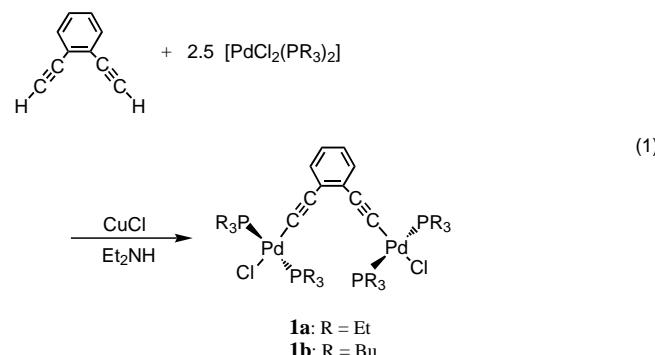


Ein vierkerniger Palladiumacetylid-Komplex mit *o*-Diethinylbenzolbrücken – ein metallorganischer Makrocyclus**

Kiyotaka Onitsuka, Shin Yamamoto und Shigetoshi Takahashi*

Makrocyclische Verbindungen, die zweidimensionale Grundbausteine molekularer Netze sind, haben wegen ihrer besonderen Eigenschaften große Aufmerksamkeit erfahren.^[1] In letzter Zeit besteht ein zunehmendes Interesse an Makrocyclen, die aus Übergangsmetallkomplexen und Bipyridinliganden aufgebaut sind.^[2] Die Strukturen dieser makrocyclischen Komplexe werden sowohl durch die Brückenliganden als auch durch die Metallzentren beeinflußt. Wir untersuchen schon seit einiger Zeit metallorganische Netze aus Übergangsmetallacetyliden,^[3] da mehrkernige Acetylidkomplexe wegen ihrer charakteristischen Eigenschaften, z. B. der elektronischen Wechselwirkung der Acetylen-verbrückten Metallatome, bei der Herstellung neuer Materialien von Interesse sind.^[4] Wir beschreiben hier einen mehrkernigen, makrocyclischen Acetylidkomplex mit *o*-Diethinylbenzol-Brücken, dessen Struktur nicht nur durch die Geometrie der Brückenliganden und Zentralatome, sondern auch durch den sterischen Effekt, den die Liganden auf die Metallatome ausüben, festgelegt wird. Zwar sind einige Makrocyclen mit Metall-Acetylid-Bindung beschrieben worden,^[5] doch sind mehrkernige Komplexe dieser Art sehr selten.^[6]

Die Reaktion von *o*-Diethinylbenzol^[7] mit 2.5 Äquivalenten $[\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ in Diethylamin in Gegenwart von CuCl bei Raumtemperatur lieferte den Dipalladiumkomplex **1a** in 62 % Ausbeute [Gl. (1)]. Sein Tributylphosphan-Analogon **1b** wurde entsprechend in 81 % Ausbeute erhalten. Beide



Komplexe wurden spektroskopisch charakterisiert. Die Röntgenstrukturanalyse von **1a** gibt Aufschluß über die räumliche Anordnung der beiden *o*-Diethinylbenzol-verbrückten Pd-

[*] Prof. Dr. S. Takahashi, Dr. K. Onitsuka, S. Yamamoto
Institute of Scientific and Industrial Research
Osaka University, Mihogaoka, Ibaraki
Osaka 567-0047 (Japan)
Fax: (+81) 6-879-8459
E-mail: takahashi@sanken.osaka-u.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde durch ein Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Areas (Metal-assembled Complexes, No. 10149228) vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert.

Einheiten (Abbildung 1):^[8] Die beiden Acetylengruppen sind wegen der gegenseitigen Abstoßung der sperrigen Pd-Einheiten leicht nach außen gekrümmmt; die Bindungsängen und -winkel der Pd–C- und C≡C-Bindungen sind ähnlich denen

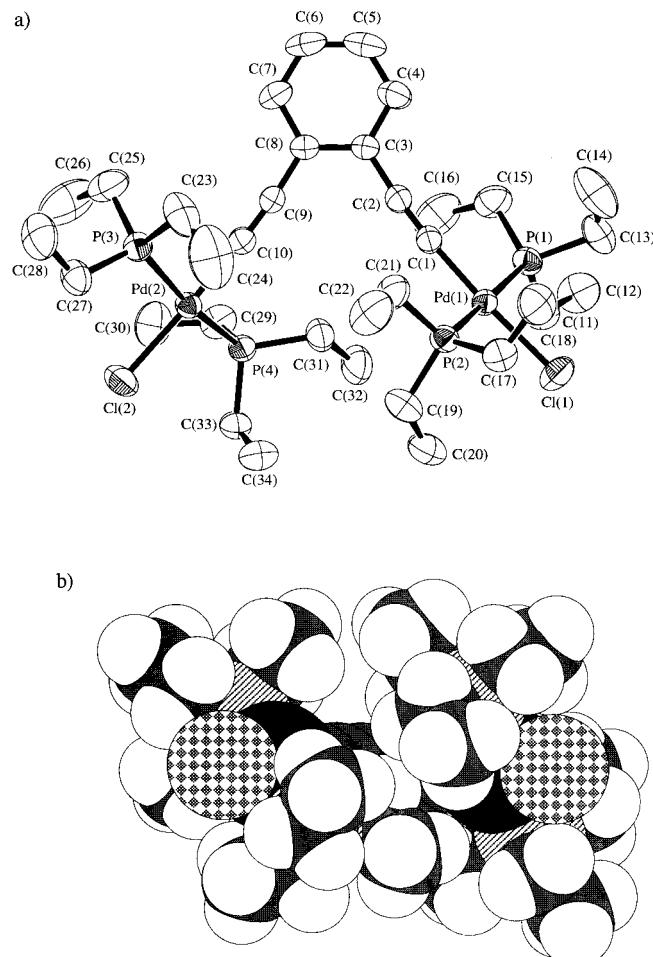
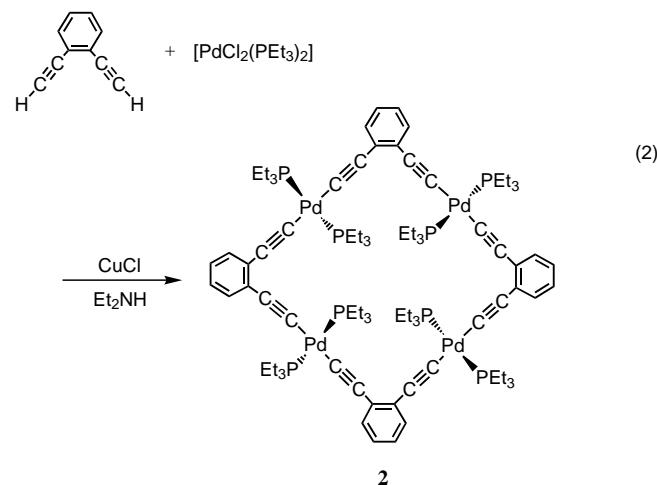


Abbildung 1. Molekülstruktur von **1a**. a) ORTEP-Darstellung (Aufsicht). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungsängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Pd(1)-C(1) 1.951(3), Pd(2)-C(10) 1.956(4), C(1)-C(2) 1.192(5), C(9)-C(10) 1.195(5); Cl(1)-Pd(1)-C(1) 175.8(1), P(1)-Pd(1)-P(2) 176.16(4), Cl(2)-Pd(2)-C(10) 178.0(1), P(3)-Pd(2)-P(4) 169.58(4), Pd(1)-C(1)-C(2) 175.1(3), C(1)-C(2)-C(3) 175.1(4), C(2)-C(3)-C(8) 122.5(3), C(3)-C(8)-C(9) 121.1(3), C(8)-C(9)-C(10) 175.8(4), Pd(2)-C(10)-C(9) 176.1(3). b) Kalottenmodell (Seitenansicht).

bekannter Palladiumacetylid-Komplexe.^[9] Das auffälligste Strukturmerkmal von **1a** ist, daß die beiden Koordinationsebenen der Metallzentren aus der C_6H_4 -Ebene der *o*-Diethinylbenzol-Brücke in gleicher Richtung herausgedreht sind, um die gegenseitige Abstoßung der sterisch anspruchsvollen Triethylphosphanliganden zu kompensieren. Die Diederwinkel betragen 55.1 und 46.8°.^[3b, 5a, 9a, 10]

Die Umsetzung von *o*-Diethinylbenzol mit einer äquimolaren Menge an $[\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2]$ unter ähnlichen Bedingungen lieferte den oligomeren Komplex **2** und geringe Mengen polymerer Komplexe, wie durch Gelchromatographie nachgewiesen wurde.^[11] Nach säulenchromatographischer Reinigung an Aluminiumoxid und anschließendem Umkristallisie-

ren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan}$ wurde **2** in Form hellgelber Kristalle in 33% Ausbeute erhalten. Die für $\text{C}\equiv\text{C}$ -Schwingungen in Palladiumacetylid charakteristische Absorptionsbande bei



2088 cm^{-1} im IR-Spektrum von **2** bestätigt das Vorliegen einer M-C-Bindung. Obwohl **2** ein Oligomer ist, weisen die NMR-Spektren ein einfaches Muster auf. So enthält das ^{31}P -NMR-Spektrum ein Signal bei $\delta = 19.3$, und im ^{13}C -NMR-Spektrum tritt nur eine Signalgruppe der Acetylen- und Aren-C-Atome auf. Dies lässt vermuten, daß **2** ein makrocyclischer Komplex ist. Die Elementaranalyse ergibt für **2** die Zusammensetzung $(\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{P}_2\text{Pd})_n$, was ebenfalls auf einen Makrocyclus hindeutet.

Da der Winkel zwischen den beiden Acetylengruppen in *o*-Diethinylbenzol 60° beträgt, nahmen wir zunächst an, daß **2** ein dreikerniger Komplex sei.^[2, 12] Die mittlere Molekülmasse wurde aber durch Dampfdruckosmometrie zu ca. 1850 bestimmt, was nur mit einem vierkernigen Komplex vereinbar ist. Die vierkernige makrocyclische Struktur von **2** wurde schließlich durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt.^[13] Wie Abbildung 2 zeigt, weist **2** D_{2d} -Symmetrie im Kristall auf. Die Pd-Atome, Acetylengruppen und C_6H_4 -Gruppen, die zusammen den makrocyclischen Grundkörper bilden, liegen fast in einer Ebene. Da der *trans*-Effekt der Alkinylgruppe stärker ist als der des Cl-Liganden, sind die Pd-C-Bindungs-längen etwas länger als die in **1a**. Die Anordnung der Pd-Koordinationsebene und der C_6H_4 -Ebene hat Diederwinkel von 63.9 und 69.6° zur Folge, größer als die in **1a**. Die Ethylgruppen der Phosphanliganden sind ins Innere des Makrocyclus gerichtet (Abbildung 3), so daß kaum eine Möglichkeit besteht, ein kleines organisches Moleköl als Gast einzuschließen.

Anhand der Molekölstruktur lässt sich die selektive Bildung von **2** gut erklären. In jeder $\{\text{Pd}(\text{PEt}_3)_2(o-\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{C})-\text{Pd}(\text{PEt}_3)_2\}$ -Einheit sind die Pd-Koordinationsebenen gegenüber der C_6H_4 -Ebene in die gleiche Richtung verdreht, um wie bei **1a** die Abstoßung zwischen den Triethylphosphanliganden zu minimieren. Als Folge neigen sich die P-Pd-P-Achsen abwechselnd in entgegengesetzte Richtungen, wodurch die Triethylphosphanliganden, die sich auf der einen Seite der Makrocyclenebene befinden, nach außen gerichtet sind, während die der anderen Seite nach innen weisen.

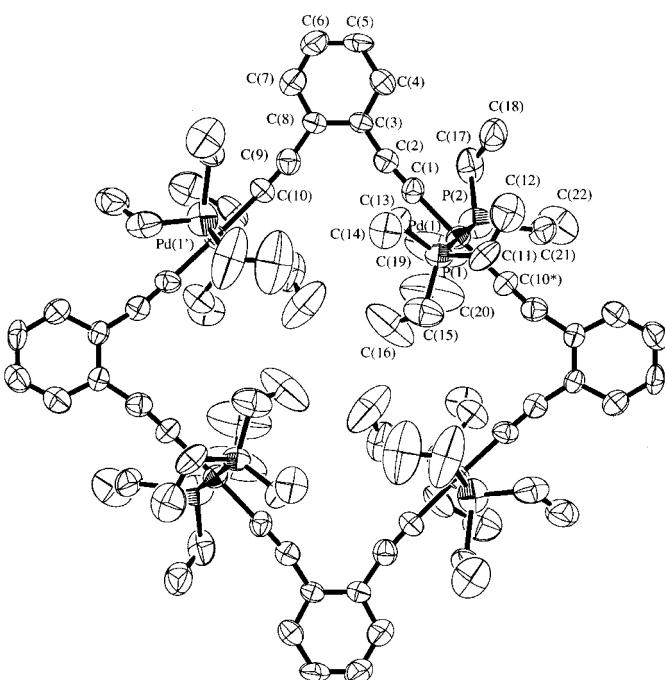


Abbildung 2. ORTEP-Darstellung der Molekölstruktur von **2**. Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Pd(1)-C(1) 1.996(8), Pd(1)-C(10*) 2.013(8), C(1)-C(2) 1.22(1), C(9)-C(10) 1.18(1); P(1)-Pd(1)-P(2) 176.82(9), C(1)-Pd(1)-C(10*) 177.6(3), Pd(1)-C(1)-C(2) 178.2(7), C(1)-C(2)-C(3) 170.7(8), C(2)-C(3)-C(8) 122.7(7), C(3)-C(8)-C(9) 123.1(7), C(8)-C(9)-C(10) 171.1(9), Pd(1')-C(10)-C(9) 177.1(3).

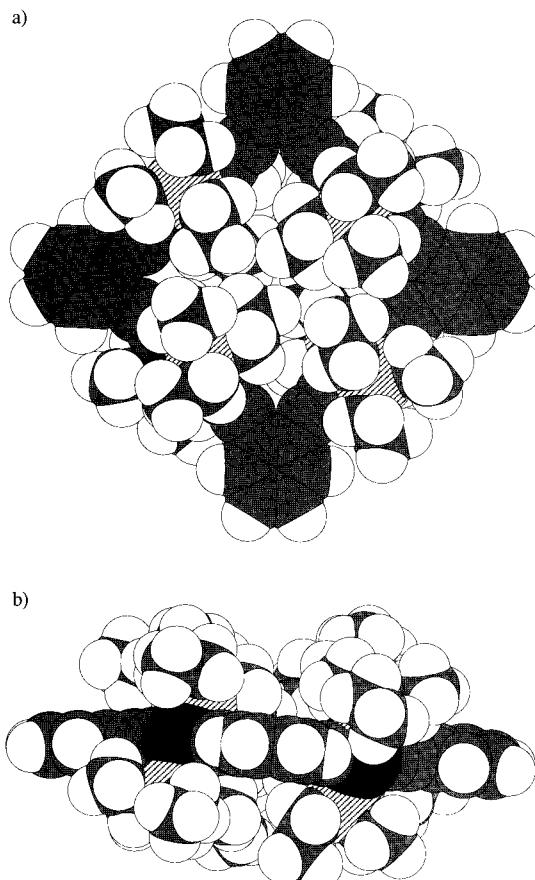


Abbildung 3. Kalottenmodell von **2**. a) Aufsicht. b) Seitenansicht.

Deshalb muß die Zahl der Pd-Atome im Makrocyclus gerade sein. Da zwei- oder sechskernige Makrocyclen stark gespannt sind, ist die Bildung des vierkernigen Komplexes **2**, der wenig Spannung aufweist, bevorzugt.

Die Umsetzung von *o*-Diethinylbenzol mit einer äquimolaren Menge an $[PdCl_2(PBu_3)_2]$ unter gleichen Bedingungen lieferte keine makrocyclische Verbindung, sondern ein Gemisch aus linearen oligomeren Komplexen. Dies ist wahrscheinlich auf die sterisch anspruchsvolleren Tributylphosphanliganden zurückzuführen.

Wir haben einen neuen Weg beschrieben, um Makrocyclen mit Palladiumacetylid-Einheiten im Grundgerüst zu synthetisieren. Momentan versuchen wir, nach dieser Synthesemethode makrocyclische Acetylide mit verschiedenen Acetylenbrückenliganden herzustellen.

Experimentelles

1a: *o*-Diethinylbenzol (126 mg, 1 mmol) wurde mit $[PdCl_2(PEt_3)_2]$ (1.034 g, 2.5 mmol) in Diethylamin (50 mL) in Gegenwart von CuCl (ca. 2 Mol-%) 18 h bei Raumtemperatur umgesetzt. Das Lösungsmittel wurde anschließend unter verminderter Druck entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Aluminiumoxid mit CH_2Cl_2 gereinigt. Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Hexan lieferte hellgelbe Kristalle (544 mg, 62%). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2114 \text{ cm}^{-1}$ ($C\equiv C$); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.22$ (dd, $J = 5.8, 3.5 \text{ Hz}$, 2H), 6.99 (dd, $J = 5.8, 3.5 \text{ Hz}$, 2H), 2.00–1.93 (m, 24 H), 1.19 (dt, $J = 16.6, 8.0 \text{ Hz}$, 36 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 138.3, 127.9, 124.9, 107.0$ (t, $J_{PC} = 5.8 \text{ Hz}$), 98.2 (t, $J_{PC} = 16.5 \text{ Hz}$), 15.4 (vt, $N = 14.1 \text{ Hz}$), 8.43; $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 18.2$. Korrekte Elementaranalyse.

2: *o*-Diethinylbenzol wurde wie für **1a** beschrieben mit einer äquimolaren Menge an $[PdCl_2(PEt_3)_2]$ umgesetzt. Ausbeute 33%. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2088 \text{ cm}^{-1}$ ($C\equiv C$); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.23$ (dd, $J = 5.9, 3.4 \text{ Hz}$, 8H), 6.99 (dd, $J = 5.9, 3.4 \text{ Hz}$, 8H), 2.05–2.00 (m, 48 H), 1.21 (dt, $J = 16.3, 8.0 \text{ Hz}$, 72 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 132.4, 128.6, 124.0, 114.2$ (t, $J_{PC} = 17.4 \text{ Hz}$), 111.1 (t, $J_{PC} = 3.7 \text{ Hz}$), 17.2 (vt, $N = 14.1 \text{ Hz}$), 8.9; $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 19.3$. Korrekte Elementaranalyse.

Eingegangen am 23. Juni 1998 [Z12040]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 174–176

Stichwörter: Alkinkomplexe • Makrocyclen • Metallacyclen • Palladium

- [1] Übersichten: a) *Comprehensive Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, K. S. Suslick), Pergamon, Oxford, **1996**; b) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry, Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [2] Übersichten: a) M. Fujita, K. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 1471; b) P. J. Stang, B. Olenyuk, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 502.
- [3] a) N. Hagihara, K. Sonogashira, S. Takahashi, *Adv. Polym. Sci.* **1981**, *41*, 149; b) N. Ohshiro, F. Takei, K. Onitsuka, S. Takahashi, *Chem. Lett.* **1996**, 871; c) K. Onitsuka, Y. Harada, F. Takei, S. Takahashi, *Chem. Commun.* **1998**, 643.
- [4] H. Lang, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 547, zit. Lit.
- [5] a) R. Faust, F. Diederich, V. Gramlich, P. Seiler, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 111; b) D. Zhang, D. B. McConville, C. A. Tessier, Y. J. Youngs, *Organometallics* **1997**, *16*, 824; c) J. J. Pak, T. J. R. Weakley, M. M. Haley, *Organometallics* **1997**, *16*, 4505.
- [6] L. G. Mackay, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1995**, 2269.
- [7] S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627.
- [8] Kristallstrukturanalyse von **1a**: $C_{34}H_{64}Cl_2P_8Pd_2$ ($M_r = 592.54$), monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 17.681(2)$, $b = 11.080(1)$, $c = 22.446(2) \text{ \AA}$, $\beta = 103.810(8)^\circ$, $V = 4270.3(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{ber.} = 1.369 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(Mo_K) = 11.38 \text{ cm}^{-1}$, -75°C , $\omega-2\theta$ -Scans, $6 < 2\theta < 60^\circ$, $R(R_w) = 0.035$ (0.054) für 379 Parameter, 8528 Reflexe mit $I > 3.0\sigma(I)$, 13341 unabhängige Reflexe. Die Struktur wurde nach dem Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren verfeinert. GOF = 1.12.^[13b]

[9] a) U. Behrens, K. Hoffmann, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *129*, 273; b) K. Onitsuka, H. Ogawa, T. Joh, S. Takahashi, Y. Yamamoto, H. Yamazaki, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1531.

[10] U. Behrens, K. Hoffmann, J. Kopf, J. Morits, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *117*, 91.

[11] R. Nast, V. Pank, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *129*, 265.

[12] a) F. Diederich, Y. Rubin, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1123; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1101; b) M. M. Haley, *Synlett* **1998**, 557.

[13] a) Kristallstrukturanalyse von **2**: $C_{88}H_{136}P_8Pd_4$ ($M_r = 1867.43$), tetragonal, Raumgruppe $P4_2/n$ (Nr. 86), $a = 18.429(4)$, $c = 14.440(4) \text{ \AA}$, $V = 4904(1) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{ber.} = 1.264 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(Mo_K) = 8.90 \text{ cm}^{-1}$, -75°C , $\omega-2\theta$ -Scans, $6 < 2\theta < 55^\circ$, $R(R_w) = 0.068$ (0.110) für 244 Parameter, 2711 Reflexe mit $I > 3.0\sigma(I)$, 4573 unabhängige Reflexe. Die Struktur wurde nach dem Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfahren verfeinert. GOF = 1.24. b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-101904 (**1a**) und CCDC-101905 (**2**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Ein tricyclisches, metallorganisches Käfigmolekül mit einer Tetraaminoethaneinheit**

Michael Veith,* Bernhard Schillo und Volker Huch
Professor Peter Jutzi zum 60. Geburtstag gewidmet

Von Organylnitrenen, die thermisch durch Zersetzung von Organylaziden zugänglich sind, ist bekannt, daß sie sowohl mit Kohlenstoff- π -Bindungen als auch mit Carbenanalogen des Typs R_2E ($E = Ge, Sn$) bereitwillig reagieren,^[1, 2] wobei im ersten Fall Cycloaminopropane^[3] und im zweiten Germa- und Stannazene erhalten werden.^[4] Beide Produkte sind reaktiv und meist nur unter bestimmten Bedingungen (niedrige Temperatur oder sterisch anspruchsvolle Liganden) stabil. So ist bekannt, daß sterisch wenig geschützte Stannazene sich mit weiterem Organylazid zu den entsprechenden Stannate-trazolen umsetzen.^[5] Es erschien uns reizvoll, sowohl eine reaktive π -Bindung als auch eine Stannyleneinheit in einem Molekül zu kombinieren, um durch eine sterische Fixierung der beiden Reaktionszentren Folgereaktionen auszulösen und damit eventuell neuartige, anders nicht zugängliche Element-

[*] Prof. Dr. M. Veith, Dipl.-Chem. B. Schillo, Dr. V. Huch
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Postfach 151150, D-66041 Saarbrücken
Fax: (+49) 681-302-3995
E-mail: veith@rz.uni-sb.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.