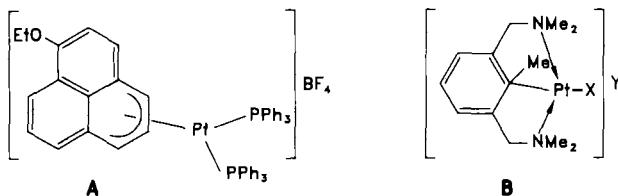


**Synthese und Struktur von  
*cis*-[Pd(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>)],  
einer intramolekularen Koordinationsverbindung  
mit einem ungewöhnlichen η<sup>1</sup>-Aren-Liganden \*\***

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

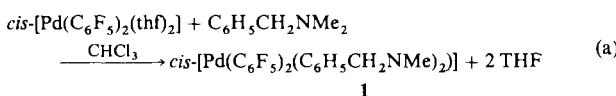
Arene können sehr unterschiedlich an Übergangsmetallzentren koordiniert sein. Man kennt eine Vielzahl von η<sup>6</sup>-Aren-Komplexen, und auch wohldefinierte Spezies mit η<sup>2</sup>- und η<sup>4</sup>-Koordination wurden hergestellt<sup>[1]</sup>. Die η<sup>3</sup>- und η<sup>1</sup>-Koordination 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 η<sup>3</sup>-Koordination eines Arens röntgenstrukturanalytisch bestätigt wurde<sup>[2]</sup>.



Schema 1. **B:** X = I, Y = BF<sub>4</sub>; X = o-Tolyl, Y = I.

In Falle der η<sup>1</sup>-Koordination 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 sp<sup>2</sup>-C-Zentren umhybridisiert sind wie in Verbindungen des Typs **B** (Schema 1)<sup>[3]</sup>; 2) planare Phenylringe, in denen alle C-Atome sp<sup>2</sup>-hybridisiert sind, beispielsweise AgB<sub>11</sub>CH<sub>12</sub> · 2 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>[4]</sup> und [Cr{NMes(BMes<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}]<sup>[5]</sup> (Mes = Mesyl).

Wir beschäftigen uns mit der Chemie von C,N-cyclopalladierten Verbindungen<sup>[6]</sup> und haben dabei die Reaktion von *cis*-[Pd(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>]<sup>[7]</sup> mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> untersucht (Benzyldimethylamin ist eine typische Ausgangsverbindung für den Aufbau der *ortho*-palladierten Struktureinheit H<sub>4</sub>C<sub>6</sub>-CH<sub>2</sub>-Me<sub>2</sub>N-Pd). Diese Umsetzung [Gl. (a)] führt zu **1**, das, wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt, ein neuartiger Palladium-Komplex mit η<sup>1</sup>-gebundenem Aren ist.



Das IR-Spektrum von **1** zeigt zwei Banden bei 795 und 784 cm<sup>-1</sup>, die den X-empfindlichen internen Schwingungen der C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Gruppen zuzuordnen sind<sup>[8]</sup>; diese behalten ihre *cis*-Position bei der Reaktion (a) bei. Das <sup>19</sup>F-NMR-Spektrum von **1** zeigt, daß die beiden C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Gruppen nicht äquivalent sind.

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

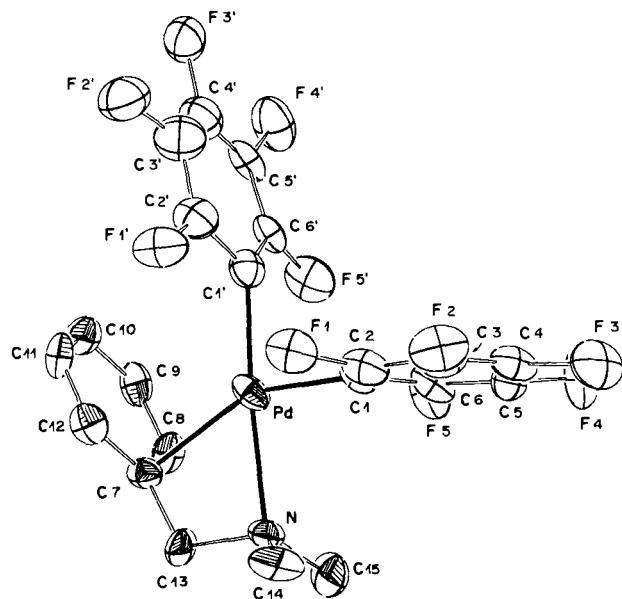
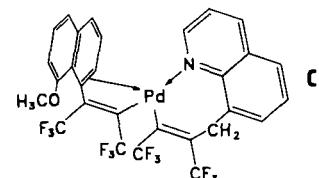


Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Ausgewählte Bindungsabstände [Å] und -winkel [°]: Pd-C1 1.957(8), Pd-C1' 2.022(11), Pd-N 2.314(6), Pd-C7 2.335(7); C1-Pd-C1' 88.6(2), C1-Pd-N 88.0(3), C7-Pd-N 64.4(3), C13-C7-Pd 88.9(5), C12-C7-Pd 86.2(5), C8-C7-Pd 90.4(5).

durch C1 und C1' (die *ipso*-C-Atome der beiden *cis*-ständigen C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Gruppen) sowie N und C7 (das *ipso*-C-Atom des Aminliganden) koordiniert. Unerwartet ist die C/N-Chelatbildung durch Benzyldimethylamin; eine Folge davon ist ein spitzer N-Pd-C7-Winkel von 64.4(3)°. Die Pd-C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Abstände und der C1-Pd-C1'-Winkel ähneln denen in *cis*-[Pd(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>{S<sub>2</sub>CP(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>}]<sup>[10]</sup>.

Die Art der Koordination 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 η<sup>2</sup>-Aren-Pd-Komplex **C** beobachteten Pd-C-Abstände (2.571(4) und 2.433(3) Å)<sup>[11]</sup>. Die langen Abstände Pd-C8 (2.706(8) Å) und Pd-C12 (2.663(9) Å) schließen eine η<sup>3</sup>-Koordination am Palladium aus<sup>[12]</sup>. 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<sup>[12]</sup>.



Ferner ist der Phenylring planar und alle C-C-Bindungsabstände und C-C-C-Bindungswinkel sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Dies ist ungewöhnlich für ein η<sup>x</sup> (x ≠ 6) koordiniertes Aren, da aufgrund der Koordination eine Deformation des Ringes zu erwarten wäre. Wie die Strukturdaten zeigen, ist der Aren-Ring η<sup>1</sup> an das Palladiumatom koordiniert; eine ähnliche Koordinationsweise wurde vorher bei AgB<sub>11</sub>CH<sub>12</sub> · 2 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (Abstand Ag-η<sup>1</sup>-C = 2.400(7) Å)<sup>[4]</sup> und [Cr{NMes(BMes<sub>2</sub>)<sub>2</sub>}]<sup>[5]</sup> (Abstände Cr-η<sup>1</sup>-C = 2.391(15) und 2.383(15) Å)<sup>[13]</sup> gefunden. Diese Struktur unterscheidet sich signifikant von den Strukturen der η<sup>1</sup>-Aren-Pt-Komplexe.

[\*] 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 Forschungsbeförderung.

plexes **B**<sup>[3]</sup>, 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**<sup>[1,3]</sup>.

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 sp<sup>2</sup>-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)°)<sup>[1,1]</sup>. 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 potentielles Intermediat in einem Orthometallierungsprozeß.

### Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von *cis*-[Pd(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(thf)<sub>2</sub>] (0.30 g, 0.51 mmol) in CHCl<sub>3</sub> (20 mL) wurde bei Raumtemperatur C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub> (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 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N-Analyse, 74% Ausbeute. IR (Nujol): ν [cm<sup>-1</sup>] C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>: 1495 vs, 1054 vs, 795 s, 784 s; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>: 1374 s, 1362 s, 1352 s, 840 s, 746 vs, 700 s. NMR-Spektren in CDCl<sub>3</sub>. <sup>1</sup>H-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, -CH<sub>2</sub>-), 2.61 (s, 6H, NMe<sub>2</sub>); <sup>19</sup>F-NMR (188 MHz, Standard CFCl<sub>3</sub>): 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 ( $c \approx 5 \times 10^{-4}$  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. Muettteries, J. R. Bleake, E. J. Wucherer, T. A. Albright, *Chem. Rev.* 82 (1982) 499.
- [2] A. Keasey, P. M. Bailey, P. M. Maithis, *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. Forniés, R. Navarro, V. Sicilia, *Polyhedron* 7 (1988) 2659; b) J. Forniés, R. Navarro, V. Sicilia, M. Tomás, *Inorg. Chim. Acta* 168 (1990) 201.
- [7] R. Usón, J. Forniés, 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 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 5 °C erhalten. Kristalldaten: PdF<sub>10</sub>NC<sub>21</sub>H<sub>13</sub>; monoklin,  $a = 21.0836(23)$ ,  $b = 8.0959(10)$ ,  $c = 13.6030(20)$  Å,  $\beta = 114.690(8)$ °,  $V = 2109.65$  Å<sup>3</sup>. Größe: 0.25 × 0.75 × 0.35 mm,  $\mu(\text{Mo}_K) = 9.12$  cm<sup>-1</sup>. Datenreduktion mit Absorptionskorrektur (maximaler und minimaler Transmissionsfaktor 0.7211 bzw 0.5471). Siemens-STOE-AED-2-Vierkreisdiffraktometer.  $\omega$ -2θ-Scan bei Raumtemperatur, Scansbereich: 4 ≤ 2θ ≤ 50°. 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<sup>[14]</sup> 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 C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Ligand mit dem anderen durch lokale, annähernd zweizählige Symmetrie verknüpft ist. Der C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>-Ligand ist jedoch eindeutig nicht mit einer zweizähligen Gesamtsymmetrie vereinbar. Da die Halbierung des R-Pd-R-Winkels annähernd parallel zur kristallographischen *b*-Achse verläuft, erwarteten und beobachteten wir eine Korrelation der Lageparameter entsprechender Paare der beiden C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Gruppen in der abschließenden Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate. Daher wurden „loose observational restraints“<sup>[15]</sup> auf die Abstände zwischen den Atomen in den C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-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. Forniés, 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<sup>II</sup> und Pd<sup>II</sup> 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<sub>N</sub>2-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<sup>[1]</sup>. Die Ursache der Komplexierung ist, zumindest zum Teil, eine „Kation-π“-Wechselwirkung<sup>[1–3]</sup> 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<sub>N</sub>2-Reaktionen wirken können, deren Übergangszustand eine partielle positive Ladung aufweist<sup>[4]</sup>. Besonders die Menschutkin-Reaktion<sup>[5]</sup> von Methyliodid mit Nucleophilen wie Cholin **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 Methyliodid in D<sub>2</sub>O/Boratpuffer<sup>[1]</sup> (pD = 9) langsam zu **3**, **5** bzw. **7** alkyliert. Die Reaktionen werden durch **1** erheblich beschleunigt. Verwendet man einen Überschuß an Methyliodid (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<sup>[1]</sup>, entfallen alle Unklarheiten bezüglich Deutung und Wechselbeziehungen der gebräuchlichen Michaelis-Parameter ( $k_{cat}$  und  $K_M$ )<sup>[6]</sup>. 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.