

- [7] Das Zahlenmittel  $M_n$  der Molmasse von **9** wurde unter der Annahme berechnet, daß keine cyclischen Oligomere wie 2:2- und 3:3-Komplexe vorhanden sind. Bei hohen Konzentrationen (z. B. 1.0 M) wird die Kettenbildung gegenüber der Cyclisierung stark bevorzugt. Für Übersichten zum Verhältnis zwischen Cyclisierung und linearer Polymerisation siehe: a) G. Odian, *Principles of Polymerization*, 3. Aufl., Wiley, New York, **1991**, S. 73; b) S. C. Hamilton, J. A. Semlyen, *Polymer* **1997**, 38, 1685–1691. Die Annahme des Fehlens cyclischer Oligomere ist daher für konzentriertere Lösungen vernünftig. Der prozentuale Anteil  $l$  der Ammoniumgruppen, die sich im linearen Polymer **9** befinden, beträgt 100% minus des Anteils  $d$  der im Dimer **8** befindlichen ( $l + d = 100\%$ ), vorbehaltlich, daß kein oder vernachlässigbar wenig freies **7** vorhanden ist. Das Verhältnis von  $l$  zum Anteil  $u$  der unkomplexierten Ammoniumgruppen ist  $2n$ . ( $n$ : Aggregationsgrad); Daraus folgt  $n = (100\% - d)/2u$ . Aus  $n$  und der Masse der Wiederholungseinheit (1980 Da) wurde  $M_n$  von **9** berechnet.
- [8] In einen Kolben mit 1.1233 g **3a** und 0.8568 g **7** wurde bis zur vollständigen Auflösung eine Mischung aus Aceton/ $\text{CHCl}_3$  gegeben. Die Lösung wurde langsam eingengt, im Vakuum getrocknet und lieferte **9**, das dann mit Aceton/ $\text{CHCl}_3$  (1/1) auf 0.50 mL verdünnt wurde.
- [9] Ähnliche Effekte sind auch bei einem Supermolekül aus heterodiotopen Vorstufen beobachtet worden: N. Yamaguchi, D. S. Nagvekar, H. W. Gibson, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2518–2520; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 2361–2364.
- [10] Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum einer  $1.0 \times 10^{-2}$  M Lösung von **1b** und Dibenzylammoniumhexafluorophosphat in  $[\text{D}_6]\text{Aceton}/\text{CDCl}_3$  ließ keine zusätzlichen Signalgruppen erkennen, die auf einen langsamen Austausch hingewiesen hätten. Auch Änderungen der chemischen Verschiebungen wegen schneller Austauschprozesse wurden nicht beobachtet. Die *m*-Phenylen-Brücke verhindert eine Pseudorotaxanbildung in Lösung.
- [11] Die Lösungen wurden bei  $-93^\circ\text{C}$  in einem Aceton/Ethanol-Bad mit flüssigem Stickstoff ausgefroren. Das Lösungsmittel wurde dann im Hochvakuum entfernt, und es wurden gelb-orangefarbene Feststoffe erhalten.
- [12] Um einen Memoryeffekt zu vermeiden, wurden die gefriergetrockneten Proben zunächst auf  $100^\circ\text{C}$  erwärmt und mit  $10\text{ K min}^{-1}$  auf  $30^\circ\text{C}$  abgekühlt. Anschließend wurden sie mit  $10\text{ K min}^{-1}$  erhitzt und die DSC-Thermogramme aufgenommen.
- [13] Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren äquimolarer Lösungen von **3a** und **7** ( $1.0 \times 10^{-2}$ , 0.10 und 0.50 M) in  $[\text{D}_6]\text{Aceton}/\text{CDCl}_3$  (1/1) blieben zwischen  $-40$  und  $-60^\circ\text{C}$  nahezu unverändert. Unterhalb dieser Temperatur kristallisierte das Lösungsmittel teilweise aus, es konnten keine Spektren mehr aufgenommen werden. Das Zahlenmittel der Molekülmasse der bei  $-93^\circ\text{C}$  gefriergetrockneten Proben wurde daher durch Integration relevanter Signale der bei  $-40^\circ\text{C}$  aufgenommenen Spektren abgeschätzt.
- [14] Über ein ähnliches, cyclisches Dimer wurde vor kurzem berichtet: P. R. Ashton, I. Baxter, S. J. Cantrill, M. C. T. Fyfe, P. T. Glink, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1344–1347; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 1294–1297.
- [15] Das Verfahren zur Herstellung dieser Fasern ähnelte dem für kovalent gebundene Makromoleküle angewendeten „Trockenschleudern“ (dry spinning): H. R. Allcock, F. W. Lampe, *Contemporary Polymer Chemistry*, 2. Aufl., Prentice-Hall, New Jersey, **1990**, S. 508–511. Die Gelbildung in einem schwach lösenden Lösungsmittel, mit der ebenfalls durch Selbstorganisation Fasern erhalten wurden, wurde nicht angewendet: a) C. F. van Nostrum, S. J. Picken, A.-J. Schouten, R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9957–9965; b) M. de Loos, J. van Esch, I. Stokroos, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12675–12676; c) N. Kimizuka, S. Fujikawa, H. Kuwahara, T. Kunitake, A. Marsh, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2103–2104. Auch aus geschmolzenen, kettenförmigen, durch H-Brücken verbundenen supramolekularen Aggregaten wurden Fasern erhalten: Lit. [2f–h]. Für eine Übersicht zur Fasertheorie siehe H. L. Needles, *Handbook of Textile Fibers, Dyes, and Finishes*, Garland STPM, New York, **1981**, S. 1–27.
- [16] N. Yamaguchi, L. M. Hamilton, H. W. Gibson, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3463–3466; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, No. 23.
- [17] J.-P. Leblanc, H. W. Gibson, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 6295–6298.

## Spaltung von Palladiummetallacyclen mit Säure: ein Sensor zum Studium der Cyclometallierung\*\*

Juan Cámpora,\* Jorge A. López, Pilar Palma,\* Pedro Valerga, Edzard Spillner und Ernesto Carmona\*

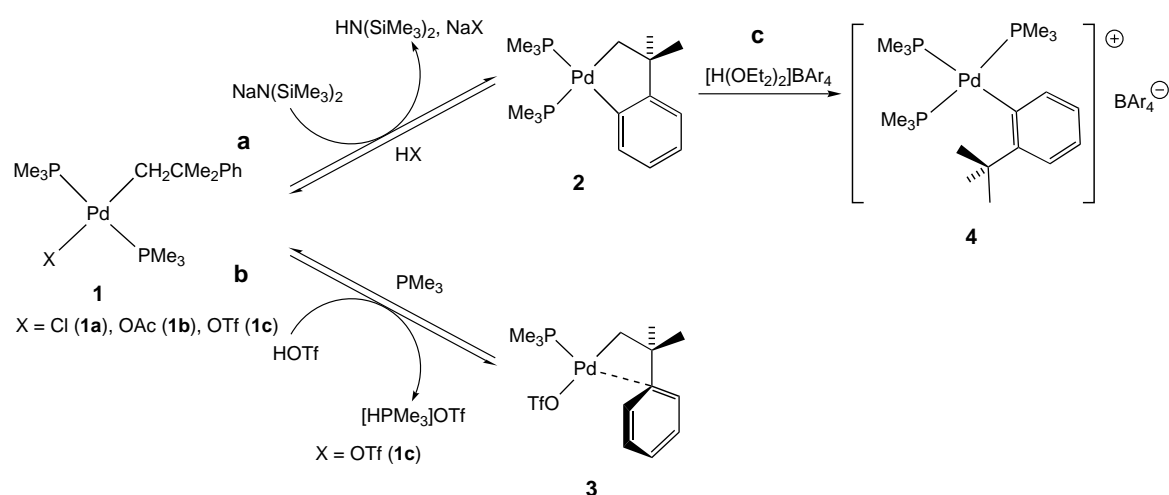
Die Cyclometallierung<sup>[1]</sup> gehört zu den ersten C-H-Bindungsaktivierungen und ist damit eine der großen Leistungen der metallorganischen Chemie.<sup>[2]</sup> Die Cyclometallierung eines koordinativ gebundenen aromatischen Ringes ist besonders interessant, bietet dieser Prozeß doch ein gutes Modell für die C-H-Aktivierung und hat zu einer Reihe nützlicher Anwendungen in der Synthese geführt.<sup>[3–6]</sup> Es gibt zu diesem Reaktionstyp bereits viele Untersuchungen,<sup>[7]</sup> während man sich in heutigen Arbeiten um Informationen zum Mechanismus bemüht.<sup>[1a]</sup> In einem neueren Beitrag heben Canty und van Koten die formale Verwandtschaft zwischen der Cyclometallierung und der Protonierung von  $\text{M-CH}_3$ - und  $\text{M-C}_6\text{H}_5$ -Bindungen<sup>[8]</sup> sowie die in beiden Prozessen mögliche Rolle von Areniumionen als Intermediat hervor.<sup>[8,9]</sup> Im folgenden stellen wir experimentelle Befunde vor, die diesen Vorschlag stützen: 1) Wir synthetisierten den Palladacyclus **2** durch baseninduzierte Metallierung der Neophylderivate *trans*- $[\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})\text{X}(\text{PMe}_3)_2]$  **1a–c** ( $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $\text{OAc}$  bzw.  $\text{OSO}_2\text{CF}_3$  (OTf); Schema 1), und 2) wir untersuchten die umgekehrte Reaktion, die Protonierung von **2**, die zu Verbindungen des Typs **1** und **3** oder zum Arylderivat  $[\text{Pd}(o\text{-Me}_3\text{CC}_6\text{H}_4)(\text{PMe}_3)_3]\text{BAR}_4$  **4** ( $\text{Ar} = 3,5\text{-(F}_3\text{C)}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) führt (Schema 1). Wie wir weiter unten diskutieren, handelt es sich bei einer der Zwischenstufen unseres Systems um eine kationische Spezies (**B**; siehe Schema 2). Deren stark elektrophiles Palladiumzentrum wird durch eine  $\pi, \eta^1$ -Wechselwirkung mit dem *ipso*-Kohlenstoffatom der Phenylgruppe stabilisiert.<sup>[10]</sup>

Die analogen  $\text{Ni}^{\text{II}}$ - und  $\text{Pt}^{\text{II}}$ -Neophylderivate wandeln sich bereitwillig in die entsprechenden Metallacyclen um,<sup>[7c, 11a]</sup> nicht jedoch das der Bis(alkyl)-Komplex  $[\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})_2(\text{PMe}_3)_2]$ ,<sup>[11b]</sup> obgleich verwandte palladacyclische Spezies

[\*] Dr. J. Cámpora, Dr. P. Palma, Prof. Dr. E. Carmona, Dr. J. A. López, E. Spillner  
Departamento de Química Inorgánica  
Instituto de Investigaciones Químicas  
Universidad de Sevilla –  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas  
C/ Américo Vespucio s/n., Isla de la Cartuja  
E-41092 Sevilla (Spanien)  
Fax: (+34)95-4460565  
E-mail: guzman@cica.es

Dr. P. Valerga  
Departamento de Ciencia de Materiales,  
Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica  
Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz  
Apdo 40, E-11510 Puerto Real, Cádiz (Spanien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Dirección General de Investigación Científica y Técnica (Proyecto PB96-0824) und der Junta de Andalucía gefördert. J.A.L. dankt dem CONACYT und der Universität von Guanajuato (Mexiko) für ein Stipendium. E.S. war als Erasmus-Stipendiat der Universität Hamburg in unserem Labor tätig. Wir danken den Professoren M. Brookhart und R. A. Andersen für hilfreiche Diskussionen während ihres Aufenthaltes als Iberdrola Visiting Professor an unserem Institut.



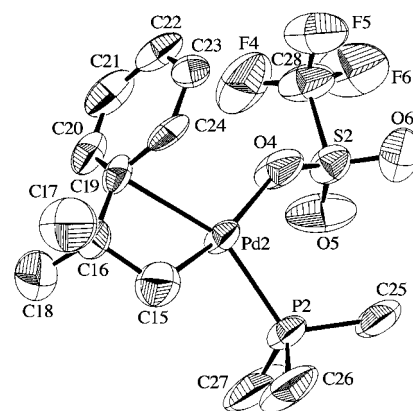
Schema 1.

leicht zugänglich sind.<sup>[12]</sup> Allerdings bildet sich der Metallacyclus **2** bei der Umsetzung des Neophylkomplexes **1** mit einer starken Base wie  $\text{NaN}(\text{SiMe}_3)_2$  (Schema 1, Reaktion a). Diese Methode zeigt Parallelen zur kürzlich vorgestellten Synthese anderer verwandter Palladiummetallacyclen.<sup>[12]</sup> Die Cyclometallierung ist leicht umkehrbar, wenn **2** mit stöchiometrischen Mengen an HX (X = Cl, OAc, OTf) umgesetzt wird, wobei wieder **1** entsteht. Die Regioselektivität ist die gleiche wie beim analogen Nickelmetallacyclus.<sup>[11a]</sup> Der Triflatkomplex **1c** ist sehr labil und konnte bislang noch nicht in reiner, kristalliner Form isoliert werden, obgleich er in Lösung bereits vollständig charakterisiert ist. Mit zwei Äquivalenten HOTf reagiert **1** zum kristallinen Komplex **3** in hoher Ausbeute unter gleichzeitiger Bildung von  $[\text{HPMe}_3]\text{OTf}$  (Schema 1, Reaktion b). Auch diese Reaktion ist umkehrbar: Wird eine Lösung von **3** mit  $\text{PMe}_3$  versetzt, entsteht wieder **1c**.

Der auf den spektroskopischen Eigenschaften basierende Strukturvorschlag für **3** wurde durch röntgenographische Untersuchungen bestätigt. Abbildung 1 zeigt die ORTEP-Darstellung eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle aus der Elementarzelle von **3**.<sup>[13]</sup> Der interessanteste Aspekt dieser stark verzerrten, quadratisch-planaren Struktur ist zweifellos die Koordinationsweise des Neophylliganden. Die Pd-CH<sub>2</sub>-Bindung weist keine ungewöhnliche Länge auf (ca. 2.02 Å), doch ist das Neophylgerüst derart verbogen, daß sich der Phenylring dem Pd-Atom nähert (Abbildung 1, Tabelle 1). Der relativ kleine Pd-C<sub>ipso</sub>-Abstand von ca. 2.38 Å deutet auf eine bindende  $\pi$ -Wechselwirkung hin. Da die *ortho*-Kohlenstoffatome weiter entfernt liegen (in den beiden unabhängigen Molekülen beträgt der kleinste Pd-C<sub>ortho</sub>-Abstand 2.61(2) bzw. 2.53(1) Å), läßt sich die Koordination des Ringes näherungsweise als  $\pi, \eta^1$  beschreiben. Diese Ergebnisse sind in Einklang mit einem ähnlichen Befund von Falvello, Forniés et al. am Komplex  $\text{cis}[\text{Pd}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{NMe}_2\text{CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5)]$ ; <sup>[10a]</sup> für andere, verwandte Pd-Arenkomplexe wurde allerdings eine  $\pi, \eta^2$ -Koordination des Arenliganden vorgeschlagen.<sup>[10c,d]</sup>

Die Bildung von **3** ist besonders bemerkenswert, denn  $\pi$ -Arenkomplexe wurden bereits als Zwischenstufen bei der Aktivierung aromatischer C-H-Bindungen durch Pd oder

andere Metalle vorgeschlagen.<sup>[14]</sup> Wie Cheng et al. berichteten, tritt bei der Umsetzung eines neutralen Palladium- $\pi$ -Arenkomplexes mit NaOH in Gegenwart von  $\text{PPh}_3$  eine Cyclometallierung ein,<sup>[1m]</sup> was die Annahme stützt, daß ein solcher Komplex bei der Cyclometallierung als Zwischenstufe auftritt. Leider ist unter den experimentellen Bedingungen, wie den von Cheng et al. verwendeten, die direkte Cyclometallierung von **3** durch Basen ohne Bedeutung, da die  $\pi$ -Aren-Wechselwirkung durch das zugesetzte  $\text{PMe}_3$  aufgehoben wird.<sup>[15]</sup> **3** ist jedenfalls eine robuste Verbindung, sie löst sich in  $\text{CD}_3\text{OD}$  zersetzungsfrei.<sup>[16]</sup> Auch nach drei Tagen

Abbildung 1. ORTEP-Darstellung eines der voneinander unabhängigen Moleküle von **3** im Kristall.Tabelle 1. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **3**.

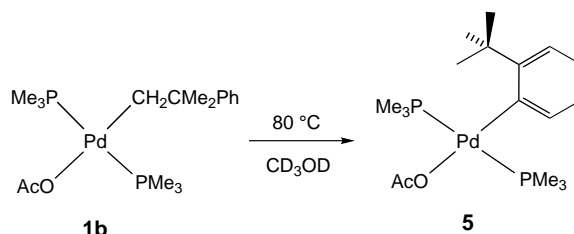
Molekül A		Molekül B	
Pd1-P1	2.233(4)	Pd2-P2	2.232(4)
Pd1-O1	2.21(1)	Pd2-O4	2.16(1)
Pd1-C1	2.02(2)	Pd2-C15	2.01(2)
Pd1-C5	2.38(1)	Pd2-C19	2.39(1)
P1-Pd1-O1	99.7(3)	P2-Pd2-O4	99.9(3)
P1-Pd1-C1	90.2(5)	P2-Pd2-C15	90.9(5)
P1-Pd1-C5	153.8(4)	P2-Pd2-C19	154.0(4)
O1-Pd1-C1	170.0(5)	O4-Pd2-C15	169.2(6)
O1-Pd1-C5	104.6(4)	O4-Pd2-C19	104.6(5)
C1-Pd1-C5	65.4(6)	C15-Pd2-C19	64.9(6)

bei Raumtemperatur (oder nach 6 h bei 60 °C) konnte in CD<sub>3</sub>OD kein H-D-Austausch an den *ortho*-Positionen im Phenylring nachgewiesen werden, diese Protonen sind also nicht labil.

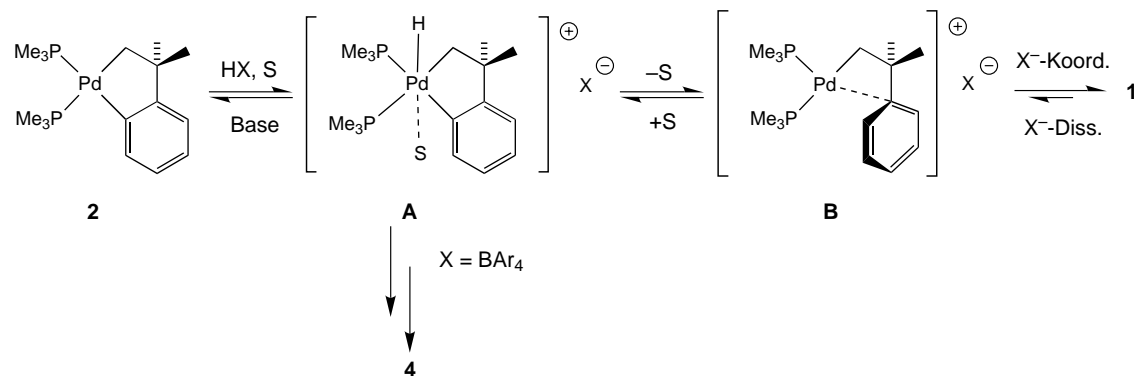
Abweichend von den oben beschriebenen Protonierungen liefert die Reaktion des Metallacyclus **2** mit einem Äquivalent [H(OEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]BAR<sub>4</sub><sup>[17]</sup> (Ar = 3,5-(F<sub>3</sub>C)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>) in Et<sub>2</sub>O (−40 °C, anschließend Erwärmung auf Raumtemperatur) neben einigen bislang nicht identifizierten Produkten das Arylderivat **4** (Ausbeute 42 %, isoliert; Schema 1, Reaktion c). Die Bildung von **4** läßt auf eine unterschiedliche Regioselektivität der Protonierung, d. h. auf einen Protonenangriff am sp<sup>3</sup>-Alkylkohlenstoffatom, schließen. Wird die Reaktion jedoch in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei −40 °C durchgeführt oder werden die [Pd(CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph)X(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-Komplexe **1a** oder **1c** ebenfalls in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und bei tiefer Temperatur mit NaBAR<sub>4</sub> versetzt, so erhält man den farblosen Komplex **B** (Schema 2, X = BAR<sub>4</sub>). Dessen spektroskopische Eigenschaften ähneln denen von **3**, was auf eine π,η<sup>1</sup>-Aren-Koordination hindeutet (<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR: AX-Spinsystem, δ<sub>A</sub> = −1.8, δ<sub>X</sub> = −31.1, <sup>2</sup>J<sub>AX</sub> = 37 Hz; <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR: δ = 33.5 (dd, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 65, 8 Hz, Pd-CH<sub>2</sub>), 123.5 (dd, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 12, 4 Hz, C<sub>ipso</sub>). Durch Lösen von **B** in Et<sub>2</sub>O oder THF erhält man die oben beschriebene Mischung aus **4** und nichtidentifizierten Produkten. Auf der Grundlage dieser Befunde schlagen wir vor, daß die Protonierung auch am Aryl-C-Atom erfolgt und zunächst zu **B** führt (d. h. zum kinetisch kontrollierten Produkt, siehe unten). **B** isomerisiert dann anhand einer lösungsmittelunterstützten Umlagerung des Neophylliganden (Schema 2). Eine ähnliche Rolle des Lösungsmittels bei verwandten Isomerisierungen von M-CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Einheiten ist uns nicht bekannt.<sup>[11e, 18–20]</sup>

Bislang konnten wir keine experimentellen Hinweise für die Bildung der Zwischenstufe **A** (Schema 2) liefern, folglich bleibt deren Beteiligung am vorgeschlagenen Reaktionsweg spekulativ. Aus chemischer Sicht ist eine Beteiligung jedoch vernünftig, und überdies paßt die Formulierung zu neueren Ergebnissen aus der Organopalladium(IV)- und Hydridoplatin(IV)-Chemie.<sup>[8, 9, 21]</sup> Die kinetische Barriere für die Umorientierung des deutlich gerichteten sp<sup>3</sup>-Orbitals am Alkyl-PdCH<sub>2</sub>-Kohlenstoffatom zur Bildung der C-H-Bindung ist höher als die entsprechende Barriere beim sp<sup>2</sup>-Arylkohlenstoffatom,<sup>[22]</sup> daher ist der H-Transfer zum Arylkohlenstoffatom kinetisch günstiger. Die kationische Spezies **B** sollte

also, vielleicht unter Beteiligung eines Areniumions oder einer agostischen Zwischenstufe, die in Schema 2 nicht dargestellt ist, bevorzugt gebildet werden.<sup>[9, 21]</sup> Durch Koordination von X<sup>−</sup> würde **B** in **1** überführt werden. Handelt es sich bei X<sup>−</sup> jedoch um ein nichtkoordinierendes Anion, z. B. BAR<sub>4</sub><sup>−</sup>, sollte **B** zum Pd<sup>IV</sup>-Hydrid **A** zurückreagieren, wobei offenbar Et<sub>2</sub>O oder THF als schwach koordinierendes Lösungsmittel erforderlich ist. Schließlich könnte aus **A** durch die kinetisch weniger begünstigte 1,2-H-Verschiebung zum sp<sup>3</sup>-hybridisierten Alkylzentrum und eine nachfolgende Phosphansubstitution **4** entstehen. Bei diesen Reaktionen gibt es immer noch einige nicht verstandene Aspekte und der Gesamtprozeß ist möglicherweise mechanistisch komplexer als in Schema 2 veranschaulicht. Zur obigen Hypothese paßt jedoch, daß durch Umsetzung von **2** mit [HPMe<sub>3</sub>]BAR<sub>4</sub> in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [Pd(CH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>Ph)(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]BAR<sub>4</sub> entsteht, welches sich durch dreistündiges Erhitzen auf 60 °C glatt in **4** umwandelt. Der Neophylligand isomerisiert auf ähnliche Art und Weise, wenn **1b** in CD<sub>3</sub>OD 3 h auf 80 °C erhitzt wird, man erhält dabei die Arylverbindung *trans*-[Pd(*o*-Me<sub>3</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(OAc)-(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] **5** in guter Ausbeute. In C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> isomerisiert **1b** unter den gleichen Reaktionsbedingungen in 3 h nur zu 10 %.



Abschließend erscheinen einige Anmerkungen zur chemischen Signifikanz der kationischen Spezies **B** angebracht. Wie weiter oben angemerkt, ist **B** als Intermediat sowohl an der Cyclometallierung als auch an der Isomerisierung des Neophylliganden beteiligt, allerdings ist sehr wahrscheinlich darüber hinaus ein Areniumion oder ein agostisches Intermediat an der als Schlüsselschritt anzusehenden C-H-Bindungsaktivierung beteiligt. Die Labilität von **B** steht im Gegensatz zur relativ ausgeprägten Reaktionsträgheit des neutralen Triflatkomplexes **3**. Möglicherweise ist also zur Metallierung des koordinativ gebundenen aromatischen Rin-



Schema 2.

ges eine positive Ladung am Pd-Zentrum erforderlich. Mit anderen Worten, für die Aktivierung der C-H-Bindung in Verbindungen des Typs **1** ist eher eine Anionen- als eine Phosphandissoziation anzunehmen. Ein solcher Vorschlag entspricht auch früheren Ergebnissen aus verwandten Reaktionen.<sup>[23]</sup> Ebenso ist er damit in Einklang, daß wir den Bis(alkyl)-Komplex  $[\text{Pd}(\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{Ph})_2(\text{PMe}_3)_2]$  nicht cyclo-metallisieren konnten.<sup>[11e]</sup>

## Experimentelles

**2 und 3:** Die metallacyclische Vorstufe **2** wurde durch Umsetzung einer Lösung von **1a** (0.21 g, 0.5 mmol) in THF (30 mL) bei  $-50^\circ\text{C}$  mit 0.5 mmol  $\text{Na}(\text{SiMe}_3)_2$  (0.85 mL, 0.6 M Lösung in Toluol) erhalten. Sie fiel aus Diethylether oder Petrolether in Form weißer Kristalle an (ca. 40% Ausbeute). Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{P}_2\text{Pd}$ : C 49.18, H 7.68; gef.: C 49.22, H 7.56;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 2.20$  (dd, 2H,  $^3J_{\text{HP}} = 8.8$ ,  $5.7$  Hz,  $\text{CH}_2$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ ): AX-Spinsystem,  $\delta_{\text{A}} = -22.9$ ,  $\delta_{\text{X}} = -27.9$ ,  $J_{\text{AX}} = 23$  Hz;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 52.5$  (dd,  $^2J_{\text{CP}} = 95$ , 9 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 169.2 (dd,  $^2J_{\text{CP}} = 123$ , 14 Hz,  $\text{C}_q$  arom.). Eine kalte  $\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung einer reinen, kristallinen Probe dieser Verbindung (0.39 g, 1 mmol; 40 mL,  $-80^\circ\text{C}$ ) wurde tropfenweise mit 2 mmol einer Lösung von HOTf in  $\text{Et}_2\text{O}$  (3.8 mL, 0.53 M) versetzt. Die Mischung wurde 2.5 h bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt und der Rückstand mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Der weiße Niederschlag von  $[\text{HPMe}_3]\text{OTf}$  wurde abfiltriert, die Lösung eingengt und 14 h bei  $-20^\circ\text{C}$  gehalten. Es bildeten sich farblose Kristalle (290 mg, 75%). Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{F}_3\text{O}_3\text{PSPd}$ : C 36.18, H 4.77; gef.: C 36.34, H 4.60;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.46$  (d, 2H,  $^3J_{\text{HP}} = 5.6$  Hz,  $\text{CH}_2$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = -2.85$  (s);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 24.3$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 4$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 121.8 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 13$  Hz,  $\text{C}_q$  arom.), 123.2 (s, 2 CH arom.), 131.2 (s, 1 CH arom.), 132.3 (s, 2 CH arom.).

**4:** Eine Lösung von **2** (0.1 g, ca. 0.25 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (40 mL) wurde bei  $-40^\circ\text{C}$  mit einer Lösung von  $[\text{H}(\text{OEt})_2]\text{BAR}_4$  (0.25 g, 0.25 mmol) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (10 mL) versetzt. Diese Mischung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (30 mL) extrahiert. Das Volumen wurde nun auf etwa die Hälfte verringert und anschließend so lange Petrolether zugesetzt, bis die Lösung trüb wurde. Nach 14 h bei  $-20^\circ\text{C}$  wurden farblose Kristalle abfiltriert, die mit Petrolether gewaschen und getrocknet wurden (140 mg, 42%). Elementaranalyse (%): ber. für  $\text{C}_{51}\text{H}_{52}\text{BF}_{24}\text{P}_3\text{Pd}$ : C 46.02, H 3.94; gef.: C 46.37, H 3.88;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1.44$  (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ );  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ ): AX<sub>2</sub>-Spinsystem,  $\delta_{\text{A}} = -27.6$ ,  $\delta_{\text{X}} = -17.2$ ,  $J_{\text{AX}} = 44$  Hz;  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 33.0$  (s,  $\text{CMe}_3$ ), 36.9 (s,  $\text{CMe}_3$ ), 151.7 (d,  $^2J_{\text{CP}} = 107$  Hz,  $\text{C}_q$  arom.).

Eingegangen am 5. Mai,

veränderte Fassung am 31. Juli 1998 [Z11819]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 147–151

**Stichwörter:** C-H-Aktivierung • Metallacyclen • Palladium • Protonierungen •  $\pi$ -Wechselwirkungen

- [1] a) A. D. Ryabov, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 403; b) G. R. Newkome, W. E. Puckett, V. K. Gupta, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 451; c) G. E. Kiefer, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 151; d) I. Omac, *Chem. Rev.* **1989**, 93, 155; neuere Beispiele für Cyclometallierungen: e) T. Hascall, V. Murphy, G. Parkin, *Organometallics* **1996**, 15, 3910; f) N. S. Radu, S. L. Buchwald, S. Berk, C. J. Burns, *Organometallics* **1996**, 15, 3913; g) R. H. Zambrano, P. R. Sharp, C. L. Barnes, *Organometallics* **1995**, 14, 3607; h) R. Bosque, C. López, J. Sales, P. Tramuns, X. Solans, *J.*

*Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 2445; i) J. C. Jeffrey, E. Schatz, E. H. Tilley, M. D. Ward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 825; j) P. W. Jennings, L. L. Johnson, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2241; k) M. Catellani, G. P. Chiusoli, *Gazz. Chim. Ital.* **1993**, 123, 1; l) M. Catellani, M. C. Fagnola, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2559; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2421; m) C. Liu, C. S. Li, C. H. Cheng, *Organometallics* **1994**, 13, 18.

- [2] a) A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2879; b) B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, T. A. Morley, T. H. Peterson, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 154.
- [3] a) A. J. Canty, *Acc. Chem. Res.* **1992**, 25, 83; b) A. J. Canty in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 9 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 225.
- [4] a) R. F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Chemistry*; Academic Press, London, **1985**; b) J. Vicente, J. A. Abad, J. Gil-Rubio, *Organometallics* **1996**, 15, 350; c) U. Aulwurm, J. V. Melchinger, H. Kisch, *Organometallics* **1995**, 14, 3385; d) J. Spencer, M. Pfeffer, N. Krystakis, J. Fischer, *Organometallics* **1995**, 14, 2214, zit. Lit.
- [5] a) E. Lindner, *Adv. Heterocyclic Chem.* **1986**, 39, 237; b) D. S. Chappell, D. J. Cole-Hamilton, *Polyhedron* **1982**, 1, 739; c) G. Ingrosso in *Reactions of Coordinated Ligands* (Hrsg.: P. S. Braterman), Plenum, New York, **1986**, S. 639; d) I. Ojima, M. Tzamarioudaki, Z. Li, R. J. Donovan, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 635.
- [6] *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Hrsg.: B. Cornelis, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**.
- [7] a) C. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1970**, 3, 139; b) R. Di Cosimo, S. S. Moore, A. F. Sowinski, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 124; c) D. C. Griffiths, G. B. Young, *Organometallics* **1989**, 8, 875; d) A. D. Ryabov, I. K. Sakodinskaya, A. K. Yatsimirsky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 2629; e) H. L. Holcomb, S. Nakanishi, T. C. Flood, *Organometallics* **1996**, 15, 4228.
- [8] A. J. Canty, G. van Koten, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 406.
- [9] a) D. M. Grove, G. van Koten, J. N. Louwen, J. G. Noltes, A. L. Spek, H. J. C. Ubbels, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 6609; b) J. Terhijden, G. van Koten, I. C. Vinke, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 2891.
- [10] a) L. R. Falvello, J. Fornies, R. Navarro, V. Sicilia, M. Tomás, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 3143; b) J. Fornies, B. Menjon, N. Gómez, M. Tomás, *Organometallics* **1992**, 11, 1187; c) C. S. Li, C. H. Cheng, S. L. Wang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 710; d) E. Wehman, G. van Koten, T. B. H. Jastrzbeski, H. Ossor, M. Pfeffer, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2975.
- [11] a) E. Carmona, E. Gutiérrez-Puebla, J. M. Marín, A. Monge, M. Paneque, M. L. Poveda, C. Ruiz, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2883; b) M. C. Nicasio, Dissertation, Universidad de Sevilla, **1993**.
- [12] a) D. J. Cárdenas, C. Mateo, A. M. Echevarren, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2529; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2445; b) C. Mateo, D. J. Cárdenas, C. Fernández-Rivas, A. M. Echevarren, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1596.
- [13] Kristallstrukturanalyse von **3** ( $\text{PdC}_{14}\text{H}_{22}\text{F}_3\text{O}_3\text{PS}$ ): Ein gelber, unregelmäßig geformter Kristall von  $\text{PdC}_{14}\text{H}_{22}\text{F}_3\text{O}_3\text{PS}$  mit den ungefähren Abmessungen  $0.26 \times 0.15 \times 0.34 \text{ mm}^{-3}$  wurde unter Argon in ein Kapillarglas montiert. Die Datensammlung erfolgte mit einem Rigaku-AFC6S-Diffraktometer (Graphitmonochromator,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung);  $M_r = 464.76$ , triklin, Raumgruppe  $P1$  (Nr. 2),  $a = 11.428(3)$ ,  $b = 17.336(4)$ ,  $c = 10.439(5)$  Å,  $\alpha = 98.11(3)$ ,  $\beta = 104.13(3)$ ,  $\gamma = 106.02(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 1879(2)$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.643 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 936$ ,  $T = 293 \text{ K}$ , ( $\lambda = 0.71069$  Å),  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 12.0 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega/2\theta$ -Scan, Scangeschwindigkeit  $8.0^\circ \text{ min}^{-1}$  (in  $\omega$ ; 3 Scans), Scanbreite  $(1.10 + 0.30 \tan \theta)^\circ$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 50.1^\circ$ , 5734 gemessene Reflexe, davon 5455 unabhängige ( $R_{\text{int}} = 0.120$ ), Detektorapertur: 6.0 mm horizontal, 6.0 mm vertikal. Eine Intensitätskorrektur erfolgte entsprechend dem Intensitätsverlauf von drei Standardreflexen, die nach jeweils 100 Reflexen beobachtet wurden ( $-6.80\%$  während der Datensammlung). Die Absorptionskorrektur war vernachlässigbar und wurde nicht durchgeführt. Die Daten wurden bezüglich Lorentz- und Polarisationsfaktoren korrigiert. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (Patterson-Methode, MITHRIL-Programm).<sup>[24]</sup> Mit der Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methode wurden insgesamt 415 Parameter unter Verwendung von 2976 Reflexen ( $I > 3\sigma(I)$ ) verfeinert; minimierte Funktion:  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$ , Gewichtung

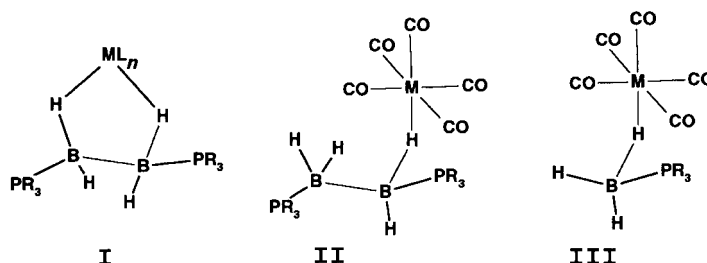
der kleinsten Fehlerquadrate:  $4F_o^2/\sigma^2(F_o^2)$ , p-Faktor 0.03. Alle Atome außer den H-Atomen wurden anisotrop verfeinert, die H-Atome wurden in idealisierte Positionen gesetzt und nicht verfeinert.  $R_F = 0.060$ ,  $R_w = 0.070$ ,  $GOF = 2.03$ , Verhältnis zwischen maximaler Verschiebung und Fehler: 7.26. Die abschließenden Zellkonstanten wurden mit 25 Reflexen zwischen  $13.40 < 2\theta < 16.44^\circ$  nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt. Alle Berechnungen wurden auf einer VAX-3520-Station beim Servicio Central de Ciencias y Tecnología de la Universidad de Cádiz durchgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101361“ 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).

- [14] a) W. D. Jones, F. J. Feher, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 91; b) M. R. Chin, L. Dong, S. B. Duckett, M. G. Partridge, W. D. Jones, R. N. Perutz, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7685.
- [15] **3** reagiert mit 1 Äquiv.  $\text{PMe}_3$  rasch zu **1b**.
- [16] Die  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **3** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CD}_3\text{OD}$  ähneln sich sehr. Da das Signal, das dem Pd-gebundenen aromatischen quartären Kohlenstoffatom zugeschrieben wird, in beiden Fällen als Dublett ( $J_{\text{CP}} = 7 \text{ Hz}$ ) auftritt, scheint die  $\pi\eta^1$ -Arenwechselwirkung auch in Methanol zu bestehen.
- [17] a) L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 267; b) C. M. Killian, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Organometallics* **1997**, 16, 2005.
- [18] S. I. Black, G. B. Young, *Polyhedron* **1984**, 8, 585.
- [19] a) R. F. Heck, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 37, 389; b) B. A. Markies, P. Wijkens, H. Kooijman, A. Spek, J. Boersma, G. van Koten, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1420.
- [20] a) D. C. Griffiths, L. G. Joy, A. C. Skapski, D. J. Wilkes, G. B. Young, *Organometallics* **1986**, 5, 1744; b) M. E. Cucciolto, A. de Rienzi, F. Ruffo, D. Tesaro, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1675.
- [21] a) A. F. H. J. van der Ploeg, G. van Koten, K. Vrieze, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2014; b) J. E. Kickham, S. J. Loeb, *Organometallics* **1995**, 14, 3584.
- [22] M. J. Calhorda, J. M. Brown, N. A. Cooley, *Organometallics* **1991**, 10, 1431; b) P. M. Maitlis, H. C. Long, R. Quyoum, M. L. Turner, Z.-Q. Wang, *Chem. Commun.* **1996**, 1.
- [23] F. Kawataka, Y. Yoshito, I. Shimizu, A. Yamamoto, *Organometallics* **1994**, 13, 3517.
- [24] G. J. Gilmore, *J. Appl. Crystallogr.* **1984**, 17, 42–46.

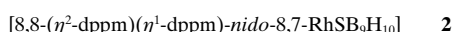
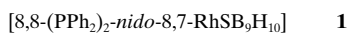
## [8,8- $\eta^2$ - $\{\eta^2$ -( $\text{BH}_3$ ) $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ ]-nido-8,7-RhSB $_9$ H $_{10}$ ]: ein Rhodathiaboran mit dem zweizähnigen Chelatliganden $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2\text{BH}_3^{**}$

Ramón Macías, Nigam P. Rath und Lawrence Barton\*

B-H-M-Brückenbindungen sind für Borane sowohl in der Koordinationschemie als auch in der metallorganischen Chemie bekannt,<sup>[1]</sup> doch treten derartige Wechselwirkungen im allgemeinen auf, wenn der Boranligand eine anionische Spezies ist, z. B. bei  $\text{Cu}(\text{PPh}_2\text{Me})_3\text{BH}_4$  und  $[\text{BH}_4\text{Cr}(\text{CO})_4]^-$ , in denen ein  $\text{BH}_3\cdot\text{H}^-$ -Addukt über eine einfache B-H-Cu-Bindung<sup>[2]</sup> bzw. zwei B-H-Cr-Bindungen an die Metalleinheit koordiniert sind.<sup>[3]</sup> Verbindungen, in denen ein neutrales Boranaddukt an ein Metallzentrum gebunden ist, sind seltener: Beispielsweise koordiniert das neutrale 1,2-( $\text{PMe}_3$ ) $_2\cdot\text{B}_2\text{H}_4$  als zweizähniger Chelatligand an  $\text{ZnCl}_2$ ,<sup>[4]</sup>  $\text{Ni}(\text{CO})_2$ <sup>[5]</sup> oder  $\text{M}(\text{CO})_4$ <sup>[6]</sup> (**I**;  $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ). In verwandten Cr- und W-Komplexen koordiniert 1,2-( $\text{PMe}_3$ ) $_2\cdot\text{B}_2\text{H}_4$ <sup>[6]</sup> oder  $\text{BH}_3\cdot\text{PMe}_3$ <sup>[7]</sup> über eine einzelne B-H-M-Bindung (**II** und **III**).



Wir stellen hier Reaktionen des ungesättigten Elf-Ecken-Clusters **1** vor.<sup>[8]</sup> Wird **1** mit Bis(diphenylphosphanyl)methan



(dppm) behandelt, entsteht in 48 % Ausbeute der gesättigte Rhodathiaboran-Cluster **2**, der einen zweifach und einen einfach koordinierenden dppm-Liganden enthält. **2** wurde durch Hochauflösungs-Massenspektrometrie, Mehrkern-NMR-Spektroskopie und eine Einkristallstrukturanalyse (Abbildung 1) charakterisiert.

[\*] Prof. L. Barton, Dr. R. Macías, Prof. N. P. Rath  
Department of Chemistry  
University of Missouri-St. Louis  
St. Louis, MO 63121 (USA)  
Fax: (+1) 314-516-5342  
E-mail: lbarton@jinx.umsu.edu

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Missouri Research Board und dem Petroleum Research Fund der American Chemical Society unterstützt. Wir danken Dr. David W. Berberich (Mallinckrodt Inc.) und Professor Michael Gross von der Washington University Mass Spectrometry NIH Research Resource (Grant. No. P41RR094) für die Massenspektren.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.