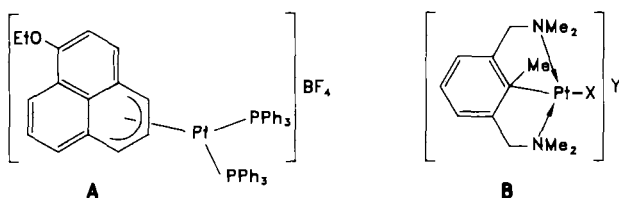


Synthese und Struktur von *cis*-[Pd(C₆F₅)₂(C₆H₅CH₂NMe₂)], einer intramolekularen Koordinationsverbindung mit einem ungewöhnlichen η¹-Aren-Liganden**

Von Larry R. Falvello, Juan Forniés*, Rafael Navarro, Violeta Sicilia und Milagros Tomás

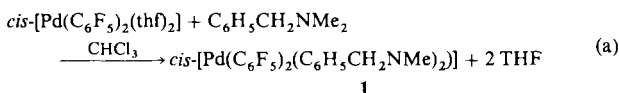
Arene können sehr unterschiedlich an Übergangsmetallzentren koordiniert sein. Man kennt eine Vielzahl von η⁶-Aren-Komplexen, und auch wohldefinierte Spezies mit η²- und η⁴-Koordinations wurden hergestellt^[1]. Die η³- und η¹-Koordinations von Arenen ist jedoch sehr selten. In der Tat ist der Pt-Phenalenyl-Komplex **A** (Schema 1) nach unserem Wissen das einzige Beispiel, in dem eine η³-Koordinations eines Arens röntgenstrukturanalytisch bestätigt wurde^[2].



Schema 1. **B**: X = I, Y = BF₄; X = *o*-Tolyl, Y = I.

In Falle der η¹-Koordinations sind zwei Strukturtypen beschrieben worden: 1) ein Phenylring in Wannenform, der als Arenium-Ion mit σ-gebundenem Metall aufgefaßt werden kann und in dem einige der sp²-C-Zentren umhybridisiert sind wie in Verbindungen des Typs **B** (Schema 1)^[3]; 2) planare Phenylringe, in denen alle C-Atome sp²-hybridisiert sind, beispielsweise AgB₁₁CH₁₂ · 2 C₆H₆^[4] und [Cr{NMe₂(BMe₂)₂}₂]^[5] (Mes = Mesityl).

Wir beschäftigen uns mit der Chemie von *C,N*-cyclopalladierten Verbindungen^[6] und haben dabei die Reaktion von *cis*-[Pd(C₆F₅)₂(thf)₂]^[7] mit C₆H₅CH₂NMe₂ untersucht (Benzyltrimethylamin ist eine typische Ausgangsverbindung für den Aufbau der *ortho*-palladierten Struktureinheit H₄C₆-CH₂-Me₂N-Pd). Diese Umsetzung [Gl. (a)] führt zu **1**, das, wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt, ein neuartiger Palladium-Komplex mit η¹-gebundenem Aren ist.



Das IR-Spektrum von **1** zeigt zwei Banden bei 795 und 784 cm⁻¹, die den X-empfindlichen internen Schwingungen der C₆F₅-Gruppen zuzuordnen sind^[8]; diese behalten ihre *cis*-Position bei der Reaktion (a) bei. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum von **1** zeigt, daß die beiden C₆F₅-Gruppen nicht äquivalent sind.

Die Struktur von **1** im Kristall^[9] ist in Abbildung 1 gezeigt. Das Palladiumatom ist verzerrt quadratisch-planar

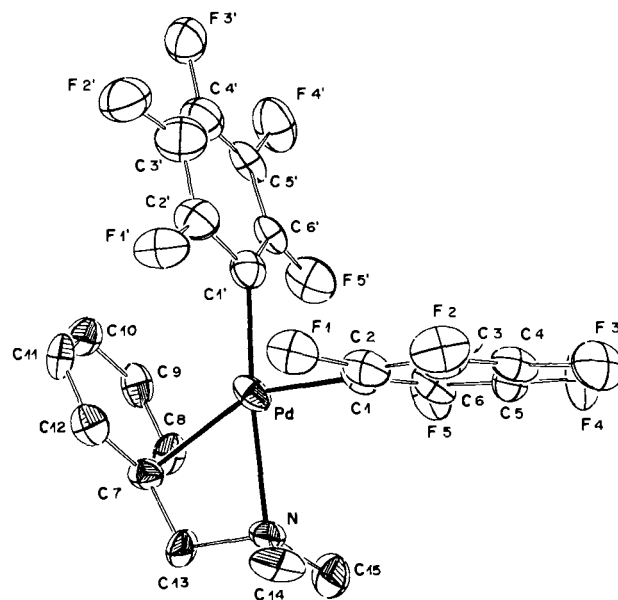
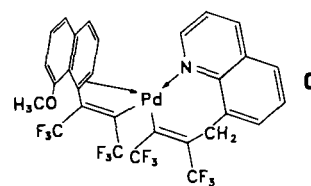


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Pd-C1 1.957(8), Pd-C1' 2.022(11), Pd-N 2.314(6), Pd-C7 2.335(7); C1-Pd-C1' 88.6(2), C1-Pd-N 88.0(3), C7-Pd-N 64.4(3), C13-C7-Pd 88.9(5), C12-C7-Pd 86.2(5), C8-C7-Pd 90.4(5).

durch C1 und C1' (die *ipso*-C-Atome der beiden *cis*-ständigen C₆F₅-Gruppen) sowie N und C7 (das *ipso*-C-Atom des Aminliganden) koordiniert. Unerwartet ist die C/N-Chelatbildung durch Benzyltrimethylamin; eine Folge davon ist ein spitzer N-Pd-C7-Winkel von 64.4(3)°. Die Pd-C₆F₅-Abstände und der C1-Pd-C1'-Winkel ähneln denen in *cis*-[Pd(C₆F₅)₂{S₂CP(C₆H₁₁)₃}]^[10].

Die Art der Koordinations des Phenylrings an das Palladiumatom ist bemerkenswert. Der kürzeste Pd-C(Phenyl)-Abstand ist Pd-C7 (2.335(7) Å). Dieser Wert ist größer als der einer Pd-C-σ-Bindung entsprechende (1.9–2.1 Å) und kleiner als die im η²-Aren-Pd-Komplex **C** beobachteten Pd-C-Abstände (2.571(4) und 2.433(3) Å)^[11]. Die langen Abstände Pd-C8 (2.706(8) Å) und Pd-C12 (2.663(9) Å) schließen eine η³-Koordinations am Palladium aus^[12]. Der Diederwinkel zwischen der Ebene des Phenylrings und der besten Ebene durch Pd-N-C1-C1' (Ebene A) beträgt 92.75(28)°. Das Atom C7 liegt annähernd in der Ebene A; seine mittlere Lage weicht um 0.028 Å aus der Ebene ab^[12].



Ferner ist der Phenylring planar und alle C-C-Bindungslängen und C-C-C-Bindungswinkel sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Dies ist ungewöhnlich für ein η^x (x ≠ 6) koordiniertes Aren, da aufgrund der Koordinations eine Deformation des Ringes zu erwarten wäre. Wie die Strukturdaten zeigen, ist der Aren-Ring η¹ an das Palladiumatom koordiniert; eine ähnliche Koordinationsweise wurde vorher bei AgB₁₁CH₁₂ · 2 C₆H₆ (Abstand Ag-η¹-C = 2.400(7) Å)^[4] und [Cr{NMe₂(BMe₂)₂}₂] (Abstände Cr-η¹-C = 2.391(15) und 2.383(15) Å)^[5] gefunden. Diese Struktur unterscheidet sich signifikant von den Strukturen der η¹-Aren-Pt-Kom-

[*] Prof. J. Forniés, Dr. R. Navarro, Dr. V. Sicilia, Dr. M. Tomás
Departamento de Química Inorgánica
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón
Universidad de Zaragoza
E-50009 Zaragoza (Spanien)

Dr. L. R. Falvello
Department of Chemistry and
Laboratory for Molecular Structure and Bonding
Texas A & M University, College Station TX (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología gefördert. V. S. dankt Ibercaja für eine Forschungsbeihilfe.

plexe **B**^[3], die eine kleine, aber merkliche „wannen“-artige Faltung des Rings zeigen; die Pt-C-Abstände (2.183(7) und 2.293(9) Å) sind kürzer als der Pd-C7-Abstand in **1**^[13].

Hinsichtlich der Bindung zwischen dem Ring und dem Pd-Zentrum ist anzumerken: a) Die Werte für die Winkel C13-C7-C12 (118.9(7)°), C8-C7-C12 (117.7(8)°) und C13-C7-C8 (123.1(8)°) zeigen, daß das C7-Atom sp²-hybridisiert ist; b) C7 liegt praktisch in der Ebene A; c) die Pd-C7-Bindung ist fast senkrecht zur Ebene des Phenylrings (die Abweichung vom rechten Winkel beträgt nur 3.72(29)°)^[11]. Folglich muß das p(π)-Orbital von C7, das rechtwinklig zur Ebene des Phenylrings liegt, für die Wechselwirkung mit dem Palladiumzentrum verantwortlich sein.

Gegenwärtig untersuchen wir die Reaktivität von **1** einschließlich seiner Rolle als potentiell Intermediat in einem Orthometallierungsprozeß.

Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von *cis*-[Pd(C₆F₅)₂(thf)₂] (0.30 g, 0.51 mmol) in CHCl₃ (20 mL) wurde bei Raumtemperatur C₆H₅CH₂NMe₂ (77 µL, 0.51 mmol) gegeben und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Eindampfen zur Trockne und Zusatz von *n*-Hexan (30 mL) wurde ein blaßgelber Feststoff isoliert und als **1** identifiziert. Korrekte C₆H₅N-Analyse, 74% Ausbeute. IR (Nujol): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] C₆F₅: 1495 vs., 1054 vs., 795 s., 784 s.; C₆H₅CH₂NMe₂: 1374 s., 1362 s., 1352 s., 840 s., 746 vs., 700 s. NMR-Spektren in CDCl₃. ¹H-NMR (200-MHz): δ = 7.79 (d, 2H, *o*-Phenyl-H), 7.42 (t, 2H, *m*-Phenyl-H), 7.18 (t, 1H, *p*-Phenyl-H), 4.04 (s, 2H, -CH₂-), 2.61 (s, 6H, NMe₂); ¹⁹F-NMR (188 MHz, Standard CFCl₃): δ = -117.2, -118.2 (*o*-F); -160.5, -161.2 (*p*-F); -163.8, -164.7 (*m*-F). Eine Acetonlösung von **1** ist nicht leitfähig ($\kappa \approx 5 \times 10^{-4}$ M).

Eingegangen am 6. März 1990 [Z 3839]

- [1] a) F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Advanced Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley, New York 1988, S. 1177; b) E. L. Muettterties, J. R. Bleeker, E. J. Wucherer, T. A. Albright, *Chem. Rev.* 82 (1982) 499.
- [2] A. Keasey, P. M. Bailey, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 142.
- [3] a) G. van Koten, K. Timmer, J. G. Noltes, A. L. Spek, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 250; b) D. M. Grove, G. van Koten, J. N. Louwen, J. G. Noltes, A. L. Spek, H. J. C. Ubbels, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6609; c) J. Terheijden, G. van Koten, I. C. Vinke, A. L. Spek, *ibid.* 107 (1985) 2891.
- [4] K. Shelly, D. C. Finster, Y. J. Lee, W. R. Scheidt, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5955.
- [5] R. A. Barlett, H. Chen, P. P. Power, *Angew. Chem.* 101 (1989) 325, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 316.
- [6] a) J. Fornies, R. Navarro, V. Sicilia, *Polyhedron* 7 (1988) 2659; b) J. Fornies, R. Navarro, V. Sicilia, M. Tomás, *Inorg. Chim. Acta* 168 (1990) 201.
- [7] R. Usón, J. Fornies, M. Tomás, B. Menjón, *Organometallics* 4 (1985) 1912.
- [8] J. Maslowsky, Jr.: *Vibrational Spectra of Organometallic Compounds*, Wiley, New York 1977, S. 438, zit. Lit.
- [9] Für Röntgenbeugungsuntersuchungen geeignete Kristalle wurden durch langsames Eindiffundieren von *n*-Hexan in eine Lösung von **1** in CH₂Cl₂ bei 5°C erhalten. Kristalldaten: PdF₁₀NC₂₁H₁₃; monoklin, a = 21.0836(23), b = 8.0959(10), c = 13.6030(20) Å, β = 114.690(8)°, V = 2109.65 Å³. Größe: 0.25 × 0.75 × 0.35 mm, μ (MoK α) = 9.12 cm⁻¹. Datenreduktion mit Absorptionskorrektur (maximaler und minimaler Transmissionsfaktor 0.7211 bzw. 0.5471). Siemens-STOE-AED-2-Vierkreisdiffraktometer. ω -2 θ -Scan bei Raumtemperatur, Scanbereich: $4 \leq 2\theta \leq 50^\circ$. 4000 Reflexe, davon 2660 unabhängig mit $F_0 \geq 6\sigma(F_0)$, die für alle Berechnungen verwendet wurden. $Z = 4$. Systematische Auslöschungen: (hkl): $h + k \neq 2n$, und ($h0l$): $l \neq 2n$, was sowohl mit Raumgruppe C2/c als auch mit Cc in Einklang ist. Verfeinerung und detaillierte Analyse der Struktur ergaben die Raumgruppe Cc. Die Lagen des zentralen Pd-Atoms und der direkt koordinierenden Atome wurden mit direkten Methoden^[14] ermittelt, wobei als Raumgruppe C2/c angenommen wurde. Eine weitere Entwicklung war nur in der azentrischen Gruppe Cc möglich. Die Struktur hat einer pseudo-Symmetrie, wobei ein C₆F₅-Ligand mit dem anderen durch lokale, annähernd zweizählige Symmetrie verknüpft ist. Der C₆H₅CH₂NMe₂-Ligand ist jedoch eindeutig nicht mit einer zweizähligen Gesamtsymmetrie vereinbar. Da die Halbierende des R-Pd-R-Winkels annähernd parallel zur kristallographischen *b*-Achse verläuft, erwarteten und beobachteten wir eine Korrelation der Lageparameter entsprechender Paare der beiden C₆F₅-Gruppen in der abschließenden Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate. Daher wurden „loose observational restraints“^[15] auf die Abstände zwischen den Atomen in den C₆F₅-Gruppen angewendet. Die Korrelation reichte nicht aus,

um eine volle anisotrope Verfeinerung der Struktur (296 Variable, Vollmatrix, Methode der kleinsten Quadrate) zu umgehen. Die *R*-Werte für die korrekte enantiomorphe Form sind $R = 0.0451$, $R_w = 0.0477$ und $R_g = 0.0590$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [10] R. Usón, J. Fornies, M. A. Usón, J. F. Yagüe, P. G. Jones, K. Meyer-Base, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 947.
- [11] H. Ossor, M. Pfeffer, J. T. B. H. Jastrzebski, C. H. Stam, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 1169.
- [12] M. Nardelli, *Comput. Chem.* 7 (1983) 95.
- [13] Die kovalenten Radien für Pt^{II} und Pd^{II} in einer quadratisch-planaren Umgebung sind praktisch gleich. F. R. Hartley: *The Chemistry of Platinum and Palladium*, Applied Science, London 1973, S. 8.
- [14] G. M. Sheldrick, *SHELX-86*, Universität Göttingen 1986.
- [15] a) G. M. Sheldrick, *SHELX-76 „Program of Crystal Structure Determination“*, University of Cambridge, Cambridge (England) 1976; b) J. Waser, *Acta Crystallogr.* 16 (1963) 1091.

Biomimetische Katalyse einer S_N2-Reaktion als Folge einer neuartigen Übergangszustandsstabilisierung**

Von David A. Stauffer, Richard E. Barrans, Jr., und Dennis A. Dougherty*

Das Cyclophan **1** eignet sich als Wirt/Rezeptor ganz allgemein für quartäre und andere Ammonium-Verbindungen^[1]. Die Ursache der Komplexierung ist, zumindest zum Teil, eine „Kation-π“-Wechselwirkung^[1-3] zwischen dem positiv geladenen Gastmolekül und den polarisierbaren elektronenreichen π-Elektronensystemen des Wirtmoleküls. Wir berichten nun darüber, daß Wirtverbindungen wie **1** in wäßrigem Medium als biomimetische Katalysatoren in S_N2-Reaktionen wirken können, deren Übergangszustand eine partielle positive Ladung aufweist^[4]. Besonders die Menschutkin-Reaktion^[5] von Methyljodid mit Nucleophilen wie Chinolin **2** kann durch **1** erheblich beschleunigt werden. Wir nehmen an, daß auch bei der Katalyse die Kation-π-Wechselwirkung eine zentrale Rolle spielt und daß unsere Ergebnisse für das Verständnis einer Vielzahl biologischer Methylierungsreaktionen von Bedeutung sind.

Nucleophile wie **2**, **4** und **6** werden mit Methyljodid in D₂O/Boratlupfer^[1] (pD = 9) langsam zu **3**, **5** bzw. **7** alkyliert. Die Reaktionen werden durch **1** erheblich beschleunigt. Verwendet man einen Überschuß an Methyljodid (Reaktionsbedingungen für eine Reaktion pseudo-erster Ordnung), so können die Ergebnisse mit dem in Abbildung 1 wiedergegebenen System von Reaktionsgleichungen beschrieben werden. Dieses Modell entspricht im wesentlichen einer Michaelis-Menten-Kinetik mit einigen kleinen, aber wichtigen Unterschieden. Da die Bindungskonstanten für Substrat (S) und Produkt (P) (K_S bzw. K_P) bekannt sind^[1], entfallen alle Unklarheiten bezüglich Deutung und Wechselbeziehungen der gebräuchlichen Michaelis-Parameter (k_{cat} und K_M)^[8]. Eine weitere Vereinfachung ergibt sich dadurch, daß alle Alkylierungsreaktionen unter den gegebenen Bedingungen irreversibel verlaufen. Die einzige Unbekannte in

[*] Prof. Dr. D. A. Dougherty, Dr. D. A. Stauffer, R. E. Barrans, Jr. Arnold and Mabel Beckman Laboratories of Chemical Synthesis California Institute of Technology, Mail Code: 164-30 Pasadena, CA 91125 (USA)

[**] Diese Arbeit (Contribution No. 8010) wurde vom Office of Naval Research und von den National Institutes of Health gefördert. R. E. B. erhielt 1989 ein Stipendium des Department of Education (Graduate Assistance in Areas of National Need). Über Teile dieser Arbeit wurde beim 187. National Meeting der American Chemical Society (Dallas, 9.-12. April 1989) referiert.