

*Journal of Organometallic Chemistry*, 441 (1992) 333–337  
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne  
 JOM 22995

## Bildung eines oxalatverbrückten Phenylpalladium(II)-Komplexes aus Phenylglyoxylsäure und Palladiumacetat: Synthese und Struktur von $[(\text{Bu}_2\text{S})(\text{Ph})\text{Pd}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Pd}(\text{Ph})(\text{SBu}_2)]$

Roland Krämer, Kurt Polborn und Wolfgang Beck

*Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität, Meiserstr. 1, 8000 München 2 (Deutschland)*

(Eingegangen den 20. Mai 1992)

### Abstract

The reaction of phenylglyoxylic acid with palladium(II)-acetate in the presence of dibutylsulfide followed by alkaline workup gave the binuclear oxalate bridged complex  $[(\text{Bu}_2\text{S})(\text{Ph})\text{Pd}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Pd}(\text{Ph})(\text{SBu}_2)]$  which was characterized by X-ray diffraction.

### Zusammenfassung

Die Umsetzung von Phenylglyoxylsäure mit Palladiumacetat in Gegenwart von Dibutylsulfid liefert nach alkalischer Aufarbeitung den zweikernigen oxalatverbrückten Komplex  $[(\text{Bu}_2\text{S})(\text{Ph})\text{Pd}(\mu\text{-C}_2\text{O}_4)\text{Pd}(\text{Ph})(\text{SBu}_2)]$ , der durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurde.

---

In letzter Zeit wurden von Fuchita und Mitarbeiter mehrere Beispiele für die direkte Aktivierung aromatischer CH-Bindungen durch das Palladium(II)acetat-Dialkylsulfid-System beschrieben [1]. Wir wollten die Reaktivität dieses Systems nutzen, um eine Orthometallierung an Phenylglyoxylsäure zu erreichen. Orthopalladierungen an Aromaten mit O-Donorfunktion sind bisher nur mit *N*-Arylacetamiden gelungen [2].

### Darstellung

Bei der Umsetzung von Phenylglyoxylsäure mit Palladium(II)acetat in Gegenwart von Di-*n*-butylsulfid wird nach anschließender alkalischer Aufarbeitung kein

---

Correspondence to: Prof. Dr. W. Beck.



Tabelle 1

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{pm}^2 \times 10^{-1}$ ) von **1**

	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
Pd	6375(1)	4216(1)	3281(1)	46(1)
S(1)	8773(1)	3638(1)	3041(1)	51(1)
O(1)	7058(2)	4691(1)	5058(2)	57(1)
O(2)	4123(2)	4711(1)	3550(2)	57(1)
C(1)	9883(3)	4221(2)	2085(2)	57(1)
C(2)	9902(3)	5036(2)	2379(3)	56(1)
C(3)	10883(4)	5472(2)	1568(3)	77(1)
C(4)	11117(5)	6266(2)	1930(3)	90(2)
C(5)	10046(3)	3730(2)	4504(2)	55(1)
C(6)	11689(3)	3304(2)	4562(3)	56(1)
C(7)	12668(3)	3319(2)	5825(3)	67(1)
C(8)	14367(4)	2975(2)	5870(3)	82(1)
C(9)	5672(2)	4148(1)	608(2)	68(1)
C(10)	4799	3897	-485	83(1)
C(11)	3668	3315	-489	88(2)
C(12)	3410	2983	601	86(1)
C(13)	4283	3234	1694	68(1)
C(14)	5414	3817	1697	49(1)
C(15)	5835(3)	4992(2)	5430(2)	47(1)

Tabelle 2

Bindungsabstände (pm) und Bindungswinkel ( $^\circ$ ) in **1**

Pd-S(1)	224.8(2)	Pd-O(1)	215.7(3)
Pd-O(2)	208.5(3)	Pd-C(14)	196.3(3)
S(1)-C(1)	182.0(4)	S(1)-C(5)	180.9(4)
O(1)-C(15)	124.7(3)	O(2)-C(15A)	125.3(3)
C(1)-C(2)	151.2(4)	C(2)-C(3)	150.5(5)
C(3)-C(4)	149.8(5)	C(5)-C(6)	152.7(4)
C(6)-C(7)	151.4(4)	C(7)-C(8)	150.0(4)
C(15)-O(2A)	125.3(3)	C(15)-C(15A)	154.1(5)
S(1)-Pd-O(1)	100.4(1)	S(1)-Pd-O(2)	177.4(1)
O(1)-Pd-O(2)	79.2(1)	S(1)-Pd-C(14)	87.7(1)
O(1)-Pd-C(14)	171.6(1)	O(2)-Pd-C(14)	92.5(1)
Pd-S(1)-C(1)	107.5(1)	Pd-S(1)-C(5)	103.9(1)
C(1)-S(1)-C(5)	102.1(1)	Pd-O(1)-C(15)	111.5(1)
Pd-O(2)-C(15A)	113.6(1)	S(1)-C(1)-C(2)	115.5(2)
C(1)-C(2)-C(3)	111.9(3)	C(2)-C(3)-C(4)	113.6(3)
S(1)-C(5)-C(6)	111.9(2)	C(5)-C(6)-C(7)	111.6(2)
C(6)-C(7)-C(8)	112.4(3)	Pd-C(14)-C(9)	122.3(1)
Pd-C(14)-C(13)	117.3(1)	O(1)-C(15)-O(2A)	124.5(2)
O(1)-C(15)-C(15A)	117.8(3)	O(2A)-C(15)-C(15A)	117.8(3)

einer Carboxylatgruppe angegriffen werden (Zwischenstufe B) [6\*]. Die Substitution der Phenylgruppe unter Öffnung der Phenyl-C-Bindung ist durch gleichzeitige Bildung einer Pd- $\sigma$ -Aryl-Bindung (Zwischenstufe C) begünstigt. Das

\* Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

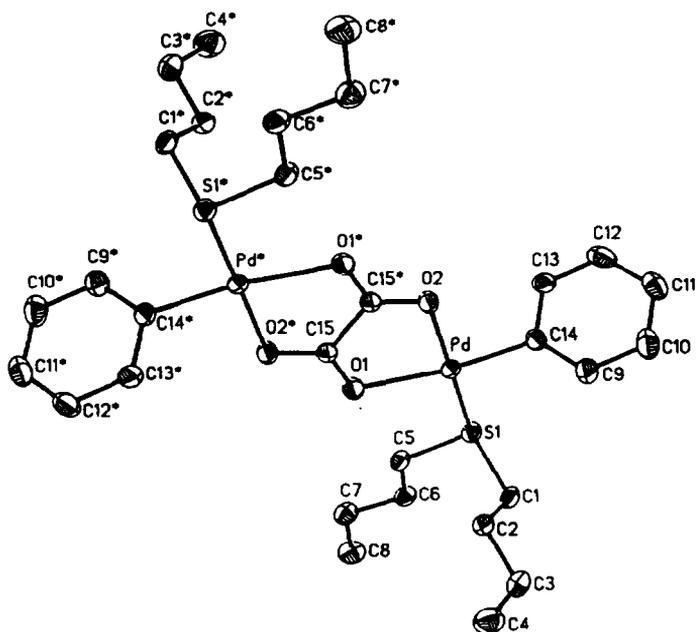


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall.

gemischte Säureanhydrid hydrolysiert schließlich bei der wäßrig-alkalischen Aufarbeitung zum Oxalat-ion.

### Experimenteller Teil

#### *Bis(dibutylsulfid)( $\mu$ -oxalato)(diphenyl)dipalladium(II) (1)*

90 mg (0.40 mmol) Palladium(II)-acetat und 225 mg (1.5 mmol) Phenylglyoxyssäure löst man unter  $N_2$ -Atmosphäre in 5 ml Dioxan. Nach Zutropfen von 140  $\mu$ l (0.80 mmol) Dibutylsulfid wird 3 h bei 80°C gerührt. Die braune Lösung wird im Vakuum eingengt und der Rückstand in 5 ml Methylenchlorid gelöst. Zur Entfernung der überschüssigen Phenylglyoxyssäure wird je einmal mit Natriumcarbonat-Lösung und Wasser ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, filtriert und zur Trockne eingengt. In dem braunen Harz wachsen innerhalb einiger Tage sternförmige Kristalle. Würfel-förmige Kristalle von 1 können in geringer Menge isoliert werden, wenn das Harz in Methylenchlorid gelöst und mit viel Hexan überschichtet wird. In Methylenchlorid-Lösung zersetzt sich 1 allmählich unter Abscheidung von Palladium. 1 wurde IR-spektroskopisch und durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

#### *Röntgenstrukturanalyse von 1 [7\*]*

Kristalldaten:  $C_{30}H_{46}O_4Pd_2S_2$ ,  $M = 747.6$ ; Kristallgröße  $0.33 \times 0.4 \times 0.53 \text{ mm}^3$ ; monoklin,  $P2_1/n$  (Nr. 14);  $a = 806.8(2)$ ,  $b = 1811.7(3)$ ,  $c = 1113.5(2) \text{ pm}$ ;  $\beta = 97.99(2)^\circ$ ;  $V = 1.6117 \text{ nm}^3$ ;  $Z = 2$ ;  $d_{\text{ber}} = 1.540 \text{ g cm}^{-3}$ .

Datensammlung: Enraf Nonius CAD-Diffraktometer;  $T = 20^\circ\text{C}$ ;  $\omega$ -Scan;  $2\theta$ -Bereich  $4\text{--}50^\circ$ ; max. Meßzeit 60 s/Reflex; Scanbreite  $1.0^\circ + 0.35 \tan \theta$ ; 2727 unabhängige Reflexe, davon 2564 beobachtet [ $I > 2\sigma(I)$ ];  $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 12.563$

$\text{cm}^{-1}$ ; Absorptionskorrektur empirisch, auf der Basis von  $\psi$ -Scans. Lösung und Verfeinerung: SHELXTL-Programmsystem; alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert; Phenylgruppen als reguläre Sechsecke; H-Atome geometrisch positioniert, Methyl-H-Atome mit festen  $U_{\text{iso}}$ ;  $R = 0.0225$ ,  $R_w = 0.0243$  ( $w = 1/\sigma^2(F_o)$ ); maximale Restelektronendichte  $0.29$ ,  $-0.51 \times 10^{-6}$  e  $\text{pm}^{-3}$ .

## Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie (Promotionsstipendium an R.K.) danken wir herzlich für großzügige Förderung.

## Literatur und Bemerkungen

- 1 Y. Fuchita, K. Hiraki, Y. Kamogawa und M. Suenaga, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1987) 941; Y. Fuchita, K. Hiraki, Y. Kamogawa, M. Suenaga, K. Tohogoh und Y. Fujiwara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62 (1989) 1081; Y. Fuchita und M. Akigama, *Inorg. Chim. Acta*, 189 (1991) 129.
- 2 N.D. Cameron und M. Kilner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1975) 687; H. Horino und N. Inone, *J. Org. Chem.*, 46 (1981) 4416.
- 3 Vgl. z.B: T.R. Felthouse, E.J. Laskowski und D.N. Hendrickson, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 1077; P.-T. Cheng, B.R. Loescher und S.C. Nyburg, *Inorg. Chem.*, 10 (1971) 1275.
- 4 D.L. Weaver, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 2250; G.D. Fallon und B.M. Gatehouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974) 1632.
- 5 L.R. Falvello, J. Forniés, R. Navarro, V. Sicilia und M. Tomás, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 952; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 891; J. Terheijden, G. van Koten, I.C. Vinke und A.L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.*, 107 (1985) 2891.
- 6 Der intramolekulare, nucleophile Angriff einer Carboxylatgruppe auf ein Carbonyl-C-Atom wird als Reaktionsschritt bei der Cyclisierung von  $\gamma$ -Oxocarbonsäuren zu ungesättigten  $\gamma$ -Lactonen angenommen. H. Kröper, *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*, 4. Aufl., Band 6/2, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1984, S. 580–591.
- 7 Weitere Einzelheiten zur Kristallstruktur-Untersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56460, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.