

Naphtholactam als Komplexlignand

Michael Limmert^a, Ingo-Peter Lorenz^{b,*}, Jürgen Neubauer^b, Axel Schulz^b und Holger Piotrowski^b

^a Exeter/UK, School of Chemistry, University of Exeter

^b München, Department Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 23. September 2002.

Professor Alfonso Casteiñeiras, Universidade Santiago de Compostella, zum 60. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Nach Überführung des Fluorophors N-Benz[cd]indol-2(1H)-on (= Naphtholactam) mit $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ in das Naphtholactamat **1** und Umsetzung mit den Chlorokomplexen $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$ und $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2]$ entstehen die Mono- bzw. Disubstitutionsprodukte $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{C}_{11}\text{H}_6\text{NO})]$ (**2**), $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}(\text{C}_{11}\text{H}_6\text{NO})]$ (**3**) und $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_{11}\text{H}_6\text{NO})_2]$ (**4**) mit einer bzw. zwei Metall-N-Bindungen. Bei der Umsetzung von **1** mit den Chlorophosphanen $\text{Ph}_{3-n}\text{PCl}_n$ bilden sich die Naphtholactamato-N-phosphane $\text{Ph}_{3-n}\text{P}(\text{C}_{11}\text{H}_6\text{NO})_n$ ($n = 3$ (**5**), 2 (**6**), 1 (**7**)), von denen sich insbesondere **7** durch Luftsauerstoff zum Phosphanoxid $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})(\text{C}_{11}\text{H}_6\text{NO})$ (**8**) oxidieren läßt. Die Ligandeneigen-

schaften der neuen Phosphane werden überprüft. Ausgehend von HAuCl_4 , $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$ (= THT) und **7** entsteht der Phosphankomplex $[\{\text{Ph}_2(\text{C}_{11}\text{H}_6\text{NO})\text{P}\}\text{AuCl}]$ (**9**). $\text{W}(\text{CO})_6$ setzt sich nach photolytischer CO-Eliminierung mit **5** bzw. **7** zu den Tetracarbonyl-Komplexen $(\text{CO})_4\text{W}\{\text{P}(\text{C}_{11}\text{H}_6\text{NO})_2(\text{C}_{11}\text{H}_6\text{NO})\}$ (**10**) bzw. $(\text{CO})_4\text{W}\{\text{PPh}_2(\text{C}_{11}\text{H}_6\text{NO})\}$ (**11**) mit zweizählig *P,O*-gebundenen Naphtholactamatophosphan-Liganden um. Die Verbindungen wurden IR-, NMR- und MS-spektroskopisch charakterisiert, **11** zusätzlich durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse. Bei **5** wurden Berechnungen auf PM3-Niveau zur Strukturoptimierung sowie eine NBO-Analyse durchgeführt.

Naphtholactame as a Ligand

Abstract. Deprotonation of the fluorophore N-Benz[cd]indol-2(1H)-on (= naphtholactame) with $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ yields the naphtholactamate **1**, which is subsequently reacted with the chloro complexes $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$ and $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2]$. The mono- and disubstitution products $[\text{Ph}_3\text{PAu}(\text{C}_{11}\text{H}_6\text{NO})]$ (**2**), $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}(\text{C}_{11}\text{H}_6\text{NO})]$ (**3**) and $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_{11}\text{H}_6\text{NO})_2]$ (**4**) with one (**2**, **3**) or two (**4**) metal-N-bonds respectively, were isolated. Substitution of chloride in the phosphanes $\text{Ph}_{3-n}\text{PCl}_n$ with **1** leads to the naphtholactamato-N-phosphane derivatives $\text{Ph}_{3-n}\text{P}(\text{C}_{11}\text{H}_6\text{NO})_n$ ($n = 3$ (**5**), 2 (**6**), 1 (**7**)). **7**, which is particularly sensitive towards air oxygen, is readily oxidized to give the corresponding phosphane oxide $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})(\text{C}_{11}\text{H}_6\text{NO})$ (**8**). The ligating properties of **5** and **7** have been examined. In a two-step reaction HAuCl_4 , $\text{C}_4\text{H}_8\text{S}$ (= THT) and **7** yield the phosphane complex

$[\{\text{Ph}_2(\text{C}_{11}\text{H}_6\text{NO})\text{P}\}\text{AuCl}]$ (**9**). Photolytic activation of $\text{W}(\text{CO})_6$ in THF and subsequent addition of **5** or **7** surprisingly leads to the tetracarbonyl complexes $[(\text{CO})_4\text{W}\{\text{P}(\text{C}_{11}\text{H}_6\text{NO})_2(\text{C}_{11}\text{H}_6\text{NO})\}]$ (**10**) and $[(\text{CO})_4\text{W}\{\text{PPh}_2(\text{C}_{11}\text{H}_6\text{NO})\}]$ (**11**), respectively. Both exhibit a bidentate *P,O*-bound naphtholactamatophosphane ligand. The compounds have been characterized by their IR-, NMR- and Mass spectra, compound **11** additionally by a single crystal structure analysis. Theoretical studies on PM3-level for **5**, including a structure optimization and as well as an NBO analysis, have been carried out.

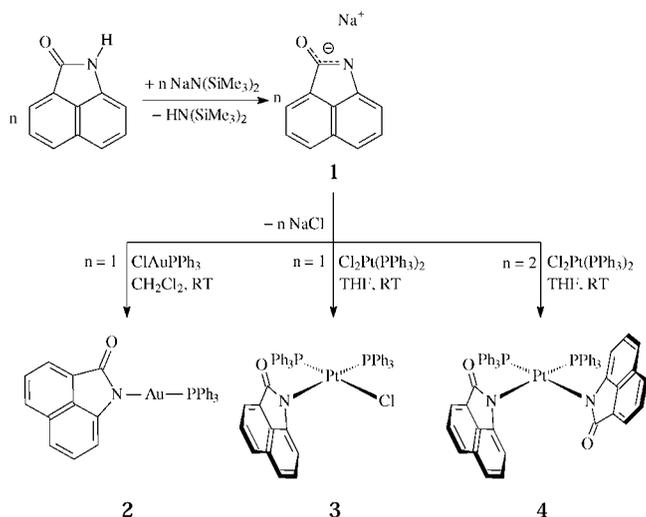
Keywords: Naphtholactamato-N ligand; Gold; Platinum; Tungsten; Phosphanes; Crystal structures

Einleitung

Nach den kürzlich begonnenen Untersuchungen zur Komplexchemie von DPP-Farbstoffen [1, 2] sollte nun auch Naphtholactam (= Benz[cd]indo-2[1H]-on = NIH) auf seine Eignung als metallierter Fluorophor getestet werden. Von besonderem Interesse war dabei, dass NIH bei Anregung mit UV-Licht eine intensive blaue Fluoreszenz mit hohen Quantenausbeuten ($\phi = 95\%$) aufweist. Dies macht

Naphtholactam für den technischen Einsatz in LEDs und Halbleiterlasern interessant, deren Spezifikation und Herstellung immer noch Probleme bereiten. Strukturell verwandte, auf Naphthalin basierende Systeme wie Hydroxychinolin werden als Aluminium(III)hydroxychinolat für derartige materialwissenschaftliche Zwecke bereits verwendet. [3] Patentschriften belegen das große Interesse an solchen Verbindungen [4]. Wir berichten zunächst über komplexchemische Umsetzungen von Naphtholactam nach Überführung in das Naphtholactamat durch $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ mit den Phosphankomplexen $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$ und $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2]$ sowie mit den Halogenophosphanen $\text{Ph}_{3-n}\text{PCl}_n$ ($n = 1-3$). Die Ligandeneigenschaften der resultierenden Naphtholactamato-N-phosphane werden anschließend durch Substitutionsreaktionen mit HAuCl_4 und $\text{W}(\text{CO})_6$ überprüft. Neutrales Naphtholactam NIH läßt sich nicht in gewünschter Weise umsetzen; es muss stets mit einer starken

*Prof. Dr. I.-P. Lorenz
Ludwig-Maximilians-Universität München
Department Chemie
Butenandtstr. 5-13 (Haus D)
D-81377 München, Germany
Fax:int 49(0)89/21807867
E-mail: ipl@cup.uni-muenchen.de



Schema 1

Base wie $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$ zum Naphtholactamat-Anion NI^- (**1**) deprotoniert werden, bevor es salzmetathetisch mit den o.g. Halogenoderivaten von Übergangsmetallen und von Phosphor weiter umgesetzt wird.

Ergebnisse und Diskussion

Umsetzung von Naphtholactamat mit Übergangsmetallhalogeniden

Das Naphtholactamat **1** wurde zunächst versuchsweise mit den Chloriden der Münzmetalle in Gegenwart von PPh_3 (analog zu [1, 2]) umgesetzt, aber auch mit den Phosphankomplexen der Dichloride der Nickeltriade $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{MCl}_2]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$). Gut charakterisierbare Produkte wurden lediglich im Falle der Gold(I)- und Platin(II)-Verbindungen erhalten. Die leichteren Homologen reagierten entweder nicht in der gewünschten Weise oder die erhaltenen Produkte erwiesen sich als zu instabil.

Die Umsetzung einer Suspension von **1** in Dichlormethan mit $[\text{Ph}_3\text{PAuCl}]$ liefert den Naphtholactamat-Komplex $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{Au}(\text{NI})]$ (**2**). Analog wird mit $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2]$ in THF verfahren, wobei nach entsprechender Stöchiometrie das Mono- ($[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}(\text{NI})]$ (**3**)) und Disubstitutionsprodukt ($[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{NI})_2]$ (**4**)) erhalten werden (Schema 1). Ersteres wies aber stets Spuren von **4** auf, da identische Löslichkeitseigenschaften von **3** und **4** eine effizientere Trennung verhiinderten. **4** ließ sich hingegen rein isolieren.

Die Verbindungen **2–4** wurden als relativ luft- und feuchtigkeitsunempfindliche, leuchtend gelbe Pulver isoliert, die sich sehr kristallisationsunwillig verhielten; sie sind löslich in halogenierten Kohlenwasserstoffen, unlöslich in unpolaren Solventien.

Die IR-Spektren der Derivate **2–4** sind einander sehr ähnlich. Die intensive $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande des Lactams bei 1720 cm^{-1} wird nicht mehr beobachtet, dafür treten zwischen 1626 und 1590 cm^{-1} stets drei intensive schmale Banden auf;

die Aufspaltung wird möglicherweise durch Packungseffekte (in KBr) verursacht. Die Verschiebung von $\nu(\text{C}=\text{O})$ um ca. 110 cm^{-1} weist auf einen deutlichen Anionencharakter im Amido-Fragment hin.

In den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **2–4** hängen die relativen Verschiebungen der PPh_3 -Liganden ($\Delta\delta$) vom Zentralmetall ab. Während bei **2** ein zum Edukt $[(\text{Ph}_3\text{P})\text{AuCl}]$ beinahe lagekonstantes Singulett bei 33.8 ppm detektiert wird, bewirkt im Vergleich zu $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2]$ (14.9 ppm) die Koordination an Platin in **3**, **4** einen deutlichen Hochfeld-Shift zu 17.0 (trans-Cl) und 8.7 ppm (**3**) bzw. 3.7 ppm (**4**). Aufgrund der $^1J(^{31}\text{P}, ^{195}\text{Pt})$ -Kopplung von ca. 3000 Hz sowie der bei **3** sichtbaren $^2J(\text{P}, \text{P})$ -Kopplung von ca. 18 Hz resultieren charakteristische Signalgruppen, durch die sich die Derivate **3** und **4** eindeutig voneinander unterscheiden lassen.

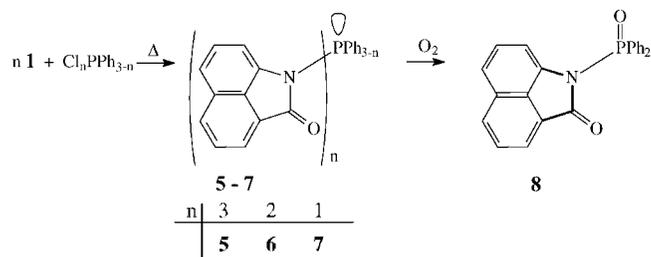
Die FAB^+ -Massenspektren von **2–4** enthalten die entsprechenden Molekülpeaks M^+ bei $m/z = 628$ (**2**), 923 (**3**) und 1056 (**4**) sowie die Signale für die dazugehörigen Zerfallsreihen.

Von **2** und **4** wurden zusätzlich UV-Vis-spektroskopische Untersuchungen (in CHCl_3) durchgeführt. Die Absorptionsmaxima λ_{max} von **2** und **4** sind gegenüber NIH (360 nm ; sehr breit) in beiden Fällen erwartungsgemäß [1, 2] bathochrom um circa $20\text{--}30 \text{ nm}$ auf 383 (**2**) und 396 nm (**4**) in den sichtbaren Bereich verschoben. Dies sorgt für einen klaren, gelben Farbeindruck. Der betragsmäßig geringe Extinktionskoeffizient ϵ wird nur geringfügig beeinflusst und liegt mit Werten um 2800 (**2**) bzw. 4000 (**4**) im Bereich des Edukts NIH (3700). Bei Anregung von **2–4** mit UV-Licht wird wie bei NIH (483 nm) eine blaue Fluoreszenz (510 (**2**) und 485 nm (**4**)) detektiert. Im Gegensatz zu den Gold-DPP-Komplexen [1, 2] resultiert keine Steigerung der Fluoreszenzquantenausbeute Φ , sondern sogar eine drastische Verminderung. Aus technischen Gründen konnten keine exakten Werte erhalten werden, sie liegen jedoch in beiden Fällen unter 30% .

Trotz größerer Anstrengungen ließen sich bisher keine weiteren Naphtholactamato-Komplexe erhalten. Das Koordinationsverhalten des NI-Liganden scheint damit weniger ausgeprägt zu sein als das von DPP-Liganden [1, 2]. Anstelle einer direkten Bindung zwischen Metall und dem Fluorophor NI galt es nun zu überprüfen, ob sich eine indirekte Bindung zwischen Metall und NI, etwa in Phosphanderivaten des Typs $\text{Ph}_{3-n}\text{P}(\text{NI})_n$ ($n = 1\text{--}3$), bewerkstelligen lassen könnte.

Umsetzung von Naphtholactamat mit Phosphor(III)-Halogeniden

Untersuchung und Verbesserung sekundärer Ligandeneigenschaften von Naphtholactam lagen der Idee zugrunde, den NI-Substituenten in bekanntlich gute Donorsysteme wie Phosphane zu integrieren. Anschließend sollten diese mit Übergangsmetall-Komplexen umgesetzt werden. Tatsächlich sind die Naphtholactamato-*N*-Phosphane **5–7** in guten Ausbeuten ($\approx 78\%$) zugänglich, wenn **1** mit den Chlo-



Schema 2

rophosphanen $\text{Ph}_{3-n}\text{PCl}_n$ ($n = 1 - 3$) in Dichlormethan im entsprechenden Molverhältnis umgesetzt wird (Schema 2). Die Produkte **5–7** entstehen als graubraune, mäßig hydrolyseempfindliche, aber teilweise leicht oxidierbare Pulver. Bei zu hoher Konzentration überdeckt die intensive dunkelbraune Färbung ihrer Lösungen die schwache bläuliche Fluoreszenz fast vollständig.

Eine partielle Substitution von Cl^- durch NI^- in PCl_3 z.B. zu NIPCl_2 gelang nicht. Weitere Hauptgruppen-Halogenide oder -Oxidhalogenide wie BBr_3 , AsCl_3 , SbCl_3 und SOCl_2 lieferten bei analoger Reaktionsführung mit **1** keine eindeutigen Ergebnisse; die Stoffe reagierten, aber meist zu nicht trennbaren Produktgemischen.

Die IR-Spektren von **5–7** (in KBr) sind sowohl untereinander als auch dem des Edukts NIH sehr ähnlich. Trotz der Oxophilie von Phosphor erfolgt nach der Chlorid-Substitution durch **1** eine Bindung in **5–7** über das Stickstoffatom. Die starke $\nu(\text{C}=\text{O})$ -Bande bleibt mit 1718 cm^{-1} fast lagekonstant erhalten, eine $\nu(\text{P}-\text{N})$ -Frequenz kann nicht zugeordnet werden.

Der Substitutionsgrad der Derivate **5–7** korreliert in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren mit einem deutlichen Tieffeld-Shift gegenüber PPh_3 als Referenz. Das Trisubstitutionsprodukt **5** weist erwartungsgemäß die größte Verschiebung auf (57.9 (**5**), 36.6 (**6**), 29.7 ppm (**7**); -6 (PPh_3)).

Mit Ausnahme von **6**, welches bei der Aufnahme der Massenspektren vollständig oxidiert als Phosphoran $\text{PhP}(\text{O})(\text{NI})_2$ vorlag, wird jeweils der Molekülpeak M^+ mit $m/z = 535$ (**5**), 460 (**6**; $\text{M}+\text{O}$), 353 (**7**) und 369 (**8**) mit Signalen für die entsprechende Zerfallsreihe detektiert. Die Fragmentierungsmuster von **7** und **8** gleichen sich naturgemäß.

Längere Zeit stehen gelassene Lösungen von **7** enthalten offenbar nur noch das Oxidationsprodukt $(\text{NI})\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ (**8**), wie die ^{31}P - und ^{13}C -NMR-Spektren nahelegen: Die Änderung der Kopplungskonstanten, welche die Umhybridisierung einer tri- zu einer tetrakoordinierten Phosphorverbindung mit sich bringt, lässt eine eindeutige Unterscheidung zu. **5** hingegen erweist sich wohl aufgrund des Elektronenmangels am P-Atom gegenüber Luftoxidation als weitgehend unempfindlich.

Das UV-Vis-Spektrum von **7** weist neben einer Erhöhung des Extinktionskoeffizienten ϵ auf 5600 überraschend einen geringen hypsochromen Shift von λ_{max} um circa 10 nm auf 350 nm auf. Diese geringe Verlagerung aus dem sichtbaren

Tabelle 1 Ergebnisse der Strukturoptimierung von **5**.

	Isomer 1	Isomer 2	Isomer 3	Isomer 4
Bildungsenthalpie ^{a)}	39.13	40.31	39.85	40.28
rel. Energie ^{a)}	0	1.18	0.72	1.15
Struktur (schematisch)				

^{a)} in kcal mol^{-1} , gemäß Lit. [5].

Bereich heraus ist letztlich für den stumpfen, graubraunen Farbeindruck dieser Verbindungsklasse verantwortlich. Die Fluoreszenz bei 470 nm ist sehr schwach und wird nicht weiter quantifiziert.

Eigenschaften der Naphtholactamato-Phosphane

Aufgrund des elektronenziehenden Einflusses der über N-gebundenen Naphtholactamat-Einheiten wird dem Phosphoratom in **5** Elektronendichte entzogen und somit dessen Nucleophilie verringert. Die o.g. gewünschte Ligandenverbesserung der NI-Phosphane im Vergleich zu den NI-Anionen kann somit experimentell beobachtet werden, ist aber nicht so deutlich wie gewünscht.

Entsprechend führt der Ersatz von NI durch Phenyl in **6** bzw. **7** zu einer Verbesserung des Koordinationsverhaltens wegen erhöhter Nucleophilie und geringerer sterischer Hinderung des Phosphoratoms; der NI-Rest in Phosphanen verringert im Vergleich zum Ph-Rest das Ligandenpotential.

Trotz intensiver Bemühungen unter Anwendung verschiedenster Kristallisationsmethoden gelang es nicht, für Röntgenstrukturanalysen geeignete Einkristalle von **5–7** zu erhalten. Um Aussagen über den Molekülbau sowie die Bindungsverhältnisse von z.B. **5** treffen zu können, wurden Berechnungen auf PM3 -Niveau [5] zur Strukturoptimierung sowie eine NBO -Analyse durchgeführt. [6]

Aus den Rechnungen am Phosphan **5** ergab sich die Existenz mehrerer Isomere (vgl. Tabelle 1), die nur geringfügig energiereicher sind als das stabilere Isomer 1, dessen Struktur in Abbildung 1 vorgestellt wird. Deshalb wurden zwei verschiedene Isomerisierungsvorgänge simuliert. Aus den Bildungsenthalpien der Übergangszustände konnte ein Maß für die Energiebarrieren dieser Isomerisierungen ermittelt werden.

Zunächst wurde die Isomerisierung untersucht, bei welcher das Phosphoratom über einen Übergangszustand mit planarer Ligandenanordnung zur anderen Seite durchschwingt, ähnlich der Inversion von Ammoniak. Dieser Vorgang ist aber in Anbetracht der hohen Energiebarriere von über 41 kcal/mol unwahrscheinlich. Interessanterweise entsteht bei dieser „Pseudoinversion“ des Isomers 1 nicht dessen Inverses, sondern das Isomer 2, das nur geringfügig ungünstiger ist (vgl. Tab. 1).

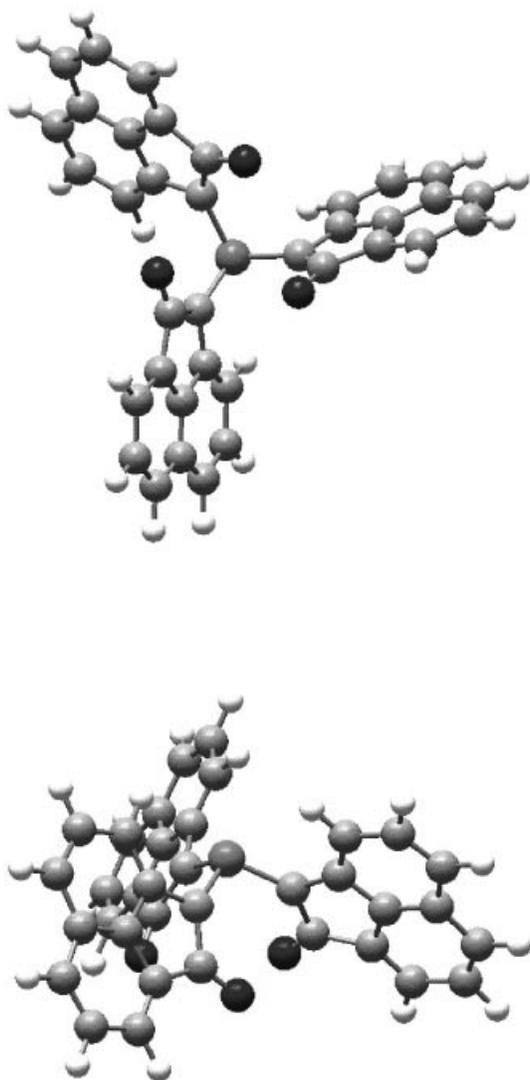


Abb. 1 Berechnete Struktur von **5** in Auf- (oben, $\parallel C_3$) und Seitenansicht (unten, $\perp C_3$).

Eine zweite Möglichkeit der Isomerisierung beschreibt der Reaktionspfad entlang der Rotation um die P–N-Bindungsachse eines Naphtholactamat-Liganden. Hierbei wird eine wesentlich geringere Energiebarriere von ca. 2.7 kcal/mol berechnet; die Rotation nur eines Naphtholactamatrings führt von Isomer 1 zu Isomer 3 bzw. in analoger Weise von Isomer 2 zu Isomer 4. Bei Raumtemperatur ist eine solche Rotation ohne weiteres möglich. Dies bedeutet, dass **5** ständig diese Rotation als interne Molekülbewegung ausführt, die zur Isomerisierung und damit zur experimentell tatsächlich beobachteten Kristallisationshemmung führt.

Die NBO-Analyse bei **5** liefert folgende Bindungsverhältnisse: Das Phosphoratom ist über drei gleiche Bindungen an die Stickstoffatome der drei Naphtholactamat-Reste gebunden. Sie lassen sich als σ -Bindungen beschreiben, die deutlich zu den Stickstoffatomen hin polarisiert sind. Die Partialladungen verteilen sich mit +0.9569 auf das Phos-

phor- und mit jeweils -0.4809 auf die Stickstoffatome. Das Hybridorbital an den Stickstoffatomen hat 32% s- und 68% p-Charakter (also sp^2). Die drei Hybridorbitale des Phosphoratoms zu den Stickstoffatomen haben jedoch 11% s- und 89% p-Charakter. Aus dem hohen p-Charakter der σ -P–N Bindung folgt, daß der NPN-Winkel deutlich kleiner als 109.4° ist (zum Vergleich 104.4° berechnet für Isomer 1) und das freie Elektronenpaar am Phosphoratom ein Hybrid mit vorwiegend s-Charakter bevorzugt (68% s- und nur 32% p-Charakter). Aus diesen Daten geht hervor, dass das Phosphan **5** aus mehreren Gründen nur eingeschränkt als Ligand für harte Übergangsmetall-Komplexfragmente in Frage kommt: Das Phosphoratom in **5** hat wegen der Partialladung von nahezu +1 nur schlechte σ -Donoreigenschaften. Diese werden noch zusätzlich durch den hohen s-Charakter des freien Elektronenpaares vermindert. Eine für die bindende Elektronenwechselwirkung gute räumliche Nähe zum Übergangsmetallatom wird überdies durch den sperrigen Molekülbau von **5** behindert.

Um die Möglichkeit zur Veränderung der Fluoreszenz- bzw. Farbeigenschaften von **5** durch eine Koordination an Übergangsmetall-Atome zu ermitteln, wurden die HOMO- und LUMO-Orbitale berechnet, dreidimensional dargestellt (Abb. 2) und auf entsprechende Überlappungsmöglichkeiten hin untersucht: Man erkennt, dass es sich um je drei quasi entartete HOMO's (-0.3174 eV, -0.31628 eV und -0.31627 eV) und LUMO's (-0.03183 eV, -0.3164 eV und -0.3164 eV) handelt, bei denen jeweils die Elektronen stärker an einem der drei äquivalenten Naphtholactamat-Ringe lokalisiert sind (nur 1 Pärchen dargestellt).

Beim Vergleich der HOMO's und LUMO's von **5** fällt auf, dass die Absorptions- und Emissionseigenschaften in erster Linie vom Naphthalin-Gerüst bestimmt werden, da das MO vorwiegend dort große Koeffizienten aufweist. Die anderen Regionen des Moleküls spielen kaum eine Rolle. Eine Erweiterung des Chromophors über das Stickstoffatom ist nicht möglich, weil dieses durch eine Knotenfläche vom Naphthalinring und damit vom Chromophor getrennt ist. Im LUMO ist das besonders deutlich zu sehen, weil am Stickstoffatom alle Koeffizienten = Null sind. Im Gegensatz dazu kann eine Derivatisierung am Lactamat-Sauerstoffatom durchaus zu drastischen Änderungen führen [7].

Umsetzung von Naphtholactamato-Phosphanen mit Übergangsmetall-Komplexen

Die geringe Nucleophilie und der sehr hohe Raumbedarf der Phosphane **5** – **7** verhinderten eine Addition nicht nur an zahlreiche Komplexe, sondern auch an Salze wie CuCl , AgBF_4 , FeCl_3 oder AlCl_3 . Stets wurden nur die nebeneinander vorliegenden Edukte identifiziert oder undefinierbare Produktgemische erhalten. Eine gewünschte Optimierung der Fluorophore pro Molekül wie z.B. in $\{(\text{NI})_3\text{P}\}_3\text{CuCl}$ war nicht möglich.

Isolierbare Komplexe könnten aber vielleicht mit Metallen erhalten werden, die den „Elektronenmangel“ der NI-Phosphane **5** und **7** mit einer ausgeprägten Metall→Li-

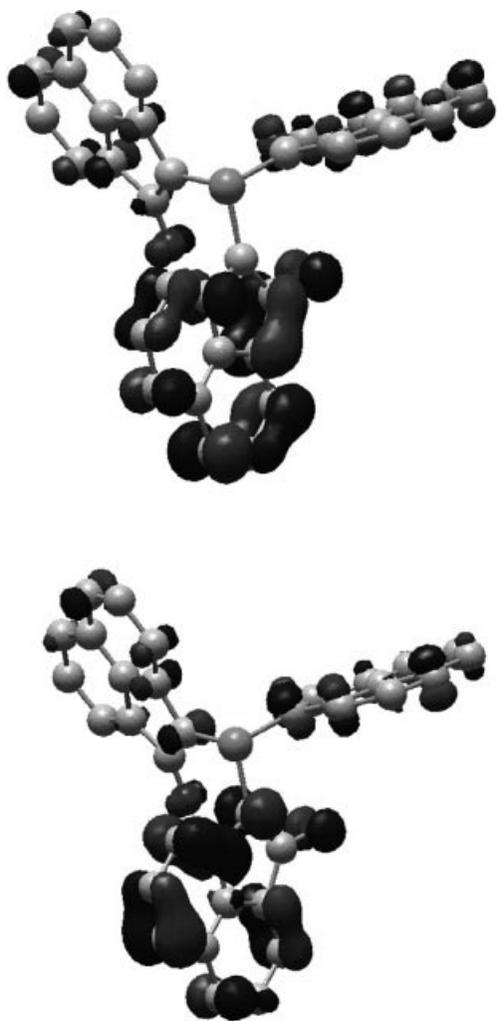
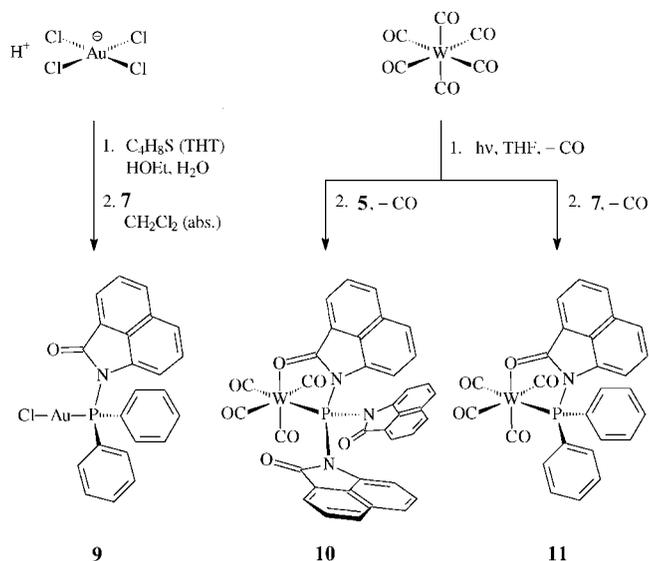


Abb. 2 Darstellung der Grenzorbitale von **5**: LUMO (oben) und HOMO (unten).

gand-Rückbindung ausgleichen können. Deshalb erschienen Komplexe mit weichem, elektronenreichem Metallatom wie Au(I), das als R_3P -Au-Fragment bereits mit DPP-Farbstoffen stabile Komplexe eingeht [1, 2], aber auch M^0 in $M(CO)_6$ ($M = Cr, Mo, W$) am aussichtsreichsten. Bei letzteren fiel die Wahl auf Wolfram, an dessen $^1J(^{31}P, ^{183}W)$ -Kopplung eine gelungene Umsetzung ^{31}P -NMR-spektroskopisch sofort abgelesen werden kann.

Zur Synthese des Gold-Komplexes **9** wurde zunächst $HAuCl_4$ in Ethanol mit überschüssigem Tetrahydrothiophen (THT) zum farblosen Zwischenprodukt $[(THT)AuCl]$ [8] umgesetzt. Dieses wurde anschließend unter Lichtausschluss und leichtem Erwärmen (ca. $35^\circ C$) mit $(Ni)PPh_2$ (**7**) zur Reaktion gebracht. Der gewünschte $(Ni)PPh_2$ -Komplex **9** entstand nur als metastabiles Zwischenprodukt, dessen Anteil bei höheren Temperaturen ($60^\circ C$, Chloroform) sowie längeren Reaktionszeiten deutlich abnahm. **9** ließ sich aber zusammen mit nicht umgesetzten Edukten in einem grauen Pulver nachweisen; **5** reagierte mit $[(THT)AuCl]$ nicht.



Schema 3

Für die Wolfram-Komplexe **10** und **11** wurde $W(CO)_6$ in THF belichtet und anschließend mit den jeweiligen Phosphanen $(Ni)_3P$ (**5**) und $(Ni)PPh_2$ (**7**) umgesetzt. Die isolierten Rohprodukte **10** und **11** wurden aus CH_2Cl_2 mit *n*-Hexan umgefällt, in Toluol gelöst und mit *n*-Hexan überschichtet. Dabei wurde nur **11** in Form roter Einkristalle isoliert, **10** neigte beim Umkristallisieren zur Zersetzung. Der Phosphan-Ligand **5** in **10** ist trotz der möglichen zwei-zähligen Koordination so labil gebunden, dass er durch polare Lösungsmittel wie Aceton leicht substituiert wird.

Im IR-Spektrum des Gold-Komplexes **9** absorbiert die Carbonyl-Gruppe des Lactamatliganden bei 1724 cm^{-1} etwas höherfrequent als der freie Ligand $(Ni)PPh_2$ (**5**) (1718 cm^{-1}). Frequenz und hohe Intensität von $\nu(C=O)$ legen nahe, dass kein *P,O*-Chelat wie in **10** und **11** vorliegt. In **10**, **11** ist die Intensität der $\nu(C=O)$ -Bande im Vergleich zu den Edukten **5**, **7** vermindert und durch die zusätzliche *O*-Koordination am Wolframatom zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Weiterhin ist die $\nu(C=O)$ -Bande von **10** stark verbreitert und strukturiert, was für uneinheitliche $C=O$ -Spezies spricht: 1718 (unkoordiniert), 1704 cm^{-1} (**10**) und 1714 cm^{-1} (**11**) (letztere jeweils koordiniert). Der höhere Akzeptor-Charakter von **5** in **10** gegenüber **7** in **11** äußert sich in höheren $\nu(C\equiv O)$ -Valenzfrequenzen des $(CO)_4W$ -Komplexfragments von **10** ($2025, 1932$ und 1852 cm^{-1}) gegenüber **11** ($2018, 1900$ und 1851 cm^{-1}).

Im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum von **9** führt die Koordination von **7** zu einem Tieffeld-Shift um ca. 22 ppm auf 52.8 ppm . **10** und **11** weisen gegenüber den Edukten **5** und **7** eine noch deutlichere Verschiebung um ca. 50 ppm auf 104.7 und 84.6 ppm auf. Die erwartete *P*-Koordination von **5** und **7** wird durch die $^1J(^{31}P, ^{183}W)$ -Kopplung von 368 (**5**) bzw. 263 Hz (**7**) klar nachgewiesen. Die vermutlich instabilen Monosubstitutionsprodukte $[(CO)_5W\{P(Ni)R_2\}]$ ($R = Ni, Ph$) ohne zusätzliche *W-O*-Bindung werden möglicherweise durch schwache, hochfeldverschobene Signale mit

^{183}W -Satelliten bei ca. 78 bzw. 64 ppm repräsentiert: Ladungsdichte verbleibt folglich auf dem Liganden und fließt nicht über eine σ -Donor-Wechselwirkung des Sauerstoffatoms mit dem Wolframatom ab.

Die Komplexe **9** – **11** werden massenspektrometrisch durch ihre Molekülpeaks M^+ mit charakteristischem Isotopenmuster bei $m/z = 585$ (**9**), 831 (**10**) und 649 (**11**) sowie durch die entsprechenden Zerfallsreihen eindeutig identifiziert.

Die Molekülstruktur von **11** wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermittelt. In der folgenden Beschreibung der Struktur von **11** wird die Ebene P(1), O(5), C(2), C(4) als Äquatorialebene bezeichnet. Das Wolframatom W(1) hat aufgrund der zweizähligen Koordination des Liganden verzerrt-oktaedrische Koordination. Die axialen CO-Liganden (C(1)O(1), C(3)O(3)) sind minimal zu den äquatorialen (C(2)O(2), C(4)O(4)) geneigt, weshalb der Bindungswinkel C(1)-W(1)-C(3) mit $176.2(2)^\circ$ nur gering von der erwarteten linearen Anordnung abweicht. Diese Verzerrung lässt sich auf den erhöhten Raumanspruch des Phosphanliganden **7** zurückführen. Die Winkel in der

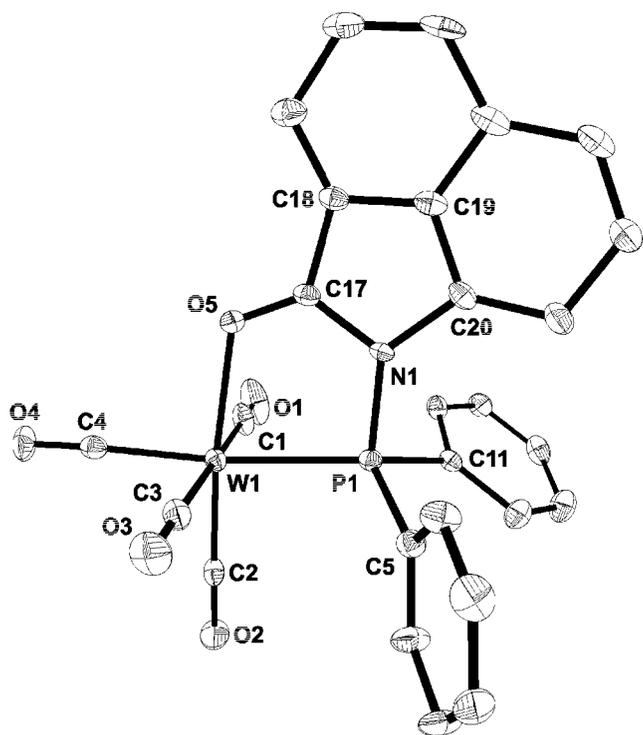


Abb. 3 Molekülstruktur von **11** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen/pm und Winkel/ $^\circ$:

W(1)-C(1) 202.9(6), W(1)-C(2) 195.0(6), W(1)-C(3) 202.2(6), W(1)-C(4) 199.0(5), W(1)-P(1) 247.1(1), W(1)-O(5) 225.1(3), C(1)-O(1) 113.5(7), C(2)-O(2) 116.2(6), C(3)-O(3) 114.1(7), C(4)-O(4) 115.0(6), P(1)-N(1) 171.6(4), N(1)-C(17) 138.7(6), C(17)-O(5) 124.4(5), C(1)-W(1)-O(5) 91.4(2), C(2)-W(1)-O(5) 174.4(2), C(3)-W(1)-O(5) 91.6(2), C(4)-W(1)-O(5) 95.4(2), C(1)-W(1)-P(1) 95.8(2), C(2)-W(1)-P(1) 97.4(1), C(3)-W(1)-P(1) 87.2(1), C(4)-W(1)-P(1) 171.3(2), C(2)-W(1)-C(1) 88.5(3), C(2)-W(1)-C(3) 88.8(3), C(2)-W(1)-C(4) 90.3(2), C(3)-W(1)-C(1) 176.2(2), C(4)-W(1)-C(1) 88.4(2), C(4)-W(1)-C(3) 89.0(2), P(1)-W(1)-O(5) 76.95(8), C(17)-O(5)-W(1) 120.2(3), O(5)-C(17)-N(1) 123.8(4), C(17)-N(1)-P(1) 118.7(3), N(1)-P(1)-W(1) 100.1(1), N(1)-P(1)-C(5) 105.4(2), N(1)-P(1)-C(11) 102.6(2), C(5)-P(1)-C(11) 104.7(2), C(5)-P(1)-W(1) 115.6(2), C(11)-P(1)-W(1) 125.7(1).

Tabelle 2 Daten zur Einkristallstrukturanalyse von **11** [11].

Formel	$\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{NO}_5\text{PW}$
Molmasse/g mol $^{-1}$	741.37
Farbe, Habitus	roter Quader
Kristallgröße/mm 3	0.15 x 0.11 x 0.06
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{n}$
a / pm	1528.20(10)
b / pm	1086.36(5)
c / pm	1843.83(14)
β , $^\circ$	92.087(9)
Volumen / nm 3	3.0591(3)
Z	4
Temperatur / K	200
$\rho_{\text{ber.}}$ / g cm $^{-3}$	1.60975(16)
μ / mm $^{-1}$	3.870
F(000)	1456
Diffraktometer	Spellman DF4 Series
Strahlung	MoK_α ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)
Index-Bereich	$-18 \leq h \leq 18, -10 \leq k \leq 13, -22 \leq l \leq 18$
Θ -Bereich/ $^\circ$	1.70/25.87
Reflexe gemessen	13917
Reflexe unabhängig	5512
Refl. beobachtet ($I > 2\sigma(I)$)	3789
Lösung	SHELXS-97
Verfeinerung	SHELXL-97
GOOF	0.844
R1/wR2 (alle)	0.0577/0.0572
R1/wR2 (beob. ($I > 2\sigma(I)$))	0.0298 / 0.0535

Äquatorialebene sind wegen des Chelatliganden stark verzerrt: C(2)-W(1)-C(4) = $90.3(2)^\circ$, P(1)-W(1)-O(5) = $76.95(8)^\circ$, C(2)-W(1)-P(1) = $97.4(1)^\circ$ und C(4)-W(1)-O(5) = $95.4(2)^\circ$. Der zweizählige Chelatligand in **11** bildet mit W(1) einen planaren Fünfring aus, dessen Bindungswinkel von $76.95(8)^\circ$ für P(1)-W(1)-O(5) bis $123.8(4)^\circ$ für N(1)-C(17)-O(5) variieren. Ebenfalls verkleinert ist N(1)-P(1)-W(1) mit $100.1(1)^\circ$, während die übrigen wegen ihrer sp^2 -Hybridisierung bei $118.7(3)^\circ$ (N(1)) bzw. bei $120.2(3)^\circ$ (O(5)) liegen. Die Umgebung des Phosphoratoms P(1) weist eine verzerrte Tetraederanordnung auf, wobei die Winkel W(1)-P(1)-C(5) und W(1)-P(1)-C(11) mit $115.6(2)$ bzw. $125.7(1)$ am stärksten vom Tetraederwinkel abweichen.

Die W(1)-P(1)-Bindungslänge beträgt 247.1(1) pm, die für W(1)-O(5) 225.1(3) pm. Die beiden axialen CO-Liganden C(3) und C(1) weisen mit 202.2(6) bzw. 202.9(6) pm gegenüber den äquatorialen C(2) und C(4) mit 195.0(6) bzw. 199.0(5) pm eine deutlich längere W-C-Bindung (und entsprechend verkürzte C-O-Bindung) auf. Dies wird möglicherweise durch die σ -Donorwirkung der transständigen O- und P-Atome von **7** verursacht, die die Rückbindung zu den äquatorialen CO-Gruppen verstärkt und die $\text{C}\equiv\text{O}$ -Bindung schwächt. Dabei ist der *trans*-Einfluss des Sauerstoffatoms offensichtlich stärker als der des Phosphoratoms.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in Schlenk-Apparaturen unter Argon 4.8 durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardvorschriften absolutiert und unter Argon 4.8 aufbewahrt.

Benz[cd]indol-2(1H)-on wurde freundlicher Weise von der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Gompper (\dagger) zur Verfügung gestellt; PPh $_3$,

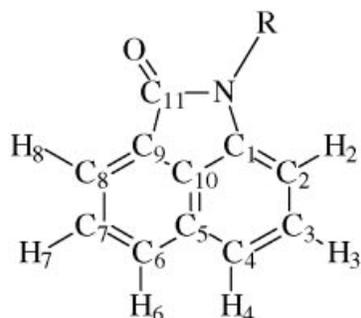


Abb. 4 Zur Zuordnung gewählte Nummerierung

CIPPh₂, Cl₂PPh und NaN(SiMe₃)₂ wurden von Sigma-Aldrich, W(CO)₆ und Tetrahydrothiophen von Fluka und HAuCl₄ von Strem bezogen. [(Ph₃P)AuCl] [9] und [(Ph₃P)₂PtCl₂] [10] wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. Die Belichtungsreaktionen wurden mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe TQ 150 der Quarz-lampengesellschaft GmbH Hanau (innenliegende Tauchlampe) durchgeführt.

Zur Charakterisierung standen folgende Geräte zur Verfügung: Schmelzpunkte: Büchi 510 (Schmelzpunkte wurden nicht korrigiert); Elementaranalyse: Heraeus Elementar Vario EL (C, H, N, S); IR: Nicolet 520 FT-IR-Spektrometer; UV-Vis: Bonin Instruments Omega 2000; Fluoreszenz: Perkin Elmer 3000 Fluorescence Spectrometer; NMR: Jeol EX / Eclipse 270 (¹H (270 MHz)-, ¹³C (67.9 MHz)- und ³¹P (109.4 MHz)-NMR) sowie Jeol EX / Eclipse 400 (¹H (400 MHz)-, ¹³C(100.5 MHz)- und ³¹P (162.0 MHz)-NMR); Massenspektrometrie: Jeol MStation JMS 700 sowie Finnigan MAT 90Q / MAT 95Q; Röntgenstrukturanalyse: Spellman DF4 Series.

Zur übersichtlicheren Zuordnung der ¹³C- und ¹H-NMR-Spektren wird für das Naphtholactam-Gerüst folgende, nicht der IUPAC-Nomenklatur entsprechende Zählweise verwendet (Abb. 4).

[(C₁₁H₆NO)AuP(C₆H₅)₃] (2): Benz[cd]indol-2(1H)-on (0.034 g 0.20 mmol) wird in CH₂Cl₂ (15 ml) gelöst und bei RT unter Rühren mit NaN(Si(CH₃)₃)₂ (0.20 ml, 1M Lösung in THF) versetzt. Zu dieser Suspension wird [(PPh₃)AuCl] (0.100 g, 0.20 mmol) in Methylenchlorid (10 ml) gegeben. Von Unlöslichem wird abfiltriert (P4) und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Man erhält 2 als leuchtend gelbes, in CHCl₃ lösliches Pulver.

Ausbeute 84 %, gelbes Pulver, Schmp. 163 °C.

C₂₉H₂₁AuNOP (627.26): ber. C 55.50, H 3.35, N 2.23, gef. C 55.68, H 3.20, N 2.34 %.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3053 cm⁻¹, 2967, 2865, 1701, 1662, 1645, 1627, 1615, 1593, 1487, 1460, 1437, 1382, 1347, 1260, 1246, 1220, 1099, 1027, 998, 869, 829, 778, 748, 711, 693, 598, 545, 510, 423. – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 7.98 (d, ³J(H, H) = 6.83 Hz, 1 H; H8), 7.88 (d, ³J(H, H) = 8.32 Hz, 1 H; H6), 7.66–7.45 (m, 16 H; H7, Ph), 7.36 (d, ³J(H, H) = 4.45 Hz, 1 H; H2 / H4; d, ³J(H, H) = 3.27 Hz, 1 H; H2 / H4), 6.99 (dd, ³J(H, H) = 4.45 Hz, ³J(H, H) = 3.27 Hz, 1 H; H3). – ³¹P{¹H}-NMR (109.4 MHz, CDCl₃): δ = 33.82 (s, PPh₃). – ¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, CDCl₃): δ = 149.27 (s; C1), 134.4 (d, ³J(H, H) = 14 Hz; o-Ph), 131.9 (s; p-Ph), 131.4 (s; C9), 129.4 (d, ³J(H, H) = 12 Hz; m-Ph), 129.3 (s; C6), 129.2 (d, ³J(H, H) = 61 Hz; i-Ph), 128.6 (s; C7), 128.2 (s; C3), 123.0 (s; C8), 118.0 (s; C4), 106.5 (s; C2). – FAB-MS: *m/z* = 628 [M⁺], 459 [M⁺ – C₁₁H₆NO]. – UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) = 383 nm (2800; sehr breit). – Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (*I*_{rel.}) = 510 nm; Festkörperfluoreszenz: λ_{max} (*I*_{rel.}) = 570 nm.

[(C₁₁H₆NO){P(C₆H₅)₃]₂PtCl] (3): Benz[cd]indol-2(1H)-on (0.034 g, 0.20 mmol) wird in THF (25 ml) gelöst und bei RT mit NaN(Si(CH₃)₃)₂ (0.2 ml, 1M Lösung in THF) versetzt. Diese Lösung

wird innerhalb 1 h zu einer Suspension von PtCl₂(PPh₃)₂ (0.158 g, 0.20 mmol) in THF (5 ml) getropft. Die entstehende klare, gelbe Lösung wird weitere 2 h bei 60 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der gelbe Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen. Die Lösung wird von Unlöslichem abpipettiert, mit n-Hexan überschichtet und bei 4 °C im Dunkeln 1 d ruhig gelagert. Man erhält 3 als gelbes, voluminöses Pulver, welches ca. 20 % der Verbindung 4 enthält.

Gelbes Pulver, Schmp. 272 °C.

C₄₇H₃₆ClNOP₂Pt (923.00)·2CH₂Cl₂ · 0.2 4: ber. C 55.68, H 3.71, N 1.50, gef. C 55.91, H 3.98, N 1.60 %.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3053 cm⁻¹, 2959, 2851, 1659, 1644, 1627, 1615, 1592, 1486, 1462, 1436, 1383, 1349, 1317, 1251, 1190, 1161, 1099, 1027, 1000, 873, 827, 774, 763, 746, 693, 599, 548, 528, 519, 498, 423. – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.59–6.94 (m; Ph, C₁₁H₆NO, CHCl₃). – ³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, CDCl₃): δ = 16.95 (d, ²J (P, P) = 18 Hz; dd, ¹J(P, ¹⁹⁵Pt) = 3896 Hz; P-Pt-Cl), 8.72 (d, ²J (P, P), 18 Hz; dd, ¹J(P, ¹⁹⁵Pt) = 2662 Hz). – ¹³C{¹H}-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 158.3 (C1), 130.0 (C6), 126.6 (C7), 121.4 (C8), 117.0 (C4), 106.5 (C2); die Signalgruppen der PPh₃-Gruppen sind sehr komplex und werden nicht zugeordnet. – FAB-MS: *m/z* = 923 [M⁺], 755 [M⁺ – N], 661 [M⁺ – PPh₃].

[(C₁₁H₆NO)(P(C₆H₅)₃)₂Pt] (4): Benz[cd]indol-2(1H)-on (0.056 g, 0.33 mmol) wird in THF (10 ml) gelöst und bei RT unter Rühren mit NaN(Si(CH₃)₃)₂ (0.33 ml, 1M Lösung in THF) versetzt. Nach Zugabe von (Ph₃P)₂PtCl₂ (0.118 g, 0.15 mmol) wird die klare, gelbe Lösung 30 min. bei RT gerührt. Das Rohprodukt wird mit n-Hexan (50 ml) ausgefällt und die überstehende Lösung abpipettiert. Der Rückstand wird im Hochvakuum getrocknet und aus CHCl₃ / n-Hexan umkristallisiert. Man isoliert 4 als leuchtend gelbes Pulver. Ausbeute 0.157 g (92 %), gelbes Pulver, Schmp. 276 °C.

C₅₈H₄₂N₂O₂P₂Pt·1CH₂Cl₂ (1140.6): ber. C 62.10, H 3.86, N 2.46, gef. C 62.27, H 3.98, N 2.33 %.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3053 cm⁻¹, 2959, 2858, 1659, 1644, 1627, 1615, 1592, 1486, 1462, 1436, 1382, 1349, 1317, 1251, 1191, 1177, 1161, 1099, 1027, 1000, 873, 827, 774, 763, 746, 694, 599, 547, 528, 519, 497, 424. – ¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): δ = 7.63–6.92 (m; Ph, C₁₁H₆NO, CHCl₃). – ³¹P{¹H}-NMR (109.4 MHz, CDCl₃): δ = 3.74 (s; d, ¹J(¹⁹⁵Pt, P) = 3250 Hz; PPh₃). – ¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, CDCl₃): δ = 174.7 (C11), 147.7(C1), 134.7(m; o-Ph), 130.1 (s; p-Ph), 129.2 (C6), 127.8 (C7), 127.5 (m; m-Ph), 126.3 (C3), 121.3 (C8), 116.6 (C4), 108.1 (C2). – FAB-MS: *m/z* = 1056 [M⁺], 887 [M⁺ – N], 718 [M⁺ – 2 N]. – UV-Vis (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) = 396 nm (4000; sehr breit). – Fluoreszenz (CHCl₃): λ_{max} (*I*_{rel.}) = 485 nm; Festkörperfluoreszenz: λ_{max} (*I*_{rel.}) = 555 nm.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Naphtholactamato-Phosphane

5–7: Benz[cd]indol-2(1H)-on wird in CH₂Cl₂ (25 ml) gelöst und unter Rühren bei RT mit NaN(Si(CH₃)₃)₂ (1M Lösung in THF) versetzt. Nach Zugabe des jeweiligen Phosphans klart die Suspension auf und färbt sich dunkelbraun. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die Lösung 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum wird ein braunes Öl erhalten, welches in CHCl₃ (50 ml) aufgenommen wird. Nach 2 h hat sich ein Bodensatz gebildet, von dem die Lösung abpipettiert, auf rund 5 ml eingengt und mit 100 ml n-Hexan versetzt wird. Das Produkt fällt dabei als graubrauner, flockiger Niederschlag aus. Die überstehende Lösung wird abpipettiert und das Produkt nach Waschen mit n-Hexan (2 × 50 ml) im Hochvakuum getrocknet. Man erhält helle, graubraune Pulver, die sich mit dunkelbrauner Farbe in polaren Solventien (CH₂Cl₂, Aceton) lösen und in n-Hexan oder Toluol unlöslich sind.

Die Produkte 5–7 enthalten noch geringe Verunreinigungen, die sich nur schlecht abtrennen lassen, insbesondere weil die Empfindlichkeit der Phosphane eine säulenchromatographische Reinigung ausschließt. Die Folgereaktionen mit 5–7 störte dies nicht, aber die Werte für Schmelzpunkte und Elementaranalysen waren z.T. nicht reproduzierbar.

P(C₁₁H₆NO)₃ (5): Eingesetzte Substanzen und Mengen: Benz[cd]indol-2(1H)-on (0.507g, 3.0 mmol), NaN(Si(CH₃)₃)₂-Lösung (3 ml) und Phosphortrichlorid (0.088 ml, 1.0 mmol).

Ausbeute 73 %, graues Pulver. C₃₃H₁₈N₃O₃P (535.3).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3061 cm⁻¹, 1717, 1633, 1599, 1494, 1466, 1440, 1378, 1258, 1237, 1166, 1027, 992, 828, 774, 596, 456, 442. – **¹H-NMR** (270 MHz, CDCl₃): δ = 8.084 (d, ³J(H, H) = 8.61 Hz, 1H; H8), 8.081 (d, ³J(H, H) = 6.83 Hz, 1H; H6), (d), 7.74 (t, ³J(H, H) = 7.70 Hz, 1H; H7), 7.58 (d, ³J(H, H) = 8.32 Hz, 1H; H4), 7.34 (dd, ³J(H, H) = 8.32 Hz, ³J(H, H) = 7.45 Hz, 1H; H3), 7.21 (d, ³J(H, H) = 7.45 Hz, 1H; H2). – **³¹P{¹H}-NMR** (109.4 MHz, CDCl₃): δ = 57.92 (s). – **¹³C{¹H}-NMR** (67.9 MHz, CDCl₃): δ = 169.2 (d, ²J(C, P) = 10 Hz; C11), 137.0 (d, ²J(C, P) = 7 Hz; C1), 129.9 (s; C6), 127.9 (s; C9), 127.0 (s; C7), 126.8 (s; C3), 126.5 (d, ⁴J(C, P) = 3 Hz; C5), 123.7 (s; C10), 123.0 (s; C8), 119.4 (s; C4), 107.8 (d, ³J(C, P) = 9 Hz; C2). – **FAB-MS**: *m/z* = 535 [M⁺], 367 [M⁺–Ni], 169 [Ni].

[(C₁₁H₆NO)₂P(C₆H₅)] (6): Eingesetzte Substanzen und Mengen: Benz[cd]indol-2(1H)-on (0.338g, 2.0 mmol), NaN(Si(CH₃)₃)₂-Lösung (2 ml) und Dichlorphenylphosphan (0.136 ml, 1.0 mmol).

Ausbeute 71 %, graubraunes Pulver. C₂₈H₁₆N₂O₂P (443.3).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3053 cm⁻¹, 1721, 1633, 1598, 1494, 1466, 1439, 1378, 1257, 1242, 1235, 1164, 1048, 992, 888, 828, 775, 746, 703, 692, 595, 455, 444. – **¹H-NMR** (270 MHz, CDCl₃): δ = 8.04 (m, 4 H; H6, H8), 7.69 (dd, ³J(H, H) = 7.90 Hz, ³J(H, H) = 7.25 Hz, 2 H; H7), 7.64–7.56 (m, 2 H; o-Ph), 7.57 (d, ³J(H, H) = 8.29 Hz, 2 H; H4), 7.45 (dd, ³J(H, H) = 8.15 Hz, ³J(H, H) = 7.86 Hz, 2 H; H3), 7.43–7.38 (m, 3 H; m-, p-Ph), 7.35 (d, ³J(H, H) = 7.70 Hz, 2 H; H2). – **³¹P{¹H}-NMR** (109.4 MHz, CDCl₃): δ = 36.64 (s). – **DEI-MS**: *m/z* = 460 [M⁺ + O], 292 [M⁺ + O–Ni], 169 [Ni].

[(C₁₁H₆NO)P(C₆H₅)₂] (7): Eingesetzte Substanzen und Mengen: Benz[cd]indol-2(1H)-on (0.169g, 1.0 mmol), NaN(Si(CH₃)₃)₂-Lösung (1 ml) und Chlordiphenylphosphan (0.180 ml, 1.0 mmol).

Ausbeute 77 %, graues Pulver, Schmp. 182 °C.

C₂₃H₁₆NOP·1CHCl₃ (460.7): ber. C 60.98, H 3.62, N 2.96, gef. C 62.30, H 3.56, N 3.29 %.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060 cm⁻¹, 1718, 1632, 1596, 1492, 1466, 1438, 1379, 1256, 1240, 1215, 1169, 1126, 1050, 1014, 994, 887, 828, 777, 749, 695, 596, 563, 533, 452. – **¹H-NMR** (270 MHz, CDCl₃): δ = 8.09 (d, ³J(H, H) = 8.32 Hz, 1H; H8), 8.01–7.91 (m, 7 H; 4 o-Ph, 2 p-Ph, H6), 7.74–7.56 (m, 3 H; H7, H4, H3), 7.54–7.45 (m, 5 H; 4 m-Ph, H2). – **³¹P{¹H}-NMR** (109.4 MHz, CDCl₃): δ = 29.7 (s). – **¹³C{¹H}-NMR** (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 137.2 (C1), 134.4, 132.6, 132.4, 131.3, 128.7, 128.6, 128.55, 124.6 (C8), 120.2 (C4), 109.1 (C2). – **EI-MS**: *m/z* = 353 [M⁺], 276 [M⁺–Ph], 169 [Ni]. – **UV-Vis** (CHCl₃): λ_{max} (ϵ) = 337 nm (5600; sehr breit). – **Fluoreszenz** (CHCl₃): λ_{max} ($I_{\text{rel.}}$) = 470 nm. **Festkörperfluoreszenz**: λ_{max} ($I_{\text{rel.}}$) = 460 nm. –

[(C₁₁H₆NO)P(O)(C₆H₅)₂] (8): Bei der NMR-spektroskopischen Messung von **7** erfolgt nach ca. 1–2 h quantitative Oxidation zum hellbraunen Phosphoran **8**, welches in Substanz nicht isoliert, aber spektroskopisch charakterisiert wurde. C₂₃H₁₆NO₂P (369.4).

¹H-NMR (270 MHz, Aceton-D₆): δ = 8.21 (d, ³J(H, H) = 8.02 Hz, 1H; H8), 8.03 (d, ³J(H, H) = 7.13 Hz, 1H; H6), 8.03 (dd, ³J(H, H) = 8.00 Hz, ³J(H, H) = 7.13 Hz, 1H; H7), 7.67–7.52 (m, 5 H; 4 m-Ph, H4), 7.48–7.40 (m, 7 H; 4 o-Ph, 2 p-Ph, H3), 6.98 (dd, ³J(H, H) = 7.40 Hz, ⁴J(H, P) = 1.40 Hz, 1H; H2). – **³¹P{¹H}-NMR** (109.4 MHz, CDCl₃): δ = 31.1 (s). – **¹³C{¹H}-NMR** (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 169.8 (d, ²J(C, P) = 2.6 Hz; C11), 138.4 (d, ²J(C, P) = 3 Hz; C1), 132.9 (d, ⁴J(C, P) = 3 Hz; p-Ph), 132.2 (d, ²J(C, P) = 11 Hz; o-Ph), 132.1 (s; C6), 130.4 (d, ¹J(C, P) = 127 Hz; i-Ph), 129.7 (d, ³J(C, P) = 1 Hz; C9), 129.4 (s; C3), 128.5 (d, ²J(C, P) = 14 Hz; m-Ph), 128.5 (s; C7), 128.0 (d, ⁴J(C, P) = 7 Hz; C5), 125.4 (d, ³J(C, P) = 5 Hz; C10), 124.9 (s; C8), 121.5 (s; C4), 112.3 (s; C2). – **DEI-MS**: *m/z* = 369 [M⁺], 201 [M⁺–Ni]. –

[ClAuP(C₁₁H₆NO)(C₆H₅)₂] (9): HAuCl₄·3H₂O (0.083 g, 0.21 mmol) wird unter Lichtausschluss in Ethanol (10 ml) gelöst und mit der vierfachen Menge Tetrahydrothiophen THT (0.16 ml, 0.074 g, 0.84 mmol) versetzt. Die Lösung entfärbt sich, und es fällt Tetrahydrothiophen-gold(I)chlorid aus. Das Lösungsmittel wird abpipettiert, der Rückstand mit Ethanol (10 ml) und n-Hexan (3 · 10 ml) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Der Goldkomplex [THTAuCl] wird dann in CHCl₃ (15 ml) aufgenommen, mit **7** in CHCl₃ (5 ml) versetzt und im Dunkeln 2 h bei RT gerührt. Unlösli-

ches lässt man absetzen, die überstehende dunkelbraune Lösung wird abpipettiert, auf rund 5 ml eingengt und mit n-Hexan (25 ml) durchmischt. **9** fällt neben etwas Edukt als graues Pulver aus.

Ausbeute ca. 50%, graues Pulver. C₂₃H₁₆AuClNOP (585.6).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3053 cm⁻¹, 2966, 1724, 1632, 1597, 1493, 1480, 1465, 1438, 1379, 1353, 1310, 1256, 1238, 1214, 1190, 1168, 1142, 1106, 1045, 1011, 992, 885, 828, 776, 749, 716, 702, 691, 666, 616, 594, 562, 534, 5516, 496, 481, 439, 331. – **¹H-NMR** (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.14 (d, ³J(H, H) = 7.92 Hz, 1 H; H8), 8.04 (d, ³J(H, H) = 7.04 Hz, 1 H; H6), 7.85–7.76 (m, 7 H; 4 o-Ph, 2 p-Ph, H7), 7.68 (d, ³J(H, H) = 8.8 Hz, 1 H; H4), 7.61–7.47 (m, 6 H; 4 m-Ph, H2, H3). – **³¹P{¹H}-NMR** (162.1 MHz, CDCl₃): δ = 52.8. – **¹³C{¹H}-NMR** (100.5 MHz, CDCl₃): δ = 169.5 (d, ²J(C, P) = 1 Hz; C11), 138 (d, ²J(C, P) = 5 Hz; C1), 133.4 (d, ²J(C, P) = 16.5 Hz; o-Ph), 132.8 (d, ⁴J(C, P) = 3 Hz; p-Ph), 132.4 (s; C6), 129.7 (d, ³J(C, P) = 1 Hz; C9), 129.2 (d, ³J(C, P) = 13 Hz; m-Ph), 129.0 (s; C7), 128.8 (s, C3), 128.1 (d, ⁴J(C, P) = 6 Hz; C5), 127.9 (d, ¹J(C, P) = 56 Hz, i-Ph), 125.4 (s; C8), 124.3 (d, ³J(C, P) = 3 Hz; C10), 122.1 (s; C4), 110.8 (d, ³J(C, P) = 6.5 Hz; C2). – **FAB-MS**: *m/z* = 585 [M⁺], 550 [M⁺–Cl], 417 [M⁺–C₁₁H₆NO].

[(C₁₁H₆NO)₃PW(CO)₄] (10): W(CO)₆ (0.200 g, 0.57 mmol) wird in THF (100 ml) unter starkem Rühren suspendiert und bei -20 °C ca. 4 h belichtet. Nach Zugabe von **5** (0.258 g, 0.48 mmol) in CH₂Cl₂ (5 ml) wird die Lösung langsam auf RT gebracht, wobei sich die gelbe Lösung rot färbt. Nach 2 h Rühren bei 30 °C wird das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen, und ein roter öliger Feststoff erhalten. Dieser wird in CH₂Cl₂ (15 ml) aufgenommen und mit n-Hexan (100 ml) versetzt, wobei ein Feststoff ausfällt, der von der Lösung abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet wird. **10** wird als brauner Feststoff isoliert, der sich in Toluol und CHCl₃ mit braunroter Farbe und in THF und Aceton unter Zersetzung löst. Zur Kristallisation wird der Feststoff in Toluol (ca. 5 ml) aufgenommen und mit soviel n-Hexan homogen durchmischt, dass sich noch kein Niederschlag bildet. Bei mehrmonatiger Lagerung bei -20 °C scheiden sich neben etwas W(CO)₆ auch kleine, rote Würfel von **10** ab, die für eine Röntgenstrukturanalyse jedoch zu empfindlich sind.

Ausbeute 27%, braunrotes Pulver, Schmp. 205 °C. Vermutlich wegen ungenügender Verbrennung konnten keine vernünftigen, reproduzierbaren Werte der Elementaranalyse erhalten werden.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3068 cm⁻¹, 2959, 2079, 2026, 1933, 1863, 1718, 1707, 1702, 1645, 1633, 1599, 1495, 1468, 1441, 1379, 1257, 1237, 1187, 1167, 1141, 1031, 993, 976, 889, 849, 828, 775, 596, 583, 576, 515, 465, 375. – **IR** (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ = 2081 cm⁻¹, 2030, 1976, 1935, 1910, 1867, 1721, 1715, 1646, 1633. – **¹H-NMR** (270 MHz, CDCl₃): δ = 8.32 (d, ³J(H, H) = 7.26 Hz, 1 H; H8_{koordin.}), 8.18 (d, ³J(H, H) = 8.02 Hz, 1 H; H6_{koordin.}), 8.08 (m, 4 H; H6, H8), 7.85 (dd, ³J(H, H) = 7.13 Hz, ³J(H, H) = 8.15 Hz, 1 H; H7_{koordin.}), 7.78 (dd, ³J(H, H) = 8.31 Hz, ³J(H, H) = 6.83 Hz, 2 H; H7), 7.67 (dd, ³J(H, H) = 8.02 Hz, ⁴J(H, H) = 1.35 Hz, 2 H; H4), 7.57 (dd, ³J(H, H) = 8.15 Hz, ⁴J(H, H) = 1.78 Hz, 1 H; H4_{koordin.}), 7.47 (dd, ³J(H, H) = 8.15 Hz, ³J(H, H) = 7.14 Hz, 1 H; H3_{koordin.}), 7.34 (dd, ³J(H, H) = 8.32 Hz, ³J(H, H) = 7.43 Hz, 2 H; H3), 7.25 (d, ³J(H, H) = 7.43 Hz, 2 H; H2), 6.96 (d, ³J(H, H) = 7.13 Hz, 1 H; H2_{koordin.}). – **³¹P{¹H}-NMR** (109.4 MHz, CDCl₃): δ = 104.69 (s; d, ¹J(P, ¹⁸³W) = 368 Hz; PPh₃). – **FAB-MS**: *m/z* = 831 [M⁺], 775 [M⁺–2 CO], 664 [M⁺–C₁₁H₆NO], 636 [M⁺–C₁₁H₆NO, CO]. – C₃₇H₁₈N₃O₃PW (831.2).

[(C₁₁H₆NO)P(C₆H₅)₂W(CO)₄] (11): W(CO)₆ (0.150 g, 0.43 mmol) wird in THF (100 ml) unter starkem Rühren suspendiert und bei -20 °C ca. 4 h belichtet. Nach Zugabe von **7** (0.128 g, 0.36 mmol) in CH₂Cl₂ (5 ml) wird die anfänglich gelbe Lösung unter Rotfärbung langsam auf RT erwärmt. Nach 2 h Rühren bei 30 °C wird das Lösungsmittel im Hochvakuum abgezogen, und ein rostroter Feststoff erhalten. Dieser wird in Methylenchlorid (5 ml) aufgenommen, mit n-Hexan überschichtet und bei -20 °C über Nacht im Kühlschrank gelagert; vom Bodensatz wird die Lösung abpipettiert und im Hochvakuum eingengt. Der rostrote Rückstand wird in Toluol (5 ml) aufgenommen und mit n-Hexan (10–15 ml) durchmischt. Diese Lösung wird 1 d auf -80 °C gekühlt, wobei **11** als bordeauxrotes Pulver ausfällt. Ein Teil der überstehenden Lösung wird abpipettiert und der Rest dann bei -20 °C aufbewahrt, wobei sich nach mehreren Wochen neben weißen Kristallen von W(CO)₆

auch rote, durchsichtige Würfelchen von **11** absetzen, die für eine Einkristallstrukturanalyse geeignet waren (Tab. 2).

Ausbeute 25%, rotes Pulver, Schmp. 187°C. C₂₇H₁₆NO₅PW (650.9). Vermutlich wegen ungenügender Verbrennung konnten keine vernünftigen, reproduzierbaren Werte der Elementaranalyse erhalten werden.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3068 cm⁻¹, 2338, 2075, 2018, 1906, 1900, 1895, 1850, 1715, 1643, 1629, 1600, 1468, 1437, 1381, 1268, 1241, 1091, 827, 774, 745, 696, 604, 576, 564, 521, 500, 377. – **IR** (CH₂Cl₂): $\tilde{\nu}$ = 2020 cm⁻¹, 1900, 1852, 1644, 1630. – **¹H-NMR** (270 MHz, CDCl₃): δ = 8.26 (dd, ³J (H, H) = 7.18 Hz, ⁴J (H, H) = 0.68 Hz, 1 H; H8), 8.18 (d, ³J (H, H) = 8.24 Hz, ⁴J (H, H) = 0.68 Hz, 1 H, H6), 7.84 (dd, ³J (H, H) = 8.15 Hz, ³J (H, H) = 7.18 Hz, 1 H, H7), 7.72–7.64 (m, 4H; 4 o-Ph), 7.53–7.44 (m, 7 H; 4 m-Ph, 2 p-Ph, H4), 7.29 (dd, ³J (H, H) = 8.49 Hz, ³J (H, H) = 7.34 Hz, 1 H; H3), 6.59 (d, ³J (H, H) = 7.21 Hz, 1 H; H2). – **³¹P{¹H}-NMR** (109.4 MHz, CDCl₃): δ = 84.57 (d, ¹J (P, ¹⁸³W) = 263 Hz). – **¹³C{¹H}-NMR** (67.9 MHz, CDCl₃): δ = 212.0 (s, CO), 209.7 (s, CO), 202.9 (s, CO), 182.2 (d, ²J (P, C) = 21.8 Hz; C11), 135.4 (d, ²J (P, C) = 3 Hz; C1), 133.1 (s; C6), 132.4 (d, ¹J (C, P) = 42 Hz; i-Ph), 131.4 (d, ⁴J (P, C) = 2 Hz; p-Ph), 131.3 (d, ²J (P, C) = 14.3 Hz; o-Ph), 130.1 (d, ³J (P, C) = 1.6 Hz; C9), 129.5 (s, C8), 129.1 (d, ³J (P, C) = 10.5 Hz; m-Ph), 128.6 (s; C3), 126.7 (s; C7), 125 (s, C5), 123.1 (s; C4), 122.6 (d, ³J (P, C) = 2.2 Hz; C10), 112.4 (s; C2). – **FAB-MS**: *m/z* = 649 [M⁺], 621 [M⁺–CO], 593 [M⁺–2 CO], 537 [M⁺–4 CO].

Wir danken dem Freistaat Bayern für die Gewährung eines Doktoranden-Stipendiums zur Förderung des wissenschaftlichen und künstlerischen Nachwuchses (M. L.).

Literatur

- [1] H. Langhals, M. Limmert, I.-P. Lorenz, P. Mayer, H. Piotrowski, K. Polborn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2345–2349.
- [2] I.-P. Lorenz, M. Limmert, P. Mayer, H. Piotrowski, H. Langhals, M. Poppe, K. Polborn, *Chem. Eur. J.* **2002**, im Druck.
- [3] a) C. W. Tang, S. A. van Slyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913–915; b) I. D. Parker, *J. Appl. Phys.* **1994**, *75*, 1656.
- [4] a) S. Q. Shi (Motorola Inc., USA), Europ. Pat. Appl. **1996**, EP 726304 A2 19960814; b) N. Yokohama, T. Node, T. Kitao (Daitichi Chemical Industry Co. Ltd., Japan), Jpn. Kokai Tokko Koto **1990**, JP 02120084 A2 19900508.
- [5] Gaussian 98, Revision A. 6, Gaussian Inc. Pittsburg PA, **1998**.
- [6] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735.
- [7] a) Der Zn²⁺-Komplex des isomeren Iminoethers findet Verwendung als bläulicher Autolack: B. Soehningen, A. Brack, (Bayer AG, Deutschland), Ger. Offen. **1975**, DE 2415053 19751002; b) Die Umsetzung von N-*n*-Butyl-Naphtholactam mit der starken Lewis-Säure SbCl₅ führt zu einem tiefroten O-Addukt: M. Limmert, *Dissertation LMU München* **2001**.
- [8] I. R. Whitall, M.G. Humphrey, M. Samoc, B. Luther-Davies, D. C. R. Hockless, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *544*, 189–196.
- [9] C. A. McAuliffe, R. V. Parish, P. D. Randall, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1730–1735.
- [10] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., F. Enke Verlag, Stuttgart, **1981**, Bd. 3.
- [11] Weitere Einzelheiten der Einkristall-Strukturuntersuchung können beim Cambridge Crystallographic Data Centre, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK [Fax: int. code + 44-1223/336-0335, E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk] unter Angabe der Hinterlegungsnummer CCDC 196128 (**11**), der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.