

Metallkomplexe von Farbstoffen, V [1]

Ein Triplatin(II)-Komplex mit dem Trianion von Trichinolobenzol als Tris(chelat)-Ligand

Metal Complexes of Dyes, V [1]

A Triplatinum(II) Complex with the Trianion of Triquinolobenzene as Tri(chelate) Ligand

Andreas Lenz, Kurt Polborn [2], Wolfgang Beck*

Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität,
Meiserstraße 1, D-80333 München

Herrn Prof. Alfred Schmidpeter zum 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **49b**, 955–957 (1994); eingegangen am 23. Februar 1994

Triquinolobenzene, Diquino [2,3-*a*:2',3'-*c*]acridin-6,12,18(5H,14H,17H)trion, Platinum(II)

The complex $[(n\text{Bu}_3\text{P})(\text{Cl})\text{Pt}]_3(\text{triquinolobenzene-3H}^+)$ is obtained from the trisodium salt of triquinolobenzene and $(n\text{Bu}_3\text{P})(\text{Cl})\text{Pt}(\mu\text{-Cl})_2\text{Pt}(\text{Cl})n\text{Bu}_3$ and has been characterized by X-ray diffraction. The three platinum atoms are syn positioned outside of the not ideal plane of the triquinolobenzene frame.

Im Rahmen unserer Arbeiten über Komplexe von Indigo [2] und von Epindolidion [1] setzten wir auch das mit diesen Farbstoffen verwandte, von Gordon *et al.* beschriebene Trichinolobenzol (Dichino [2,3-*a*:2',3'-*c*]acridin-6,12,18-(5H,14H,17H)trion) (**1**) [3] als Liganden ein. Das durch Deprotonierung von **1** mit Natriumhydrid in THF erhaltene Trianion reagiert mit dem chloroverbrückten Platin-Komplex $(n\text{Bu}_3\text{P})(\text{Cl})\text{Pt}(\mu\text{-Cl})_2\text{Pt}(\text{Cl})(n\text{Bu}_3)$ unter Bildung des gelben Tris(chelat)-Komplexes **2**.

Das UV/VIS-Spektrum von **2** [CH_2Cl_2 , λ_{max} (lg ϵ): 356 (4,71), 370 sh (4,69)] zeigt im Gegensatz zu Komplexen von Indigo [2] und Epindolidion [1] gegenüber dem freien, neutralen Liganden **1** [DMF, 323 (4,96), 354 (4,57), 369 (4,37)] keine bathochrome Verschiebung der langwelligsten Absorption, die im Trianion von **1** bei 370 nm [3] beobachtet wird. Im ^1H -NMR-Spektrum von **1** findet man wie bei Indigo-Komplexen ein Signal, das auffällig stark zu tiefem Feld verschoben ist. Dieses Dublett ist den zum metallierten Stickstoff in *o*-Position befindlichen Protonen *a* zuzuordnen, da diese Protonen besonders stark entschirmt sind. Das Dublett, das für das Proton *d* zu erwarten ist, besteht unerwarteterweise aus zwei Du-

blets im Intensitäts-Verhältnis 1:2. Dies zeigt, daß nicht alle drei Protonen *d* identisch sind (siehe auch ^{31}P -NMR-Spektrum und Kristallstrukturanalyse). Das Molekül besitzt somit nicht die erwartete C_3 -Symmetrie. Die Protonen *b* und *c* erscheinen jeweils als Multiplett. Für die aliphatischen Protonen der $n\text{Bu}_3\text{P}$ -Gruppen findet man teilweise Aufspaltung durch Kopplung mit ^{31}P .

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum von **2** findet man aufgrund der niedrigen Symmetrie nicht die erwartete Anzahl von Signalen für die aromatischen Kohlenstoffatome. Es treten statt der erwarteten 9 Signale 13 auf. Im ^{31}P -Spektrum von **2** erscheinen zwei Signale im Intensitätsverhältnis (1:2); die drei P-Atome sind in Übereinstimmung mit den übrigen spektroskopischen Daten und der röntgenographisch bestimmten Struktur nicht äquivalent. Im IR-Spektrum von **2** wird wie bei Komplexen mit Anionen von Indigo [2] und Epindolidion [1] im Vergleich zu **1** eine Verschiebung der $\nu(\text{C=O})$ -Bande nach kleineren Wellenzahlen festgestellt; auch werden die Absorptionen im Bereich von $1650\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ deutlich schärfer.

Verbindung **2** ist in Aceton sehr gut löslich. Durch Verdunsten einer Aceton-Lösung an Luft wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete, orangefarbene Kristalle erhalten (Abb. 1–3). Während das Gerüst des Trichinolobenzols nur eine geringe Abweichung von der Ebene zeigt, ragen die Platinatome wie die Beine eines drei-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. W. Beck.

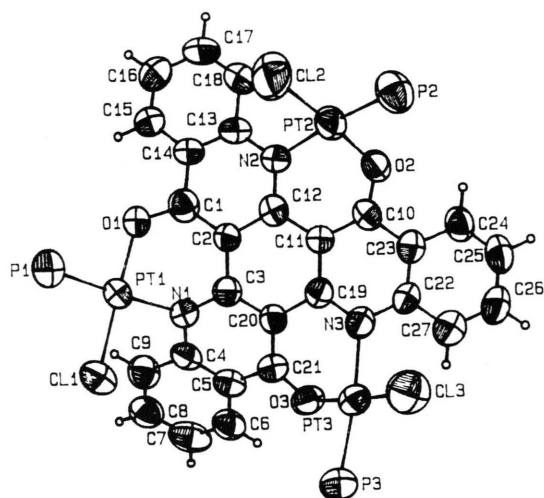
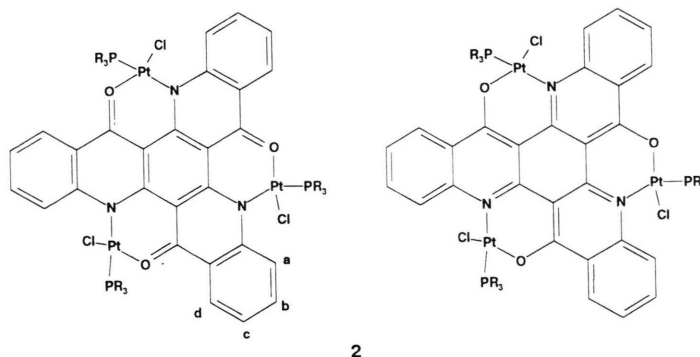
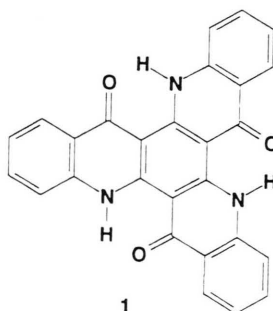


Abb. 1. Struktur von **2** (ohne Butylgruppen) im Kristall. Ausgewählte Abstände (pm) und Winkel ($^{\circ}$): Pt3–Cl3 228,5(4), Pt1–P1 221,4(3), Pt1–O1 199,7(6), Pt1–N1 208,5(7), C1–O1 132(1), C10–O2 128,0(8), Cl1–Pt1–P1 87,0(1), Cl1–Pt1–N1 94,1(2), O1–Pt1–N1 84,9(2), O1–C1–C2 125,9(7).

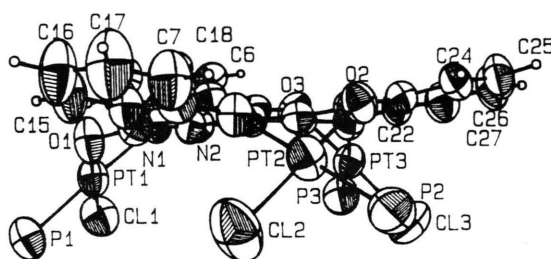


Abb. 2. Seitenansicht von **2**.

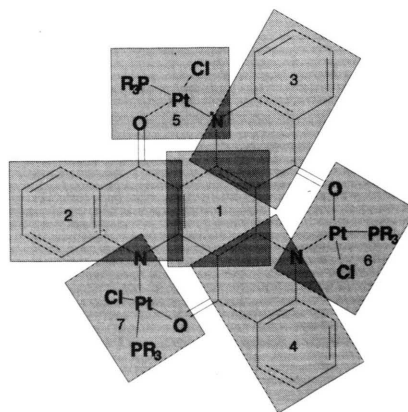


Abb. 3. Ebenen in **2**.

beinigen Hockers aus der Ebene. Das Trichinolo-benzol-Gerüst bildet dabei die leicht gewölbte „Sitzfläche“. Die Pt–O- und Pt–N-Bindungs-län-

Tab. I. Winkel zwischen den Ebenen 2–7 und der zentralen Ebene 1.

Ebene Nr.	Ebene Nr.	(°)
1	2	21,5 ± 0,5
1	3	15,3 ± 0,7
1	4	9,7 ± 0,8
1	5	44,9 ± 0,2
1	6	46,3 ± 0,3
1	7	56,1 ± 0,2

gen entsprechen denen von Indigochelatkomplexen [2]. Die C–O-Abstände der Carbonylgruppen liegen zwischen den Werten für Einfach- und Doppelbindungen. Aus der Röntgenstrukturanalyse geht klar hervor, daß es sich nicht, wie erwartet, um ein Molekül mit einer C₃-Achse handelt. Zwei Koordinationszentren sind relativ ähnlich gebaut. Dies wird deutlich, wenn man die Ebenen im Molekül und die Winkel der Ebenen zueinander betrachtet.

Die Platin-Atome weichen wie folgt von einer Ebene ab: Pt(1) 4,3 pm, Pt(2) 6,3 pm und Pt(3) 5,5 pm. Die Winkel zwischen den Platin-Koordinations Ebenen 5, 6, 7 und der zentralen Ebene 1 sind unterschiedlich.

Das Trichinolobenzolgerüst im Komplex ist nicht planar und die drei Ebenen der Seitenteile 2–4 schließen mit der zentralen Ebene 1 unterschiedliche Winkel ein (Tab. I).

Es ist bekannt, daß das (η^5 -C₅Me₅)Ru⁺-Ion bevorzugt an Arene und Polyarene koordiniert [4, 5]. So läßt sich [(η^5 -C₅Me₅)Ru]⁺ auch an die drei äußeren Benzolringe von **1** binden [6].

Experimenteller Teil

Bedingungen: Schutzgas, getrocknetes THF. **2**: 200 mg (0,46 mmol) Trichinolobenzol [3] werden

bei 80 °C im Ölpumpenvakuum 12 h getrocknet. Es werden 15 ml THF und 36 mg (1,5 mmol) NaH zugegeben und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf R.T. werden 646 mg (0,69 mmol) [(*n*Bu₃P)(Cl)Pt(μ -Cl)]₂ [7] zugegeben und 16 h gerührt. Nach dem Zentrifugieren wird das THF im Vak. entfernt. Das Rohprodukt wird in Trichlormethan gelöst und durch Säulenchromatographie (Kieselgel, CHCl₃) gereinigt. Durch Umkristallisieren aus Aceton erhält man gelbe Kristalle von **2**.

Ausb.: 475 mg (60%); Schmp. 202 °C (Zers.). – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 9,11 (d, 3H), 8,25 (d, 1H), 8,16 (d, 2H), 7,68 (m, 3H), 7,32 (m, 3H). – ¹³C-NMR (100,4 MHz, CDCl₃): δ = 174,1, 150,7, 148,6, 130,5, 130,3, 130,0, 124,6, 124,5, 124,1, 123,4, 113,6 (C_{arom.}). – ³¹P-NMR (109 MHz, CDCl₃): δ = 4,72, 4,79 (Intensitätsverh. 1:2). – IR (KBr): ν = 1612 cm⁻¹ w, 1581 vs, 1510 vs, 1485 w, 1459 vs, 1423 vs.

C₆₃H₉₃Cl₃N₃O₃P₃Pt₃ (1725,0)

Ber. C 43,87 H 5,43 N 2,44%,

Gef. C 43,57 H 5,76 N 2,56%.

Röntgenstrukturanalyse von **2** [8]:

C₆₃H₉₃Cl₃N₃O₃P₃Pt₃, M = 1725,01; P $\bar{1}$; *a* = 1441,4(4), *b* = 1687,1(6), *c* = 1734,9(7) pm; α = 106,33(2), β = 113,74(2), γ = 100,04(2)°; V = 3,5019 nm³; Z = 2; d_{ber.} = 1,636 g·cm⁻³. – Datensammlung: Enraf-Nonius CAD4; 20 °C; 2 θ -Bereich 4–46°; max. Meßzeit 60 s; Scan-Breite (°) 1,0+0,35 tan θ ; empirische Absorptionskorrektur (T_{min} = 81,36%, T_{max} = 99,94%). Die *n*-Butyl-Gruppen sind alle stark fehlgeordnet und wurden nur isotrop verfeinert. Die Wasserstoff-Atome an den *n*-Butyl-Gruppen wurden im finalen Modell weggelassen. Ein terminales C-Atom einer *n*-Butyl-Kette konnte nicht lokalisiert werden. 8926 Reflexe gemessen, 8894 unabhängig, davon 7389 beobachtet [$|F| > 4\sigma(|F|)$]. Strukturlösung Multan, Verfeinerung MOLEN, 523 verfeinerte Parameter; R = 0,0408, R_w = 0,0564; Extrema der letzten Fouriersynthese 0,886/–0,141·10⁻⁶ e·pm⁻³.

- [1] 4. Mitteilung: Ch. Schmidt, W. Beck, Z. Naturforsch. **48b**, 189 (1993).
- [2] W. Beck, Ch. Schmidt, R. Wienold, M. Steimann, B. Wagner, Angew. Chem. **101**, 1532 (1989); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **28**, 1529 (1989); Ch. Schmidt, H.-U. Wagner, W. Beck, Chem. Ber. **125**, 2347 (1992).
- [3] M. D. Gordon, E. E. Jaffe, A. Foris, Dyes and Pigments **12**, 30 (1990).
- [4] P. J. Fagan, M. D. Ward, J. C. Calabrese, J. Am. Chem. Soc. **111**, 1698 (1989).
- [5] S. P. Noblen, K. L. Martin, E. D. Stevens, P. J. Vagant, Organometallics **11**, 3947 (1992); U. Kölle, M. H. Wang, Organometallics **9**, 195 (1990); X. D. He, B. Chaudret, F. Dahan, Y.-S. Huang, Organometal-

- lics **10**, 970 (1991); I. Chavez, M. Otero, E. Román, U. Müller, J. Organomet. Chem. **427**, 369 (1992); A. R. Kudinov, P. V. Petrovskii, Y. T. Struchkov, A. I. Yanovskii, M. I. Rybinskaya, J. Organomet. Chem. **421**, 91 (1991).
- [6] A. Lenz, Dissertation, Universität München (1993).
- [7] J. Chatt, L. M. Venanzi, J. Chem. Soc. **1957**, 2351.
- [8] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 58094, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.