32%, Br: 43,89%

gef. C: 53,14%, H: 3,30%, Br: 43,72%

## 5.4.4.7 1,2-Bis(2-methoxyphenyl)acetylen (53g)

Es wurde **52g** (0,90 g, 6,82 mmol) mit **50g** (1,57 g, 6,84 mmol) in Et<sub>3</sub>N (60 mL) umgesetzt. Das Rohprodukt wurde aus EtOH umkristallisiert, woraufhin **53g** als gelb-oranger Feststoff erhalten wurde.



1,08 g (4,53 mmol, 66%)

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (238,30 g/mol)

Smp.: 128,3–129,8°C

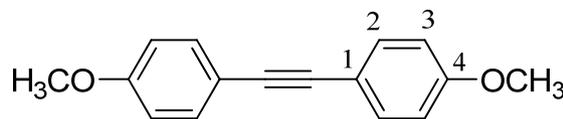
<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,51 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7,6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1,5 Hz, 2H, *H*-6), 7,27 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7,9 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1,6 Hz, 2H, *H*-4), 6,91 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7,5 Hz, 2H, *H*-5), 6,87 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8,4 Hz, 2H, *H*-3), 3,90 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 159,9 (s, *C*-2), 133,5 (s, *C*-6), 129,5 (s, *C*-4), 120,4 (s, *C*-5), 112,8 (s, *C*-1), 110,7 (s, *C*-3), 89,8 (s, C≡C), 55,9 (s, OCH<sub>3</sub>).

EA (C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>): ber. C: 80,65%, H: 5,92%

gef. C: 80,49%, H: 6,06%

## 5.4.4.8 1,2-Bis(4-methoxyphenyl)acetylen (53h)

Es wurde **52h** (0,59 g, 4,47 mmol) mit **50h** (1,05 g, 4,50 mmol) in Et<sub>3</sub>N (60 mL) umgesetzt. Das Rohprodukt wurde aus



EtOH umkristallisiert, woraufhin **53h** als blass-gelber Feststoff erhalten wurde.

0,70 g (2,94 mmol, 65%)

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (238,30 g/mol)

Smp.: 145,3–146,6°C

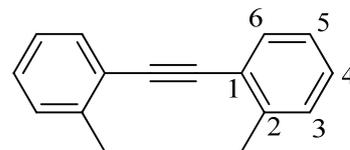
<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,42 (m, 4H, *H*-2), 6,83 (m, 4H, *H*-3), 3,79 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 159,4 (s, *C*-4), 132,9 (s, *C*-2), 115,7 (s, *C*-1), 114,0 (s, *C*-3), 87,9 (s, C≡C), 55,3 (s, OCH<sub>3</sub>).

EA (C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>): ber. C: 80,65%, H: 5,92%

gef. C: 80,71%, H: 6,63%

5.4.4.9 1,2-Bis(2-methylphenyl)acetylen (**53i**)

Es wurde **52i** (0,99 g, 8,50 mmol) mit **50i** (1,86 g, 8,53 mmol) in Et<sub>3</sub>N (35 mL) umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>; Hexan → Hexan/Ethylacetat 9/1) gereinigt, woraufhin **53i** als weißer Feststoff erhalten wurde.



0,86 g (4,17 mmol, 52%)

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub> (136,58 g/mol)

Smp.: 24,5–25,5°C

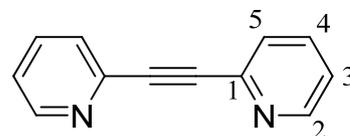
<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,55 (m, 2H, *H*-6), 7,27–7,15 (m, 6H, *H*-3, *H*-4 und *H*-5), 2,56 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 139,9 (s, *C*-2), 131,8 (s, *C*-6), 129,4 (s, *C*-3), 128,2 (s, *C*-4), 125,6 (s, *C*-5), 123,3 (s, *C*-1), 92,3 (s, C≡C), 20,9 (s, CH<sub>3</sub>)

EA (C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>): ber. C: 93,16%, H: 6,84%

gef. C: 93,18%, H: 6,90%

5.4.4.10 1,2-Bis(2-pyridyl)acetylen (**53j**)

Es wurde **52j** (1,00 g, 9,79 mmol) mit **50j** (1,45 g, 9,18 mmol) in <sup>i</sup>Pr<sub>2</sub>NH (40 mL) umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> → CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Aceton 1/1) gereinigt, woraufhin **53j** als schwarzer Feststoff erhalten wurde.



0,70 g (3,86 mmol, 40%)

C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub> (181,29 g/mol)

Smp.: 71,6–72,1°C

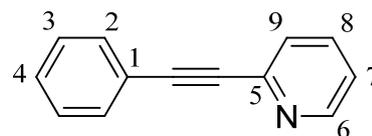
<sup>1</sup>H NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8,60 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4,3 Hz, 2H, *H*-2), 7,66 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7,6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1,7 Hz, 2H, *H*-4), 7,58 (m, 2H, *H*-5), 7,24 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7,6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4,2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1,5 Hz, 2 H, *H*-3); <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 150,1 (s, *C*-2), 142,6 (s, *C*-1), 136,2 (s, *C*-4), 127,7 (s, *C*-5), 123,3 (s, *C*-3), 87,9 (s, C≡C).

EA (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>): ber. C: 79,98%, H: 4,47%, N: 15,55%

gef. C: 79,75%, H: 4,46%, N: 15,53%

## 5.4.4.11 1-(2-Pyridyl)-2-phenylacetylen (53k)

Es wurde Phenylacetylen (2,04 g, 20,00 mmol) mit **50j** (3,01 g, 19,05 mmol) in  $i\text{Pr}_2\text{NH}$  (30 mL) unter den in der allgemeinen Arbeitsvorschrift 5.4.4 geschilderten Prozedur umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) gereinigt und anschließend aus Hexan umkristallisiert, woraufhin **53k** als blass-gelber Feststoff erhalten wurde.



1,53 g (8,54 mmol, 45%)

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$  (179,23 g/mol)

Smp.: 28,1–28,6°C

$^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 8,61 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 5,0$  Hz, 1H,  $H-6$ ), 7,65 (dt,  $^3J_{\text{H,H}} = 7,6$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1,8$  Hz, 1H,  $H-8$ ), 7,61–7,48 (m, 3H,  $H-2$  und  $H-9$ ), 7,35 (m, 3H,  $H-3$  und  $H-4$ ), 7,22 (m, 1H,  $H-7$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 150,0 (s,  $C-6$ ), 143,5 (s,  $C-5$ ), 136,1 (s,  $C-8$ ), 132,0 (s,  $C-2$ ), 128,9 (s,  $C-4$ ), 128,4 (s,  $C-3$ ), 127,1 (s,  $C-9$ ), 122,7 (s,  $C-7$ ), 122,3 (s,  $C-1$ ), 89,2 (s,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 88,6 (s,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ).

EA ( $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$ ): ber. C: 87,12%, H: 5,06%, N: 7,82%

gef. C: 87,09%, H: 5,13%, N: 7,84%

5.4.5 Allgemeine Synthesevorschrift für (Bisphosphan) $\text{Pt}^0(\eta^2\text{-tolan})$ -Komplexe

**Achtung:** Alle Operationen dieser allgemeinen Arbeitsvorschrift sollten, soweit möglich, unter Ausschluss von Licht (Sonnenlicht, aber auch künstliche Lichtquellen) durchgeführt werden, um etwaige Photoreaktionen der Produkte zu unterdrücken. Dies kann beispielsweise durch Ummantelung der Reaktionsgefäße mit Aluminiumfolie geschehen.

Zu einer Suspension des entsprechenden (Bisphosphan) $\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ -Komplexes in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) und EtOH (3 mL) wurde  $\text{NaBH}_4$  (60 mg, 1,59 mmol) gegeben, woraufhin sich die Mischung langsam gelb-orange färbte. Es wurde für 6 h bei RT gerührt und anschließend mit  $\text{H}_2\text{O}$  (5 mL) versetzt, um das überschüssige  $\text{NaBH}_4$  zu zerstören. Die organische Phase wurde mittels einer Pipette in ein Schlenkgefäß überführt, der entsprechende Tolanligand zugegeben und es wurde über Nacht bei RT gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der so erhaltene orange-gelbe Rückstand in wenig THF gelöst und über eine mit Kieselgel gefüllte Pipette filtriert. Dies dient der Abtrennung von polaren Bestandteilen, wie etwa überschüssigem (Bisphosphan) $\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_2$ . Der nach Einengen des

Filtrates erhaltene Rückstand wurde aus den jeweils angegeben Lösungsmittelgemischen kristallisiert. Die so erhaltenen Verbindungen waren von ausreichender Reinheit.

#### 5.4.5.1 [Pt<sup>0</sup>(dppbe)( $\eta^2$ -53e)] (54)

Es wurde **15** (270 mg, 0,379 mmol) mit **53e** (126 mg, 0,375 mmol) umgesetzt. Komplex **54** wurde durch Eindiffundieren von Pentan in eine gesättigte Benzol-Lösung des Rohproduktes analysenrein erhalten.

135 mg (0,138 mmol, 36%)

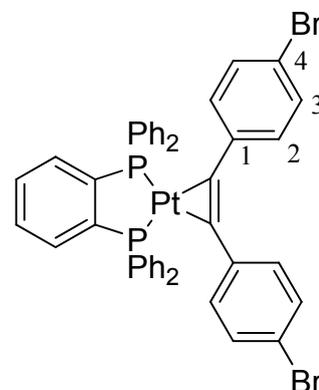
C<sub>44</sub>H<sub>32</sub>Br<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt (977,85 g/mol)

Smp.: 127°C (Zers.)

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 7,77 (m, 2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7,59 (m, 8H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,48 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7,35 (m, 16H, *m*- und *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und *H*-2), 7,26 (m, 4H, *H*-3); <sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 146,4 (m, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 135,5 (m, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 134,4 (m, *C*-1), 134,0 (m, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 133,3 (m, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 132,3 (m, *C*-2), 131,5 (s, *C*-3), 131,2 (s, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 130,3 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128,8 (m, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 120,1 (*C*-4); <sup>31</sup>P NMR (81 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 51,17 (s mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 3087 Hz); MS (DEI, *m/z*): 976 (2%, [M]<sup>+</sup>), 896 (2%, [M – Br]<sup>+</sup>), 721 (23%, [(dppbe)PtBr]<sup>+</sup>), 641 (13%, [(dppbe)Pt]<sup>+</sup>), 336 (30%, [53e]<sup>+</sup>); IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1736 ( $\tilde{\nu}_{C=C}$ ).

EA (C<sub>44</sub>H<sub>32</sub>Br<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt): ber. C: 54,06%, H: 3,30%, Br: 16,35%

gef. C: 54,30%, H: 3,51%, Br: 16,01%

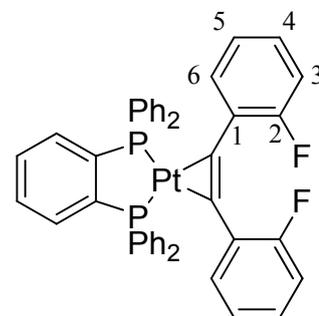


#### 5.4.5.2 [Pt<sup>0</sup>(dppbe)( $\eta^2$ -53a)] (55)

Es wurde **15** (135 mg, 0,189 mmol) mit **53a** (43 mg, 0,201 mmol) umgesetzt. Komplex **55** wurde durch Eindiffundieren von Pentan in eine gesättigte THF-Lösung des Rohproduktes analysenrein erhalten.

55 mg (0,064 mmol, 34%)

C<sub>44</sub>H<sub>32</sub>F<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt (855,75 g/mol)



Smp.: 257,1–258,2°C (Zers.)

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 7,80 (m, 2H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7,61 (m, 8H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,48 (m, 2H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7,32 (m, 12H, *m*- und *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,10 (m, 4H, *H*-4 und *H*-6), 6,96 (m, 2H, *H*-3), 6,85 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7,6$  Hz, 2H, *H*-5);  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 159,2 (m, *C*-2), 146,5 (m, *ipso*- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 135,6 (m, *ipso*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 133,9 (m, *o*- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 133,6 (m, *C*-4 oder *C*-6), 133,3 (m, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 131,2 (s, *m*- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 130,2 (m, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128,7 (m, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 127,9 (m, *C*-4 oder *C*-6), 124,4 (m, *C*-1), 123,7 (s, *C*-5), 115,1 (m, *C*-3);  $^{31}\text{P}$  NMR (81 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 51,19 (s mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 3121$  Hz); MS (DEI, *m/z*): 855 (2%,  $[\text{M}]^+$ ), 641 (6%,  $[(\text{dppbe})\text{Pt}]^+$ ), 214 (35%,  $[\mathbf{53a}]^+$ ); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1751 ( $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{C}}$ ).

EA ( $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{F}_2\text{P}_2\text{Pt}$ ): ber. C: 61,76%, H: 3,77%  
gef. C: 61,18%, H: 3,83%

#### 5.4.5.3 $[\text{Pt}^0(\text{dppbe})(\eta^2\text{-53b})]$ (**56**)

Es wurde **15** (133 mg, 0,187 mmol) mit **53b** (40 mg, 0,187 mmol) umgesetzt. Komplex **56** wurde durch Eindiffundieren von Pentan in eine gesättigte THF-Lösung des Rohproduktes analysenrein erhalten.

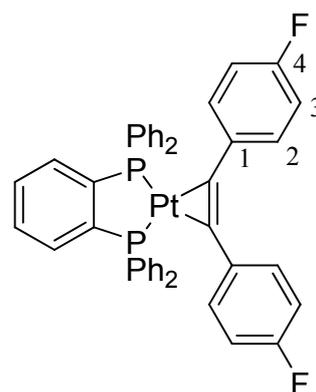
80 mg (0,093 mmol, 50%)

$\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{F}_2\text{P}_2\text{Pt}$  (855,75 g/mol)

Smp.:  $>260^\circ\text{C}$  (Zers.)

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 7,79 (m, 2H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7,61 (m, 8H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,46 (m, 6H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_4$  und *H*-2), 7,39–7,27 (m, 12H, *m*- und *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6,84 (m, 4H, *H*-3);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 161,7 (d,  $^1J_{\text{C,F}} = 243,7$  Hz, *C*-4), 146,6 (m, *ipso*- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 135,7 (m, *ipso*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 134,0 (m, *o*- $\text{C}_6\text{H}_4$  und *C*-1), 133,3 (m, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 132,4 (m, *C*-2), 131,2 (s, *m*- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 130,3 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128,8 (m, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 115,2 (d,  $^2J_{\text{C,F}} = 21,4$  Hz, *C*-3);  $^{31}\text{P}$  NMR (81 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 51,25 (s mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 3076$  Hz); MS (DEI, *m/z*): 855 (20%,  $[\text{M}]^+$ ), 641 (8%,  $[(\text{dppbe})\text{Pt}]^+$ ), 214 (75%,  $[\mathbf{53b}]^+$ ); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1737 ( $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{C}}$ ).

EA ( $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{F}_2\text{P}_2\text{Pt} \times \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): ber. C: 57,46%, H: 3,64%  
gef. C: 57,79%, H: 3,55%



5.4.5.4 [Pt<sup>0</sup>(dppbe)( $\eta^2$ -53c)] (57)

Es wurde **15** (125 mg, 0,175 mmol) mit **53c** (43 mg, 0,174 mmol) umgesetzt. Komplex **57** wurde durch Eindiffundieren von Pentan in eine gesättigte Toluol-Lösung des Rohproduktes analysenrein erhalten.

95 mg (0,107 mmol, 60%)

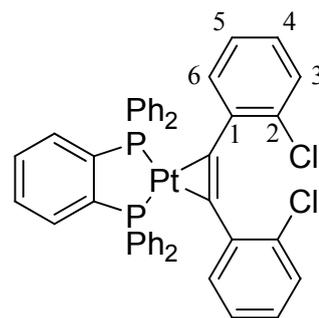
C<sub>44</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt (888,66 g/mol)

Smp.: 246,6–249,8°C (Zers.)

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 7,81 (m, 2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7,56 (m, 8H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,47 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7,37–7,24 (m, 14H, *o*- und *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und *H*-3), 7,18 (m, 2H, *H*-6), 7,01 (m, 2H, *H*-5), 6,95 (m, 2H, *H*-4); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 146,7 (m, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 137,0 (m, C-1), 135,6 (m, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 134,0 (m, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 133,5 (s, C-2), 133,2 (m, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 132,9 (s, C-6), 131,2 (s, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 130,2 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129,1 (s, C-3), 128,7 (s, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127,1 (s, C-5), 126,1 (s, C-4); <sup>31</sup>P NMR (81 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 47,47 (s mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 3152 Hz); MS (DEI, *m/z*): 888 (1%, [M]<sup>+</sup>), 852 (1%, [M – Cl]<sup>+</sup>), 676 (1%, [(dppbe)PtCl]<sup>+</sup>), 641 (2%, [(dppbe)Pt]<sup>+</sup>), 246 (40%, [53c]<sup>+</sup>) IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1751 ( $\tilde{\nu}_{C\equiv C}$ )

EA (C<sub>44</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt): ber. C: 59,47%, H: 3,63%, Cl: 7,98%

gef. C: 59,62%, H: 3,51%, Cl: 7,75%

5.4.5.5 [Pt<sup>0</sup>(dppbe)( $\eta^2$ -53d)] (58)

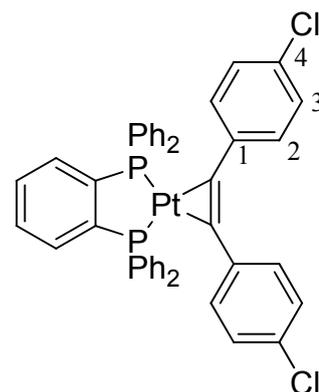
Es wurde **15** (140 mg, 0,197 mmol) mit **53d** (44 mg, 0,178 mmol) umgesetzt. Komplex **58** wurde durch Eindiffundieren von Pentan in eine gesättigte Toluol-Lösung des Rohproduktes analysenrein erhalten.

90 mg (0,101 mmol, 51%)

C<sub>44</sub>H<sub>32</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt (888,66 g/mol)

Smp.: 254,2–256,4°C (Zers.)

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 7,79 (m, 2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7,60 (m, 8H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,48 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7,43 (m, 4H, *H*-2), 7,38–7,30 (m, 12H, *m*- und *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,11 (m, 4H, *H*-3); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 146,5 (t, <sup>1</sup>J<sub>C,P</sub> = 43,8 Hz, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 135,6 (m, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 134,1 (m, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 133,4 (m, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 132,0 (s, C-2), 131,9 (s, C-1), 131,2 (s, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 130,3 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128,8 (m, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128,7 (s, C-4),



128,6 (s, C-3);  $^{31}\text{P}$  NMR (81 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 51,19 (s mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 3079$  Hz); MS (DEI,  $m/z$ ): 888 (1%,  $[\text{M}]^+$ ), 641 (1%,  $[(\text{dppbe})\text{Pt}]^+$ ), 248 (20%,  $[\mathbf{53d}]^+$ ) IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1736 ( $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{C}}$ ).

EA ( $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Pt} \times \frac{1}{3}$  Toluol): ber. C: 60,53%, H: 3,80%, Cl: 7,71%  
gef. C: 60,45%, H: 3,51%, Cl: 7,86%

#### 5.4.5.6 $[\text{Pt}^0(\text{dppbe})(\eta^2\text{-53f})]$ (**59**)

Es wurde **15** (175 mg, 0,246 mmol) mit **53f** (89 mg, 0,242 mmol) umgesetzt. Komplex **59** wurde durch Eindiffundieren von Pentan in eine gesättigte Toluol-Lösung des Rohproduktes analysenrein erhalten.

111 mg (0,110 mmol, 45%)

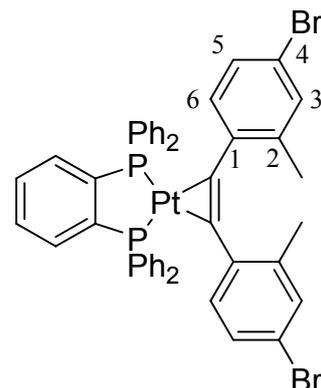
$\text{C}_{46}\text{H}_{36}\text{Br}_2\text{P}_2\text{Pt}$  (1005,61 g/mol)

Smp.:  $>230^\circ\text{C}$  (Zers.)

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 7,81 (m, 2H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7,50 (m, 10H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_4$  und *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,36 (m, 4H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,29 (m, 8H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,22 (s, 2H, *H*-3), 7,00 (m, 4H, *H*-5 und *H*-6), 1,96 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 146,4 (m, *ipso*- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 138,7 (m, C-2), 137,0 (m, C-1), 135,8 (m, *ipso*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 134,1 (m, *o*- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 133,1 (m, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 132,6 (s, C-6), 132,1 (s, C-3), 131,2 (s, *m*- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 130,1 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128,7 (m, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128,2 (s, C-5), 119,3 (s, C-4), 21,0 (s,  $\text{CH}_3$ );  $^{31}\text{P}$  NMR (81 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 51,59 (s mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 3143$  Hz); MS (DEI,  $m/z$ ): 1006 (2%,  $[\text{M}]^+$ ), 923 (2%,  $[\text{M} - \text{Br}]^+$ ), 721 (6%,  $[(\text{dppbe})\text{PtBr}]^+$ ), 641 (1%,  $[(\text{dppbe})\text{Pt}]^+$ ), 364 (2%,  $[\mathbf{53f}]^+$ ); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1763 ( $\tilde{\nu}_{\text{C}=\text{C}}$ ).

EA ( $\text{C}_{46}\text{H}_{36}\text{Br}_2\text{P}_2\text{Pt}$ ): ber. C: 54,94%, H: 3,61%, Br: 15,89%

gef. C: 55,16%, H: 3,69%, Br: 16,01%



5.4.5.7 [Pt<sup>0</sup>(dppbe)( $\eta^2$ -53g)] (60)

Es wurde **15** (129 mg, 0,181 mmol) mit **53g** (43 mg, 0,180 mmol) umgesetzt. Komplex **60** wurde durch Eindiffundieren von Pentan in eine gesättigte Toluollösung des Rohproduktes analysenrein erhalten.

54 mg (0,061 mmol, 43%)

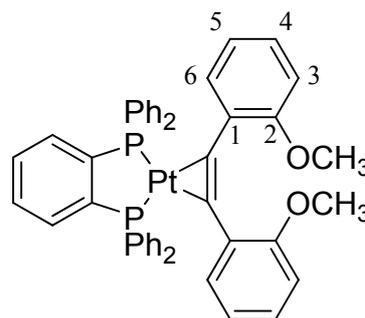
C<sub>46</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt (879,82 g/mol)

Smp.: 183°C (Zers.)

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 7,79 (m, 2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7,60 (m, 8H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,45 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7,29 (m, 12H, *m*- und *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,11 (m, 2H, *H*-6), 7,07 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7,2 Hz, 2H, *H*-4), 6,77 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8,4 Hz, 2H, *H*-3), 6,67 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7,2 Hz, 2H, *H*-5), 3,43 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 157,6 (s, C-2), 146,9 (m, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 136,3 (m, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 134,0 (m, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 133,3 (m, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 133,1 (s, C-6), 130,9 (s, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 129,9 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128,6 (m, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127,1 (s, C-4), 126,6 (m, C-1), 119,8 (s, C-5), 110,0 (s, C-3), 55,0 (s, OCH<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P NMR (81 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 51,66 (s mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 3107 Hz); MS (DEI, *m/z*): 879 (1%, [M]<sup>+</sup>), 641 (3%, [(dppbe)Pt]<sup>+</sup>), 486 (1%, [(dppbe)Pt – 2Ph]<sup>+</sup>), 238 (100%, [**53g**]<sup>+</sup>); IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1758 ( $\tilde{\nu}_{C=C}$ ).

EA (C<sub>46</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt × ½ Toluol): ber. C: 64,21%, H: 4,57%

gef. C: 63,98%, H: 4,81%

5.4.5.8 [Pt<sup>0</sup>(dppbe)( $\eta^2$ -53h)] (61)

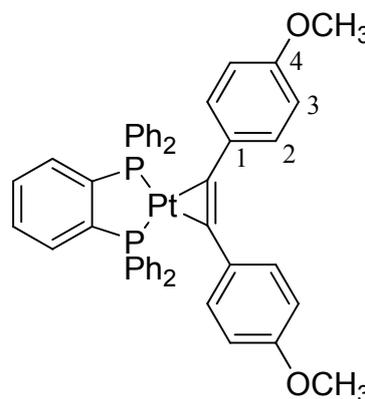
Es wurde **15** (140 mg, 0,197 mmol) mit **53h** (46 mg, 0,193 mmol) umgesetzt. Komplex **61** wurde durch Eindiffundieren von Pentan in eine gesättigte Toluollösung des Rohproduktes analysenrein erhalten.

68 mg (0,077 mmol, 39%)

C<sub>46</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt (879,82 g/mol)

Smp.: >230°C (Zers.)

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 7,79 (m, 2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7,65 (m, 8H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,48 (m, 6H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> und *H*-2), 7,34 (m, 12H, *m*- und *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6,68 (m, 4H, *H*-3), 3,76 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 158,5 (s, C-4), 146,9 (m, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 136,0 (m, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 134,0 (m, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 133,4 (m, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 132,4 (s, C-2),



131,0 (s, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 130,1 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128,7 (m, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128,0 (m, C-1), 113,8 (s, C-3), 55,6 (s, OCH<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P NMR (81 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 51,63 (s mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 3065 Hz); MS (DEI, *m/z*): 879 (1%, [M]<sup>+</sup>), 641 (2%, [(dppbe)Pt]<sup>+</sup>), 486 (1%, [(dppbe)Pt – 2Ph]<sup>+</sup>), 238 (100%, [53h]<sup>+</sup>); IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1743 ( $\tilde{\nu}_{C=C}$ ).

EA (C<sub>46</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt): ber. C: 62,80%, H: 4,35%

gef. C: 62,46%, H: 4,36%

#### 5.4.5.9 [Pt<sup>0</sup>(dppbe)( $\eta^2$ -53i)] (62)

Es wurde **15** (129 mg, 0,181 mmol) mit **53i** (37 mg, 0,179 mmol) umgesetzt. Komplex **62** wurde durch Eindiffundieren von Pentan in eine gesättigte Toluol-Lösung des Rohproduktes analysenrein erhalten.

113 mg (0,133 mmol, 74%)

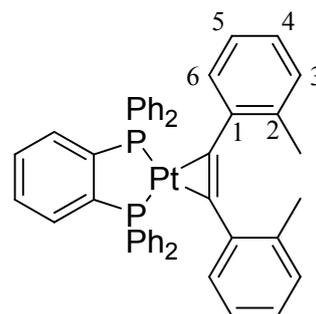
C<sub>46</sub>H<sub>38</sub>P<sub>2</sub>Pt (847,82 g/mol)

Smp.: 132°C (Zers.)

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 7,81 (m, 2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7,52 (m, 8H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,47 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7,36–7,26 (m, 12H, *m*- und *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,15 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7,6 Hz, 2H, H-6), 7,07 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7,2 Hz, 2H, H-3), 6,98 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7,2 Hz, 2H, H-4 oder H-5), 6,91 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7,2 Hz, 2H, H-4 oder H-5), 2,01 (s, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 146,7 (m, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 137,8 (m, C-2), 136,5 (m, C-1), 136,1 (m, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 134,1 (m, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 133,2 (m, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131,3 (s, C-6), 131,0 (s, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 129,9 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 129,4 (s, C-3), 128,6 (m, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 125,9 (s, C-4 oder C-5), 125,2 (s, C-4 oder C-5), 21,2 (s, CH<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P NMR (81 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 52,05 (s mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 3138 Hz); MS (DEI, *m/z*): 847 (100%, [M]<sup>+</sup>), 641 (60%, [(dppbe)Pt]<sup>+</sup>), 205 (20%, [53i]<sup>+</sup>); IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1778 und 1753 ( $\tilde{\nu}_{C=C}$ ).

EA (C<sub>46</sub>H<sub>38</sub>P<sub>2</sub>Pt): ber. C: 65,17%, H: 4,52%

gef. C: 64,88%, H: 4,46%



5.4.5.10 [Pt<sup>0</sup>(dppbe)( $\eta^2$ -53j)] (63)

Es wurde **15** (133 mg, 0,187 mmol) mit **53j** (34 mg, 0,188 mmol) umgesetzt. Komplex **63** wurde durch Eindiffundieren von Pentan in eine gesättigte Toluol-Lösung des Rohproduktes analysenrein erhalten.

75 mg (0,091 mmol, 49%)

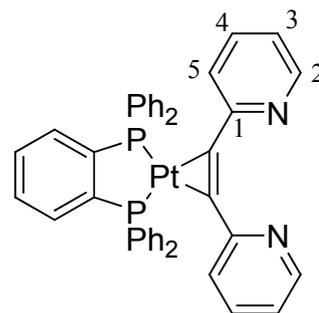
C<sub>42</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt (821,74 g/mol)

Smp.: 165°C (Zers.)

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 8,53 (m, 2H, *H*-2), 7,96 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7,8 Hz, 2H, *H*-5), 7,84 (m, 2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7,74 (m, 8H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,49 (m, 4H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> und *H*-4), 7,33 (m, 12H, *m*- und *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,01 (m, 2H, *H*-3); <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 153,5 (m, *C*-1), 149,7 (s, *C*-2), 146,5 (m, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 136,1 (s, *C*-4), 135,9 (m, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 134,2 (m, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 133,5 (s, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 131,1 (s, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 130,1 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128,6 (m, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127,4 (m, *C*-5), 121,0 (s, *C*-3); <sup>31</sup>P NMR (81 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 52,30 (s mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 3108 Hz); MS (FAB in nba, *m/z*): 822 (27%, [M]<sup>+</sup>), 641 (10%, [(dppbe)Pt]<sup>+</sup>), 485 (40%, [(dppbe)Pt – 2Ph]<sup>+</sup>); IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1736 ( $\tilde{\nu}_{C\equiv C}$ ).

EA (C<sub>42</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt): ber. C: 61,39%, H: 3,93%, N: 3,41%

gef. C: 61,54%, H: 3,81%, N: 3,35%

5.4.5.11 [Pt<sup>0</sup>(dppbe)( $\eta^2$ -53k)] (64)

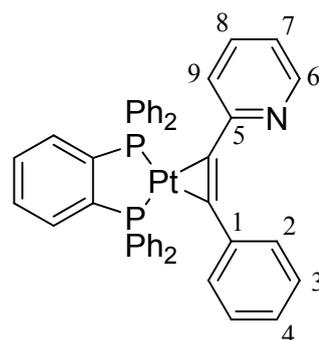
Es wurde **15** (112 mg, 0,157 mmol) mit **53k** (29 mg, 0,162 mmol) umgesetzt. Komplex **64** wurde durch Eindiffundieren von Pentan in eine gesättigte CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung des Rohproduktes analysenrein erhalten.

54 mg (0,066 mmol, 49%)

C<sub>43</sub>H<sub>33</sub>NP<sub>2</sub>Pt (820,75 g/mol)

Smp.: 138°C (Zers.)

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 8,61 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 4,2 Hz, 1H, *H*-6), 7,99 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7,0 Hz, 2H, *H*-2), 7,79 (m, 2H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7,67 (m, 8H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,48 (m, 2H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7,33 (m, 13H, *m*- und *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und *H*-8), 7,25 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7,7 Hz, 1H, *H*-5), 7,16 (m, 3H, *H*-3 und *H*-4), 6,97 (m, 1H, *H*-7); <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 154,6 (m, *C*-5), 149,8 (s, *C*-6), 146,4 (m, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 136,2 (s, *C*-8), 135,5 (m, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 134,0 (m, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> und *C*-1),



133,4 (m, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 132,7 (m, C-2), 131,1 (s, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 130,2 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128,7 (m, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 128,3 (s, C-3), 127,4 (s, C-9), 127,2 (s, C-4), 120,4 (s, C-7); <sup>31</sup>P NMR (81 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 51,28 (d mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 3063 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 55,1 Hz), 51,25 (d mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 3079 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 55,1 Hz); MS (FAB in nba, *m/z*): 821 (80%, [M]<sup>+</sup>), 641 (60%, [(dppbe)Pt]<sup>+</sup>), 486 (70%, [(dppbe)Pt – 2Ph]<sup>+</sup>); IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1736 ( $\tilde{\nu}_{C\equiv C}$ ).

EA (C<sub>43</sub>H<sub>33</sub>NP<sub>2</sub>Pt × THF): ber. C: 63,22%, H: 4,63%, N: 1,57%

gef. C: 63,26%, H: 4,67%, N: 1,56%

#### 5.4.5.12 [Pt<sup>0</sup>(dppn)( $\eta^2$ -53i)] (65)

Es wurde **14** (280 mg, 0,367 mmol) mit **53i** (75 mg, 0,367 mmol) umgesetzt. Komplex **65** wurde durch Eindiffundieren von Pentan in eine gesättigte Toluollösung des Rohproduktes analysenrein erhalten.

195 mg (0,217 mmol, 59%)

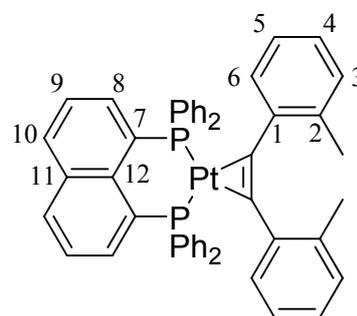
C<sub>50</sub>H<sub>40</sub>P<sub>2</sub>Pt (897,88 g/mol)

Smp.: 106°C (Zers.)

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 8,02 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8,0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1,2 Hz, 2H, H-10), 7,46 (m, 2H, H-8), 7,39 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7,5 Hz, 2H, H-9), 7,14 (m, 12H, *o*- und *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,02 (m, 8H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6,94 (m, 2H, H-6), 6,88 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7,4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1,5 Hz, 2H, H-5), 6,73 (m, 2H, H-3), 6,70 (m, 2H, H-4), 1,98 (s, 6H, CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 139,1 (m, C-12), 136,9 (m, C-2 und C-8), 136,2 (m, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 135,9 (m, C-1 und C-7), 133,6 (m, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 132,8 (s, C-10), 130,0 (s, C-3), 129,3 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und C-6), 128,2 (m, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127,1 (m, C-11), 125,2 (m, C-4, C-5 und C-9), 21,2 (s, CH<sub>3</sub>); <sup>31</sup>P NMR (81 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 17,43 (s mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 3049 Hz); MS (FAB in nba, *m/z*): 898 (2%, [M]<sup>+</sup>), 691 (6%, [(dppn)Pt]<sup>+</sup>), 535 (4, [(dppn)Pt – 2Ph]<sup>+</sup>); IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1775 und 1751 ( $\tilde{\nu}_{C\equiv C}$ ).

EA (C<sub>50</sub>H<sub>40</sub>P<sub>2</sub>Pt × Pentan): ber. C: 68,10%, H: 5,40%

gef. C: 67,91%, H: 5,25%



5.4.5.13 [Pt<sup>0</sup>(dppn)( $\eta^2$ -1,2-Bis(2-bromphenyl)acetylen)] (66)

Es wurde **14** (163 mg, 0,214 mmol) mit 1,2-Bis(2-bromphenyl)acetylen (72 mg, 0,214 mmol) umgesetzt. Komplex **66** wurde durch Eindiffundieren von Pentan in eine gesättigte Toluol-Lösung des Rohproduktes analysenrein erhalten.

117 mg (0,114 mmol, 53%)

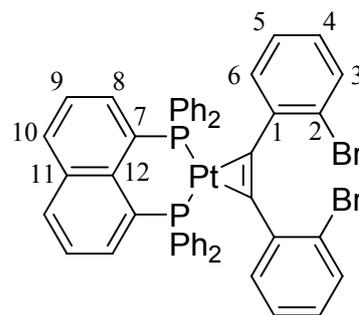
C<sub>48</sub>H<sub>34</sub>Br<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt (897,88 g/mol)

Smp.: >260°C (Zers.)

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 8,09 (m, 2H, *H*-10), 7,51 (m, 2H, *H*-8), 7,44 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 5,7 Hz, 2H, *H*-9), 7,39 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7,8 Hz, 2H, *H*-3), 7,20 (m, 12H, *o*- und *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7,07 (m, 8H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 6,86 (m, 6H, *H*-4, *H*-5 und *H*-6); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 139,0 (m, *C*-12), 138,2 (m, *C*-1), 136,7 (m, *C*-8), 135,5 (m, *ipso*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 135,2 (m, *C*-11), 133,2 (m, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 132,5 (s, *C*-10), 131,8 (s, *C*-3), 130,9 (s mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>3</sup>*J*<sub>C,Pt</sub> = 26,3 Hz, *C*-6), 129,0 (s, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 127,8 (m, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 126,7 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>C,P</sub> = 41,2 Hz, *C*-7), 126,2 (s, *C*-4 oder *C*-5), 126,0 (s, *C*-4 oder *C*-5), 124,9 (s, *C*-9), 122,6 (s mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>3</sup>*J*<sub>C,Pt</sub> = 15,9 Hz, *C*-2); <sup>31</sup>P NMR (243 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 12,87 (s mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>*J*<sub>P,Pt</sub> = 3076 Hz); MS (DEI, *m/z*): 1027 (5%, [M]<sup>+</sup>), 947 (12%, [M - Br]<sup>+</sup>), 770 (20%, [(dppn)PtBr]<sup>+</sup>), 691 (20%, [(dppn)Pt]<sup>+</sup>), 336 (100%, [1,2-Bis(2-bromphenyl)acetylen]<sup>+</sup>); IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 1751 ( $\bar{\nu}$ <sub>C≡C</sub>).

EA (C<sub>48</sub>H<sub>34</sub>Br<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt × 1/3 Benzol): ber. C: 57,00%, H: 3,44%, Br: 15,17%

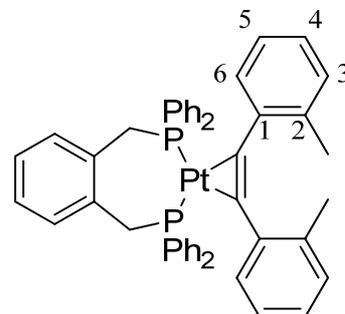
gef. C: 56,74%, H: 3,27%, Br: 14,95%

5.4.5.14 [Pt<sup>0</sup>(dpp(*o*-xyl))( $\eta^2$ -53i)] (67)

Es wurde **16** (140 mg, 0,189 mmol) mit **53i** (40 mg, 0,190 mmol) umgesetzt. Komplex **67** wurde durch Eindiffundieren von Pentan in eine gesättigte Toluol-Lösung des Rohproduktes analysenrein erhalten.

63 mg (0,072 mmol, 38%)

C<sub>48</sub>H<sub>42</sub>P<sub>2</sub>Pt (875,87 g/mol)



Smp.: 203°C (Zers.)

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 7,60 (m, 8H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,36 (m, 4H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,29 (m, 8H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6,93 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7,5$  Hz, 2H, *H*-6), 6,81 (dt,  $^3J_{\text{H,H}} = 7,3$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1,7$  Hz, 2H, *H*-5), 6,74 (m, 2H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 6,63 (m, 2H, *H*-4), 6,60 (m, 2H, *H*-3), 6,25 (m, 2H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 4,13 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 1,82 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 137,4 (m, *C*-2), 136,8 (m, *ipso*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 135,9 (m, *C*-1), 134,8 (s, *ipso*- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 133,7 (m, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 131,2 (s, *o*- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 129,9 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 129,6 (s, *C*-3), 129,1 (s, *C*-6), 128,2 (m, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 126,1 (s, *m*- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 125,3 (s, *C*-5), 124,8 (s, *C*-4), 38,9 (m,  $\text{CH}_2\text{P}$ ), 21,0 (s,  $\text{CH}_3$ );  $^{31}\text{P}$  NMR (81 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 13,58 (s mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 3449$  Hz); MS (FAB in nba,  $m/z$ ): 876 (1%,  $[\text{M}]^+$ ), 669 (4%,  $[(\text{dpp}(o\text{-xyl}))\text{Pt}]^+$ ); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1779 und 1754 ( $\tilde{\nu}_{\text{C}\equiv\text{C}}$ ).

EA ( $\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{P}_2\text{Pt} \times \text{Benzol}$ ): ber. C: 67,99%, H: 5,07%

gef. C: 67,52%, H: 5,38%

#### 5.4.5.15 $[\text{Pt}^0(\text{dpp}(o\text{-xyl}))(\eta^2\text{-1,2-Bis(2-bromphenyl)acetylen})]$ (**68**)

Es wurde **16** (170 mg, 0,230 mmol) mit 1,2-Bis(2-bromphenyl)acetylen (77 mg, 0,230 mmol) umgesetzt. Komplex **68** wurde durch Eindiffundieren von Pentan in eine gesättigte Toluol-Lösung des Rohproduktes analysenrein erhalten.

89 mg (0,090 mmol, 38%)

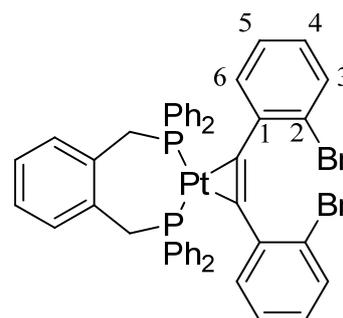
$\text{C}_{46}\text{H}_{36}\text{Br}_2\text{P}_2\text{Pt}$  (1005,61 g/mol)

Smp.: 222,0–224,6°C (Zers.)

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 7,65 (m, 8H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7,34 (m, 14H, *m*- und *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$  und *H*-3), 6,76 (m, 6H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_4$ , *H*-5 und *H*-6), 6,61 (m, 2H, *H*-4), 6,31 (m, 2H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 4,14 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{P}$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 139,3 (m, *C*-1), 136,1 (m, *ipso*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 134,7 (s, *ipso*- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 133,7 (m, *o*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 132,0 (s, *C*-3), 131,3 (s, *o*- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 131,0 (s, *C*-4), 130,1 (s, *p*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 128,3 (m, *m*- $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 126,6 (s, *m*- $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 126,3 (s, *C*-5 und *C*-6), 122,6 (m, *C*-2), 38,5 (m,  $\text{CH}_2\text{P}$ );  $^{31}\text{P}$  NMR (81 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 12,90 (s mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 3481$  Hz); MS (DEI,  $m/z$ ): 1006 (2%,  $[\text{M}]^+$ ), 925 (6%,  $[\text{M} - \text{Br}]^+$ ), 669 (8%,  $[(\text{dpp}(o\text{-xyl}))\text{Pt}]^+$ ), 336 (100%,  $[\text{1,2-Bis(2-bromphenyl)acetylen}]^+$ ); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1736 ( $\tilde{\nu}_{\text{C}\equiv\text{C}}$ ).

EA ( $\text{C}_{46}\text{H}_{36}\text{Br}_2\text{P}_2\text{Pt} \times \frac{1}{3} \text{Benzol}$ ): ber. C: 55,88%, H: 3,71%, Br: 15,49%

gef. C: 55,57%, H: 3,51%, Br: 15,22%



### 5.4.6 Allgemeines Vorgehen zur Belichtung der Pt<sup>0</sup>-Komplexe im kristallinen Zustand

Der entsprechende Komplex wurde in ein Probengläschen aus Pyrex<sup>®</sup>-Glas gegeben und dieses dem Sonnenlicht für die angegebenen Zeiträume ausgesetzt. Das Reaktionsgefäß wurde von Zeit zu Zeit gedreht, um einigermaßen konstante Belichtungsbedingungen zu garantieren. Anschließend wurde ein Teil der Probe in Benzol-d<sub>6</sub> gelöst und der Reaktionsfortschritt mittels <sup>31</sup>P NMR-Spektroskopie überprüft.

#### 5.4.6.1 Photolyse von **54**

Kristalle von **54** (11 mg, 0,011 mmol) wurden für etwa 12 Tage mit Sonnenlicht bestrahlt. Das integrierte <sup>31</sup>P NMR-Spektrum zeigte die Bildung von **54a** mit einer Ausbeute von 90% an.

<sup>31</sup>P NMR (81 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 51,17 (s mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 3102 Hz, **54**), 50,59 (d mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 2467 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 3,2 Hz, **54a**), 49,23 (d mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 1575 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 3,2 Hz, **54a**).

#### 5.4.6.2 Photolyse von **55**

Kristalle von **55** (15 mg, 0,018 mmol) wurden für etwa 13 Tage mit Sonnenlicht bestrahlt. Das integrierte <sup>31</sup>P NMR-Spektrum zeigte die Bildung von **55a** mit einer Ausbeute von 37% an.

<sup>31</sup>P NMR (81 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 51,22 (s mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 3143 Hz, **55**), 49,91 (s(br) mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 2419 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = nicht aufgelöst, **55a**), 48,64 (dd mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 1790 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 4,6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>P,F</sub> = 14,5 Hz, **55a**).

#### 5.4.6.3 Photolyse von **57**

Kristalle von **57** (12 mg, 0,014 mmol) wurden für etwa 12 Tage mit Sonnenlicht bestrahlt. Das integrierte <sup>31</sup>P NMR-Spektrum zeigte die Bildung von **57a** mit einer Ausbeute von 35% an.

<sup>31</sup>P NMR (81 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): 51,21 (s mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 3102 Hz, **57**), 50,59 (d mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 2468 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 2,4 Hz, **57a**), 49,15 (d mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 1775 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 2,4 Hz, **57a**).

#### 5.4.6.4 Photolyse von **58**

Kristalle von **58** (5 mg, 0,006 mmol) wurden für etwa 12 Tage mit Sonnenlicht bestrahlt. Das integrierte  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum zeigte die Bildung von **58a** mit einer Ausbeute von 55% an.

$^{31}\text{P}$  NMR (81 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 51,21 (s mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 3102$  Hz, **58**), 50,58 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 2467$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 2,5$  Hz, **58a**), 49,14 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 1573$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 2,5$  Hz, **58a**).

#### 5.4.6.5 Photolyse von **59**

Kristalle von **59** (16 mg, 0,016 mmol) wurden für 12 Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt. Das integrierte  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum zeigte die Bildung von **59a** mit einer Ausbeute von 45% an.

$^{31}\text{P}$  NMR (81 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 51,77 (s mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 3132$  Hz, **59**), 50,22 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 2454$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 3,0$  Hz, **59a**), 48,89 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 1615$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 3,0$  Hz, **59a**).

#### 5.4.6.6 Photolyse von **62**

Kristalle von **62** (13 mg, 0,015 mmol) wurden für 12 Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt. Das integrierte  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum zeigte die Bildung von **62a** mit einer Ausbeute von 25% an.

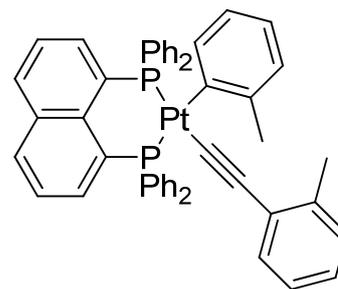
$^{31}\text{P}$  NMR (81 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 52,38 (s mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 3149$  Hz, **62**), 50,50 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 2469$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 2,8$  Hz, **62a**), 48,57 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 1561$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 2,8$  Hz, **62a**).

#### 5.4.6.7 Photolyse der Komplexe **56**, **60**, **61**, **63**, **64**, und **67**

Kristalle der angeführten Verbindungen (12 mg, 0,014–0,015 mmol) wurden für 14 Tage mit Sonnenlicht bestrahlt. Nach dieser Zeit war im  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum kein Indiz für eine C–C-Aktivierung zu finden. Die Signale der  $\text{Pt}^0$ -Ausgangskomplexe lagen unverändert vor.

#### 5.4.6.8 Photolyse von **65** und Isolierung von **65a**

Gelbe Kristalle von **65** (98 mg, 0,110 mmol) wurden unter gelegentlichem Wenden der Probe für 50 Tage mit Sonnenlicht bestrahlt, um möglichst vollständigen Umsatz zu gewährleisten. Der Reaktionsfortschritt wurde  $^{31}\text{P}$  NMR-spektroskopisch überwacht. Nach Beendigung der Reaktion wurde **65a** als gelbes Pulver erhalten.



88 mg (0,098 mmol, 88%)

$\text{C}_{50}\text{H}_{40}\text{P}_2\text{Pt}$  (897,88 g/mol)

Smp.: 175°C (Zers.)

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 8,08 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8,0$  Hz, 2H), 7,62–7,41 (m, 8H), 7,37–7,16 (m, 10H), 7,06 (m, 2H), 7,01–6,79 (m, 6H), 6,73 (m, 3H), 6,60 (m, 2H), 6,42 (m, 1H), 2,40 (s, 3H), 1,88 (s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR (50 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 159,7 (m), 143,1 (m), 138,9 (s), 138,5 (s), 136,4 (m, 2 verschiedene C-Atome), 135,1 (s), 134,7 (m, 2 verschiedene C-Atome), 134,2 (m, 2 verschiedene C-Atome), 133,7 (m, 2 verschiedene C-Atome), 131,5 (s), 130,7 (s), 130,2 (s), 128,9 (m), 128,5 (m, 3 verschiedene C-Atome), 127,8 (m), 125,7 (m), 124,9 (m, 2 verschiedene C-Atome), 123,8 (m), 121,3 (s), 26,9 (s), 20,1 (s);  $^{31}\text{P}$  NMR (81 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 11,92 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 2427$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 34,0$  Hz), 8,98 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 1499$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 34,0$  Hz); MS (DEI,  $m/z$ ): 897 (20%,  $[\text{M}]^+$ ), 691 (20%,  $[(\text{dppn})\text{Pt}]^+$ ), 206 (100%,  $[\mathbf{53i}]^+$ ); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2112 ( $\tilde{\nu}_{\text{C}\equiv\text{C}}$ ).

EA ( $\text{C}_{48}\text{H}_{42}\text{P}_2\text{Pt} \times \frac{1}{4} \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ): ber. C: 65,67%, H: 4,44%

gef. C: 65,90%, H: 4,57%

#### 5.4.6.9 Photolyse von **66**

Kristalle von **66** (12 mg, 0,012 mmol) wurden für 11 Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt. Das  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum zeigte die exklusive und vollständige Bildung von **66a** an.

$^{31}\text{P}$  NMR (81 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 10,49 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 2382$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 35,0$  Hz), 7,76 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 1642$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 35,0$  Hz).

#### 5.4.6.10 Photolyse von **68**

Kristalle von **68** (12 mg, 0,014 mmol) wurden für 11 Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt. Das  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum zeigte die Bildung von **68a** lediglich in Spuren an.

$^{31}\text{P}$  NMR (81 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 13,64 (s mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 2382$  Hz, **68**) 3,64 (d,  $^1J_{\text{P,Pt}}$  nicht bestimmbar,  $^2J_{\text{P,Pt}} = 21,1$  Hz, **68a**), -1,66 (d,  $^1J_{\text{P,Pt}}$  nicht bestimmbar,  $^2J_{\text{P,Pt}} = 21,1$  Hz, **68a**).

#### 5.4.7 Photolyse der Komplexe in Lösung im NMR-Maßstab

Der jeweilige (Bisphosphan) $\text{Pt}^0(\eta^2\text{-tolan})$ -Komplex (10–15 mg) wurde in Benzol- $d_6$  gelöst und in ein Inert-NMR-Röhrchen überführt. Nun wurde, wie in Abschnitt 3.4.3 erwähnt, mit einer Leuchtdiode ( $\lambda = 365$  nm) belichtet und der Reaktionsverlauf mittels  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektroskopie verfolgt. Die in Abschnitt 3.4.1 erläuterten Photolyseexperimente unter Verwendung von Sonnenlicht, wurden ebenfalls in Benzol-Lösung, jedoch in einem normalen NMR-Röhrchen durchgeführt. Hier erfolgte die Belichtung für jeweils etwa 3 bis 6 Tage.

##### 5.4.7.1 Photolyse von 54

Es wurde insgesamt für 160 min. belichtet.

$^{31}\text{P}$  NMR (81 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 50,56 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 2468$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 3,0$  Hz, **54a**), 49,35 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 1658$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 3,2$  Hz, **54b**), 49,26 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 1576$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 3,0$  Hz, **54a**), 43,14 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 3988$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 3,2$  Hz, **54b**).

##### 5.4.7.2 Photolyse von 55

Es wurde insgesamt für 215 min belichtet.

$^{31}\text{P}$  NMR (81 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 50,12 (s (br) mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 2439$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 5,1$  Hz, **55a**), 48,64 (dd mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 1808$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 5,2$  Hz,  $^4J_{\text{P,F}} = 14,6$  Hz, **55a**).

##### 5.4.7.3 Photolyse von 56

Es wurde insgesamt für 320 min. belichtet.

$^{31}\text{P}$  NMR (81 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 50,59 (s (br) mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 2466$  Hz, **56a**), 49,11 (s (br) mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 1570$  Hz, **56a**).<sup>36</sup>

<sup>36</sup> Die Kopplungskonstante  $^2J_{\text{P,P}}$  ist hier nicht aufgelöst, deshalb sind lediglich breite Singulettssignale zu detektieren.

#### 5.4.7.4 Photolyse von 57

Es wurde insgesamt für 100 min. belichtet.

$^{31}\text{P}$  NMR (81 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 50,45 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 2444$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 4,9$  Hz, **57a**), 49,11 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 1754$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 4,9$  Hz, **57a**).

#### 5.4.7.5 Photolyse von 58

Es wurde insgesamt für 100 min. belichtet.

$^{31}\text{P}$  NMR (81 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 50,59 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 2466$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 3,2$  Hz, **58a**), 47,11 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 1572$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 3,2$  Hz, **58a**).

#### 5.4.7.6 Photolyse von 59

Es wurde insgesamt für 40 min. belichtet.

$^{31}\text{P}$  NMR (81 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 50,24 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 2453$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 3,4$  Hz, **59a**), 49,35 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 1653$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 3,0$  Hz, **59b**), 48,90 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 1616$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 3,4$  Hz, **59a**), 43,30 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 4010$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 3,0$  Hz, **59b**).

#### 5.4.7.7 Photolyse von 60

Es wurde insgesamt für 355 min. belichtet.

$^{31}\text{P}$  NMR (81 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 51,68 (s mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 3129$  Hz, **60**), 49,42 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 2472$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 5,2$  Hz, **60a**), 47,56 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 1686$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 5,2$  Hz, **60a**).

#### 5.4.7.8 Photolyse von 61

Es wurde insgesamt für 355 min. belichtet.

$^{31}\text{P}$  NMR (81 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 51,75 (s mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 3090$  Hz, **61**), 50,56 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 2473$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 1,6$  Hz, **61a**), 49,14 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 1532$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 1,6$  Hz, **61a**).

#### 5.4.7.9 Photolyse von 62

Es wurde insgesamt für 200 min. belichtet.

$^{31}\text{P}$  NMR (81 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 52,37 (s mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 3150$  Hz, **62**), 50,48 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 2468$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 2,9$  Hz, **62a**), 48,54 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 1561$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 2,9$  Hz, **62a**).

#### 5.4.7.10 Photolyse von 63, 64 und 67

Es wurde insgesamt für etwa 5 h belichtet. Im Fall von **63** bzw. **64** waren in den  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektren lediglich Signale von undefinierten Zersetzungsprodukten zu beobachten. Die Signale von **67** lagen nach der Belichtung unverändert vor.

#### 5.4.7.11 Photolyse von 65

Es wurde insgesamt für 360 min. belichtet.

$^{31}\text{P}$  NMR (81 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 17,48 (s mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 3058$  Hz, **65**), 12,42 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 2406$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 32,8$  Hz, **65a**), 9,85 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 1482$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 32,8$  Hz, **65a**).

#### 5.4.7.12 Photolyse von 66

Es wurde insgesamt für 20 min. belichtet.

$^{31}\text{P}$  NMR (81 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 10,49 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 2386$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 34,8$  Hz, **66a**), 9,89 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 1535$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 36,5$  Hz, **66b**), 7,76 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 1642$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 34,8$  Hz, **66a**), 6,17 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 3906$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 36,5$  Hz, **66b**).

#### 5.4.7.13 Photolyse von 68

Es wurde insgesamt für 400 min. belichtet.

$^{31}\text{P}$  NMR (81 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ): 13,64 (s mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 3058$  Hz, **68**), 3,63 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 2553$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 20,3$  Hz, **68a**), -1,67 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 1789$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 20,3$  Hz, **68a**).

### 5.4.8 Allgemeines Vorgehen zur Belichtung der Komplexe in Lösung im präparativen Maßstab

Zur Durchführung von Photoreaktionen im präparativen Maßstab wurde der entsprechende Komplex in einem 100 mL Rundkolben in Toluol gelöst und der verschlossene Kolben der Sonnenstrahlung ausgesetzt. Hier erfolgte die Reaktionskontrolle mittels DC. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgereinigt.

#### 5.4.8.1 Photolyse von **6** und Isolierung von **6a** und **6b**

Eine Lösung von Komplex **6** (204 mg, 0,209 mmol) in Toluol (100 mL) wurde für 14 Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt. Komplexe **6a** (weißer Feststoff) und **6b** (gelbe Kristalle) wurden nach säulenchromatographischer Trennung (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) analysenrein erhalten.

**6a**:

70 mg (0,072 mmol, 34%)

C<sub>44</sub>H<sub>32</sub>Br<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt (977,85 g/mol)

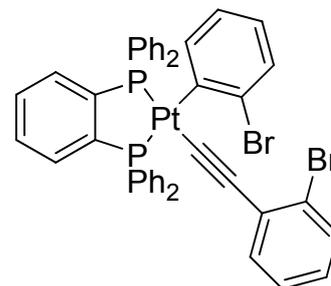
Smp.: 140–141°C

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 8,51 (m, 2H), 7,79 (m, 1H), 7,73–7,65 (m, 3H), 7,61 (m, 1H), 7,50–7,40 (m, 11H), 7,36 (m, 3H), 7,25 (m, 2H), 7,16–6,98 (m, 5H), 6,95 (t,

<sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7,0 Hz, 1H), 6,86 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8,0 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2,0 Hz, 1H), 6,77 (m, 1H), 6,69 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7,5 Hz); <sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 143,4 (m), 139,6 (m), 134,9 (m), 134,4 (s), 134,2 (s), 134,0 (s), 133,6 (m), 133,4 (s), 132,7 (s), 132,4 (s), 132,0 (s), 131,2 (m), 130,4 (s), 129,6–128,6 (m, 3 verschiedene C-Atome), 127,6 (s), 126,7 (s), 126,3 (s), 125,6 (m, 2 verschiedene C-Atome), 125,0 (s), 124,3 (m), 107,8 (m, C≡C), 92,5 (s, C≡C); <sup>31</sup>P NMR (81 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 50,10 (d mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 2473 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 5,5 Hz), 46,51 (d mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 1767 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 5,5 Hz); MS (FAB in nba, m/z): 977 (7%, [M]<sup>+</sup>), 897 (20%, [M – Br]<sup>+</sup>), 821 (6%, [M – (o-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)]<sup>+</sup>), 797 (10%, [M – (C≡C-(o-Br-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>))]<sup>+</sup>), 721 (63%, [(dppbe)PtBr]<sup>+</sup>), 641 (37%, [(dppbe)Pt]<sup>+</sup>), 485 (100%, [(dppbe)Pt – 2Ph]<sup>+</sup>); IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2115 (ν<sub>C≡C</sub>).

EA (C<sub>44</sub>H<sub>32</sub>Br<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt): ber. C: 54,06%, H: 3,30%, Br: 16,35%

gef. C: 54,00%, H: 3,30%, Br: 16,12%



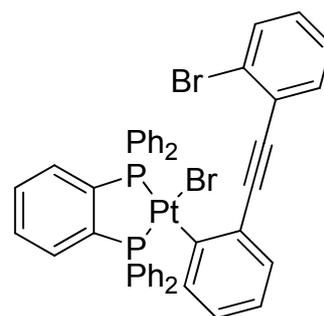
**6b:**

87 mg (0,090 mmol, 43%)

 $C_{44}H_{32}Br_2P_2Pt$  (977,85 g/mol)

Smp.: 153–155°C

$^1H$  NMR (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ ): 7,83 (m, 2H), 7,72–7,56 (m, 6H), 7,54–7,43 (m, 8H), 7,42–7,27 (m, 5H), 7,25–7,20 (m, 3H), 7,15–7,10 (m, 2H), 7,09–7,04 (m, 2H), 6,99–6,91 (m, 2H), 6,80–6,75 (m, 2H);  $^{13}C$  NMR (50 MHz,  $CD_2Cl_2$ ): 144,4



(m), 137,5 (m), 134,6–133,6 (m, 5 verschiedene C-Atome), 133,4 (s), 132,5 (s), 132,4 (s), 132,0–131,3 (m, 4 verschiedene C-Atome), 130,4 (s), 129,6 (m, 3 verschiedene C-Atome), 129,0 (s), 128,9 (s), 128,6 (s), 128,5 (s), 127,4 (m), 127,2 (s), 123,1 (s), 100,2 (s), 87,4 (s);  $^{31}P$  NMR (81 MHz,  $CD_2Cl_2$ ): 48,85 (d mit  $^{195}Pt$ -Sat.,  $^1J_{P,Pt} = 1749$  Hz,  $^2J_{P,P} = 4,7$  Hz), 42,87 (d mit  $^{195}Pt$ -Sat.,  $^1J_{P,Pt} = 4064$  Hz,  $^2J_{P,P} = 4,7$  Hz); MS (FAB in nba,  $m/z$ ): 977 (7%,  $[M]^+$ ), 897 (25%  $[M - Br]^+$ ), 721 (100%,  $[(dppbe)PtBr]^+$ ), 641 (20%,  $[(dppbe)Pt]^+$ ), 485 (70%,  $[(dppbe)Pt - 2Ph]^+$ ); IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 2110 ( $\tilde{\nu}_{C\equiv C}$ ).

EA ( $C_{44}H_{32}Br_2P_2Pt$ ): ber. C: 54,06%, H: 3,30%, Br: 16,35%

gef. C: 54,35%, H: 3,60%, Br: 16,82%

**5.4.8.2 Photolyse von 54 und Isolierung von 54a**

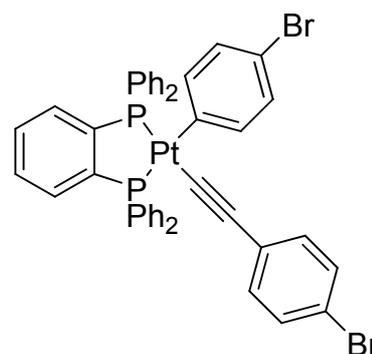
Eine Lösung von Komplex **54** (120 mg, 0,123 mmol) in Toluol (60 mL) wurde für 30 Tage mit Sonnenlicht bestrahlt. Säulenchromatographie ( $SiO_2$ ;  $CH_2Cl_2$ /Hexan  $\rightarrow$   $CH_2Cl_2$ ) lieferte **54a** als blass-gelben Feststoff. Versuche, **54b** auf diese Weise zu isolieren, waren jedoch nicht erfolgreich.

45 mg (0,046 mmol, 37%)

 $C_{44}H_{32}Br_2P_2Pt$  (977,85 g/mol)

Smp.: 158°C (Zers.)

$^1H$  NMR (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ ): 7,75 (m, 5H), 7,67 (m, 1H), 7,54–7,42 (m, 11H), 7,34 (m, 8H), 7,20 (m, 2H), 7,05 (m, 1H), 6,97 (m, 2H), 6,81 (m, 2H);  $^{13}C$  NMR (50 MHz,  $CD_2Cl_2$ ): 155,2 (m), 139,8 (m), 134,4 (m), 134,1 (m, 3 verschiedene C-Atome), 132,8 (s), 132,5 (m, 2 verschiedene C-Atome), 131,9 (s), 131,2 (m, 2 verschiedene C-Atome), 130,0 (m), 129,6 (s), 129,0 (m, 2 verschiedene C-Atome), 119,0 (s), 116,8 (s);  $^{31}P$  NMR (81 MHz,  $CD_2Cl_2$ ):



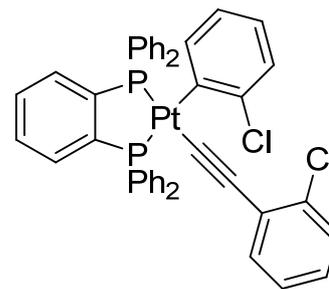
50,33 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 2493$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 4,0$  Hz), 49,01 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 1603$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 4,0$  Hz); MS (DEI,  $m/z$ ): 977 (1%,  $[\text{M}]^+$ ), 897 (1%,  $[\text{M} - \text{Br}]^+$ ); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2112 ( $\tilde{\nu}_{\text{C}\equiv\text{C}}$ ).

EA ( $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{P}_2\text{Pt}$ ): ber. C: 54,06%, H: 3,30%, Br: 16,35%

gef. C: 54,27%, H: 3,38%, Br: 16,76%

### 5.4.8.3 Photolyse von 57 und Isolierung von 57a

Eine Lösung von Komplex **57** (63 mg, 0,071 mmol) in Toluol (50 mL) wurde für 21 Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$  2/1  $\rightarrow$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und anschließender Kristallisation (THF/Pentan) konnte **57a** als blass-gelbes Pulver isoliert werden.



34 mg (0,038 mmol, 54%)

$\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{Pt}$  (888,66 g/mol)

Smp.: 261,3–263,6°C (Zers.)

$^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 7,92 (m, 2H), 7,70 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7,2$  Hz, 1H), 7,61 (m, 3H), 7,46–7,17 (m, 16H), 7,08 (m, 3H), 6,95 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7,2$  Hz, 1H), 6,88 (m, 4H), 6,66 (m, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (151 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 154,4 (m), 144,8–142,6 (m, 3 verschiedene C-Atome), 139,0 (s), 135,0–133,5 (m, 6 verschiedene C-Atome), 132,4 (m), 131,2 (m, 2 verschiedene C-Atome), 128,9 (m, 4 verschiedene C-Atome), 126,1 (d,  $J_{\text{C,P}} = 10$  Hz), 125,3 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^2J_{\text{C,P}} = 6,5$  Hz,  $^1J_{\text{C,Pt}} = 56,4$  Hz), 124,0 (s), 118,1 (m,  $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 106,2 (m,  $\text{C}\equiv\text{C}$ );  $^{31}\text{P}$  NMR (243 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 46,53 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 2466$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 5,0$  Hz), 43,50 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{\text{P,Pt}} = 1771$  Hz,  $^2J_{\text{P,P}} = 5,0$  Hz); MS (DEI,  $m/z$ ): 889 (20%,  $[\text{M}]^+$ ), 853 (30%,  $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ ), 676 (40%,  $[(\text{dppbe})\text{PtCl}]^+$ ), 641 (30%,  $[(\text{dppbe})\text{Pt}]^+$ ); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2110 ( $\tilde{\nu}_{\text{C}\equiv\text{C}}$ ).

EA ( $\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{P}$ ): ber. C: 59,47%, H: 3,63%, Cl: 7,98%

gef. C: 59,41%, H: 3,70%, Cl: 7,91%

5.4.8.4 Photolyse von **59** und Isolierung von **59a** und **59b**

Eine Lösung von Komplex **59** (237 mg, 0,236 mmol) in Toluol (50 mL) wurde für 21 Tage mit Sonnenlicht bestrahlt. Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan 2/1 → CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und anschließende Kristallisation (THF/Pentan) lieferte Verbindung **59a** als weißes Pulver und **59b** als gelbe Kristalle in analysenreiner Form.

**59a:**

46 mg (0,046 mmol, 19%)

C<sub>46</sub>H<sub>36</sub>Br<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt (1005,61 g/mol)

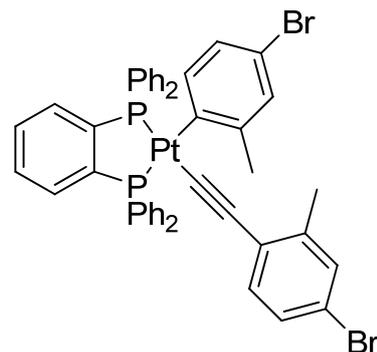
Smp.: >230°C (Zers.)

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 7,84 (m, 2H), 7,77 (m, 1H), 7,66 (m, 5H), 7,56–7,38 (m, 12H), 7,24 (m, 2H), 7,12 (s, 1H), 7,02 (dd, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8,2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1,9 Hz, 1H), 6,92 (m, 4H), 6,83 (m, 1H), 6,73 (m, 1H), 1,94 (s, 3H), 1,93 (s, 3H);

<sup>13</sup>C NMR (50 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 147,3 (m), 141,8 (m), 138,3 (m), 134,4 (m, 3 verschiedene C-Atome), 133,8 (m), 132,7 (m, 3 verschiedene C-Atome), 131,8 (m, 2 verschiedene C-Atome), 131,1 (m), 129,1 (m, 2 verschiedene C-Atome), 128,7 (m), 128,2 (s), 126,5 (m), 118,4 (s), 116,9 (s), 26,0 (s), 20,6 (s); <sup>31</sup>P NMR (81 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 50,08 (d mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 2474 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 4,0 Hz), 48,86 (d mit <sup>195</sup>Pt-Sat., <sup>1</sup>J<sub>P,Pt</sub> = 1639 Hz, <sup>2</sup>J<sub>P,P</sub> = 4,0 Hz); MS (DEI, *m/z*): 1006 (4%, [M]<sup>+</sup>), 925 (4%, [M – Br]<sup>+</sup>), 719 (75%, [(dppbe)PtBr]<sup>+</sup>), 641 (12%, [(dppbe)Pt]<sup>+</sup>), 364 (10%, [**53f**]<sup>+</sup>); IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2110 (δ<sub>C≡C</sub>).

EA (C<sub>46</sub>H<sub>36</sub>Br<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt): ber. C: 54,94%, H: 3,61%, Br: 15,89%

gef. C: 55,28%, H: 3,59%, Br: 15,31%



**59b:**

40 mg (0,040 mmol, 17%)

 $C_{46}H_{36}Br_2P_2Pt$  (1005,61 g/mol)

Smp.: 151°C (Zers.)

 $^1H$  NMR (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ ): 7,76 (m, 4H), 7,63

(m, 1H), 7,51 (m, 11H), 7,38 (m, 10H), 7,29 (m,

2H), 6,98 (m, 2H), 6,80 (d,  $^3J_{H,H} = 7,0$  Hz, 1H),2,45 (s, 3H), 2,13 (s, 3H);  $^{13}C$  NMR (50 MHz, $CD_2Cl_2$ ): 142,2 (m), 139,0 (m), 138,1 (m), 136,5

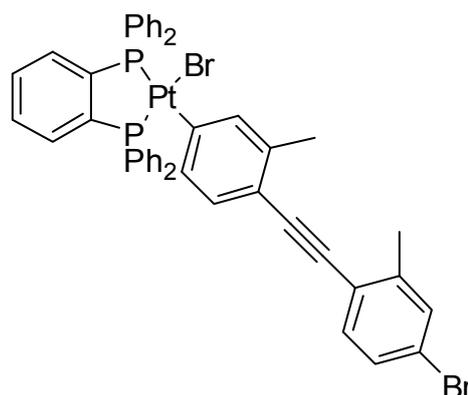
(m), 135,4 (m), 134,0 (m, 5 verschiedene C-Atome), 133,1 (s), 132,6 (m), 131,6 (m), 131,3

(s), 130,1 (m), 128,9 (m, 3 verschiedene C-Atome), 123,6 (s), 121,5 (s), 117,0 (m), 95,6

(s), 89,5 (s), 21,0 (s), 20,7 (s);  $^{31}P$  NMR (81 MHz,  $CD_2Cl_2$ ): 49,64 (d mit  $^{195}Pt$ -Sat.,  $^1J_{P,Pt} =$ 1684 Hz,  $^2J_{P,P} = 3,5$  Hz), 43,01 (d mit  $^{195}Pt$ -Sat.,  $^1J_{P,Pt} = 4090$  Hz,  $^2J_{P,P} = 3,5$  Hz); MS (DEI, $m/z$ ): 1006 (2%,  $[M]^+$ ), 924 (4%,  $[M - Br]^+$ ), 721 (35%,  $[(dppbe)PtBr]^+$ ), 641 (10%, $[(dppbe)Pt]^+$ ), 284 (70%,  $[53f - Br]^+$ ); IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): 2205 ( $\tilde{\nu}_{C=C}$ ).EA ( $C_{46}H_{36}Br_2P_2Pt \times 2$  THF):

ber. C: 56,41%, H: 4,56%, Br: 13,90%

gef. C: 56,84%, H: 3,49%, Br: 14,03%

**5.4.8.5 Photolyse von 66 und Isolierung von 66a und 66b**

Eine Lösung von **66** (105 mg, 0,102 mmol) in Toluol (70 mL) wurde für 13 Tage dem Sonnenlicht ausgesetzt, woraufhin die gelbe Farbe von **66** zusehens verblasste. Nach säulenchromatographischer Trennung des gelblichen Rückstandes ( $SiO_2$ ;  $CH_2Cl_2$ /Hexan 2/1  $\rightarrow$   $CH_2Cl_2$ ) und anschließender Kristallisation (THF/Pentan) konnten **66a** sowie **66b** in Form gelber Kristalle analysenrein erhalten werden.

**66a:**

41 mg (0,040 mmol, 39%)

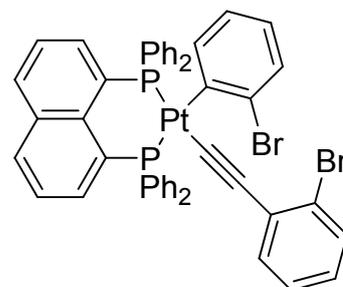
 $C_{48}H_{34}Br_2P_2Pt$  (1027,62 g/mol)

Smp.: 250,6–252,1°C (Zers.)

 $^1H$  NMR (400 MHz,  $CD_2Cl_2$ ): 8,10 (t,  $^3J_{H,H} = 8,0$  Hz, 2H),

7,67–7,58 (m, 4H), 7,49–7,37 (m, 4H), 7,30–7,17 (m, 11H),

7,10 (m, 1H), 7,04–6,91 (m, 8H), 6,81 (m, 1H), 6,61 (m, 2H),

6,52 (m, 1H);  $^{13}C$  NMR (100 MHz,  $CD_2Cl_2$ ): 139,5 (m, 3 verschiedene C-Atome), 136,5

(m, 2 verschiedene C-Atome), 135,7 (m), 134,9 (m), 134,0 (m, 5 verschiedene C-Atome), 133,5 (s), 131,8 (s), 131,5 (m), 130,9 (m), 130,1 (m), 128,5–127,9 (m, 3 verschiedene C-Atome), 126,3 (s), 126,1 (s), 125,8 (t,  $J_{C,P} = 8,1$  Hz), 125,5 (m), 123,6 (s), 124,7 (m);  $^{31}\text{P}$  NMR (81 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 9,81 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{P,Pt} = 2393$  Hz,  $^2J_{P,P} = 35,6$  Hz), 7,27 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{P,Pt} = 1653$  Hz,  $^2J_{P,P} = 35,6$  Hz); MS (DEI,  $m/z$ ): 947 (30%,  $[\text{M} - \text{Br}]^+$ ), 772 (100%,  $[(\text{dppn})\text{PtBr}]^+$ ), 692 (65%,  $[(\text{dppn})\text{Pt}]^+$ ), 535 (40%,  $[(\text{dppn})\text{Pt} - 2\text{Ph}]^+$ ); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2114 ( $\tilde{\nu}_{\text{C}\equiv\text{C}}$ ).

EA ( $\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{P}_2\text{Pt}$ ): ber. C: 56,10%, H: 3,33%, Br: 15,55%  
gef. C: 56,33%, H: 3,21%, Br: 15,26%

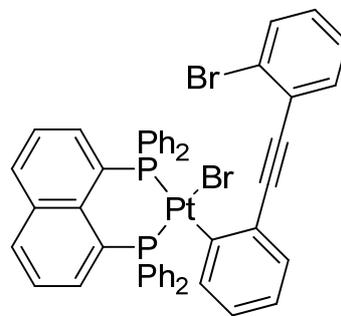
**66b:**

36 mg (0,035 mmol, 34%)

$\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{P}_2\text{Pt}$  (1027,62 g/mol)

Smp.:  $>260^\circ\text{C}$  (Zers.)

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 8,17 (m 2H), 7,61 (m, 2H), 7,48–6,94 (m, 28H), 6,59 (m, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 139,5 (m), 136,3 (m), 136,0 (m), 135,1 (m), 134,5 (m), 133,9 (m), 133,3 (m, 3 verschiedene C-Atome), 131,9



(s), 130,8 (s), 139,7 (m, 2 verschiedene C-Atome), 128,6 (s), 128,0 (m, 2 verschiedene C-Atome), 127,3 (m), 126,9 (m), 126,8 (s), 125,3 (m, 2 verschiedene C-Atome), 121,7 (s), 87,7 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ), 80,4 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ );  $^{31}\text{P}$  NMR (81 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ): 9,85 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{P,Pt} = 1553$  Hz,  $^2J_{P,P} = 37,3$  Hz), 5,73 (d mit  $^{195}\text{Pt}$ -Sat.,  $^1J_{P,Pt} = 3972$  Hz,  $^2J_{P,P} = 37,3$  Hz); MS (DEI,  $m/z$ ): 947 (20%,  $[\text{M} - \text{Br}]^+$ ), 770 (20%,  $[(\text{dppn})\text{PtBr}]^+$ ), 692 (15%,  $[(\text{dppn})\text{Pt}]^+$ ); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2110 ( $\tilde{\nu}_{\text{C}\equiv\text{C}}$ ).

EA ( $\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{P}_2\text{Pt} \cdot \frac{1}{2}$  Pentan): ber. C: 57,02%, H: 3,79%, Br: 15,02%  
gef. C: 57,25%, H: 3,75%, Br: 14,32%

#### 5.4.9 Untersuchungen zur thermischen Stabilität der Insertionsprodukte

Die Verbindungen **54**, **55**, **57**, **58**, **59**, **60**, **62**, **65** und **66** (10–15 mg) wurden in Benzol- $d_6$  gelöst und in einen Inerten NMR-Röhrchen unter einer Argon- bzw. Stickstoffatmosphäre mit einer UV-Lampe ( $\lambda = 365$  nm) bestrahlt. Mittels Integration der Signale im jeweiligen  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum konnte der Anteil des generierten C–C- sowie für **54**, **59** und **66** auch der des C–Br-aktivierten Produktes bestimmt werden. Anschließend wurden die Proben lichtgeschützt auf  $100^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach vier definierten Zeitintervallen wurde je ein  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektrum registriert und die Signale der  $\text{Pt}^0$ - sowie  $\text{Pt}^{\text{II}}$ -Komponenten integriert um den Verlauf der Reaktion zu dokumentieren. Aus diesen Integralwerten konnte der prozentuale Anteil des entsprechenden  $\text{Pt}^0$ -Komplexes zu jedem Messpunkt bestimmt und gegen die verstrichenene Reaktionszeit aufgetragen werden (siehe Abbildung 3.23 in Abschnitt 3.5).

## 6 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. F. Holleman, E. Wiberg; *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; **1995**; 101. Auflage; Walter de Gruyter; Berlin-New York.
- [2] J. W. Döbereiner, *Ann. Phys.* **1823**, 74, 269–273.
- [3] G. B. Kauffman, *Chem. Educator* **1999**, 4, 186–197.
- [4] W. C. Zeise, *Ann. Phys. Chem.* **1831**, 97, 497–541.
- [5] M. Peyrone, *Ann. Chem. Pharm.* **1844**, 51, 1–29.
- [6] B. Rosenberg, L. van Camp, T. Krigas, *Nature* **1965**, 205, 698–699.
- [7] A. Fürstner, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 3208–3221.
- [8] A. Fürstner, P. W. Davis, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3478–3519.
- [9] K. Sakai, H. Ozawa, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 2753–2766.
- [10] M. L. Clarke, *Polyhedron* **2001**, 20, 151–164.
- [11] T. R. Lee, P. E. Laibinis, J. P. Folkers, G. M. Whitesides, *Pure Appl. Chem.* **1991**, 63, 821–828.
- [12] H. C. Clark, V. K. Jain, *Coord. Chem. Rev.* **1984**, 55, 151–204.
- [13] F. Muggia, *Gynecol. Oncol.* **2009**, 112, 275–281.
- [14] M. Galanski, B. K. Keppler, *Anti Canc. Agents Med. Chem.* **2007**, 7, 55–73.
- [15] D. Wang, S. J. Lippard, *Nat. Rev. Drug Discov.* **2005**, 4, 307–320.
- [16] R. L. Kelland, *Crit. Rev. Oncol. Hematol.* **1993**, 15, 191–219.
- [17] P. C. Hydes, M. J. H. Russell, *Cancer Metast. Rev.* **1988**, 7, 67–89.
- [18] H. Petzold, H. Görls, W. Weigand, *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692, 2736–2742.
- [19] U. Nagel, *Chem. Ber.* **1982**, 115, 1998–1999.
- [20] M. Hackett, J. A. Ibers, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1436–1448.
- [21] L. H. Gade; *Koordinationschemie*; **1998**; 1. Auflage; Wiley-VCH; Weinheim-New York-Chichester-Brisbane-Singapore-Toronto.
- [22] W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 315–321.
- [23] D. S. Marynick, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4064–4065.
- [24] S.-X. Xiao, W. C. Trogler, D. E. Ellis, Z. Berkovitch-Yellin, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7033–7037.
- [25] G. Pacchioni, P. S. Bagus, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 4391–4398.
- [26] A. G. Orpen, N. G. Connelly, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1310–1311.
- [27] G. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 717–774.

- [28] A. Dedieu, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 543–600.
- [29] J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939–2947.
- [30] M. Piacenza, J. Rakow, I. Hyla-Kryspin, S. Grimme, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 213–221.
- [31] C. Massera, G. Frenking, *Organometallics* **2003**, *22*, 2758–2765.
- [32] P. Hofmann, L. A. Perez-Moya, M. E. Krause, O. Kumberger, G. Müller, *Z. Naturforsch. B.* **1990**, *45b*, 897–908.
- [33] P. Hofmann, H. Heiß, G. Müller, *Z. Naturforsch. B.* **1987**, *42b*, 395–409.
- [34] T. Ziegler, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1547–1552.
- [35] H. Basch, M. Krauss, W. J. Stevens, D. Cohen, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 3313–3317.
- [36] S. Obara, K. Kitaura, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7482–7492.
- [37] T. Yoshida, K. Tatsumi, S. Otuska, *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 713–727.
- [38] S. Otsuka, T. Yoshida, M. Matsumoto, K. Nakutsu, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5850–5858.
- [39] S. J. Wratten, D. J. Faulkner, *J. Org. Chem.* **1976**, *14*, 2465–2467.
- [40] M. Ritzau, M. Keller, P. Wessels, K. O. Stetter, A. Zeeck, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 871–876.
- [41] A. I. Rushdi, B. R. T. Simoneit, *Astrobiology* **2005**, *5*, 749–768.
- [42] M. Miyazawa, F. Osman, *Nat. Prod. Lett.* **2001**, *15*, 171–176.
- [43] R. Gmelin, R. Susilo, G. R. Fenwick, *Phytochemistry* **1981**, *20*, 2521–2523.
- [44] C.-M. Wu, Z. Wang, *Food Sci. Technol. Res.* **2000**, *6*, 166–170.
- [45] C.-C. Chen, C.-T. Ho, *J. Agric. Food Chem.* **1986**, *34*, 830–833.
- [46] C.-C. Chen, C.-T. Ho, *J. Chromatogr.* **1986**, *356*, 455–459.
- [47] K. Morita, S. Kobayashi, *Chem. Pharm. Bull.* **1967**, *15*, 988–993.
- [48] H. W. Brinkman, H. Copier, J. J. M. de Leuw, S. B. Tjan, *J. Agric. Food Chem.* **1972**, *20*, 177–181.
- [49] C.-K. Shu, M. L. Hagedorn, B. D. Mookherjee, C.-T. Ho, *J. Agric. Food Chem.* **1985**, *33*, 438–442.
- [50] G. Mlostoń, J. Romański, H. P. Reisenauer, G. Maier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 393–396.
- [51] G. Maier, H. P. Reisenauer, J. Romański, H. Petzold, G. Mlostoń, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 3721–3729.
- [52] J. Romański, H. P. Reisenauer, H. Petzold, W. Weigand, P. R. Schreiner, G. Mlostoń, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 2998–3003.
- [53] B. Zwanenburg, T. J. G. Damen, H. H. F. Philipse, R. C. de Leat, A. C. B. Lucassen, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1999**, *153–154*, 119–136.
- [54] B. Zwanenburg, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1989**, *43*, 1–24.

- [55] R. Kubec, R. B. Cody, A. J. Dane, R. A. Musah, J. Schraml, A. Vattekkatte, E. Block, *J. Agric. Food Chem.* **2010**, *58*, 1121–1128.
- [56] E. Block, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1135–1178.
- [57] M. H. Brodnitz, J. V. Pascale, *J. Agric. Food Chem.* **1971**, *19*, 269–272.
- [58] R. Huisgen, J. Rapp, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 902–903.
- [59] H. Petzold, S. Bräutigam, H. Görls, W. Weigand, M. Celeda, G. Mlostoń, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 8090–8095.
- [60] M. A. Hawata, A. M. El-Torgoman, S. M. El-Kousy, A. El-Hamid Ismail, J. Øgaard Madsen, I. Søjtofte, T. Lund, A. Senning, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2583–2592.
- [61] K. Shimada, K. Kodaki, S. Aoyagi, Y. Takikawa, C. Kabuto, *Chem. Lett.* **1999**, 695–696.
- [62] J. Fabian, A. Senning, *Sulfur Rep.* **1998**, *21*, 1–42.
- [63] A. Ishii, M. Ohishi, N. Nakata, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5199–5206.
- [64] A. Ishii, M. Ohishi, K. Matsumoto, T. Takayanagi, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 91–94.
- [65] A. Ishii, T. Kawai, M. Noji, J. Nakayama, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 6693–6699.
- [66] A. Ishii, R. Yamashita, M. Saito, J. Nakayama, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1555–1558.
- [67] A. Ishii, K. Umezawa, J. Nakayama, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1431–1434.
- [68] A. Ishii, T. Akazawa, M.-X. Ding, T. Honjo, T. Murata, S.-Y. Nakamura, H. Nagaya, M. Ogura, K. Teramoto, M. Shiro, M. Hoshino, J. Nakayama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 509–523.
- [69] A. Ishii, T. Murato, K. Teramoto, J. Nakayama, *Sulfur Lett.* **1995**, *18*, 237–242.
- [70] A. Ishii, Y.-N. Jin, H. Nagaya, M. Hoshino, J. Nakayama, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 1867–1870.
- [71] A. Ishii, T. Akazawa, T. Murata, J. Nakayama, M. Hoshino, M. Shino, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 829–830.
- [72] A. Ishii, T. Murata, T. Akazawa, J. Nakayama, M. Hoshino, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *95–96*, 445–446.
- [73] A. Ishii, T. Akazawa, M.-X. Ding, T. Honjo, J. Nakayama, M. Hoshino, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4914–4915.
- [74] A. Ishii, M. Murata, H. Oshida, K. Matsumoto, J. Nakayama, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3716–3721.
- [75] R. G. Pearson, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *240*, 93–98.
- [76] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533–3539.
- [77] H. Petzold, S. Bräutigam, H. Görls, W. Weigand, J. Romański, G. Mlostoń, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5627–5632.
- [78] W. Weigand, S. Bräutigam, G. Mlostoń, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *245*, 167–175.

- [79] W. Weigand, R. Wünsch, K. Polborn, G. Mlostoń, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1518–1522.
- [80] W. Weigand, R. Wünsch, C. Robl, G. Mlostoń, H. Nöth, M. Schmidt, *Z. Naturforsch. B.* **2000**, *55b*, 453–458.
- [81] H. Petzold, H. Görls, W. Weigand, J. Romański, G. Mlostoń, *Heteroat. Chem.* **2007**, *18*, 584–590.
- [82] R. H. Crabtree in S. Patai, Z. Rappoport (Editoren); *The Chemistry of Alkanes and Cycloalkanes*; **1992**; Wiley; New York; S. 653ff.
- [83] M. Murakami, Y. Ito in S. Murai (Editor); *Topics in Organometallic Chemistry*; **1999**; Vol. 3; Springer; Berlin; S. 97–129.
- [84] H.-G. Schmalz, A. Majdalani in L. S. Hegeudus (Editor); *Organische Synthese mit Übergangsmetallen*; **1995**; 1. Auflage; VCH; Weinheim-New York-Basel-Cambridge-Tokyo.
- [85] M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759–1792.
- [86] B. Rybtchinski, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 870–883.
- [87] P. W. Jennings, L. L. Johnson, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 2241–2290.
- [88] R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 245–269.
- [89] K. C. Bishop III, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 461–486.
- [90] P. E. M. Siegbahn, M. R. A. Blomberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10548–10556.
- [91] J. J. Low, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8321–8322.
- [92] J. A. M. Simões, J. L. Beauchamp, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 629–688.
- [93] P. O. Stoutland, R. G. Bergman, S. P. Nolan, C. D. Hoff, *Polyhedron*, **1988**, *7*, 1429–1440.
- [94] S. P. Nolan, C. D. Hoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3143–3145.
- [95] W. D. Jones, F. J. Feher, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1650–1663.
- [96] T. Nishimura, K. Ohe, S. Uemura, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2645–2646.
- [97] T. Nishimura, S. Uemura, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11010–11011.
- [98] B. L. Edelbach, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2843–2853.
- [99] D. D. Wick, T. O. Northcutt, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *Organometallics*, **1998**, *17*, 4484–4492.
- [100] C. Perthuisot, B. L. Edelbach, D. L. Zubris, W. D. Jones, *Organometallics*, **1997**, *16*, 2016–2023.
- [101] Z. Lu, C.-H. Jun, S. R. de Gala, M. P. Sigalas, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *Organometallics*, **1995**, *14*, 1168–1175.
- [102] C. Perthuisot, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3647–3648.
- [103] W. D. Jones, *Nature* **1993**, *364*, 676–677.

- [104] Z. Lu, C.-H. Jun, S. R. de Gala, M. P. Sigalas, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1877–1880.
- [105] H. Schwager, S. Spyroudis, K. P. C. Vollhardt, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *382*, 191–200.
- [106] J. J. Eisch, A. M. Piotrowski, K. I. Han, C. Krüger, Y. H. Tsay, *Organometallics*, **1985**, *4*, 224–231.
- [107] T. C. Flood, J. A. Statler, *Organometallics* **1984**, *3*, 1795–1803.
- [108] J. Rajaram, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 829–838.
- [109] M. Lenarda, R. Ros, M. Graziani, U. Belluco, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *46*, C29–C30.
- [110] F. J. McQuillin, K. G. Powell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2123–2129.
- [111] K. G. Powell, F. J. McQuillin, *Tetrahedron Lett.* **1971**, *12*, 3313–3316.
- [112] W. J. Irvin, F. J. McQuillin, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 1937–1940.
- [113] F. Urbanos, M. A. Halcrow, J. Fernandez-Baeze, F. Dahan, D. Labroue, B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3484–3494.
- [114] P. Eilbracht, P. Dahler, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 542–554.
- [115] P. Eilbracht, P. Dahler, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *135*, C23–C25.
- [116] F. W. S. Benfield, M. L. H. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1324–1331.
- [117] J. W. Kang, K. Moseley, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5970–5977.
- [118] H. Dietl, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1967**, 759–760.
- [119] M. A. Bennett, J. C. Nicholls, A. K. F. Rahman, A. D. Redhouse, J. L. Spencer, A. C. Willis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1328–1330.
- [120] J. C. Nicholls, J. L. Spencer, *Organometallics* **1994**, *13*, 1781–1787.
- [121] M. E. van der Boom, S.-Y. Liou, Y. Ben-David, M. Gozin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13415–13421.
- [122] S.-Y. Liou, M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Commun.* **1998**, 687–688.
- [123] M. E. van der Boom, Y. Ben-David, D. Milstein, *Chem. Commun.* **1998**, 917–918.
- [124] M. Gandelman, A. Vigalok, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *Organometallics* **1997**, *16*, 3981–3986.
- [125] B. Rybtchinski, A. Vigalok, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12406–12415.
- [126] M. E. van der Boom, H.-B. Kraatz, Y. Ben-David, D. Milstein, *Chem. Commun.* **1996**, 2167–2168.
- [127] S.-Y. Liou, M. Gozin, D. Milstein, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1965–1966.
- [128] S.-Y. Liou, M. Gozin, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9774–9775.

- [129] M. Gozin, M. Aizenberg, S.-Y. Liou, A. Weisman, Y. Ben-David, D. Milstein, *Nature* **1994**, *370*, 42–44.
- [130] M. Gozin, A. Weisman, Y. Ben-David, D. Milstein, *Nature* **1993**, *364*, 699–701.
- [131] G. K. Anderson, G. J. Lumetta, J. W. Siria, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *434*, 253–259.
- [132] C. Müller, C. N. Iverson, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9718–9719.
- [133] A. Gunay, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8729–8735.
- [134] H. Petzold, *Dissertation*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Jena, **2006**.
- [135] T. Weisheit, *Diplomarbeit*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Jena, **2007**.
- [136] R.-X. Li, X.-J. Li, N.-B. Wong, K.-C. Tin, Z.-Y. Zhou, T. C. W. Mak, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *178*, 181–190.
- [137] H. C. E. McFarlane, W. McFarlane, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1875–1879.
- [138] E. P. Kyba, M. C. Kerby, S. P. Rines, *Organometallics* **1986**, *5*, 1189–1194.
- [139] H. C. E. McFarlane, W. McFarlane, *Polyhedron* **1983**, *2*, 303–304.
- [140] S. E. Tunney, J. K. Stille, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 748–753.
- [141] R. A. Head, *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 132–135.
- [142] R. A. Head, *Inorg. Synth.* **1986**, *24*, 213–216.
- [143] L. Song, A. M. Arif, P. J. Stang, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *395*, 219–226.
- [144] F. R. Hartly, *Organomet. Chem. Rev. A* **1970**, *6*, 119–137.
- [145] C. D. Cook, G. S. Jauhal, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1464–1467.
- [146] S. Bräutigam, *Dissertation*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Jena, **2003**.
- [147] S.-W. A. Fong, T. S. A. Hor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 639–651.
- [148] V. W.-W. Yam, P. K.-Y. Yeung, K.-K. Cheung, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 267–269.
- [149] A. Shaver, R. D. Lai, P. H. Bird, W. Wickramasinghe, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 2555–2558.
- [150] A. Ishii, M. Saito, M. Murata, J. Nakayama, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 979–982.
- [151] S. M. Aucott, P. Kilian, S. D. Robertson, A. M. Z. Slawin, J. D. Woolins, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 895–902.
- [152] S. M. Aucott, H. L. Milton, S. D. Robertson, A. M. Z. Slawin, G. D. Walker, J. D. Woolins, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1666–1676.
- [153] W. Weigand, R. Wunsch, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1409–1419.

- [154] T. Sriskandakumar, H. Petzold, P. C. A. Bruijninx, A. Habtemariam, P. J. Sadler, P. Kennepohl, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13355–13361.
- [155] H. Petzold, J. Xu, P. J. Sadler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3008–3011.
- [156] A. Dey, S. P. Jeffrey, M. Darensbourg, K. O. Hodgson, B. Hedman, E. I. Solomon, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 4989–4996.
- [157] P. Lugo-Mas, A. Dey, L. Xu, S. D. Davin, J. Benedict, W. Kaminski, K. O. Hodgson, B. Hedman, E. I. Solomon, J. A. Kovacs, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 11211–11221.
- [158] H. Staudinger, H. Freudenberger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1928**, *61*, 1836–1839.
- [159] A. Schönberg, O. Schütz, S. Nickel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1928**, *61*, 2175–2177.
- [160] R. Huisgen, J. Rapp, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 939–960.
- [161] A. Schönberg, B. König, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 725–730.
- [162] G. Rindorf, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1979**, *B35*, 1179–1182.
- [163] Z. Kaleta, G. Tárkányi, A. Gömöry, F. Kálmán, T. Nagy, T. Soós, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1093–1095.
- [164] F. Asinger, M. Thiel, G. Lipfert, *Liebigs Ann. Chem.* **1959**, *627*, 195–212.
- [165] I. A. Dorofeev, L. G. Shagun, I. A. Tokareva, M. G. Voronkov, *Russ. J. Org. Chem.* **2008**, *44*, 1403–1405.
- [166] K. Okuma, S. Shibata, K. Shioji, Y. Yokomori, *Chem. Commun.* **2000**, 1535–1536.
- [167] H. Oshida, A. Ishii, J. Nakayama, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1695–1703.
- [168] R. Huisgen, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1989**, *43*, 63–94.
- [169] R. Huisgen, E. Langhals, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5369–5372.
- [170] G. Mlostoń, M. Woźnika, *Helv. Chim. Acta* **2007**, *90*, 594–600.
- [171] G. Mlostoń, A. Majchrzak, M. Rutkowska, M. Woźnika, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 2624–2636.
- [172] G. Mlostoń, J. Romański, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1996**, *79*, 1305–1314.
- [173] G. Mlostoń, J. Romański, H. Heimgartner, *Polish J. Chem.* **1996**, *70*, 437–445.
- [174] G. Mlostoń, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1298–1310.
- [175] G. Mlostoń, J. Romański, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1499–1509.
- [176] G. Mlostoń, H. Heimgartner, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *95–96*, 355–357.
- [177] R. Huang, J. H. Espenson, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6374–6379.
- [178] G. Barbero, A. Battaglia, G. Giorgianni, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3289–3296.
- [179] G. Osters, L. Citarel, M. Goodman, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *84*, 703–706.

- [180] P. W. Atkins; *Physikalische Chemie*; **2001**; 3. Auflage; Wiley-VCH; Weinheim-New York-Chichester-Brisbane-Singapore-Toronto.
- [181] T. Niksch, H. Görls, M. Friedrich, R. Oilunkaniemi, R. Laitinen, W. Weigand, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 74–94.
- [182] T. Niksch, H. Görls, W. Weigand, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 95–105.
- [183] J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 504–519.
- [184] E.-I. Negishi, L. Anastasia, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1979–2017.
- [185] E.-I. Negishi, T. Takahashi, S. Baba, D. E. van Horn, N. Okukado, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 2393–2401.
- [186] E.-I. Negishi, V. Bagheri, S. Chatterjee, F.-T. Lou, J. A. Miller, A. T. Stoll, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 5181–5184.
- [187] E.-I. Negishi, *Acc. Chem. Res.* **1982**, 15, 340–348.
- [188] A. O. King, N. Okukado, E.-I. Negishi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 683–684.
- [189] S. Danishefsky, C. F. Yan, P. M. McCurry Jr., *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 1821–1823.
- [190] R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 874–922.
- [191] K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 16, 4467–4470.
- [192] C. Yi, R. Rua, H. Zeng, Q. Huang, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 1738–1742.
- [193] A. Köllhofer, T. Pullmann, H. Plenio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1056–1058.
- [194] M. Alami, B. Crousse, F. Ferri, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 624, 114–123.
- [195] O. Songis, J. Míšek, M. B. Schmidt, A. Kollárovič, I. G. Stará, D. Šaman, I. Cisařová, I. Starý, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 6889–6899.
- [196] J.-H. Olivier, A. Haefele, P. Retailleau, R. Ziessel, *Org. Lett.* **2010**, 12, 408–411.
- [197] A. de Meijere, L. Zhao, V. N. Belov, M. Bossi, M. Noltemeyer, S. W. Hell, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 2503–2516.
- [198] C.-Z. Li, J. Zhu, Z.-Q. Wu, J.-L. Hou, C. Li, X.-B. Shao, X.-K. Jiang, Z.-T. Li, X. Gao, Q.-R. Wang, *Tetrahedron* **2006**, 62, 6973–6980.
- [199] S. V. Rosokha, I. S. Neretin, D. Sun, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9394–9407.
- [200] Y. Jin, K. Kim, S. Song, J. Kim, J. Kim, S. H. Park, K. Lee, H. Shu, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, 27, 1043–1047.
- [201] S. Shotwell, P. M. Windscheif, M. D. Smith, U. H. F. Bunz, *Org. Lett.* **2004**, 6, 4151–4154.
- [202] R. Rathore, C. L. Burns, S. A. Abdelwahed, *Org. Lett.* **2004**, 6, 1689–1692.
- [203] M. A. Fox, J. A. K. Howard, J. A. H. MacBride, A. Mackinnon, K. Wade, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 680, 155–164.
- [204] E. S. Alekseyeva, M. A. Fox, J. A. K. Howard, J. A. H. MacBride, K. Wade, *Appl. Organometal. Chem.* **2003**, 17, 499–508.

- [205] S. M. Waybright, K. McAlpine, M. Laskoski, M. D. Smith, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8661–8666.
- [206] P. I. Dosa, A. Schleifenbaum, K. P. C. Vollhardt, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1017–1020.
- [207] H. P. Dijkstra, M. D. Meijer, J. Patel, R. Kreiter, G. P. M. van Klink, M. Lutz, A. L. Spek, A. J. Canty, G. van Koten, *Organometallics* **2001**, *20*, 3159–3168.
- [208] C.-J. Li, W. T. Slaven IV, Y.-P. Chen, V. T. John, S. H. Rachakonda, *Chem. Commun.* **1998**, 1351–1352.
- [209] C.-J. Li, W. T. Slaven IV, V. T. John, S. Banerjee *Chem. Commun.* **1997**, 1569–1570.
- [210] C.-J. Li, D.-L. Chen, C. W. Costello, *Org. Process Res. Dev.* **1997**, *1*, 325–327.
- [211] M. Pal, N. G. Kundu, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1996**, 449–451.
- [212] E.-I. Negishi, M. Kitora, C. Xu, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8957–8960.
- [213] A. O. King, E.-I. Negishi, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 358–360.
- [214] A. Buttinelli, E. Viola, E. Antonelli, C. Lo Sterzo, *Organometallics* **1998**, *17*, 2574–2582.
- [215] X.-S. Ye, H. N. C. Wong, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 1940–1954.
- [216] A. E. Brown, B. E. Eichler, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 1960–1963.
- [217] Z. Fang, T.-L. Teo, L. Cai, Y.-H. Lai, A. Samoc, M. Samoc, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1–4.
- [218] A. Hamasaki, J. M. Zimpleman, I. Hwang, D. L. Boger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10767–10770.
- [219] D. L. Boger, W. Jiang, J. Goldberg, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7094–7100.
- [220] C. H. Cummins, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 857–860.
- [221] D. A. Siesel, S. W. Staley, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3679–3682.
- [222] D. A. Siesel, S. W. Staley, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7870–7875.
- [223] C. Lo Sterzo, M. M. Miller, J. K. Stille, *Organometallics* **1989**, *8*, 2331–2337.
- [224] Z. Navák, P. Nemes, A. Kotschy, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4917–4920.
- [225] C. N. Iverson, R. J. Lachicotte, C. Müller, W. D. Jones, *Organometallics* **2002**, *21*, 5320–5333.
- [226] P. Hofmann, H. Heiß, P. Neiteler, G. Müller, J. Lachmann, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 935–938.
- [227] M. Hackett, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1449–1462.
- [228] M. Green, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, F. Gordon, A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 271–277.
- [229] Y. Nakajima, M. Nakatani, K. Hayashi, Y. Shiraishi, R. Takita, M. Okazaki, F. Ozawa, *New. J. Chem.* **2010**, *34*, 1713–1722.

- [230] K. Hayashi, M. Nakatani, A. Hayashi, M. Takano, M. Okazaki, K. Toyota, M. Yoshifuji, F. Ozawa, *Organometallics* **2008**, *27*, 1970–1972.
- [231] C. Müller, R. J. Lachicatte, W. D. Jones, *Organometallics* **2002**, *21*, 1118–1123.
- [232] A. Gunay, C. Müller, R. J. Lachicotte, W. W. Brennessel, W. D. Jones, *Organometallics* **2009**, *28*, 6524–6530.
- [233] R. A. Begum, N. Chanda, T. V. V. Ramakrishna, P. R. Sharp, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13494–13495.
- [234] K. Albrecht, D. C. R. Hockless, B. König, H. Neumann, M. A. Bennett, A. de Meijere, *Chem. Commun.* **1996**, 543–544.
- [235] M. Demange, X.-F. Le Goff, P. Le Floch, N. Mézailles, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12064–12068.
- [236] D. L. Packett, A. Syed, W. C. Trogler, *Organometallics* **1988**, *7*, 159–166.
- [237] K. Zhang, J. Hu, K. C. Chan, K. Y. Wong, J. H. K. Hip, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 384–393.
- [238] E. W. Kalberer, D. M. Roddick, *Organometallics* **2004**, *23*, 4209–4212.
- [239] B. L. Bennett, D. M. Roddick, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4703–4707.
- [240] F. A. Carey, R. J. Sundberg; *Organische Chemie – Ein weiterführendes Lehrbuch; 1995; 1. Auflage; Wiley-VCH; Weinheim-New York-Basel-Cambridge-Tokio.*
- [241] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4907–4917.
- [242] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Tylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1987**, S1–S19.
- [243] R. D. Jackson, S. James, A. G. Orpen, P. G. Pringle, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *458*, C3–C4.
- [244] S. Ghosh, G. Hogarth, S. E. Kabir, A. L. Miah, L. Salassa, S. Sultana, C. Garino, *Organometallics* **2009**, *28*, 7047–7052.
- [245] D. Escudero, M. Assmann, A. Pospiech, W. Weigand, L. González, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 4593–4600.
- [246] A. Wagner, L. Vigo, R. Oilunkaniemi, R. S. Laitinen, W. Weigand, *Dalton Trans.* **2008**, 3535–3537.
- [247] K. Tanaka, F. Toda, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1025–1074.
- [248] D. Escudero, *Dissertation*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Physikalische Chemie, Jena, **2011**.
- [249] O. V. Zenkina, M. Altman, G. Leitus, L. J. W. Shimon, R. Cohen, M. E. van der Boom, *Organometallics* **2007**, *26*, 4528–4534.
- [250] A. Yahav-Levi, I. Goldberg, A. Vigalok, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8710–8711.
- [251] M. L. Clarke, M. Heydt, *Organometallics* **2005**, *24*, 6475–6478.
- [252] K. A. Fallis, G. K. Anderson, N. P. Rath, *Organometallics* **1993**, *12*, 2435–2439.
- [253] J. A. Davis, R. J. Stalpes, *Polyhedron* **1991**, *10*, 909–917.

- [254] O. V. Zenkina, A. Karton, D. Freeman, L. J. W. Shimon, J. M. L. Martin, M. E. van der Boom, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5114–4121.
- [255] A. C. B. Lucasson, L. J. W. Shimon, M. E. van der Boom, *Organometallics* **2006**, *25*, 3308–3310.
- [256] D. Strawser, A. Karton, O. V. Zenkina, M. A. Iron, L. J. W. Shimon, J. M. L. Martin, M. E. van der Boom, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9322–9323.
- [257] R. Robinson Jr., P. R. Sharp, *Organometallics* **2010**, *29*, 1388–1395.
- [258] T. Korenaga, K. Abe, A. Ko, R. Maenishi, T. Sakai, *Organometallics* **2010**, *29*, 4025–4035.
- [259] F. Zheng, A. Sivaramakrishna, J. R. Moss, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 2871–2878.
- [260] G. M. Whitesides, M. Hackett, R. L. Brainard, J.-P. P. M. Lavalleye, A. F. Sowinski, A. N. Izumi, S. S. Moore, D. W. Brown, E. M. Staudt, *Organometallics* **1985**, *4*, 1819–1830.
- [261] R. DiComiso, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 3601–3607.
- [262] G. B. Young, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5808–5815.
- [263] K. L. Bartlett, K. I. Goldberg, W. T. Borden, *Organometallics* **2001**, *20*, 2669–2678.
- [264] K. L. Bartlett, K. I. Goldberg, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1456–1465.
- [265] K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 46–49.
- [266] R. Ugo, G. La Monica, F. Cariati, S. Cenini, F. Conti, *Inorg. Chim. Acta* **1970**, *4*, 390–394.
- [267] T. Mukaiyama, M. Ueki, H. Maruyama, R. Matsueda, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4491–4492.
- [268] A. D. Allen, C. D. Coox, *Can. J. Chem.* **1964**, *42*, 1063–1068.
- [269] G. Mlostoń, J. Romański, M. L. McKee, H. P. Reisenauer, P. R. Schreiner, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 2132–2137.
- [270] A. Senning, H. C. Hansen, M. F. Abdel-Megeed, W. Mazurkiewicz, B. Jensen, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 739–746.
- [271] A. Senning, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 1006–1007.
- [272] H. O. House, D. G. Koepsell, W. J. Campbell, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1003–1011.
- [273] W. Werner, *J. Org. Chem.* **1952**, *17*, 523–528.
- [274] A. M. Aguiar, M. G. Raghavan Nair, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 579–582.
- [275] J. Chatt, L. M. Vallarino, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1957**, 2496–2505.
- [276] V. Polshettiwar, M. P. Kaushik, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 6255–6257.



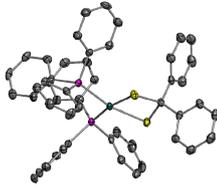
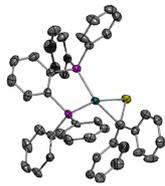
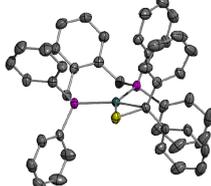
---

# ANHANG

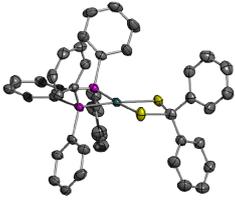
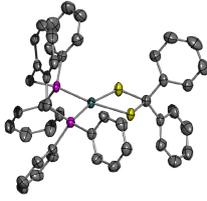
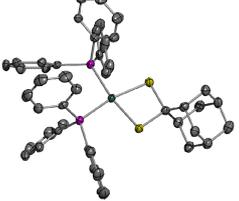


## I. KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN DER RÖNTGENSTRUKTURANALYSEN

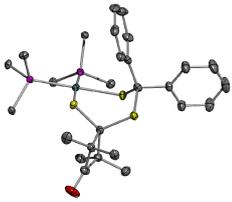
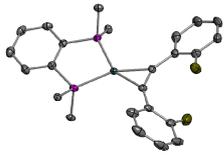
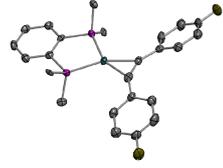
Tabelle I.1: Kristallographische Daten der Verbindungen 30, 36 und 37.

|  |          |        |         |
|--|---|---|--|
|  | <b>30</b>   | <b>36</b>   | <b>37</b>  |
| Summenformel   | C <sub>49</sub> H <sub>40</sub> P <sub>2</sub> PtS<br>× 2,5 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>43</sub> H <sub>34</sub> P <sub>2</sub> PtS<br>× C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O | C <sub>45</sub> H <sub>38</sub> P <sub>2</sub> PtS<br>× 0,5 C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> |
| $M_r / \text{g} \times \text{mol}^{-1}$                | 1145,23   | 911,90  | 903,92   |
| Kristallgröße / mm                                     | 0,06 × 0,06 × 0,04  | 0,05 × 0,05 × 0,04  | 0,06 × 0,06 × 0,05   |
| Kristallsystem   | monoklin  | monoklin  | monoklin   |
| Kristallfarbe  | blass-gelb  | farblos   | blass-gelb   |
| Messtemperatur / K                                     | 133(2)  | 183(2)  | 183(2)   |
| Wellenlänge / Å  | 0,71073   | 0,71073   | 0,71073  |
| Raumgruppe   | $P2_1/c$  | $P2_1$  | $P2_1/c$   |
| $a / \text{Å}$   | 12,9095(4)  | 9,7461(4)   | 12,1270(3)   |
| $b / \text{Å}$   | 16,8707(5)  | 16,5291(6)  | 13,3260(4)   |
| $c / \text{Å}$   | 24,7753(7)  | 12,0115(5)  | 26,8843(6)   |
| $\alpha / ^\circ$                                      | 90  | 90  | 90   |
| $\beta / ^\circ$                                       | 104,905(1)  | 94,828(2)   | 93,836(2)  |
| $\gamma / ^\circ$                                      | 90  | 90  | 90   |
| $V_{\text{EZ}} / \text{Å}^3; Z$                        | 5214,3(3); 4  | 1928,12(13); 2  | 4334,89(19); 4   |
| $\rho_{\text{beT}} / \text{g} \times \text{cm}^{-3}$   | 1,459   | 1,571   | 1,385  |
| Abs. Koeff. $\mu / \text{cm}^{-1}$                     | 28,73   | 38,12   | 33,89  |
| h  | -16 ≤ h ≤ 16  | -11 ≤ h ≤ 12  | -15 ≤ h ≤ 15   |
| k  | -20 ≤ k ≤ 21  | -21 ≤ k ≤ 19  | -12 ≤ k ≤ 16   |
| l  | -32 ≤ l ≤ 32  | -15 ≤ l ≤ 15  | -34 ≤ l ≤ 34   |
| gem. Reflexe   | 33451   | 13040   | 22328  |
| beob. Reflexe  | 10306   | 6845  | 7882   |
| unabh. Reflexe   | 11908   | 8027  | 9469   |
| Diff. Elektr. Dichte<br>(min/max) / e × Å <sup>3</sup> | 1,458/-2,498  | 1,580/-1,352  | 1,547/-1,553   |
| Θ-Bereich / °  | 2,82 – 27,50  | 2,10 – 27,47  | 2,67 – 27,47   |
| Vollständigk. $\Theta_{\text{max}} / \%$               | 99,5  | 99,4  | 95,3   |
| $R1_{\text{all}} (R1_{\text{obs}})$                    | 0,0490 (0,0387)   | 0,0562 (0,0413)   | 0,0545 (0,0339)  |
| $wR2_{\text{all}} (wR2_{\text{obs}})$                  | 0,0927 (0,0865)   | 0,0955 (0,0878)   | 0,1047 (0,0960)  |
| GOOF   | 1,070   | 0,971   | 1,064  |

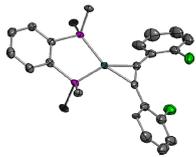
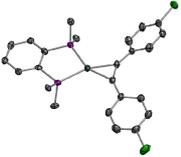
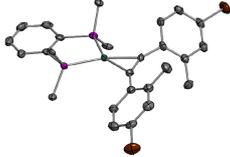
**Tabelle I.2:** Kristallographische Daten der Verbindungen **33**, **34** und **40**.

|   | <br><b>33</b> | <br><b>34</b> | <br><b>40</b> |
|---|--|--|--|
| Summenformel  | $C_{43}H_{34}P_2PtS_2$<br>$\times 0,5 C_6H_6$  | $C_{45}H_{38}P_2PtS_2$<br>$\times 0,75 C_4H_8O$  | $C_{46}H_{44}P_2PtS_2$   |
| $M_r / g \times mol^{-1}$                                 | 910,91   | 953,98   | 917,96   |
| Kristallgröße / mm  | $0,05 \times 0,05 \times 0,05$   | $0,05 \times 0,05 \times 0,04$   | $0,06 \times 0,06 \times 0,05$   |
| Kristallsystem  | monoklin   | triklin  | monoklin   |
| Kristallfarbe   | farblos  | farblos  | farblos  |
| Messtemperatur / K  | 183(2)   | 183(2)   | 183(2)   |
| Wellenlänge / Å   | 0,71073  | 0,71073  | 0,71073  |
| Raumgruppe  | $P2_1/c$   | $P\bar{1}$   | $P2_1/c$   |
| $a / \text{Å}$  | 10,0310(4)   | 12,3635(4)   | 11,0699(1)   |
| $b / \text{Å}$  | 24,5801(12)  | 14,2706(3)   | 29,7913(3)   |
| $c / \text{Å}$  | 15,1680(5)   | 15,2932(5)   | 11,7952(1)   |
| $\alpha / ^\circ$   | 90   | 91,670(2)  | 90   |
| $\beta / ^\circ$  | 93,864(3)  | 110,584(1)   | 98,038(1)  |
| $\gamma / ^\circ$   | 90   | 110,402(2)   | 90   |
| $V_{EZ} / \text{Å}^3; Z$                                  | 3731,4(3); 4   | 2331,8(1); 2   | 3851,68(6); 4  |
| $\rho_{ber} / g \times cm^{-3}$                           | 1,621  | 1,359  | 1,583  |
| Abs. Koeff. $\mu / cm^{-1}$                               | 39,92  | 31,98  | 38,67  |
| h   | $-13 \leq h \leq 12$   | $-13 \leq h \leq 16$   | $-14 \leq h \leq 14$   |
| k   | $-31 \leq k \leq 28$   | $-17 \leq k \leq 18$   | $-38 \leq k \leq 38$   |
| l   | $-19 \leq l \leq 19$   | $-19 \leq l \leq 18$   | $-15 \leq l \leq 15$   |
| gem. Reflexe  | 24191  | 17022  | 29627  |
| beob. Reflexe   | 5528   | 8523   | 6888   |
| unabh. Reflexe  | 8455   | 10608  | 8817   |
| Diff. Elektr. Dichte<br>(min/max) / $e \times \text{Å}^3$ | 1,526/-3,182   | 1,265/-1,015   | 0,787/-0,981   |
| $\Theta$ -Bereich / °                                     | 2,65 – 27,50   | 2,68 – 27,46   | 2,69 – 27,47   |
| Vollständigk. $\Theta_{max} / \%$                         | 98,5   | 99,3   | 99,8   |
| $R1_{all} (R1_{obs})$                                     | 0,1082 (0,0564)  | 0,0655 (0,0444)  | 0,0489 (0,0283)  |
| $wR2_{all} (wR2_{obs})$                                   | 0,1445 (0,1244)  | 0,1115 (0,1016)  | 0,0570 (0,0522)  |
| GOOF  | 1,023  | 1,034  | 1,002  |

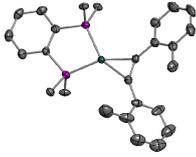
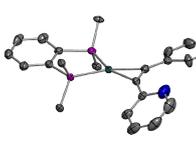
**Tabelle I.3:** Kristallographische Daten der Verbindungen **42**, **55** und **56**.

|   |  |  |  |
|---|---|--|---|
|   | <b>42</b>   | <b>55</b>  | <b>56</b>   |
| Summenformel  | $C_{57}H_{52}OP_2PtS_3$<br>$\times C_4H_8O \times 0,5 C_5H_{12}$                  | $C_{44}H_{32}F_2P_2Pt$   | $C_{44}H_{32}F_2P_2Pt$  |
| $M_r / g \times mol^{-1}$                                 | 1214,37   | 855,73   | 855,73  |
| Kristallgröße / mm  | 0,04 $\times$ 0,04 $\times$ 0,04  | 0,06 $\times$ 0,05 $\times$ 0,04   | 0,05 $\times$ 0,05 $\times$ 0,05  |
| Kristallsystem  | triklin   | triklin  | triklin   |
| Kristallfarbe   | gelb  | gelb   | blass-gelb  |
| Messtemperatur / K  | 133(2)  | 133(2)   | 133(2)  |
| Wellenlänge / Å   | 0,71073   | 0,71073  | 0,71073   |
| Raumgruppe  | $P\bar{1}$  | $P\bar{1}$   | $P\bar{1}$  |
| $a / \text{Å}$  | 12,8794(2)  | 11,2028(3)   | 11,3490(3)  |
| $b / \text{Å}$  | 14,6586(3)  | 12,1848(3)   | 11,6424(3)  |
| $c / \text{Å}$  | 15,3536(3)  | 14,4990(3)   | 14,1332(3)  |
| $\alpha / ^\circ$   | 76,501(1)   | 81,869(1)  | 87,569(1)   |
| $\beta / ^\circ$  | 88,307(1)   | 70,527(1)  | 81,853(1)   |
| $\gamma / ^\circ$   | 76,300(1)   | 70,146(1)  | 70,714(1)   |
| $V_{EZ} / \text{Å}^3; Z$                                  | 2737,38(9); 2   | 1754,16(8); 2  | 1744,81(7); 2   |
| $\rho_{\text{ber}} / g \times cm^{-3}$                    | 1,473   | 1,620  | 1,629   |
| Abs. Koeff. $\mu / cm^{-1}$                               | 27,80   | 41,33  | 41,55   |
| h   | $-15 \leq h \leq 16$  | $-13 \leq h \leq 14$   | $-14 \leq h \leq 14$  |
| k   | $-15 \leq k \leq 19$  | $-15 \leq k \leq 14$   | $-15 \leq k \leq 13$  |
| l   | $-19 \leq l \leq 19$  | $-18 \leq l \leq 18$   | $-18 \leq l \leq 18$  |
| gem. Reflexe  | 17714   | 11369  | 11280   |
| beob. Reflexe   | 11663   | 7462   | 7278  |
| unabh. Reflexe  | 12413   | 7916   | 7937  |
| Diff. Elektr. Dichte<br>(min/max) / $e \times \text{Å}^3$ | 2,125/-1,216  | 0,970/-1,283   | 0,749/-0,770  |
| $\Theta$ -Bereich / $^\circ$                              | 2,44 – 27,54  | 2,28 – 27,49   | 2,25 – 27,52  |
| Vollständigk. $\Theta_{\text{max}} / \%$                  | 98,4  | 98,2   | 98,7  |
| $R1_{\text{all}} (R1_{\text{obs}})$                       | 0,0376 (0,0334)   | 0,0400 (0,0359)  | 0,0482 (0,0415)   |
| $wR2_{\text{all}} (wR2_{\text{obs}})$                     | 0,0799 (0,0758)   | 0,0829 (0,0796)  | 0,1014 (0,0949)   |
| GOOF  | 1,002   | 1,032  | 1,116   |

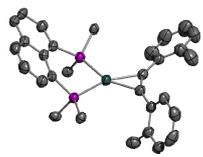
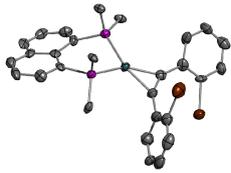
**Tabelle I.4:** Kristallographische Daten der Verbindungen **57**, **58** und **59**.

|  |  |  |  |
|--|---|---|---|
|  | <b>57</b>   | <b>58</b>   | <b>59</b>   |
| Summenformel   | C <sub>44</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pt                 | C <sub>44</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pt                 | C <sub>46</sub> H <sub>36</sub> Br <sub>2</sub> P <sub>2</sub> Pt                   |
| $M_r / \text{g} \times \text{mol}^{-1}$                | 888,63  | 888,63  | 1005,60   |
| Kristallgröße / mm                                     | 0,05 × 0,05 × 0,04  | 0,05 × 0,05 × 0,04  | 0,04 × 0,04 × 0,04  |
| Kristallsystem   | triklin   | triklin   | orthorhombisch  |
| Kristallfarbe  | blass-gelb  | blass-gelb  | blass-gelb  |
| Messtemperatur / K                                     | 133(2)  | 133(2)  | 183(2)  |
| Wellenlänge / Å  | 0,71073   | 0,71073   | 0,71073   |
| Raumgruppe   | $P\bar{1}$  | $P\bar{1}$  | $Pbca$  |
| $a / \text{Å}$   | 11,2602(3)  | 11,6629(3)  | 20,5293(3)  |
| $b / \text{Å}$   | 12,2566(3)  | 11,7465(3)  | 16,4027(2)  |
| $c / \text{Å}$   | 14,8769(3)  | 14,2416(4)  | 23,2611(3)  |
| $\alpha / ^\circ$                                      | 82,262(1)   | 89,069(2)   | 90  |
| $\beta / ^\circ$                                       | 70,380(1)   | 80,674(1)   | 90  |
| $\gamma / ^\circ$                                      | 68,840(1)   | 70,440(2)   | 90  |
| $V_{\text{EZ}} / \text{Å}^3; Z$                        | 1803,37(7); 2   | 1812,66(8); 2   | 7832,85(18); 8  |
| $\rho_{\text{ber}} / \text{g} \times \text{cm}^{-3}$   | 1,636   | 1,628   | 1,705   |
| Abs. Koeff. $\mu / \text{cm}^{-1}$                     | 41,59   | 41,38   | 57,37   |
| h  | -14 ≤ h ≤ 14  | -15 ≤ h ≤ 15  | -26 ≤ h ≤ 265   |
| k  | -15 ≤ k ≤ 15  | -15 ≤ k ≤ 15  | -18 ≤ k ≤ 21  |
| l  | -19 ≤ l ≤ 19  | -18 ≤ l ≤ 15  | -30 ≤ l ≤ 30  |
| gem. Reflexe   | 12246   | 11917   | 48171   |
| beob. Reflexe  | 7844  | 7418  | 6750  |
| unabh. Reflexe   | 8212  | 8166  | 8934  |
| Diff. Elektr. Dichte<br>(min/max) / e × Å <sup>3</sup> | 2,241/-1,329  | 0,895/-1,408  | 1,301/-1,633  |
| Θ-Bereich / °  | 3,08 – 27,54  | 2,56 – 27,46  | 2,65 – 27,45  |
| Vollständigk. $\Theta_{\text{max}} / \%$               | 98,9  | 98,4  | 99,7  |
| $R1_{\text{all}} (R1_{\text{obs}})$                    | 0,0338 (0,0315)   | 0,0502 (0,0421)   | 0,0607 (0,0359)   |
| $wR2_{\text{all}} (wR2_{\text{obs}})$                  | 0,0813 (0,0786)   | 0,0937 (0,0880)   | 0,0849 (0,0763)   |
| GOOF   | 0,999   | 1,105   | 1,011   |

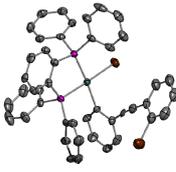
**Tabelle I.5:** Kristallographische Daten der Verbindungen **62**, **63** und **64**.

|   | <br><b>62</b> | <br><b>63</b> | <br><b>64</b> |
|---|--|---|--|
| Summenformel  | $C_{46}H_{38}P_2Pt$  | $C_{42}H_{32}N_2P_2Pt$  | $C_{43}H_{33}NP_2Pt$   |
| $M_r / g \times mol^{-1}$                                 | 847,79   | 821,73  | 820,73   |
| Kristallgröße / mm  | $0,04 \times 0,04 \times 0,04$   | $0,04 \times 0,04 \times 0,04$  | $0,04 \times 0,04 \times 0,04$   |
| Kristallsystem  | triklin  | triklin   | triklin  |
| Kristallfarbe   | blass-gelb   | farblos   | blass-gelb   |
| Messtemperatur / K  | 183(2)   | 183(2)  | 183(2)   |
| Wellenlänge / Å   | 0,71073  | 0,71073   | 0,71073  |
| Raumgruppe  | $P\bar{1}$   | $P\bar{1}$  | $P\bar{1}$   |
| $a / \text{Å}$  | 11,1682(5)   | 8,9010(4)   | 11,3596(4)   |
| $b / \text{Å}$  | 12,2745(5)   | 11,0800(6)  | 11,5124(3)   |
| $c / \text{Å}$  | 15,0911(7)   | 19,0760(7)  | 14,0287(5)   |
| $\alpha / ^\circ$   | 79,550(2)  | 103,772(3)  | 71,401(2)  |
| $\beta / ^\circ$  | 69,759(2)  | 96,509(2)   | 83,585(2)  |
| $\gamma / ^\circ$   | 69,043(2)  | 107,308(2)  | 88,476(2)  |
| $V_{EZ} / \text{Å}^3, Z$                                  | 1808,67(14); 2   | 1709,75(14); 2  | 1727,84(10); 2   |
| $\rho_{\text{ber}} / g \times cm^{-3}$                    | 1,557  | 1,596   | 1,578  |
| Abs. Koeff. $\mu / cm^{-1}$                               | 40,00  | 42,30   | 41,85  |
| h   | $-14 \leq h \leq 13$   | $-11 \leq h \leq 10$  | $-14 \leq h \leq 12$   |
| k   | $-15 \leq k \leq 15$   | $-13 \leq k \leq 14$  | $-14 \leq k \leq 14$   |
| l   | $-19 \leq l \leq 19$   | $-24 \leq l \leq 24$  | $-17 \leq l \leq 18$   |
| gem. Reflexe  | 12759  | 12065   | 12393  |
| beob. Reflexe   | 6768   | 6139  | 6421   |
| unabh. Reflexe  | 8218   | 7769  | 7859   |
| Diff. Elektr. Dichte<br>(min/max) / $e \times \text{Å}^3$ | 1,471/-1,288   | 1,093/-2,135  | 1,060/-1,472   |
| Θ-Bereich / °   | 2,85 – 27,48   | 2,45 – 27,47  | 3,05 – 27,45   |
| Vollständigk. $\Theta_{\text{max}} / \%$                  | 99,0   | 99,1  | 99,3   |
| $R1_{\text{all}} (R1_{\text{obs}})$                       | 0,0642 (0,0450)  | 0,0741 (0,0471)   | 0,0624 (0,0420)  |
| $wR2_{\text{all}} (wR2_{\text{obs}})$                     | 0,0902 (0,0824)  | 0,1033 (0,0909)   | 0,0910 (0,0816)  |
| GOOF  | 1,019  | 1,036   | 1,017  |

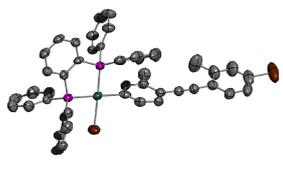
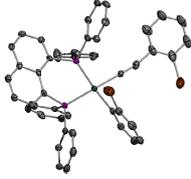
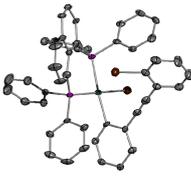
**Tabelle I.6:** Kristallographische Daten der Verbindungen **65**, **66** und **67**.

|  |  |  |  |
|--|---|--|---|
|  | <b>65</b>   | <b>66</b>  | <b>67</b>   |
| Summenformel   | $C_{50}H_{40}P_2Pt \times C_6H_6$   | $C_{48}H_{34}Br_2P_2Pt$  | $C_{48}H_{42}P_2Pt \times C_6H_6$   |
| $M_r / g \times mol^{-1}$                              | 975,96  | 1027,60  | 953,95  |
| Kristallgröße / mm                                     | $0,05 \times 0,05 \times 0,04$  | $0,06 \times 0,05 \times 0,04$   | $0,06 \times 0,06 \times 0,05$  |
| Kristallsystem   | triklin   | monoklin   | triklin   |
| Kristallfarbe  | farblos   | gelb   | blass-gelb  |
| Messtemperatur / K                                     | 183(2)  | 133(2)   | 183(2)  |
| Wellenlänge / Å  | 0,71073   | 0,71073  | 0,71073   |
| Raumgruppe   | $P\bar{1}$  | $P2_1/c$   | $P\bar{1}$  |
| $a / \text{Å}$   | 11,8366(5)  | 14,6317(5)   | 11,6006(5)  |
| $b / \text{Å}$   | 12,6126(5)  | 12,0624(2)   | 12,9579(5)  |
| $c / \text{Å}$   | 15,7836(9)  | 22,9099(8)   | 15,4685(5)  |
| $\alpha / ^\circ$                                      | 102,484(2)  | 90   | 91,791(2)   |
| $\beta / ^\circ$                                       | 107,407(3)  | 107,000(1)   | 107,389(2)  |
| $\gamma / ^\circ$                                      | 95,895(3)   | 90   | 103,098(2)  |
| $V_{EZ} / \text{Å}^3; Z$                               | 2159,55(18); 2  | 3866,8(2); 4   | 2148,93(14); 2  |
| $\rho_{ber} / g \times cm^{-3}$                        | 1,501   | 1,765  | 1,474   |
| Abs. Koeff. $\mu / cm^{-1}$                            | 33,61   | 58,13  | 33,76   |
| h  | $-15 \leq h \leq 15$  | $-18 \leq h \leq 18$   | $-14 \leq h \leq 15$  |
| k  | $-15 \leq k \leq 16$  | $-15 \leq k \leq 15$   | $-16 \leq k \leq 16$  |
| l  | $-19 \leq l \leq 20$  | $-26 \leq l \leq 29$   | $-19 \leq l \leq 20$  |
| gem. Reflexe   | 15004   | 23436  | 15688   |
| beob. Reflexe  | 7358  | 5874   | 7398  |
| unabh. Reflexe   | 9765  | 8813   | 9765  |
| Diff. Elektr. Dichte (min/max) / $e \times \text{Å}^3$ | 2,530/-1,732  | 3,371/-1,656   | 4,657/-1,741  |
| $\Theta$ -Bereich / $^\circ$                           | 2,56 – 27,44  | 3,16 – 27,48   | 1,62 – 27,47  |
| Vollständigk. $\Theta_{max} / \%$                      | 98,7  | 99,4   | 99,3  |
| $R1_{all} (R1_{obs})$                                  | 0,0769 (0,0469)   | 0,1349 (0,0788)  | 0,0827 (0,0526)   |
| $wR2_{all} (wR2_{obs})$                                | 0,1090 (0,0975)   | 0,1811 (0,1527)  | 0,1226 (0,1113)   |
| GOOF   | 1,022   | 1,089  | 1,011   |

**Tabelle I.7:** Kristallographische Daten der Verbindungen **68**, **6b** und **59a**.

|   | <br><b>68</b> | <br><b>6b</b> | <br><b>59a</b> |
|---|--|---|---|
| Summenformel  | $C_{46}H_{36}Br_2P_2Pt$  | $C_{44}H_{32}Br_2P_2Pt$<br>$\times 1,5 C_4H_8O$   | $C_{46}H_{36}Br_2P_2Pt$   |
| $M_r / g \times mol^{-1}$                                 | 1005,60  | 1337,70   | 1005,60   |
| Kristallgröße / mm  | $0,06 \times 0,05 \times 0,04$   | $0,04 \times 0,04 \times 0,01$  | $0,06 \times 0,05 \times 0,04$  |
| Kristallsystem  | triklin  | monoklin  | triklin   |
| Kristallfarbe   | gelb   | farblos   | farblos   |
| Messtemperatur / K  | 133(2)   | 183(2)  | 183(2)  |
| Wellenlänge / Å   | 0,71073  | 0,71073   | 0,71073   |
| Raumgruppe  | $P\bar{1}$   | $P2_1/c$  | $P\bar{1}$  |
| $a / \text{Å}$  | 10,9553(4)   | 21,3703(6)  | 8,9257(2)   |
| $b / \text{Å}$  | 11,6963(3)   | 13,6258(3)  | 11,2405(4)  |
| $c / \text{Å}$  | 15,3459(5)   | 15,6040(3)  | 20,9629(8)  |
| $\alpha / ^\circ$   | 79,081(2)  | 90  | 78,7990(10)   |
| $\beta / ^\circ$  | 84,450(1)  | 93,290(1)   | 83,363(2)   |
| $\gamma / ^\circ$   | 85,182(2)  | 90  | 69,013(2)   |
| $V_{EZ} / \text{Å}^3, Z$                                  | 1917,38(11); 2   | 4536,20(18); 4  | 1923,84(11); 2  |
| $\rho_{ber} / g \times cm^{-3}$                           | 1,742  | 1,959   | 1,736   |
| Abs. Koeff. $\mu / cm^{-1}$                               | 58,59  | 49,76   | 58,40   |
| h   | $-14 \leq h \leq 14$   | $-23 \leq h \leq 27$  | $-11 \leq h \leq 11$  |
| k   | $-15 \leq k \leq 15$   | $-17 \leq k \leq 17$  | $-14 \leq k \leq 14$  |
| l   | $-15 \leq l \leq 19$   | $-20 \leq l \leq 20$  | $-27 \leq l \leq 25$  |
| gem. Reflexe  | 12193  | 31809   | 13479   |
| beob. Reflexe   | 8032   | 7479  | 6971  |
| unabh. Reflexe  | 8673   | 10383   | 8752  |
| Diff. Elektr. Dichte<br>(min/max) / $e \times \text{Å}^3$ | 1,113/-1,140   | 1,561/-1,758  | 1,317/-1,459  |
| $\Theta$ -Bereich / $^\circ$                              | 2,40 – 27,51   | 1,77 – 27,48  | 2,45 – 27,48  |
| Vollständigk. $\Theta_{max} / \%$                         | 98,3   | 99,9  | 99,1  |
| $R1_{all} (R1_{obs})$                                     | 0,0377 (0,0321)  | 0,0819 (0,0488)   | 0,0651 (0,0427)   |
| $wR2_{all} (wR2_{obs})$                                   | 0,0759 (0,0713)  | 0,1194 (0,1059)   | 0,0962 (0,0876)   |
| GOOF  | 1,040  | 1,015   | 1,008   |

**Tabelle I.8:** Kristallographische Daten der Verbindungen **59b**, **66a** und **66b**.

|   | <br><b>59b</b> | <br><b>66a</b> | <br><b>66b</b> |
|---|---|---|---|
| Summenformel  | $C_{46}H_{36}Br_2P_2Pt$<br>$\times C_4H_8O$   | $C_{48}H_{34}Br_2P_2Pt$   | $C_{48}H_{34}Br_2P_2Pt$<br>$\times 0,5 C_4H_8O$   |
| $M_r / g \times mol^{-1}$                                 | 1077,70   | 1027,60   | 1063,65   |
| Kristallgröße / mm  | $0,06 \times 0,06 \times 0,04$  | $0,06 \times 0,05 \times 0,04$  | $0,06 \times 0,05 \times 0,04$  |
| Kristallsystem  | monoklin  | triklin   | triklin   |
| Kristallfarbe   | farblos   | farblos   | farblos   |
| Messtemperatur / K  | 183(2)  | 133(2)  | 133(2)  |
| Wellenlänge / Å   | 0,71073   | 0,71073   | 0,71073   |
| Raumgruppe  | $P2_1/c$  | $P\bar{1}$  | $P\bar{1}$  |
| $a / \text{Å}$  | 15,3444(5)  | 11,977(2)   | 12,0428(3)  |
| $b / \text{Å}$  | 15,6009(3)  | 12,139(2)   | 12,9090(4)  |
| $c / \text{Å}$  | 21,3260(6)  | 14,806(3)   | 15,1235(5)  |
| $\alpha / ^\circ$   | 90  | 105,89(3)   | 104,123(1)  |
| $\beta / ^\circ$  | 111,085(2)  | 100,38(3)   | 110,115(1)  |
| $\gamma / ^\circ$   | 90  | 103,04(3)   | 92,972(2)   |
| $V_{EZ} / \text{Å}^3; Z$                                  | 4763,4(2); 4  | 1948,7(7); 2  | 2117,04(11); 2  |
| $\rho_{ber} / g \times cm^{-3}$                           | 1,503   | 1,751   | 1,669   |
| Abs. Koeff. $\mu / cm^{-1}$                               | 47,24   | 57,67   | 53,13   |
| h   | $-18 \leq h \leq 19$  | $-15 \leq h \leq 15$  | $-15 \leq h \leq 14$  |
| k   | $-20 \leq k \leq 19$  | $-15 \leq k \leq 15$  | $-16 \leq k \leq 16$  |
| l   | $-27 \leq l \leq 24$  | $-19 \leq l \leq 18$  | $-19 \leq l \leq 16$  |
| gem. Reflexe  | 31984   | 12711   | 12213   |
| beob. Reflexe   | 7025  | 8125  | 8322  |
| unabh. Reflexe  | 10847   | 8833  | 9449  |
| Diff. Elektr. Dichte<br>(min/max) / $e \times \text{Å}^3$ | 1,476/-1,506  | 1,090/-2,249  | 1,297/-1,728  |
| $\Theta$ -Bereich / $^\circ$                              | 1,93 – 27,5   | 2,69 – 27,51  | 2,99 – 27,43  |
| Vollständigk. $\Theta_{max} / \%$                         | 99,0  | 98,5  | 97,6  |
| $R1_{all} (R1_{obs})$                                     | 0,1019 (0,0534)   | 0,0478 (0,0422)   | 0,0729 (0,0600)   |
| $wR2_{all} (wR2_{obs})$                                   | 0,1483 (0,1279)   | 0,0954 (0,0914)   | 0,1345 (0,1249)   |
| GOOF  | 1,004   | 1,069   | 1,045   |

## II. VERZEICHNIS DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN UND GRÖßEN

|                     |   |
|---------------------|---|
| A                   | Absorbanz   |
| Ad                  | <b>adamantyl</b>  |
| beob.               | <b>beobachtet</b>   |
| ber.                | <b>berechnet</b>  |
| br                  | <b>breit</b>  |
| BuLi                | <b>Butyllithium</b>   |
| <sup>t</sup> Bu     | <b>tert-Butyl</b>   |
| COD                 | <i>cis,cis</i> -1,5-Cyclooctadien   |
| COSY                | <b>correlation spectroscopy</b>   |
| CT                  | <b>charge transfer</b>  |
| Cy                  | <b>cyclohexyl</b>   |
| d                   | <b>Dublett</b>  |
| $\delta$            | chemische Verschiebung  |
| DC                  | <b>Dünnschichtchromatographie</b>   |
| DCD                 | <b>Dewar-Chat-Duncanson</b>   |
| dd                  | <b>Dublett eines Dubletts</b>   |
| DEI                 | <b>Direkte Elektronenstoßionisierung</b>                                  |
| DMAD                | <b>Dimethylacetylendicarboxylat</b>                                       |
| dppbe               | 1,2-Bis( <b>diphenylphosphanyl</b> ) <b>benzol</b>                        |
| dppe                | 1,2-Bis( <b>diphenylphosphanyl</b> ) <b>ethan</b>                         |
| dppn                | 1,8-Bis( <b>diphenylphosphanyl</b> ) <b>naphthalen</b>                    |
| dpp( <i>o</i> -xyl) | $\alpha,\alpha'$ -Bis( <b>diphenylphosphanyl</b> )- <b><i>o</i>-xylol</b> |
| dt                  | <b>Dublett eines Triplets</b>   |
| dtbpm               | Bis( <b>di-tert-butylphosphanyl</b> ) <b>methan</b>                       |
| $\varepsilon$       | molarer Extinktionskoeffizient  |
| E <sub>A</sub>      | Aktivierungsenergie   |
| EDG                 | <b>electron donating group</b>  |
| Et                  | <b>Ethyl</b>  |
| EWG                 | <b>electron withdrawing group</b>   |
| EZ                  | <b>Elementarzelle</b>   |
| FVP                 | <b>Flash Vacuum Pyrolysis</b>   |

## II Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

---

|                         |   |
|-------------------------|---|
| gem.                    | <b>g</b> emessen  |
| gew.                    | <b>g</b> ewicht(s)-   |
| GOOF                    | <b>g</b> oodness of fit   |
| HMBC                    | <b>h</b> eteronuclear <b>m</b> ultiple <b>b</b> ond correlation                           |
| HOMO                    | <b>h</b> ighest <b>o</b> ccupied <b>m</b> olecular <b>o</b> rbital                        |
| HSAB                    | <b>H</b> ard and <b>S</b> oft <b>A</b> cids and <b>B</b> ases                             |
| HSQC                    | <b>h</b> eteronuclear <b>s</b> ingle <b>q</b> uantum correlation                          |
| IR                      | <b>I</b> nfrarot  |
| IUPAC                   | <b>I</b> nternational <b>U</b> ion of <b>P</b> ure and <b>A</b> ppplied <b>C</b> hemistry |
| <i>J</i>                | skalare Kopplungskonstante  |
| <i>k</i> <sub>obs</sub> | Geschwindigkeitskonstante (beobachtet)  |
| $\lambda$               | Wellenlänge   |
| LLCT                    | ligand to ligand charge transfer  |
| LUMO                    | lowest occupied molecular orbital   |
| m                       | <b>M</b> ultiplett  |
| <i>m</i>                | <i>meta</i>   |
| Me                      | <b>M</b> ethyl  |
| MLCT                    | <b>m</b> etal to ligand charge transfer   |
| <i>m/z</i>              | Masse-Ladungs-Verhältnis  |
| nba                     | 3- <b>N</b> itrobenzylalkohol   |
| nbe                     | <b>N</b> orbornen (Bicyclo[2.2.1]hept-2-en)   |
| NMR                     | <b>n</b> uclear <b>m</b> agnetic resonance  |
| <i>o</i>                | <i>ortho</i>  |
| <i>p</i>                | <i>para</i>   |
| Ph                      | <b>P</b> henyl  |
| ppm                     | <b>p</b> arts <b>p</b> er <b>m</b> illion   |
| <sup><i>i</i></sup> Pr  | <i>iso</i> - <b>P</b> ropyl   |
| $\rho$                  | Dichte  |
| RT                      | <b>R</b> aumtemperatur  |
| s                       | <b>S</b> ingulett   |
| Sat.                    | <b>S</b> atellit(en)  |
| Sdp.                    | <b>S</b> iedepunkt  |
| Smp.                    | <b>S</b> chmelzpunkt  |
| TBAF                    | <b>T</b> etra- <i>n</i> - <b>b</b> utylammoniumfluorid                                    |

|               |   |
|---------------|---|
| TD-DFT        | <b>time-dependent density functional theory</b> |
| THF           | <b>Tetrahydrofuran</b>                          |
| TMSA          | <b>Trimethylsilylacetylen</b>                   |
| TMSCl         | <b>Trimethylsilylchlorid</b>                    |
| unabh.        | <b>unabhängig</b>                               |
| UV            | <b>ultraviolett</b>                             |
| $\tilde{\nu}$ | <b>Wellenzahl</b>                               |
| V             | <b>Volumen</b>                                  |
| VE            | <b>Valenzelektron(en)</b>                       |
| Vis           | <b>visible</b>                                  |
| Zers.         | <b>Zersetzung</b>                               |

## III. VERZEICHNIS DER ABBILDUNGEN

|                        |   |    |
|------------------------|---|----|
| <b>Abbildung 1.1:</b>  | Johann Wolfgang Döbereiner und sein Feuerzeug .....   | 1  |
| <b>Abbildung 1.2:</b>  | Kristalle von <b>6</b> vor und nach der Belichtung .....  | 14 |
| <b>Abbildung 2.1:</b>  | <sup>31</sup> P NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von <b>17</b> mit <b>1a</b> mit steigender Temperatur .....                    | 21 |
| <b>Abbildung 2.2:</b>  | Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von <b>28</b> hin zu <b>29</b> .....   | 24 |
| <b>Abbildung 2.3:</b>  | Molekülstruktur von <b>30</b> .....   | 26 |
| <b>Abbildung 2.4:</b>  | Molekülstruktur von <b>36</b> .....   | 29 |
| <b>Abbildung 2.5:</b>  | Molekülstruktur von <b>37</b> .....   | 29 |
| <b>Abbildung 2.6:</b>  | Molekülstruktur von <b>33</b> .....   | 31 |
| <b>Abbildung 2.7:</b>  | Molekülstruktur von <b>34</b> .....   | 31 |
| <b>Abbildung 2.8:</b>  | Zeitabhängige <sup>31</sup> P NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion von <b>1e</b> mit <b>18</b> .....                                | 33 |
| <b>Abbildung 2.9:</b>  | Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von <b>1e</b> mit <b>18</b> .....  | 34 |
| <b>Abbildung 2.10:</b> | Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion von <b>1e</b> mit (Bisphosphan)Pt <sup>0</sup> (η <sup>2</sup> -nbe)-Komplexen ..... | 36 |
| <b>Abbildung 2.11:</b> | Molekülstruktur von <b>40</b> .....   | 43 |
| <b>Abbildung 2.12:</b> | Molekülstruktur von <b>42</b> .....   | 46 |
| <b>Abbildung 2.13:</b> | Toluol-Lösung von <b>42</b> vor und nach dem Erhitzen auf 80°C .....  | 47 |
| <b>Abbildung 2.14:</b> | Zeitlicher Anstieg der UV-Vis-Absorption des freigesetzten <b>2e</b> während der Fragmentierung von <b>42</b> .....                         | 49 |
| <b>Abbildung 2.15:</b> | Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für den thermischen Zerfall von <b>42</b> .....   | 50 |
| <b>Abbildung 2.16:</b> | ARRHENIUS-Plot für die thermische Fragmentierung von <b>42</b> in <b>43</b> und <b>2e</b> .....   | 51 |
| <b>Abbildung 2.17:</b> | <sup>31</sup> P NMR-Spektrum der Reaktion von [Pt <sup>0</sup> (dppn)(η <sup>2</sup> -nbe)] ( <b>18</b> ) mit <b>39</b> .....               | 53 |
| <b>Abbildung 2.18:</b> | <sup>31</sup> P NMR-Spektrum der Reaktion von [Pt <sup>0</sup> (dppn)(η <sup>2</sup> -nbe)] ( <b>18</b> ) mit <b>38</b> .....               | 56 |
| <b>Abbildung 3.1:</b>  | Molekülstruktur von <b>55</b> .....   | 65 |
| <b>Abbildung 3.2:</b>  | Molekülstruktur von <b>56</b> .....   | 65 |
| <b>Abbildung 3.3:</b>  | Molekülstruktur von <b>57</b> .....   | 66 |
| <b>Abbildung 3.4:</b>  | Molekülstruktur von <b>58</b> .....   | 66 |
| <b>Abbildung 3.5:</b>  | Molekülstruktur von <b>59</b> .....   | 67 |
| <b>Abbildung 3.6:</b>  | Molekülstruktur von <b>62</b> .....   | 67 |
| <b>Abbildung 3.7:</b>  | Molekülstruktur von <b>63</b> .....   | 68 |
| <b>Abbildung 3.8:</b>  | Molekülstruktur von <b>64</b> .....   | 68 |
| <b>Abbildung 3.9:</b>  | Molekülstruktur von <b>65</b> .....   | 69 |
| <b>Abbildung 3.10:</b> | Molekülstruktur von <b>66</b> .....   | 69 |
| <b>Abbildung 3.11:</b> | Molekülstruktur von <b>67</b> .....   | 70 |
| <b>Abbildung 3.12:</b> | Molekülstruktur von <b>68</b> .....   | 70 |
| <b>Abbildung 3.13:</b> | UV-Vis-Spektren der Komplexe <b>55–58</b> , <b>66</b> und <b>68</b> .....   | 73 |

### III Verzeichnis der Abbildungen

|                        |   |     |
|------------------------|---|-----|
| <b>Abbildung 3.14:</b> | Molekülstruktur von <b>59a</b> .....  | 77  |
| <b>Abbildung 3.15:</b> | Molekülstruktur von <b>66a</b> .....  | 83  |
| <b>Abbildung 3.16:</b> | Supramolekulare Anordnung von <b>54</b> im Kristall .....   | 85  |
| <b>Abbildung 3.17:</b> | <sup>31</sup> P NMR-Spektrum nach der Photolyse von <b>6</b> in Lösung.....   | 87  |
| <b>Abbildung 3.18:</b> | Molekülstruktur von <b>6b</b> .....   | 88  |
| <b>Abbildung 3.19:</b> | Molekülstruktur von <b>59b</b> .....  | 90  |
| <b>Abbildung 3.20:</b> | Molekülstruktur von <b>66b</b> .....  | 92  |
| <b>Abbildung 3.21:</b> | Zeitlicher Verlauf des Umsatzes der Photolyse ausgewählter<br>(Bisphosphan)Pt <sup>0</sup> ( $\eta^2$ -tolan)-Komplexe in Lösung.....                                     | 97  |
| <b>Abbildung 3.22:</b> | Zeitlicher Verlauf des Umsatzes der Photolyse der <i>ortho</i> -Komplexe der<br>dppbe-Reihe .....   | 98  |
| <b>Abbildung 3.23:</b> | Zeitlicher Verlauf des Reaktionsumsatzes der reduktiven Eliminierung<br>ausgewählte C <sub>Aryl</sub> -C <sub>Ethynyl</sub> -aktivierter Komplexe .....                   | 103 |
| <b>Abbildung 3.24:</b> | Allgemeines qualitatives Energiediagramm für die reduktive Eliminierung<br>von C <sub>Aryl</sub> -C <sub>Ethynyl</sub> -aktivierten <i>ortho/para</i> -Komplexpaaren..... | 104 |
| <b>Abbildung 4.1:</b>  | Qualitatives Energiediagramm zur reduktiven Eliminierung der C <sub>Aryl</sub> -C <sub>Ethynyl</sub> -<br>sowie C <sub>Aryl</sub> -Br-aktivierten Komplexe .....          | 109 |

## IV. VERZEICHNIS DER SCHEMATA

|                     |  |    |
|---------------------|--|----|
| <b>Schema 1.1:</b>  | Allgemeiner Bau von Pt-Komplexen zum Abfangen reaktiver Teilchen .....   | 3  |
| <b>Schema 1.2:</b>  | Orbitalwechselwirkungen der P–Pt-Bindung .....   | 4  |
| <b>Schema 1.3:</b>  | DCD-Modell für Metall-Olefin bzw. -Alkin-Komplexe .....  | 5  |
| <b>Schema 1.4:</b>  | Grenzorbitale eines (Bisphosphan)-Metall-Fragmentes .....  | 5  |
| <b>Schema 1.5:</b>  | [3+2]-Cycloreversion von 1,2,4-Trithiolanen .....  | 7  |
| <b>Schema 1.6:</b>  | Fragmentierung des 1,2,4-Trithiolans ( <b>1a</b> ) .....   | 7  |
| <b>Schema 1.7:</b>  | Thermische [3+2]-Cycloreversion verschiedener 1,2,4-Trithiole .....  | 8  |
| <b>Schema 1.8:</b>  | Reaktion von Dithiiränen mit einem $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}^0$ -Fragment .....   | 9  |
| <b>Schema 1.9:</b>  | Postulierter Mechanismus für die Reaktion von $[\text{Pt}^0(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ ( <b>5</b> ) mit 1,2,4-Trithiolanen .....       | 10 |
| <b>Schema 1.10:</b> | Richtungsabhängigkeit des Übergangszustandes der oxidativen Addition einer C–H- bzw. C–C-Bindung an einem Übergangsmetallzentrum .....                     | 11 |
| <b>Schema 1.11:</b> | Beispiele für C–H- und C–C-Bindungsaktivierung mittels PCP-Liganden .....  | 12 |
| <b>Schema 1.12:</b> | Photochemische $\text{C}_{\text{Aryl}}\text{--C}_{\text{Ethinyl}}$ -Bindungsspaltung in (Bisphosphan) $\text{Pt}^0(\eta^2\text{-tolan})$ -Komplexen .....  | 13 |
| <b>Schema 1.13:</b> | Selektive, lichtinduzierte Bindungsaktivierung in $[\text{Pt}^0(\text{dppbe})(\eta^2\text{-2,2'-Dibromtolan})]$ ( <b>6</b> ) im kristallinen Zustand ..... | 14 |
| <b>Schema 2.1:</b>  | Synthese der (Bisphosphan) $\text{Pt}^0(\eta^2\text{-nbe})$ -Komplexe .....  | 17 |
| <b>Schema 2.2:</b>  | Mehrstufigensynthese des dppbe-Liganden .....  | 18 |
| <b>Schema 2.3:</b>  | Reaktion von <b>1a</b> mit (Bisphosphan) $\text{Pt}^0(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)$ -Komplexen .....   | 20 |
| <b>Schema 2.4:</b>  | Mögliche Fragmentierungsmechanismen von <b>24</b> .....  | 22 |
| <b>Schema 2.5:</b>  | Reaktion des 1,2,4-Trithiolan-4-S-oxides mit (Bisphosphan) $\text{Pt}^0(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)$ -Komplexen .....                                     | 22 |
| <b>Schema 2.6:</b>  | Austausch der $\text{PPh}_3$ -Liganden von <b>28</b> durch dppe unter Bildung von <b>29</b> .....  | 23 |
| <b>Schema 2.7:</b>  | Synthese des 3,3,5,5-Tetraphenyl-1,2,4-trithiolans .....   | 25 |
| <b>Schema 2.8:</b>  | Reaktion von $[\text{Pt}^0(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-nbe})]$ ( <b>17</b> ) mit <b>1e</b> .....  | 26 |
| <b>Schema 2.9:</b>  | Reaktion von <b>1e</b> mit (Bisphosphan) $\text{Pt}^0(\eta^2\text{-nbe})$ -Komplexen .....   | 27 |
| <b>Schema 2.10:</b> | Synthese der $\eta^2$ -Thiobenzophenon-Komplexe .....  | 28 |
| <b>Schema 2.11:</b> | Verifizierter Mechanismus der Reaktion von <b>1e</b> mit (Bisphosphan) $\text{Pt}^0(\eta^2\text{-nbe})$ -Komplexen .....                                   | 37 |
| <b>Schema 2.12:</b> | Abfangmethoden für Diphenylthiosulfon ( <b>3e</b> ) und Diphenyldithiiran ( <b>4e</b> ) .....  | 38 |
| <b>Schema 2.13:</b> | Zwei prinzipielle Typen von unsymmetrischen 1,2,4-Trithiolanen .....   | 38 |
| <b>Schema 2.14:</b> | Synthese der 1,2,4-Trithiole <b>38</b> und <b>39</b> .....   | 39 |
| <b>Schema 2.15:</b> | Postulierter Mechanismus der Synthese von unsymmetrischen 1,2,4-Trithiolanen (Typ II) nach der Phenylazid-Methode .....                                    | 40 |
| <b>Schema 2.16:</b> | Zwei denkbare Mechanismen zur Synthese von <b>38</b> und <b>39</b> .....   | 41 |
| <b>Schema 2.17:</b> | Die Reaktion von $[\text{Pt}^0(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-nbe})]$ ( <b>17</b> ) mit <b>38</b> .....  | 42 |
| <b>Schema 2.18:</b> | Postulierter Mechanismus für die Reaktion von $[\text{Pt}^0(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-nbe})]$ ( <b>17</b> ) mit <b>38</b> .....                         | 44 |

## IV Verzeichnis der Schemata

|                     |  |     |
|---------------------|--|-----|
| <b>Schema 2.19:</b> | Reaktion von $[\text{Pt}^0(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-nbe})]$ ( <b>17</b> ) mit <b>39</b> .....  | 45  |
| <b>Schema 2.20:</b> | Der Dithiolato-Komplex <b>43</b> .....   | 45  |
| <b>Schema 2.21:</b> | Die <i>Twist</i> - und <i>Sessel</i> -Konformation in <b>42</b> .....  | 47  |
| <b>Schema 2.22:</b> | Selektiver thermisch induzierter Zerfall von <b>42</b> .....   | 48  |
| <b>Schema 2.23:</b> | Umsetzung von $[\text{Pt}^0(\text{dppn})(\eta^2\text{-nbe})]$ mit <b>39</b> .....  | 54  |
| <b>Schema 2.24:</b> | Synthese der $(\text{dppn})\text{Pt}^0(\eta^2\text{-thiokeeton})$ -Komplexe .....  | 54  |
| <b>Schema 2.25:</b> | Reaktion von $[\text{Pt}^0(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ ( <b>5</b> ) mit dem Trisulfid <b>47</b> .....   | 55  |
| <b>Schema 2.26:</b> | Thermische [3+2]-Cycloreversion des 1,2,4-Trithiolans <b>39</b> .....  | 55  |
| <b>Schema 2.27:</b> | Thermische [3+2]-Cycloreversion des 1,2,4-Trithiolans <b>38</b> .....  | 57  |
| <b>Schema 3.1:</b>  | Ansatzpunkte zur Variation der Eigenschaften von<br>(Bisphosphan) $\text{Pt}^0(\eta^2\text{-tolan})$ -Komplexen.....   | 58  |
| <b>Schema 3.2:</b>  | Synthese der Tolanliganden .....   | 60  |
| <b>Schema 3.3:</b>  | Synthese der (Bisphosphan) $\text{Pt}^0(\eta^2\text{-tolan})$ -Komplexe .....  | 62  |
| <b>Schema 3.4:</b>  | Photolyse von <b>54</b> im kristallinen Zustand .....  | 75  |
| <b>Schema 3.5:</b>  | Photolyse von <b>59</b> im kristallinen Zustand .....  | 75  |
| <b>Schema 3.6:</b>  | Photolyse von <b>62</b> im kristallinen Zustand .....  | 77  |
| <b>Schema 3.7:</b>  | Photolyse von <b>63</b> und <b>64</b> im kristallinen Zustand .....  | 78  |
| <b>Schema 3.8:</b>  | Photolyse von <b>55</b> , <b>57</b> und <b>58</b> im kristallinen Zustand .....  | 79  |
| <b>Schema 3.9:</b>  | Photolyse von <b>60</b> und <b>61</b> im kristallinen Zustand .....  | 80  |
| <b>Schema 3.10:</b> | Photolyse von <b>65</b> im kristallinen Zustand .....  | 81  |
| <b>Schema 3.11:</b> | Photolyse von <b>67</b> im kristallinen Zustand .....  | 81  |
| <b>Schema 3.12:</b> | Photolyse von <b>66</b> im kristallinen Zustand .....  | 82  |
| <b>Schema 3.13:</b> | Photolyse von <b>6</b> in Lösung .....   | 87  |
| <b>Schema 3.14:</b> | Photolyse von <b>54</b> und <b>59</b> in Lösung .....  | 89  |
| <b>Schema 3.15:</b> | Schematische Darstellung des $\pi$ -Rückbindungsanteils in einer<br>Platin-Acetylid-Einheit.....   | 91  |
| <b>Schema 3.16:</b> | Photolyse von <b>66</b> in Lösung .....  | 91  |
| <b>Schema 3.17:</b> | Photolyse von <b>68</b> in Lösung .....  | 92  |
| <b>Schema 3.18:</b> | Photolyse der Komplexe <b>55–58</b> in Lösung .....  | 93  |
| <b>Schema 3.19:</b> | Photolyse von <b>60</b> in Lösung .....  | 94  |
| <b>Schema 3.20:</b> | Photolyse der Komplexe <b>62</b> und <b>65</b> in Lösung .....   | 95  |
| <b>Schema 3.21:</b> | Photolyse von $[\text{Pt}^0(\text{dppbe})(\eta^2\text{-tolan})]$ im gelösten Zustand in Anwesenheit von<br>Brombenzol.....   | 96  |
| <b>Schema 3.22:</b> | Schematische Darstellung des ring-walking-Mechanismus .....  | 96  |
| <b>Schema 3.23:</b> | Gleichgewicht zwischen (Bisphosphan) $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{aryl})(\text{ethinyl})$ - und<br>(Bisphosphan) $\text{Pt}^0(\eta^2\text{-tolan})$ -Komplexen.....  | 100 |
| <b>Schema 3.24:</b> | $\text{C}_{\text{Aryl}}\text{-C}_{\text{Ethinyl}}$ - vs. $\text{C}_{\text{Aryl}}\text{-Br}$ -Bindungsknüpfung durch thermisch induzierte<br>reduktive Eliminierung der Photolyseprodukte von <b>54</b> und <b>59</b> ..... | 101 |
| <b>Schema 3.25:</b> | $\text{C}_{\text{Aryl}}\text{-C}_{\text{Ethinyl}}$ - vs. $\text{C}_{\text{Aryl}}\text{-Br}$ -Bindungsknüpfung durch thermisch induzierte<br>reduktive Eliminierung der Photolyseprodukte von <b>66</b> .....               | 102 |
| <b>Schema 3.26:</b> | Thermisch induzierte reduktive Eliminierung der $\text{C}_{\text{Aryl}}\text{-C}_{\text{Ethinyl}}$ -aktivierten<br>Verbindungen.....   | 102 |

|                    |  |
|--------------------|--|
| <b>Schema 4.1:</b> | Mechanismus der Umsetzung von $[\text{Pt}^0(\text{PPh}_3)_2(\eta^2\text{-nbe})]$ ( <b>17</b> ) mit diversen 1,2,4-Trithiolanen ..... 105 |
| <b>Schema 4.2:</b> | Mechanismus der Umsetzung von (Bisphosphan) $\text{Pt}^0(\eta^2\text{-nbe})$ -Komplexen mit verschiedenen 1,2,4-Trithiolanen ..... 106   |

## V. VERZEICHNIS DER TABELLEN

|                     |  |      |
|---------------------|--|------|
| <b>Tabelle 2.1:</b> | Experimentelle Parameter und ermittelte Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von <b>28</b> hin zu <b>29</b> .....                             | 24   |
| <b>Tabelle 2.2:</b> | Experimentelle Parameter der Kinetikuntersuchungen bzgl. Der Reaktion von <b>1e</b> mit (Bisphosphan)Pt <sup>0</sup> ( $\eta^2$ -nbe)-Komplexen..... | 35   |
| <b>Tabelle 2.3:</b> | Experimentelle Parameter der Kinetikuntersuchung bzgl. des thermischen Zerfalls von <b>42</b> .....  | 50   |
| <b>Tabelle 3.1:</b> | Übersicht über die verschiedenen substituierten Tolanliganden sowie deren Vorstufen.....   | 60   |
| <b>Tabelle 3.2:</b> | Ausgewählte spektroskopische Daten der (Bisphosphan)Pt <sup>0</sup> ( $\eta^2$ -tolan)-Komplexe.....   | 63   |
| <b>Tabelle 3.3:</b> | Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der (Bisphosphan)Pt <sup>0</sup> ( $\eta^2$ -tolan)-Komplexe.....   | 71   |
| <b>Tabelle 5.1:</b> | Messwerte zur Bestimmung des molaren Extinktionskoeffizienten von <b>2e</b> .....  | 134  |
| <b>Tabelle I.1:</b> | Kristallographische Daten der Verbindungen <b>30</b> , <b>36</b> und <b>37</b> .....   | I    |
| <b>Tabelle I.2:</b> | Kristallographische Daten der Verbindungen <b>33</b> , <b>34</b> und <b>40</b> .....   | II   |
| <b>Tabelle I.3:</b> | Kristallographische Daten der Verbindungen <b>42</b> , <b>55</b> und <b>56</b> .....   | III  |
| <b>Tabelle I.4:</b> | Kristallographische Daten der Verbindungen <b>57</b> , <b>58</b> und <b>59</b> .....   | IV   |
| <b>Tabelle I.5:</b> | Kristallographische Daten der Verbindungen <b>62</b> , <b>63</b> und <b>64</b> .....   | V    |
| <b>Tabelle I.6:</b> | Kristallographische Daten der Verbindungen <b>65</b> , <b>66</b> und <b>67</b> .....   | VI   |
| <b>Tabelle I.7:</b> | Kristallographische Daten der Verbindungen <b>68</b> , <b>6b</b> und <b>59a</b> .....  | VII  |
| <b>Tabelle I.8:</b> | Kristallographische Daten der Verbindungen <b>59b</b> , <b>66a</b> und <b>66b</b> .....  | VIII |

## VI. DANKSAGUNG

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Prof. Dr. Wolfgang Weigand gebührt für die Überlassung der sehr interessanten und vielseitigen Aufgabenstellung, das mir entgegengebrachte Vertrauen und die mir eingeräumten Möglichkeiten zur Teilnahme an nationalen wie auch internationalen Tagungen mein ganz besonderer Dank. Die vielen fachlichen sowie auch privaten Gespräche und Diskussionen, die gewährten Freiheiten bei der Bearbeitung des Promotionsthemas sowie die gemeinsamen Gruppenausflüge, bei denen in aller Regel statt Weisswurst die Thüringer Bratwurst auf dem Speiseplan stand, trugen maßgeblich zu dem angenehmen und fruchtbaren Arbeitsklima der letzten vier Jahre bei und machten es für mich zu einer wahren Freude, zu promovieren.

Prof. Dr. Grzegorz Mlostoń von der Universität in Łódź, Polen danke ich recht herzlich für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Weiterhin schulde ich Ihm meinen besonderen Dank für die Möglichkeit, einen einmonatigen Forschungsaufenthalt in seiner Gruppe absolvieren zu dürfen. Fachlich wie auch privat war dieser Monat für mich eine außergewöhnliche Erfahrung. Ich danke den Mitarbeitern in Łódź für die herzliche Aufnahme, das nette Arbeitsklima sowie die gewährte Unterstützung, sei sie chemischer oder privater Natur gewesen. In diesem Zusammenhang möchte ich mich ausdrücklich beim Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD) für die Gewährung eines Kurzzeitstipendiums bedanken, welches diese Reise erst ermöglichte. Weiterhin danke ich Prof. Dr. Grzegorz Mlostoń für die gute Zusammenarbeit über die Jahre auf dem Gebiet der 1,2,4-Trithiolane. Es war und ist mir immer eine Freude, mit ihm in Korrespondenz zu treten. Für die zahlreichen Ideen, Anregungen und Verbesserungsvorschläge bzgl. unserer gemeinsamen Manuskripte bin ich zutiefst dankbar.

Des Weiteren möchte ich meine Dankbarkeit gegenüber Frau Prof. Dr. Leticia González sowie Daniel Escudero für die Durchführung der DFT-Rechnungen in Zusammenhang mit der Photochemie meiner Komplexe, welche die experimentellen Ergebnisse hervorragend ergänzten, zum Ausdruck bringen. Die gemeinsamen Diskussionen sowie das Anfertigen

unserer Manuskripte waren für mich äußerst wertvoll, gestatteten diese mir doch wenigstens einen kleinen Einblick in das Buch mit sieben Siegeln der theoretischen Chemie.

Sehr dankbar bin ich ebenfalls Herrn Dr. Helmar Görls für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen. Seine Geduld mit meinen Proben und die Hinweise zu den Ergebnissen seinen hiermit gewürdigt.

Ebenfalls zu Dank verpflichtet bin ich Frau Dr. Antje Kritz für die gemeinsame Durchführung der UV-Vis-spektroskopischen Untersuchungen in Abschnitt 2.4.3 sowie für die Messung der UV-Vis-Spektren der (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>(η<sup>2</sup>-tolan)-Komplexe.

Bei Dr. Holm Petzold möchte ich mich für die Einführung in das Gebiet der Platin-Komplexchemie und die gemeinsamen, sehr anregenden Diskussionen bedanken. Es war mir stets Freude und Ehre zugleich, mit Dir zusammenarbeiten zu dürfen.

Meine aufrichtige Wertschätzung möchte ich den ehemaligen und aktuellen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe, DC Torben Wiegand, DC Ralf Trautwein, DC Roman Goy, DC Daniel Heine, MSc Laith Almazahreh, Dr Theodor Alpermann, Dr. Tobias Niksch, Dr. Karsten Schubert, Dr. Claudia Rothenburger, Dr. Andreas Wagner, Dr. Jochen Windhager, Lydia Wöckel, Sebastian Gröber, Karin Landrock sowie Heike Müller für das ausgezeichnete, lockere Arbeitsklima aussprechen. Die zahlreichen Diskussionen sowie die gemeinsamen privaten Aktivitäten machten es für mich zu einem großen Vergnügen, Tag um Tag den Weg zum altherwürdigen Haus 1 anzutreten.

Für die zügig angefertigten und gründlichen Korrekturen meiner Entwürfe zu dieser Arbeit möchte ich mich ausdrücklich bei meinen Kollegen DC Ralf Trautwein und bei DC Torsten Jordan bedanken.

Für die Überlassung einiger Verbindungen bin ich Dr. Holm Petzold und Malgorzata Celeda zutiefst zu Dank verpflichtet.

Ich danke meinen Forschungspraktikanten Martin Wolfram, Marianna Assmann, Anne Pospiech, Albrecht Noll, Sebastian Gröber und Michel Pfeiffer-Leeg für die an den Tag gelegten Leistungen bei der Synthese einiger Verbindungen. Ich bin froh und stolz zugleich, dass Sebastian in meine Fussstapfen treten wird.

Einen wesentlichen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit stellt die Einsatzbereitschaft und Hilfe der Mitarbeiter des Institutes dar. Überaus dankbar bin ich

- Dr. Manfred Friedrich, Annerose Blayer, Bärbel Rambach und Gabriele Sentis für die Anfertigung der zahlreichen NMR-Spektren sowie die Geduld und Ausdauer bei den gemeinsamen durchgeführten NMR-Kinetik-Experimenten,
- Dr. Wolfgang Poppitz, Sigrid Schönau und Monika Heineck für die Aufnahme der Massen- sowie IR-Spektren,
- Beate Lentvogt und Heidrun Schönfeld für die Durchführung der Elementaranalysen,
- Anke Jacob und Christopher Greiner für die Herstellung und Reparatur zahlreicher Glasgeräte,
- Dr. Reinald Fischer, Elke Wenske und Rita Schadewald sowie den anderen Assistenten für die nette Atmosphäre während des ACI-Grundpraktikums.

Schließlich möchte ich meinen Dank meinen Freunden aussprechen, die mich über die Jahre begleitet haben. Unsere gemeinsamen Stunden im Pub bei Guinness und Whisky waren ein schöner und wichtiger Ausgleich zur Arbeit im Labor. Auch ihr habt Anteil an dieser Arbeit!

Es ist nicht einfach, die Dankbarkeit gegenüber meinen Eltern zum Ausdruck zu bringen. Ihr wart stets für mich da und habt mich nach Kräften finanziell und moralisch unterstützt. Ohne euer Zutun wäre ich nie in der Lage gewesen, das Chemiestudium und die Promotion in dieser Art und Weise zu absolvieren. Deshalb gebührt euch mein zu tiefst empfundener Dank und Respekt.

**VII. LEBENSLAUF**

|                   |  |
|-------------------|--|
| Name:             | Weisheit   |
| Vorname:          | Thomas   |
| Geburtsdatum:     | 31. Oktober 1982   |
| Geburtsort:       | Neuhaus am Rennweg   |
| 09/1989 – 06/1993 | 2. Staatliche Grundschule in Neuhaus am Rennweg  |
| 08/1993 – 06/2001 | Staatliches Gymnasium in Neuhaus am Rennweg  |
| 06/2001           | Abschluss der allgemeinen Hochschulreife   |
| 07/2001 – 03/2002 | Grundwehrdienst im Panzerbataillon 363 in Kühlsheim  |
| 04/2002 – 09/2002 | Beschäftigter bei der Thüringer Pharmaglas GmbH in Neuhaus am Rennweg  |
| 10/2002           | Aufnahme des Chemiestudiums an der Friedrich-Schiller-Universität Jena   |
| 10/2005           | Abschluss des Grundstudiums  |
| 12/2005 – 03/2006 | tätig als wissenschaftliche Hilfskraft an der Friedrich-Schiller-Universität (Betreuung von Praktika der anorganischen und physikalischen Chemie)  |
| 12/2006 – 02/2007 | tätig als wissenschaftliche Hilfskraft an der Friedrich-Schiller-Universität (Betreuung von Praktika der anorganischen und physikalischen Chemie)  |
| 10/2006 – 07/2007 | Anfertigung der Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Weigand mit dem Titel „Synthese und photochemisches Verhalten von (bisphosphin)(tolan)Pt <sup>0</sup> -Komplexen – Beispiele für selektive C-C-Bindungsspaltung im festen Zustand“ |
| 07/2007           | Beendigung des Chemiestudiums mit dem Abschluss<br>Diplomchemiker  |
| 09/2007           | Annahme als Doktorand an der Friedrich-Schiller-Universität Jena   |
| 10/2007           | Beginn der Arbeiten zur Promotion mit dem Titel „Beitrag zur Untersuchung oxidativer Additionen von (Bisphosphan)Pt <sup>0</sup> -Komplexfragmenten“   |

- seit 10/2007      wissenschaftlicher Angestellter an der Friedrich-Schiller-Universität Jena im Institut für Anorganische und Analytische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Weigand (Betreuung des Anorganischen Grundpraktikums für Studenten der Biochemie, Leitung des Seminars ACI für Studenten der Biogewissenschaften sowie Betreuung von Forschungspraktikanten)
- 05/2010          Forschungsaufenthalt an der Universität in Łódź, Polen in der Arbeitsgruppe von Prof. Młostoń (DAAD-Stipendium)

**VIII. PUBLIKATIONEN UND PRÄSENTATIONEN*****Publikationen***

*Selective carbon-carbon bond cleavage of 2,2'-dibromotolane via photolysis of its appropriate (diphosphine)Pt<sup>0</sup> complex in the solid state*

Holm Petzold, Thomas Weisheit, Helmar Görls, Hergen Breitzke, Gerd Buntkowsky, Daniel Escudero, Leticia González, Wolfgang Weigand, *Dalton Trans.* **2008**, 1979-1781.

*Reaction of 3,3,5,5-Tetraphenyl-1,2,4-trithiolane with Pt<sup>0</sup>(bisphosphane)( $\eta^2$ -nbe) Complexes Bearing Bridged Bisphosphane Ligands with Various Bite Angles*

Thomas Weisheit, Holm Petzold, Helmar Görls, Grzegorz Mlostoń, Wolfgang Weigand, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3535-3551.

*Reaction of 1,2,4-Trithiolane and Its 4-S-Oxide with Diphosphane Pt<sup>0</sup> Complexes*

Holm Petzold, Thomas Weisheit, Silvio Bräutigam, Helmar Görls, Grzegorz Mlostoń, Wolfgang Weigand, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3636-3541.

*Photochemical behavior of (diphosphane)Pt<sup>0</sup>( $\eta^2$ -tolane) complexes. Part A: Experimental considerations in solution and the solid state*

Thomas Weisheit, Daniel Escudero, Holm Petzold, Helmar Görls, Leticia González, Wolfgang Weigand, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 9493-9504.

*Photochemical behavior of (diphosphane)Pt<sup>0</sup>( $\eta^2$ -tolane) complexes. Part B: An insight from DFT calculations*

Daniel Escudero, Thomas Weisheit, Wolfgang Weigand, Leticia González, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 9505-9513.

***Präsentationen***

*Reaction of 3,3,5,5-Tetraphenyl-1,2,4-Trithiolane with Pt<sup>0</sup> Complex Fragments Bearing Bridged Diphosphine Ligands with Various Bite Angles*

Thomas Weisheit, Holm Petzold, Helmar Görls, Wolfgang Weigand, Vortrag im Rahmen der Konferenz: „Organometallic Complexes Containing Sulfur or Selenium Ligands“ an der Jordan University of Science and Technology in Irbid, Jordanien im Oktober **2008**.

*Photochemical C-C bond cleavage in (bisphosphane)( $\eta^2$ -tolane)Pt<sup>0</sup> complexes*

Thomas Weisheit, Seminarvortrag im Rahmen eines einmonatigen Forschungsaufenthaltes an der Uniwersytet Łódzki in Łódź, Polen im Mai **2010**.

*Photochemische Bindungsspaltung in (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>-Komplexen*

Thomas Weisheit, Holm Petzold, Daniel Escudero, Helmar Görls, Wolfgang Weigand, Vortrag im Rahmen des „8. Mitteldeutschen Anorganiker-Nachwuchssyposiums“ an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg in Halle (Saale), Deutschland im September **2010**.

*Photochemische Bindungsspaltung in (Bisphosphan)Pt<sup>0</sup>-Komplexen*

Thomas Weisheit, Holm Petzold, Daniel Escudero, Helmar Görls, Wolfgang Weigand, Vortrag im Rahmen des „7. Koordinationschemie-Treffens“ an der Universität Stuttgart in Stuttgart, Deutschland im Februar **2010**.

**Poster**

*Reactions of the Parent 1,2,4-Trithiolane and its 4-S-Oxide with Phosphane Pt<sup>0</sup> Complexes – Isolation of Six-Membered Pt-Heterocycles*

Thomas Weisheit, Holm Petzold, Helmar Görls, Wolfgang Weigand, Grzegorz Mlostoń, präsentiert im Rahmen des „24<sup>th</sup> International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur“ an der Università degli Studi di Firenze in Florenz, Italien im Juli **2010**.

*Reaction of ‘Non-symmetrical’ 1,2,4-Trithiolanes with (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt<sup>0</sup>( $\eta^2$ -nbe) – Isolation and Selective Fragmentation of Pt-Heterocycles*

Thomas Weisheit, Antje Kriltz, Helmar Görls, Wolfgang Weigand, Grzegorz Mlostoń, präsentiert im Rahmen des „7. Koordinationschemie-Treffens“ an der Universität Stuttgart in Stuttgart, Deutschland im Februar **2010**.

**IX. SELBSTSTÄNDIGKEITSERKLÄRUNG**

Hiermit erkläre ich,  
dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und unter Verwendung der angegebenen  
Hilfsmittel und Quellen angefertigt habe.

Jena, 01. November 2011

.....

Thomas Weisheit

