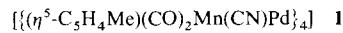


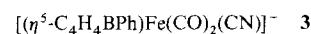
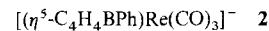
**Der erste Heterometallcluster mit Borol-Liganden; Stabilisierung von formalen 14ePd-Zentren in der Elektronenmangel-verbindung  $\{[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{BPh})(\text{CO})_3\text{Re}]\text{Pd}\}_2\}$ \*\***

Pierre Braunstein\*, Ulli Englert,  
Gerhard E. Herberich\* und Mark Neuschütz

Carbonylmetallate werden seit langem als Fragmente für die Synthese von Metallcluster-Komplexen verwendet und haben sich dabei insbesondere in der Chemie der Heterometallcluster bewährt. Das HOMO von 18-Elektronen-Reagentien wie  $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]^-$  ( $\text{Cp} = \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ ) hat überwiegend Metall-d-Orbital-Charakter; daher neigt dieses Anion zur Bildung von Metall-Metall-Bindungen. Im Gegensatz dazu ist beim isosteren Reagens  $[\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{CN})]^-$  das HOMO am Cyano-Stickstoffatom zentriert, was die Tendenz zur Bildung linearer Mn-CN-M'-Anordnungen erklärt<sup>[1]</sup>. Wie wir 1990 fanden, geht dieses Cyanometallat im neuartigen, achtkernigen Doppelhelixcluster **1** sowohl Mn-CN-Pd-Brückenbindungen als auch direkte Mn-Pd-Bindungen ein<sup>[2]</sup>.



Wir haben begonnen, die Reaktivität elektronisch verwandter Metallate, die Borol-Liganden enthalten, zu untersuchen. Beispiele sind **2**, dessen negative Ladung weitgehend delokalisiert ist, und **3**, in dem sie sich hauptsächlich am Cyano-Liganden befindet<sup>[3]</sup>. Unter anderem hofften wir, auf diese Weise die ersten Clusterkomplexe mit Borol-Liganden zu gewinnen. Dieses Ziel haben wir erreicht und berichten hier über unsere ersten Ergebnisse mit dem Anion **2** und die Charakterisierung des ungewöhnlichen  $\text{Re}_2\text{Pd}_2$ -Clusters **4**.



Anders als das starke Nucleophil  $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$  zeigte **2** erstaunlich geringe Reaktivität gegenüber  $\text{Pt}^{II}$ -,  $\text{Pd}^{II}$ - und  $\text{Pd}^{I}$ -Komplexen.

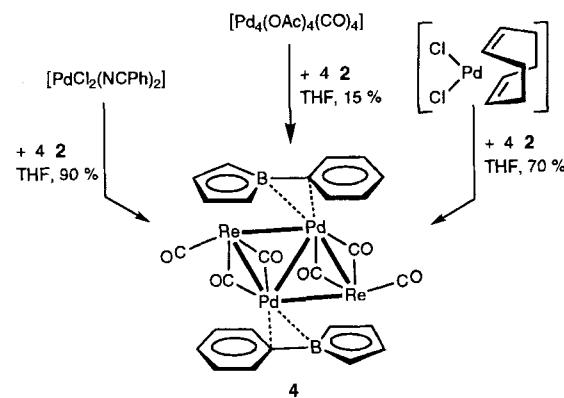
**2** bildet weder mit *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ ,  $[\text{PtBr}_2(\gamma\text{-picolin})_2]$ ,  $[\text{PtCl}_2(\text{NCPH})_2]$ ,  $[\text{PtCl}_2(\text{cod})]$  noch mit  $[\text{Pd}_2\text{Cl}_2(\mu\text{-dppm})_2]$  oder  $[\text{PdCl}_2(\text{PPH}_3)_2]$  ein Produkt und zerstetzt sich auch nicht. Dagegen reagiert **2** mit *cis*- $[\text{PdCl}_2(\text{NCPH})_2]$ ,  $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$  oder  $[\text{Pd}_4(\mu\text{-OAc})_4(\mu\text{-CO})_4]$  zum gleichen Produkt **4**. Aufgrund einer starken Absorptionsbande im Bereich des sichtbaren Lichts bei 640 nm ist **4** dunkel blaugrün. In THF ist es gut, in Toluol und Dichlormethan aber

\* Dr. P. Braunstein, Dr. M. Neuschütz  
Laboratoire de Chimie de Coordination, URA 416 CNRS  
Université Louis Pasteur  
4, rue Blaise Pascal, F-67070 Strasbourg Cedex (Frankreich)  
Telefax: Int. + 88 41 60 30  
E-mail: braunst@chimie.u-strasbg.fr

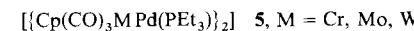
Prof. Dr. G. E. Herberich, Dr. U. Englert, Dr. M. Neuschütz  
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule  
Professor-Pirlet-Straße 1, D-52074 Aachen  
Telefax: Int. + 241/8888-288

\*\* Diese Arbeit (Teil der Dissertation von M. N.) wurde vom Deutschen Akademischen Austauschdienst (Stipendium für M. N.), dem Centre National de la Recherche Scientifique (Paris) und Johnson Matthey PLC gefördert.

nur wenig löslich. Zudem ist es selbst in Lösung erstaunlich luftstabil. Dieser Komplex wurde als die  $\text{Re}_2\text{Pd}_2$ -Titelverbindung **4** identifiziert, in dem die Palladium-Zentren formal die Oxidationszahl +1 aufweisen.



Die Metallatome von **4** bilden eine planare, aus zwei Dreiecken zusammengesetzte Raute mit einem Inversionszentrum in der Mitte der Pd-Pd'-Bindung (Abb. 1)<sup>[4]</sup>. Diese Bindung ist gegenüber denen in anderen Clustern<sup>[5–8]</sup> ziemlich lang (2.899(2) Å). Besonders auffällend ist der Unterschied zu den planaren Clustern **5** mit rautenförmiger  $\text{M}_2\text{Pd}_2$ -Einheit, die Pd-Pd'-Abstände von 2.573(3) (M = W) bis 2.582(1) Å (M = Mo)<sup>[5b]</sup> aufweisen.



sen. Die Tatsache, daß eine der Pd-Re-Bindungen in **4** sehr kurz ist [2.666(1) Å], kann höchstwahrscheinlich darauf zurückgeführt werden, daß sie zweifach von Carbonyl-Liganden über-

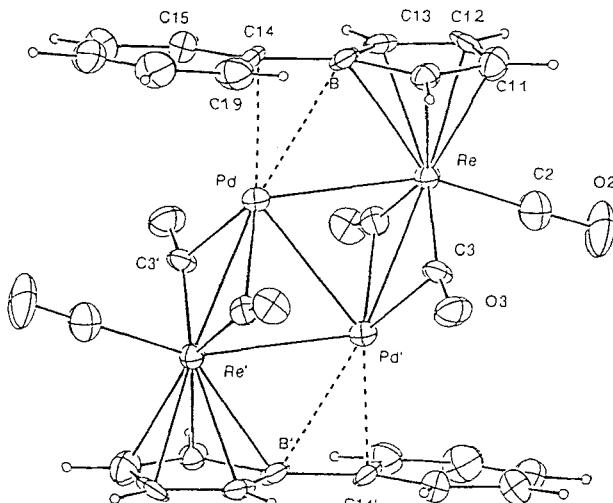
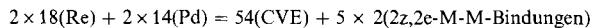


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall [4] (Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthalts-wahrscheinlichkeit). Ausgewählte interatomare Abstände [Å] und Winkel [°]: Re-Pd 2.866(1), Re-Pd' 2.666(1), Pd-Pd' 2.899(2), Re-C1 1.96(1), O1-C1 1.17(1), Re-C2 1.92(1), O2-C2 1.14(1), Re-C3 1.99(1), O3-C3 1.15(1), Re-B 2.43(1), Re-C1 2.29(1), Re-C11 2.23(1), Re-C12 2.22(1), Re-C13 2.26(1), C10-B 1.54(2), C10-C11 1.37(2), C11-C12 1.41(2), C12-C13 1.40(2), C13-B 1.55(2), C14-B 1.57(2), C14-C15 1.41(2), C15-C16 1.39(2), C16-C17 1.35(2), C17-C18 1.41(2), C18-C19 1.37(2), C14-C19 1.42(2), Pd-C1' 2.19(1), Pd-C3' 2.22(1), Pd-C14 2.27(1), Pd-B 2.59(2); Re-Pd-Pd' 55.07(3), Re-Pd-Re' 116.91(3), Pd-Re-Pd' 63.09(3), Re-Pd'-Pd 61.83(4), Pd-C14-B 82.9(7), Re-Pd-C14 89.4(2), Re'-Pd-B 169.4(2), Pd-Re-C1 77.4(3), Pd-Re-C2 156.5(5), Pd-Re-C3 77.9(4), C1-Re-C2 90.0(6), C1-Re-C3 108.3(6), C2-Re-C3 87.5(6), Re-C1-O1 161(1), Re-C2-O2 179(1), Re-C3-O3 163(1), C11-C10-B 111(1), C10-C11-C12 108(1), C11-C12-C13 112(1), C12-C13-B 108(1), C10-B-C13 100(1).

spannt ist. In der einzigen uns bekannten Struktur eines Pd-Re-Clusters<sup>[19]</sup> beträgt die mittlere Pd-Re-Bindungslänge 2.872 Å.

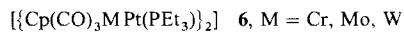
Auffällig an der Struktur von **4** ist der kurze Abstand zwischen dem *ipso*-Kohlenstoffatom im Phenylring und dem entsprechenden Palladiumatom (C14-Pd 2.27(1) Å), der trotzdem nicht zu einer Pyramidalisierung der Koordinationssphäre dieses Kohlenstoffatoms führt. Das p( $\pi$ )-Orbital an C14, das senkrecht zum Phenylring in Richtung des Pd-Atoms orientiert ist, muß an dieser Wechselwirkung beteiligt sein. Sehr wenige Strukturen im Kristall enthalten Arylringe, die ein Übergangsmetall *monohapto* koordinieren und dennoch an allen Kohlenstoffatomen sp<sup>2</sup>-hybridisiert sind<sup>[10]</sup>. Weder die Wechselwirkung zwischen Phenylgruppe und Palladium noch der kurze Pd-B-Abstand von 2.59(2) Å führen zu einer ungewöhnlich großen Slip-Distortion (0.07 Å)<sup>[11]</sup>. Die geringfügige Faltung des Borol-Liganden entlang der C10-C13-Achse entfernt das Boratom etwas vom Rheniumatom, aber der Abstand von der Ausgleichsebene durch die Kohlenstoffatome des Borols beträgt dennoch nicht mehr als 0.10 Å. Diese Werte belegen, daß der Borol-Ligand *pentahapto* an das Rheniumatom gebunden ist und das Palladiumatom sowohl mit dem Bor- als auch mit dem *ipso*-Kohlenstoffatom der Phenylgruppe wechselt.

Während das planare, rautenförmige Cluster-Anion [Re<sub>4</sub>(CO)<sub>16</sub>]<sup>2-</sup><sup>[12]</sup> mit 62 Cluster-Valenz-Elektronen (CVE) sowohl die Wade-Mingos- als auch die Edelgasregeln erfüllt, haben Cluster, die Platin oder Palladium enthalten, normalerweise weniger CVE, z.B. der planare, rautenförmige Cluster **5**, M = Mo, dessen 58 CVE fünf Bindungen zwischen den 16-Elektronen-Palladium- und den 18-Elektronen-Molybdän-Zentren entsprechen<sup>[5a,b]</sup>. Eine Elektronenzählung mit lokalisierten Elektronenpaaren ist nicht möglich; am besten wird das CpMo(CO)<sub>3</sub>-Fragment als Metallo-Ligand beschrieben, der als 3e-Donor wirkt. Die strukturellen Ähnlichkeiten (und Unterschiede) zwischen dem Mo<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>-Cluster **5** und dem Re<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>-Cluster **4** – CpMo(CO)<sub>3</sub> und ( $\eta^5$ -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BPh)Re(CO)<sub>3</sub> sind isoelektronische Fragmente – deuten (unter Vernachlässigung der Pd-B-C14-Wechselwirkung) die Ursache des Elektronenmangels in unserem neuen Re<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>-Cluster **4** mit nur 54 CVE an: Die beiden Phosphan-Liganden des Mo<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>-Clusters **5** fehlen in **4**. Die ( $\eta^5$ -C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BPh)Re(CO)<sub>3</sub>-Fragmente sind formal 3e-Donoren für die Pd<sub>2</sub>-Einheit, so daß sich 14-Elektronen-Palladium-Zentren ergeben:



Die Art der Wechselwirkung zwischen diesen Zentren und den B-Ph- $\sigma$ -Bindungen sowie die daraus resultierende Stabilisierung müssen noch weiter untersucht werden<sup>[13]</sup>.

Erste Extended-Hückel-Rechnungen an **4**<sup>[14]</sup> ergaben ein MO-Schema mit kleinem HOMO-LUMO-Abstand (0.676 eV) und einem deutlich größeren Abstand zwischen dem LUMO und dem nächsten nichtbesetzten Molekülorbital (1.409 eV). Dieser Befund bestätigt den Elektronenmangel von **4**. In Einklang damit steht der Befund, daß das Cyclovoltammogramm von **4** (THF/TBAH, PlatinElektrode) zwei kathodische Wellen, bei –0.47 V und –0.85 V gegen SCE, aber bis +1.0 V keine Oxidation zeigt. Im Gegensatz dazu sind die entsprechenden planaren, rautenförmigen Cluster **5** und **6** mit 58 CVE schwer zu reduzieren (–0.85 V bis –1.57 V gegen SCE), können aber leicht zu Dikationen oxidiert werden<sup>[15]</sup>.



### Experimentelles

Die Reaktionen wurden mit der üblichen Schlenk-Technik unter Stickstoff durchgeführt. Für alle Komplexe liegen befriedigende Elementaranalysen vor. Als Lösungsmittel dienten sowohl [D<sub>6</sub>]THF (um mit NMe<sub>4</sub><sup>+</sup> als internem Standard die Ausbeute <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmen zu können) als auch Toluol. Zu einer Mischung von NMe<sub>4</sub><sup>+</sup> **2** [3] und dem entsprechenden Palladium-Komplex (siehe unten) wurde Toluol gegeben, das Reaktionsgemisch gerührt und die tiefblaue Suspension von **4** filtriert. Danach wurde das Filtrat im Vakuum zur Trockne eingeengt.

NMe<sub>4</sub><sup>+</sup> **2** (16 mg, 0.03 mmol) und *cis*-[PdCl<sub>2</sub>(NCPPh)<sub>2</sub>] (6 mg, 0.015 mmol) wurden in [D<sub>6</sub>]Toluol (0.3 mL) bei Raumtemperatur 10 min gerührt. Das als dunkelblauer Feststoff erhaltene **4** wurde NMR-spektroskopisch identifiziert (spektroskopische Ausbeute: ca. 90%). – Die Umsetzungen von **2** mit [PdCl<sub>2</sub>(cod)] (45 min Röhren bei 60 °C) und [Pd<sub>4</sub>(OAc)<sub>4</sub>(CO)<sub>4</sub>] (5 min Röhren bei Raumtemperatur) ergaben **4** in spektroskopischen Ausbeuten von ca. 70% bzw. 15%.

Die NMR-spektroskopische Reaktionskontrolle zeigte, daß das erste Äquivalent von **2** verbraucht wird, um die Pd<sup>II</sup>-Komplexe zu Pd<sup>I</sup>-Spezies zu reduzieren, und daß das zweite Äquivalent zur Bildung des Clusters **4** dient.

Ausgewählte spektroskopische Daten für **4**: IR (Toluol):  $\tilde{\nu}$ (CO) = 1978(s), 1894(s) cm<sup>-1</sup>; IR (KBr):  $\tilde{\nu}$ (CO) = 1961(s), 1888(s) cm<sup>-1</sup>; FIR (Polyethylen):  $\tilde{\nu}$  = 488(m), 478(s), 466(s), 437(m), 413(s), 370(m), 329(m), 296(m) cm<sup>-1</sup>; UV (THF):  $\lambda$  = 640 nm; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, [D<sub>6</sub>]Toluol):  $\delta$  = 7.74, 7.47 (m, 10H; Phenyl), 4.87 (m, 4H,  $N = ^3J_{23} + ^4J_{24} = 6.4$  Hz; 3,4-Borol), 3.83 (m, 4H,  $N = 6.4$  Hz; 2,5-Borol); <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, [D<sub>6</sub>]THF):  $\delta$  = 7.57, 7.02 (m, 10H; Phenyl), 5.39 (m, 4H,  $N = 6.4$  Hz; 3,4-Borol), 3.89 (m, 4H,  $N = 6.4$  Hz; 2,5-Borol); MS (SIMS, DMBA): *m/z* (%): 1034 (13) [M<sup>+</sup>], 950 (4) [M<sup>+</sup> – 3CO], 411 (100) [2]<sup>+</sup>.

Eingegangen am 19. Oktober,  
veränderte Fassung am 8. Dezember 1994 [Z 7411]

**Stichworte:** Borol-Liganden · Elektronenmangelverbindungen · Palladiumverbindungen · Rheniumverbindungen

- [1] P. Braunstein in *Perspectives in Coordination Chemistry* (Hrsg.: A. F. Williams, C. Floriani, A. E. Merbach), Helvetica Chimica Acta/VCH, Basel, 1992, S. 67–107.
- [2] P. Braunstein, B. Oswald, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, *Angew. Chem.* 1990, 102, 1206–1209; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 1140–1143.
- [3] a) G. E. Herberich, B. J. Dunne, B. Heßner, *Angew. Chem.* 1989, 101, 798–800; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 737; b) G. E. Herberich, T. Carstensen, D. P. J. Köffer, N. Klaff, R. Boese, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, M. Stephan, H. Meth, U. Zenneck, *Organometallics* 1994, 13, 619–630, c) I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, G. E. Herberich, M. Bénard, *ibid.* 1994, 13, 1795–1805.
- [4] a) Kristallstrukturanalyse von **4**: ENRAF-Nonius-CAD4-Diffraktometer; Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung, Graphitmonochromator; numerische Absorptionskorrektur; Intensitätsdaten mit  $\omega$ -Scan bei 258 K gesammelt. C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>B<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Pd<sub>2</sub>Re<sub>2</sub>: blaugrüne, durchscheinende Plättchen, 0.42 × 0.28 × 0.02 mm<sup>3</sup>, orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca* (Nr. 61);  $a = 8.427(3)$ ,  $b = 15.923(3)$ ,  $c = 19.493(2)$  Å,  $V = 2616(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 2.627$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 107.5$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1896$ ; 2040 Reflexe mit  $3 < \theta < 25^\circ$ , 1564 symmetrieeunabhängige Reflexe mit  $I > 0.5 \sigma(I)$  in Strukturlösung und Verfeinerung [4b] für 172 Parameter; die Punktsymmetrie des Moleküls ist  $\bar{1}$ ;  $R = 0.049$ ,  $R_{\text{w}} = 0.039$ ,  $w^{-1} = 1/\sigma^2(F_0)$ , GOF = 1.141; anisotrope Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome, H-Atome in berechneten Lagen mitgeführt. Maximale Restelektronendichte 1.3 e Å<sup>-3</sup> nahe bei (1.0 Å) Re; b) B. Frenz, SDP-PLUS, Version 1.1 (1984) und VAXSDP, Version 2.2 (1985); c) weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-401 557 angefordert werden.
- [5] a) R. Bender, P. Braunstein, Y. Dusausoy, J. Protas, *Angew. Chem.* 1978, 90, 637–638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1978, 17, 596–597; b) R. Bender, P. Braunstein, J. M. Jud, Y. Dusausoy, *Inorg. Chem.* 1983, 22, 3394–3407; c) *ibid.* 1984, 23, 4489–4502.
- [6] a) I. I. Moiseev, T. A. Stromnova, M. N. Vargaftig, G. J. Mazo, L. G. Kuz'mina, Y. T. Struchkov, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 27–28; b) T. A. Stromnova, I. N. Busygina, S. B. Katsar, A. S. Antsyshkina, M. A. Porai-Koshits, I. I. Moiseev, *ibid.* 1988, 114–115.
- [7] a) P. Braunstein, M. A. Luke, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio Camellini, *Angew. Chem.* 1987, 99, 802–803; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987, 26, 768–770; b) *New J. Chem.* 1988, 12, 429–433.
- [8] L. Brunet, F. Mercier, L. Ricard, F. Mathey, *Angew. Chem.* 1994, 106, 812–816; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 742–745.
- [9] T. J. Henly, S. R. Wilson, J. R. Shapley, *Inorg. Chem.* 1988, 27, 2551–2553.
- [10] a) S. A. MacLaughlin, A. J. Carty, N. J. Taylor, *Can. J. Chem.* 1982, 60, 87–90; b) K. Shelly, D. C. Finster, Y. J. Lee, W. R. Scheidt, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 5955–5959; c) R. A. Bartlett, H. Chen, P. P. Power, *Angew. Chem.* 1989, 101, 325; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1989, 28, 316–317.

- d) P. H. M. Budzelaar, P. W. N. M. van Leeuwen, C. F. Roobeck, A. G. Orpen, *Organometallics* **1992**, *11*, 23–25; e) L. R. Falvello, J. Forniés, R. Navarro, V. Sicilia, M. Tomás, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 952–954; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 891–893; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 3143–3148.
- [11] Die Slip-Distortion ist der Abstand zwischen dem geometrischen Mittelpunkt der Projektion des Borol-Liganden auf die von den Kohlenstoffatomen 10 bis 13 definierte Ausgleichsebene und der Projektion des koordinierten Metalls auf dieselbe Ebene.
- [12] R. Bau, B. Fontal, H. D. Kaesz, M. R. Churchill, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 6374–6376.
- [13] Die B-C14-Bindung als 2e-Donor zum Pd-Zentrum zu betrachten, wie es ein Gutachter vorgeschlagen hat, würde natürlich formal zu 16 Elektronen für das Pd-Atom führen, erscheint aber angesichts der Geometrie des Liganden und erster Extended-Hückel-Rechnungen nicht gerechtfertigt.
- [14] a) Die Rechnungen folgen dem Extended-Hückel-Formalismus [14b] mit einer gewichteten  $H_{ij}$ -Formel [14c]. Es wurden die Programme FORTICON [14d] (für das gesamte Molekül) und CACAO [14e] (für den nackten Cluster) verwendet. Die Geometrie entsprach der Struktur von 4 im Kristall, die  $H_{ij}$ -Werte und Orbitaleexponenten wurden aus der Literatur übernommen [14f–h], und für die Hückel-Konstante wurde 1.75 eingesetzt; b) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 1397–1412; c) J. H. Ammeter, H.-B. Bürgi, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3686–3692; d) J. Howell, A. Rossi, D. Wallace, K. Haraki, R. Hoffmann, *QCPE* **1977**, *11*, 344; e) C. Mealli, D. M. Proserpio, *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 399–402; f) A. Dedieu, T. A. Albright, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3141–3151; g) K. Tatsumi, R. Hoffmann, A. Yamamoto, J. K. Stille, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 1857–1867; h) H. Basch, H. B. Gray, *Theor. Chim. Acta* **1966**, *4*, 367–376.
- [15] a) R. Jund, P. Lemoine, M. Gross, R. Bender, P. Braunstein, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 86–88; b) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 711–716; c) P. Zanello, *Struct. Bonding (Berlin)* **1992**, *79*, 101–214.

tion reagiert; Elektronen-Donoren erhöhen die elektrostatische Abstoßung zwischen den Ringen, Elektronen-Acceptoren verringern sie.

Ein direkter Test für das elektrostatische Modell und eine Erweiterung der allgemeinen Analyse wäre, die Ladungsverteilung im Quadrupol des Rings umzukehren und nach einer entsprechenden Veränderung der relativen Dynamik zu schauen. Benzol und Perfluorbenzol haben Quadrupolmomente gleicher Größenordnung; anders als bei Benzol zeigen die einzelnen Bindungsdipole des Fluorbenzols jedoch nach außen, in Richtung der stark elektronegativen Fluoratome, wodurch ein Quadrupol mit einem negativen äußeren Torus entsteht<sup>[8]</sup>. Deshalb sollten die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Benzol und Perfluorbenzol in der parallel gestapelten Anordnung anziehend und die Substituenteneffekte umgekehrt sein<sup>[9]</sup>.

Ausgehend von unseren Untersuchungen über 1,8-Diphenyl-naphthaline stellten wir drei neue Serien von 1,8-Diphenyl-naphthalinen her (Abb. 1). Bei zwei Reihen, **1a–d** und **2a–e**,

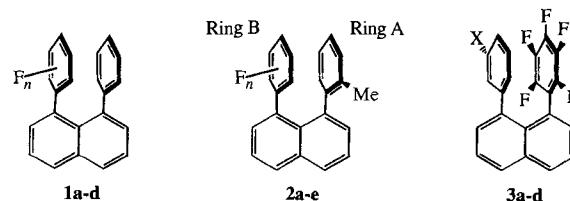


Abb. 1. Struktur der Verbindungen **1a–d**, **2a–e** und **3a–d**. Ring A ist jeweils der rechte Phenylring.

wurde ein elektronenreicher Phenylring (Ring A, Phenyl oder Toluyl) beibehalten, während der Ring B zunehmend höher fluoriert wurde. In der Reihe **3a–c**, mit einem perfluorierten, elektronenarmen Ring A, wurde Ring B durch Monosubstitution variiert<sup>[10]</sup>. Zur Synthese dieser Verbindungen wurden klassische Ullmann-Kupplungsmethoden angewendet<sup>[11]</sup>. Die Dynamik der Rotation der Phenylgruppen wurde durch zweidimensionale Austausch-NMR-Spektroskopie (2D-EXSY) verfolgt<sup>[12, 13]</sup>. Für die Verbindungen **2a, b** und **2d, e** wurden die Barrieren anhand von <sup>1</sup>H- und <sup>19</sup>F-Austauschdaten abgeschätzt.

Die für **1a–d** und **2a–e** bestimmten Barrieren sind in Einklang mit den Erwartungen aufgrund des elektronenziehenden Effekts von Fluor (Tabelle 1). Zunehmende Fluorierung eines Phenylrings geht mit einem Anstieg der Rotationsbarriere ein-

Tabelle 1. Rotationsbarrieren der Verbindungen **1a–d** (bei 25 °C), **2a–e** (bei 120 °C) und **3a–d** (bei 80 °C).

Verbindung	Substituent	Position	$\Delta G^*$ [a]
<b>1a</b>	F	2	17.1
<b>1b</b>	F	2,3	17.6
<b>1c</b>	F	2,5	17.7
<b>1d</b>	F	2,3,4	18.1
<b>2a</b>	F	2	21.9 (21.8)
<b>2b</b>	F	2,3	22.3 (22.5)
<b>2c</b>	F	2,4	22.4
<b>2d</b>	F	2,5	22.0 (22.2)
<b>2e</b>	F	2,3,4	22.6 (22.6)
<b>3a</b>	NO <sub>2</sub>	3	19.5
<b>3b</b>	CO <sub>2</sub> Me	3	19.8
<b>3c</b>	Me	3	20.2
<b>3d</b>	NH <sub>2</sub>	3	—

[a] <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt, die Werte in Klammern <sup>19</sup>F-NMR-spektroskopisch.

## Polare Wechselwirkungen zwischen gestapelten π-Systemen in fluorierten 1,8-Diaryl-naphthalinen: Bedeutung des Quadrupolmoments für die molekulare Erkennung\*\*

Franco Cozzi\*, Francesco Ponzini, Rita Annunziata, Mauro Cinquini und Jay S. Siegel\*

Wechselwirkungen zwischen aromatischen Bausteinen werden herangezogen, um eine Vielfalt molekularer Vorgänge wie stereoselektive organische Umwandlungen<sup>[1]</sup> und molekulare Erkennung<sup>[2]</sup> zu deuten und die Struktur vieler biologisch relevanter Moleküle zu erklären<sup>[3]</sup>. Molekulare Erkennung wurde zwar bei einfachen Benzolderivaten modelliert, allerdings war hierfür eine Mehrfaktoren-Gleichung mit einer starken elektrostatischen Komponente bezüglich der Wechselwirkungsenergie nötig<sup>[4]</sup>. Für die beobachteten Effekte spielt der Benzol-Quadrupol eine wichtige Rolle<sup>[5]</sup>. Der Substituenteneinfluss auf die Wechselwirkungen gestapelter Phenylringe konnte durch eine Untersuchung der Dynamik von 1,8-Diarylnaphthalinen aufgeklärt werden<sup>[6, 7]</sup>. Diese Untersuchungen führten zu einem einfachen Modell, nach dem die elektrostatische Wechselwirkung zwischen zwei parallel gestapelten Benzolringen eindeutig abstoßend ist und empfindlich auf eine Variation der Ringsubstitu-

[\*] Prof. Dr. F. Cozzi, Dr. F. Ponzini, Dr. R. Annunziata, Dr. M. Cinquini  
Dipartimento di Chimica Organica e Industriale  
Università di Milano  
Via Golgi 19, 20133 Milano (Italien)  
Telefax: Int. + 392/236-4369

Prof. Dr. J. S. Siegel  
Department of Chemistry and Biochemistry  
University of California, San Diego  
La Jolla, CA 92093-0358 (USA)  
Telefax: Int. + 619/534-5383

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der US National Science Foundation (CHE-9307582), dem italienischen Consiglio Nazionale delle Ricerche und der NATO sowie der Alfred P. Sloan Foundation (J. S. S.) gefördert.