Metallkomplexe mit biologisch wichtigen Liganden, XCVI [1] Palladium(II)-, Platin(II)- und Rhodium(I)-Komplexe mit (Phenyl)C-H····Metall-Wechselwirkung von Diphenylmethylenglycinestern und von 2-Phenyloxazolinonen

Metal Complexes of Biologically Important Ligands, XCVI [1] Palladium(II), Platinum(II) and Rhodium(I) Complexes with (Phenyl)-C-H…Metal Interaction of Diphenylmethylene Glycine Esters and from 2-Phenyloxazolones Bernhard Schreiner, Markus Prem, Werner Bauer, Kurt Polborn [2], Wolfgang Beck* Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität, Meiserstr. 1, D-80333 München

Z. Naturforsch. 52 b, 1199-1202 (1997); eingegangen am 17. Juli 1997

Palladium, Platinum, Diphenylmethylene Glycine Ester, 2-Phenyloxazolones

The reactions of Na₂PdCl₄, [(*n*Bu₃P)PtCl₂]₂, [(*n*Bu₃P)PdCl₂]₂ and [(C₈H₁₄)₂RhCl]₂/CO with diphenylmethylene glycine esters (L¹) or 2-phenyl-4-R-oxazolones (L²) afford the complexes (*n*Bu₃P)(Cl)₂Pt(L¹), (OC)₂(Cl)Rh(L¹), Cl₂Pd(L¹)₂ and (*n*Bu₃P)(Cl)₂M(L²) (M = Pd, Pt), respectively. The X-ray structural determination of Cl₂Pd(L¹)₂ and the ¹H and ¹³C NMR spectra show a close proximity of the ortho phenyl-H-atom to the metal; the complexes are precursors for ortho metallation.

Die Schiffbase aus Benzophenon und Glycinester hat sich als vielseitiges Reagens (O'Donnell-Reagens, nucleophiles [3] oder elektrophiles [4] Glycin-Synthon) zum Aufbau höherer, auch nicht proteinogener α -Aminosäuren erwiesen. Chirale Nickel(II)-Komplexe mit N,O-koordiniertem Diphenylmethylenglycinat wurden erfolgreich zur asymmetrischen Synthese von α -Aminosäuren eingesetzt [5]. Das O'Donnell-Reagens hat auch Eingang in die metallorganische Chemie gefunden: sein Monoanion läßt sich als Nucleophil an die ungesättigten Kohlenwasserstoffe von $[(OC)_3Mn(\eta^6 (C_6H_6)^{+}$ [6] sowie von $[(OC)_3Fe(\eta^5-C_6H_7)]^{+}$, $[(OC)_{3}Fe(\eta^{5}-C_{7}H_{9})]^{+}, [(OC)_{3}Cr(\eta^{7}-C_{7}H_{7})]^{+}$ und $[(OC)_5 Re(\eta^2 - C_2 H_4)]^+$ [7] addieren. Die vielseitige Chemie der Oxazolin-5-one wurde vor allem von Steglich [8] entwickelt.

Ergebnisse und Diskussion

Die Synthese der Komplexe **1** - **7**, ausgehend von $[(nBu_3P)PtCl_2]_2$, $[(nBu_3P)PdCl_2]_2$ und $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$ erfolgte in Anlehnung an bekannte Methoden für σ -N-koordinierte Schiffbasen [9, 10].



0939–5075/97/1000–1199 \$ 06.00 © 1997 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung. All rights reserved.

K

^{*} Sonderdruckanforderungen an Prof. W. Beck.



Abb. 1. Struktur von 3 im Kristall.

Bei der Reaktion der chlorverbrückten Pt(II)bzw. Pd(II)-Verbindungen dirigiert der Phosphan-Ligand den eintretenden N-Donor in *trans*-Stellung [11].

Die Dichloro-Pd(II)-Verbindung **3** fiel beim Umkristallisieren des orthometallierten Komplexes $(MeO)_3P(Cl)PdC_6H_4C(Ph)=NCH_2CO_2Me$ [12] in Form von orangefarbenen Kristallen an. Es ist bekannt, daß entsprechende *trans*-Komplexe bei der Cyclopalladierung entstehen können; sie sind Vorstufen für diese Reaktion [13].

Im *IR-Spektrum* von 1 - 4 erscheinen die ν C=Ound ν C=N Banden gegenüber dem freien Liganden in ihrer Lage nur wenig verändert. In 5 - 7 ist die ν C=O-Absorption nach größeren und die ν C=N-Bande nach kleineren Wellenzahlen verschoben. Für die M-Cl-Schwingung wird für 1 - 3 und 5 - 7 nur eine Bande beobachtet entsprechend der *trans*-Stellung der Cl-Atome. Im ¹H-NMR-Spektrum von 1 - ³ und 5 - 7 sind die Resonanzen über 7.8 ppm auffällig. Diese Tieffeld-Verschiebung im Vergleich zu den übrigen aromatischen Protonen läßt auf eine räumliche Nähe der *ortho*-Protonen zum Metall schließen [14, 15].

Durch Rotation des Phenylringes werden beide ortho-Protonen im ¹H-NMR-Spektrum äquivalent.

Abb. 1 zeigt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse. Unter Annahme eines C11-H Abstands von 96 pm erhält man eine verzerrt oktaedrische Struktur im zentrosymmetrischen Molekül mit einem Pd-H Abstand von 263 pm, der in der Größenordnung von agostischen bzw. M…H-C-Brücken-Bindungen liegt [14, 15]. Die Cl-Pd-Cl Anordnung ist ideal linear mit Pd-Cl Abständen von 230.5(3)

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°].

Pd(1)-N(1)	2.018(2)	N(1)-Pd(1)-N(1A)	180.0
Pd(1)-N(1A)	2.018(2)	N(1)-Pd(1)-Cl(1A)	88.88(7)
Pd(1)-Cl(1A)	2.3049(9)	N(1)-Pd(1)-Cl(1)	91.12(7)
Pd(1)-Cl(1)	2.3049(9)	Cl(1A)-Pd(1)-Cl(1)	180.0
N(1)-C(4)	1.292(3)	C(4)-N(1)-C(1)	120.5(2)
N(1)-C(1)	1.464(4)	C(4)-N(1)-Pd(1)	125.9(2)
C(4)-C(16)	1.478(4)	C(1)-N(1)-Pd(1)	113.5(2)
C(4)-C(10)	1.498(4)	N(1)-C(4)-C(16)	121.0(2)
		N(1)-C(4)-C(10)	121.9(2)
		C(16)-C(4)-C(10)	117.0(2)

pm. Ähnliche Pd-Cl-Bindungslängen wurden z.B. in *trans*-Cl₂Pd(1-Methyl-imidazol)₂ [16] und *trans*-Cl₂Pd(NH₂CH₂CO₂Et)₂ [17] gefunden.

Experimenteller Teil

N-(Diphenylmethylen)glycinester [3], 2-Phenyl-4Roxazolinon [18], $[(nBu_3P)PtCl_2]_2$ und $[(nBu_3P)PdCl_2]_2$ [19], $[(C_8H_{14})_2RhCl]_2$ [20] wurden nach Literaturangaben erhalten.

1: Zu einer Lösung von 234 mg (0.25 mmol) *trans*-[(*n*Bu₃P)PtCl₂]₂ in 6.5 ml Dichlormethan gibt man langsam 140 mg (0.52 mmol) von Diphenylmethylenglycinmethylester und rührt 1 h bei R.T. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vak. erhält man ein viskoses, gelbgrünes Öl, das in 6 ml Pentan gelöst wird. Nach einigen d wachsen bei -30°C gelbe Kristalle, die nach Abpipettieren der farblosen Mutterlauge bei 0°C getrocknet werden. Ausb. 328 mg (91%). Schmp.: 55°C.

IR (Nujol): $\nu = 1743 \text{ cm}^{-1} \text{ s}$, 1609m, 338m. $-^{1}\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.99$ (d,2H, aromat. *ortho*-H), 7.36-7.49 (m,8H,aromat. H), 4.80 (d,2H, α -CH₂, ${}^{4}J_{\text{H-P}}$ =2.9), 3.77 (s,3H,OCH₃), 0.93-1.75 (4xm,27H,*n*Bu₃P). - 13 C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): $\delta =$ 182.5 (<u>C</u>=N), 168.0 (<u>C</u>=O), 127.5-140.8 (aromat. C), 58.8 (α -<u>C</u>), 52.3 (O<u>C</u>H₃). - 31 P-NMR (109.4 MHz, CDCl₃): $\delta =$ = -8.4 (${}^{1}J_{\text{P-Pt}} =$ 3426).

C₂₈H₄₂Cl₂NO₂PPt (721.6)

Ber. C 46.61 H 5.87 N 1.94 %, Gef. C 46.64 H 5.92 N 2.28 %.

2: wie 1, eingesetzt werden 145 mg (0.52 mmol) Diphenylmethylenglycinethylester. Ausb. 313 mg (85%). Schmp.: 43°C.

IR (Nujol): $\nu = 1733 \text{ cm}^{-1} \text{ s}$, 1610m, 338m. -¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.00$ (m,2H, aromat. *ortho*-H), 7.35-7.49 (m,8H,aromat. H), 4.80 (d,2H, α -C<u>H</u>₂,⁴J_{H-P}=3.2,³J_{H-Pt}=14.1), 4.22 (q,2H,OC<u>H</u>₂CH₃), 1.30 (t,3H,OCH₂C<u>H</u>₃), 0.93-1.76 (4xm,27H,*n*Bu₃P). -¹³C-NMR (67.8 MHz, CDCl₃): $\delta = 182.6$ (<u>C</u>=N), 167.5 (<u>C</u> =O), 127.5-140.9 (aromat. C), 61.5 (OCH₂CH₃), 59.0 (α - <u>C</u>), 14.2 (OCH₂<u>C</u>H₃). -³¹P-NMR (109.4 MHz, CDCl₃): δ = -8.5 (¹J_{P-Pt} = 3424).

 $C_{29}H_{44}Cl_2NO_2PPt$ (735.6)

Ber. C 47.35 H 6.03 N 1.90 %,

Gef. C 47.21 H 6.00 N 2.00 %.

3: Im Zuge der Darstellung der Verbindung $(MeO)_3P(Cl)PdC_6H_4C(Ph)=NCH_2CO_2Me$ [12] ausgehend von Na₂PdCl₄ entsteht **3** als Nebenprodukt. Beim Umkristallisieren aus Dichlormethan / Hexan wurden neben dem gelben Produkt wenige orangefarbene Kristalle von **3** erhalten. Schmp.: 184-189°C.

IR (Nujol): $\nu = 1738 \text{ cm}^{-1} \text{ s}$, 1612m, 342m. -¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.28$ (dd,4H, aromat. *ortho*-H, J = 7.8, ⁴J = 1.7), 7.19-7.58 (m,16H,aromat. H), 4.49 (s,4H, α -CH₂), 3.70 (s,3H,OCH₃). - ¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 184.9$ (<u>C</u>=N), 166.9 (<u>C</u>=O), 127.9-140.8 (aromat. C), 60.3 (α -<u>C</u>), 52.9 (O<u>C</u>H₃).

 $C_{32}H_{30}Cl_2N_2O_4Pd$ (683.9)

Ber. C 56.20 H 4.42 N 4.10 %,

Gef. C 56.07 H 4.46 N 4.17 %.

4: In 15 ml N₂-gesättigtem Benzol werden 140 mg (0.5 mmol) Diphenylmethylenglycinethylester und 179 mg (0.25 mmol) $[C_8H_{14}RhCl]_2$ vorgelegt. Nun leitet man für die Dauer von 15 min einen leichten Kohlenmonoxid-Strom durch die Reaktionslösung, die sich gleich zu Beginn des Gas-Flusses gelb färbt. Nach Abpipettieren der Benzol-Lösung entfernt man das Lösungsmittel im Vak., löst den Rückstand in wenig Benzol und überschichtet mit Hexan. Das erhaltene gelbe Produkt wird mit 8 ml Hexan gewaschen. Ausb. 146 mg (63%). Schmp.: 193-195°C.

IR (Nujol): $\nu = 2078 \text{ cm}^{-1} \text{ s}$, 2060sh, 2008s, 1980w, 1741s, 1613m, 309w. -¹H-NMR (90 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.90$ (dd,2H, aromat. *ortho*-H, J=7.8, ⁴J=1.8), 7.19-7.51 (m,8H,aromat. H), 4.66 (s,2H, α -CH₂), 4.30 (q,2H,OC<u>H₂CH₃)</u>, 1.33 (t,3H,OCH₂C<u>H₃</u>). -¹³C-NMR (67.8 MHz, CDCl₃): $\delta = 184.1$ (<u>C</u>=N), 179.0, 180.8 (<u>C</u>=O), 169.3 (<u>C</u>=O), 128.0-140.8 (aromat. C), 62.0 (O<u>C</u>H₂CH₃), 59.1 (α -<u>C</u>), 14.1 (OCH₂<u>C</u>H₃).

 $C_{19}H_{17}ClNO_4Rh$ (461.7)

Ber. C 49.43 H 3.71 N 3.03 %,

Gef. C 49.48 H 3.92 N 3.06 %.

5: wie **1**, eingesetzt werden 84 mg (0.52 mmol) 2-Phenyl-oxazolin-5-on. Die Lösung des gelbgrünen Öls in Pentan wird filtriert und dann auf -30°C gekühlt, wobei das hellgelbe Produkt fein kristallisiert.

IR (KBr): $\nu = 1856 \text{ cm}^{-1} \text{ s}$, 1825m, 1634s, 346s(PE). -¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.92$ (d,2H, aromat. *ortho*-H, *J*=7.3), 7.50-7.69 (m,3H,aromat. H), 4.78 (s,2H,4-C<u>H</u>₂), 0.95-1.91 (4xm,27H,*n*Bu₃P). -¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 170.2$ (<u>C</u>=O), 167.0 (O<u>C</u>=N), 123.5-134.8 (4 aromat. C), 54.5 (4-<u>C</u>), 13.8-25.9 (*n*Bu₃P). -³¹P-NMR (109.4 MHz, CDCl₃): $\delta = -5.6$ (¹*J*_{P-Pt} = 3538). C₂₁H₃₄Cl₂NO₂PPt (629.4) Ber. C 40.12 H 5.44 N 2.22 %, Gef. C 40.22 H 5.39 N 2.31 %.

6: wie **5**, eingesetzt werden 131 mg (0.52 mmol) 2-Phenyl-4-benzyl-oxazolin-5-on. Hellgelbes Pulver.

IR (KBr): $\nu = 1847 \text{ cm}^{-1} \text{ s}$, 1821m, 1634s, 344s (PE). -¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.90$ (d,2H, aromat. *ortho*-H), 7.22-7.69 (m,8H,aromat. H), 5.23 (dd,1H,4-C<u>H</u>), 3.99 (dd,1H,C<u>H</u>₂, ²*J*=14.4,³*J*=4.8), 3.58 (dd,1H,C<u>H</u>₂, ²*J*=14.4,³*J*=7.1), 0.94-1.95 (4xm, 27H, *n*Bu₃P). -¹³C-NMR (100.5 MHz, CDCl₃): $\delta = 171.8$ (<u>C</u>=O), 165.8 (O<u>C</u>=N), 123.4-134.3 (8 aromat. C), 66.4 (4-<u>C</u>), 36.7 (<u>C</u>H₂), 13.7-25.8 (*n*Bu₃P). -³¹P-NMR (109.4 MHz, CDCl₃): $\delta = -5.3$ (¹*J*_{P-Pt} = 3550).

C28H40Cl2NO2PPt (719.6)

Ber. C 46.74 H 5.60 N 1.95 %, Gef. C 46.45 H 5.50 N 1.91 %.

7: wie 5, eingesetzt werden 84 mg (0.52 mmol)2-Phenyl-oxazolin-5-on und 174 mg (0.25 mmol) $[(nBu_3P)PdCl_2]_2$. Das Produkt kristallisiert bereits bei R.T. aus Pentan aus. Gelbes Pulver.

IR (KBr): $\nu = 1850 \text{ cm}^{-1} \text{ s}$, 1814m, 1644s, 358s(PE). -¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.80$ (d,2H, aromat. *ortho*-H), 7.51-7.65 (m,3H,aromat. H), 4.69 (s,2H,4-CH₂), 0.95-1.91 (4xm,27H,*n*Bu₃P). -³¹P-NMR (109.4 MHz, CDCl₃): $\delta = 31.1$.

C₂₁H₃₄Cl₂NO₂PPd (540.7)

Ber. C 46.60 H 6.28 N 2.59 %, Gef. C 46.71 H 6.44 N 2.66 %.

Röntgenstrukturanalyse von 3 [21]: Kristalldaten: $C_{32}H_{30}Cl_2N_2O_4$, M = 683.9, monoklin, Raumgruppe $P 2_1/c$, Nr. 14. Gitterkonstanten: a = 10.398 (2), b =12.036 (4), c = 13.069 (5) Å, $\beta = 110.02$ (2) °, Volumen 1536.8 Å³, Z = 2, $D_c = 1.478$ mg/ml; F(000) = 696, $T = 294 (2) \text{ K}, \mu (\text{Mo-}K_{\alpha}) = 0.816 \text{ mm}^{-1}$. - Datensammlung: CAD4 Diffraktometer, orangefarbenes Bruchstück der Größe $0.17 \times 0.23 \times 0.43 \text{ mm}^3$, in eine Glaskapillare montiert, Gitterkonstanten durch 25 zentrierte Reflexe, Mo- K_{α} Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator, ω -2 Θ -Scan, Scanbereich (0.85 + 0.35 tan Θ)°, maximale Meßzeit 60 sek, Intensität von drei Standardreflexen alle zwei Stunden geprüft, Θ -Bereich 2.37 -22.98° für alle $\pm h$, +k, +l, 2276 Reflexe gemessen, 2094 unabhängig und 1997 mit $I > 2\sigma(I)$. - Strukturlösung und Verfeinerung: Lösung mit SHELXS-86 und Verfeinerung mit SHELXL-93, Nicht-Wasserstoffatome anisotrop verfeinert, Wasserstoffatome mit $U_i = 1.2 \times U_{eq}$ des benachbarten Kohlenstoffatoms. Full-matrix Verfeinerung gegen F^2 . R1 = 0.0294 und wR2 = 0.0798 für 1997 Reflexe mit I $> 2\sigma(I)$ und 187 Variable. R1 = 0.0306 und wR2 = 0.0808 für alle Daten. Gewichtssystem: SHELXL-93. Maximale und minimale Restelektronendichte 0.655 und -1.169 $eÅ^{-3}$.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser herzlicher Dank für die großzügige Förderung.

- 95. Mitteilung: W. Hoffmüller, K. Polborn, H. Nöth, W. Beck, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [2] Röntgenstrukturanalyse.
- [3] M. J. O'Donnell, K. Wojciechowski, Synthesis 313 (1984); M. J. O'Donnell, W. D. Bennett, Shengde Wu, J. Am. Chem. Soc. 111, 2353 (1989); J. P. Genet, N. Kopola, S. Jugè, J. R. Montés, O. A. C. Antunes, S. Tanier, Tetrahedron Lett. 31, 3133 (1990); P. R. Auburn, P. B. Mackenzie, B. Bosnich, J. Am. Chem. Soc. 107, 2033 (1985); P. B. Mackenzie, J. Whelan, B. Bosnich, J. Am. Chem. Soc. 107, 2046 (1985); L. S. Hegedus (Ed.), Comprehensive Organometallic Chemistry II 12, 851, Elsevier Science Ltd., Amsterdam (1995).
- [4] M. J. O'Donnell, W. D. Bennett, Tetrahedron 44, 5389 (1988) und dort zitierte Literatur.
- [5] Y. N. Belokon, Pure Appl. Chem. 64, 1917 (1992).
- [6] F. Rose-Munch, K. Aniss, Tetrahedron Lett. 31, 6351 (1990).
- [7] Th. Ederer, Dissertation Universität München (1995).
- [8] W. Steglich, Fort. Chem. Forsch. 12, 77 (1969); S. Jaroch, T. Schwarz, W. Steglich, P. Zistler, Angew. Chem. 105, 1803 (1993); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 32, 1771 (1993).
- [9] J. F. van Baar, K. Vrieze, D. J. Stufkens, J. Organomet. Chem. 81, 247 (1974); R. J. Cross, M. F. Davidson, M. Rocamora, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1147 (1988).
- [10] J. F. van Baar, K. Vrieze, D. J. Stufkens, J. Organomet. Chem. 97, 461 (1975).
- [11] F. R. Hartley, "The Chemistry of Platinum and Palladium", Applied Science, London (1973).
- [12] B. Schreiner, Dissertation Universität München (1991).

- [13] A. R. Siedle, J. Organomet. Chem. 208, 115 (1981);
 S. Trofimenko, Inorg. Chem. 12, 1215 (1973); V. I. Sokolov, L. L. Trotiskaya, O. A. Reutov, J. Organomet. Chem. 182, 537 (1979).
- [14] H. van der Poel, G. van Koten, K. Vrieze, Inorg. Chem. 19, 1145 (1980); J. F. Baar, K. Vrieze, D. J. Stufkens, J. Organomet. Chem. 97, 461 (1975); A. D. Buckingham, J. P. Stephens, J. Chem. Soc. 4583 (1964); R. G. Miller, R. D. Stauffer, P. R. Fahey, P. R. Parnell, J. Am. Chem. Soc. 92, 1511 (1970); C. G. Anklin, P. S. Pregosin, Magnet. Res. Chem. 23, 671 (1985); M. Brookhart, M. L. H. Green, J. Organomet. Chem. 250, 395 (1983); A. Albinati, P. S. Pregosin, F. Wombacher, Inorg. Chem. 29, 1812 (1990); F. Neve, M. Ghedini, A. Crispini, Organometallics 11, 3324 (1992); R. H. Crabtree, Angew. Chem. 105, 828 (1993); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 32, 789 (1993).
- [15] W. Yao, O. Eisenstein, R. Crabtree, Inorg. Chim. Acta 254, 105 (1997) und dort zitierte Literatur.
- [16] M. C. Navarro-Ranninger, S. Martinez-Carrera, S. Garcia-Blanko, Acta Crystallogr. C39, 186 (1983).
- [17] U. Taubald, U. Nagel, W. Beck, Chem. Ber. 117, 1003 (1984).
- [18] R. Lohmar, W. Steglich, Chem. Ber. 113, 3706 (1980).
- [19] F. R. Hartley, Organomet. Chem. Rev. A6, 119 (1970).
- [20] A. van der Ent, A. L. Oderlinden, Inorg. Synth. XIV, 92 (1973).
- [21] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, GmbH., D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 407615.

Brought to you by | New York University Bobst Library Technical Services Authenticated Download Date | 6/4/15 5:49 AM