

SYNTHESE EINES VERBRÜCKTEN π -ALLYL-CHINOLIN-PALLADIUMCHLORID-KOMPLEXES

BERNHARD RAU * und RUDOLF HUTTEL *

*Institut für Organische Chemie der Universität München Karlstr 23 D 8000 München 2
 (B R D)*

(Eingegangen den 29 April 1977)

Summary

Chloro[*N*,3- η -(4'-methylpentenyl)quinoline-2]palladium was synthesized; the NMR-spectrum of this compound is helpful in distinguishing the *cis/trans*-isomers of other non-bridged π -allyl-base-palladium chloride complexes

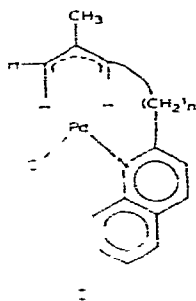
Zusammenfassung

Chloro-[chinolin-2(4'-methylpentenyl)-*N*,3'- η]palladium wurde dargestellt; sein NMR-Spektrum dient dazu, die Zuordnung der *cis*- und *trans*-Isomeren anderer, nicht verbrückter π -Allylbasen-palladiumchlorid-Komplexe zu sichern

Bei der Spaltung eines dimeren π -Allyl-palladiumchlorid-Komplexes durch eine Base entstehen zwei einkernige *cis/trans*-Isomere, die in Lösung in einem sich rasch einstellenden Gleichgewicht vorliegen. Ist der Allyl-Ligand unsymmetrisch substituiert, so treten beim Abkühlen Aufspaltungen der Protonenresonanzen auf, deren Ursachen die unterschiedliche magnetische Umgebung der Base in den Isomeren und der *trans*-Effekt der Base sind [2]. Um die Zuordnung der Isomerensignale abzusichern, wäre es wünschenswert, die Komplexisomeren in Lösung getrennt zu untersuchen. Dies ist unmöglich, weil die Einstellung des Isomerengleichgewichts auch bei sehr tiefer Temperatur zu rasch erfolgt.

Aus diesem Grunde wurde ein π -Allyl-basen-Komplex synthetisiert, in dem die an das Metall gebundene Base durch eine Kohlenwasserstoffbrücke zur Allylgruppe in ihrer *cis*-Position fixiert ist. Als Base wählten wir Chinolin, von dem aus eine in 2-Stellung ansetzende Oligo-methylenbrücke zum *cis-syn*-stehenden Ende eines 2-Methylallyl-Liganden führen sollte. Am Modell ist ersichtlich, dass, orthogonale Stellung der Base relativ zur Koordinationsebene des Metalls

* Teil der Dissertation von B. Rau [1].



vorausgesetzt, mit $n = 2$ und 3 ein verhältnismässig spannungsfreies Molekül entsteht.

Der Komplex I ($n = 2$) war auf dem folgenden Weg erhaltlich Chinaldyl-lithium und 1-Brom-3-methylbuten-2 wurden analog zu einem bekannten Verfahren [3,4] zu 1-(α -Chinolyl)-4-methylpenten-3 umgesetzt und dieses mit PdCl_2 in den Komplex I ($n = 2$) übergeführt.

Das NMR-Spektrum von I ($n = 2$) ändert sich nicht wesentlich von -60 bis $+140^\circ\text{C}$ (Zersetzung) und entspricht damit völlig den Erwartungen. Vergleicht man seine Allylsignale (aufgenommen bei $+40^\circ\text{C}$) mit denen des π -1,2-Dimethylallyl-chinolin-palladiumchlorids bei -60°C (*cis/trans* = 0 48/0 52) (Tabelle 1) so ergibt sich die eindeutige Bestätigung der in Ref 2 getroffenen Zuordnung

Beschreibung der Versuche

1-(α -Chinolyl)-4-methylpenten-3. Zu einer Lösung von Chinaldyl-lithium, die man in 250 cm^3 absol. Äther aus 39.0 g Brombenzol, 3.5 g Lithium und 35.8 g frisch destilliertem Chinaldin bereitet hat, lässt man 37.3 g 1-Brom-3-methylbuten-2, in 250 cm^3 Äther gelöst, zutropfen. Nach der Zerlegung mit angesäuertem Eis wird mit Soda alkalisch gemacht, die Ätherphase abgetrennt und die Wasserphase mehrmals mit Äther gewaschen. Den Rückstand der getrockneten Ätherlösung destilliert man in einer Kolonne. Das gelbe Produkt geht bei $112-115^\circ\text{C}/0.2\text{ Torr}$ über (Ausbeute 22.3 g , 42%)

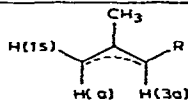
NMR (τ , ppm): 2 CH_3 8.5 (s), 2 CH_2 ca 7.4 (2m, teilweise überlagert), 1 CH (olef.) 4.9 (tr), 6 CH (arom.) ca. 3 (m).

Chloro-[chinolin-2(4'-methylpentenyl)-N,3'-5'- η]palladium (I, $n = 2$). 0.80 g PdCl_2 , 0.53 g NaCl und 0.74 g NaOAc in 250 cm^3 70-proz. Essigsäure werden bei 35°C mit 1.40 g des vorstehenden Chinolylolefins versetzt, dann erwärmt

TABELLE 1

NMR-SIGNALE VON KOMPLEX I ($n = 2$) UND VON *cis/trans*- π -1,2-DIMETHYLALLYL-CHINOLIN-PALLADIUMCHLORID (CDCl_3 , τ -Werte) (ppm)

	H(1s)	H(1a)	H(3a)	CH ₃
I ($n = 2$)	5.92	6.90	6.6-7.1	7.87
<i>cis</i> -Komplex	5.92	6.97	6.97	7.67
<i>trans</i> -Komplex	6.20	7.09	7.09	7.67



man unter Rühren 30 Min. auf 85°C und saugt vom ausgefallenen Palladium (62%) ab., das Filtrat wird eingengt und das ausfallende ockerfarbige Rohprodukt (37%) aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. (unkorr.) 148–150°C (Zers ab 110°C) Gef. C, 51.18, H, 4.81, N, 4.00. Molmasse (Mechrolab, Benzol, 37°C) 373. C₁₅H₁₆PdClN (352.2) ber. C, 51.16, H, 4.58, N, 3.98% NMR (CDCl₃, τ) Ausser den in der Tabelle aufgeführten Signalen: 2 CH₂ 8.0–8.5 (m), 6 CH (arom.) 2–3 (m)

Literatur

- 1 Dissertation B Rau Universität München 1976
- 2 R Huttel und B Rau J Organometal Chem 139 (1977) 89
- 3 C Troyanowsky Bull Soc Chim France (1955) 420
- 4 H Gilman und H Morton Org Reactions 8 (1954) 286