

# 1,2-Bis(1',3'-dimethylimidazolin-2'-iminato)ethan – ein neuer Chelatligand [1]

1,2-Bis(1',3'-dimethylimidazolin-2'-iminato)ethane – a Novel Chelating Ligand [1]

Norbert Kuhn<sup>\*,a</sup>, Martin Grathwohl<sup>a</sup>, Manfred Steimann<sup>a</sup>, Gerald Henkel<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,

Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen

<sup>b</sup> Fachbereich 6 (Chemie) der Universität-Gesamthochschule Duisburg,

Lotharstr. 1, D-47048 Duisburg

Herrn Prof. Dr. Bernt Krebs zum 60. Geburtstag gewidmet

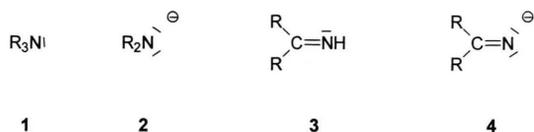
Z. Naturforsch. **53 b**, 997–1003 (1998); eingegangen am 2. Juni 1998

Imines, Palladium, Chelates, Ligand Effects, X-Ray Data

The reaction of 2-imino-1,3-dimethylimidazoline (**10**, ImNH) with X-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-X (**11**, X = *p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>) gives the diimine adduct ImN-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NIm · 2 HX (**12**) from which the diimine ImN-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NIm (**13**) is obtained on treatment with KH. **13** reacts with (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub> (**15**) to give the chelate complex (ImN-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-NIm)PdCl<sub>2</sub> (**16**). The X-ray structures of **12** and **16** are reported.

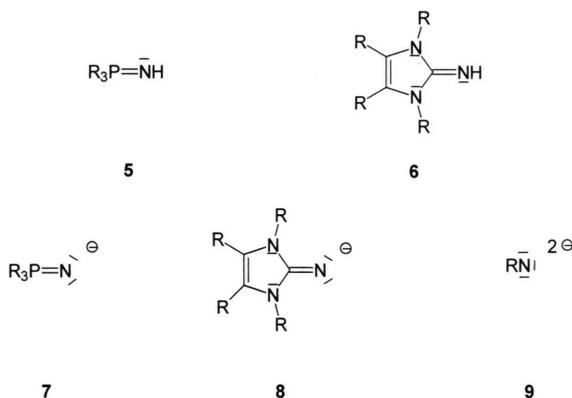
## Einleitung

N-Donorliganden [2] spielen wegen Ihrer Befähigung zur Bildung stabiler Koordinationsverbindungen gleichermaßen mit harten und weichen Zentren [3] eine herausragende Rolle in der Komplexchemie. Gegenüber Aminern R<sub>3</sub>N (**1**) wirken Amide R<sub>2</sub>N<sup>-</sup> (**2**) wegen der höheren negativen Ladungsdichte am Stickstoffatom als stärkere Nucleophile und bilden deshalb bezüglich der Dissoziation meist stabilere Metallkomplexe. Die Kompensation der negativen Formalladung durch Kationen oder Metallzentren höherer Oxidationsstufe führt zum Aufbau anderer Substanzklassen. Eine ähnliche formale Wechselbeziehung besteht zwischen Iminen (**3**) und Imiden (**4**).



Der Einbau einer positiven Formalladung in einen Substituenten R des Amid-Liganden R<sub>2</sub>N<sup>-</sup> erzeugt einen Neutralliganden mit Betain-Struktur; neben den seit mehreren Jahren in der Komplex-

chemie vielfach verwendeten Phosphaniminen **5** [4, 5] haben in letzter Zeit die hiermit verwandten Imidazolinimine **6** [6, 7] Bedeutung erlangt. Durch Überführung in die entsprechenden Imido-Systeme **7** und **8** sind den Imiden RN<sup>2-</sup> (**9**) verwandte mono-anionische Liganden zugänglich geworden [8 - 10].



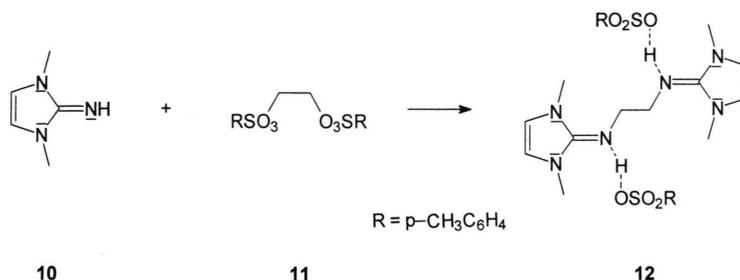
## Synthese von 1,2-Bis(1',3'-dimethylimidazolin-2'-iminato)ethan (**13**)

Durch Nutzung des Chelat-Effekts kommt bifunktionellen Liganden besondere Bedeutung zu. Im Bereich der N-Donorliganden zeigt sich dies beispielsweise an der häufigen Verwendung des Ethylendiamins und seiner Derivate sowie der umfangreichen Komplexchemie der Porphin-Derivate.

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. N. Kuhn;  
E-Mail: kuhn@uni-tuebingen.de.

Tab. I. Daten zu den Kristallstrukturanalysen von  $C_{26}H_{36}N_6O_6S_2$  (**12**) und  $C_{14}H_{23}N_7Cl_2Pd$  (**16** • MeCN).

Verbindung	<b>12</b>	<b>16</b> • MeCN
Summenformel	$C_{26}H_{36}N_6O_6S_2$	$C_{14}H_{23}N_7Cl_2Pd$
Formelgewicht [ $g\ mol^{-1}$ ]	592.73	466.69
Kristallgröße [mm]	ca. 0.40 · 0.20 · 0.15	ca. 0.47 · 0.19 · 0.18
Meßtemperatur [K]	173	150
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_12_12_1$
$a$ [Å]	7.340(2)	9.062(2)
$b$ [Å]	9.124(2)	10.011(3)
$c$ [Å]	11.479(7)	21.140(7)
$\alpha$ [°]	93.05(3)	
$\beta$ [°]	100.44(3)	
$\gamma$ [°]	109.59(2)	
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	706.9	1917.81
$Z$	1	4
$\mu(MoK\alpha)$ [ $mm^{-1}$ ]	0.240	1.257
$D_x$ [ $g\ cm^{-3}$ ]	1.392	1.616
Absorptionskorrektur	keine	empirisch ( $\psi$ -Scan)
Transmissionsbereich		0.987 - 0.639
Meßbereich [°]	$4^\circ < 2\theta < 55^\circ$ ( $\pm h, \pm k, \pm l$ )	$4^\circ < 2\theta < 54^\circ$ ( $+h, +k, +l$ )
Verfeinerung	— SHELXL93, kleinste Quadrate, volle Matrix, H berechnet —	
F(000)	944	314
Restelektronendichte [ $e\ \text{Å}^{-3}$ ]	0.553/−0.254	0.489/−0.339
Gesamtzahl der Reflexe	6458	2392
symmetrieunabhängige Reflexe	3260 ( $R_{int} = 0.024$ )	2392
davon beobachtet ( $I > 2\sigma(I)$ )	2888	2324
Zahl der Variablen	254	220
Goodness of fit	1.780	1.785
$R1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0.0392/0.0442	0.0243/0.0254
$wR2$ (alle Daten)	0.1007/0.1080	0.0618/0.0632



Der Vorteil der Einbindung des Imidazolinimino-Fragments in ein solches Chelatsystem liegt nahe; hierbei ist ein Neutralligand mit der Stickstoff-Basizität eines dianionischen Bisamids zu erwarten. Nach dem Fehlschlag einiger Reaktionen von 1,2-Diodethan mit 2-Imino-1,3-dimethylimidazolin (**10**) bzw. mit seinen Alkalimetall-Derivaten [**11**] haben wir bei der Umsetzung von **10** mit Ethylenglykoldi-*p*-toluolsulfonat **11** [**12**] das Sulfonsäure-Addukt **12** erhalten. Die Knüpfung der CN-Bin-

dungen in **12** wird im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum durch die erwartete Verschiebung der Signallage der Ethylen-Brücke zu hohem Feld [ $\delta\ \text{CH}_2$  66.7 (**11**), 46.7 (**12**)] angezeigt; auch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist die Verschiebung der Signallage für  $\text{CH}_2$  zu hohem Feld deutlich sichtbar [ $\delta\ \text{CH}_2$  4.16 (**11**), 3.60 (**12**)]. Gegenüber **10** [**7**] wird für die CH-Fragmente des Imidazolin-Rings ein gegenläufiger Effekt beobachtet [ $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta\ \text{C}^{4,5}\text{-H}$  5.48 (**10**), 6.95 (**12**);  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  30.85 (**10**), 34.8 (**12**)].

Tab. II.  $C_{26}H_{36}N_6O_6S_2$  (**12**): Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (ohne H-Atome)<sup>a</sup>.

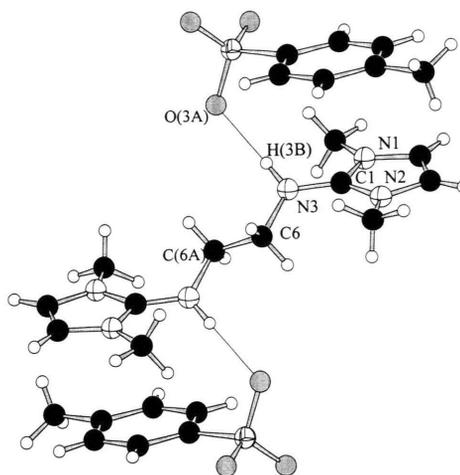
Atom	x	y	z	U
C(1)	0.2719(2)	0.2930(2)	0.7729(1)	0.026(1)
C(2)	0.1741(2)	0.0575(2)	0.6682(1)	0.034(1)
C(3)	0.2091(2)	0.1656(2)	0.5914(1)	0.035(1)
C(4)	0.1717(3)	0.0662(2)	0.8902(2)	0.040(1)
C(5)	0.3439(3)	0.4639(2)	0.6135(2)	0.037(1)
C(6)	0.4250(2)	0.4174(2)	0.9814(1)	0.027(1)
C(7)	0.1383(2)	0.5793(2)	0.2524(1)	0.028(1)
C(8)	0.1789(2)	0.6724(2)	0.3605(1)	0.032(1)
C(9)	0.2686(2)	0.8346(2)	0.3665(2)	0.036(1)
C(10)	0.3167(2)	0.9055(2)	0.2658(2)	0.036(1)
C(11)	0.2726(2)	0.8101(2)	0.1580(2)	0.037(1)
C(12)	0.1839(2)	0.6479(2)	0.1502(2)	0.033(1)
C(13)	0.4121(3)	1.0812(2)	0.2736(3)	0.052(1)
N(1)	0.2725(2)	0.3118(2)	0.6574(1)	0.029(1)
N(2)	0.2124(2)	0.1382(1)	0.7821(1)	0.029(1)
N(3)	0.3196(2)	0.4114(2)	0.8597(1)	0.035(1)
S(1)	0.0199(1)	0.3724(1)	0.2399(1)	0.029(1)
O(1)	0.0185(3)	0.3333(2)	0.3611(1)	0.067(1)
O(2)	0.1323(3)	0.3052(2)	0.1778(2)	0.070(1)
O(3)	-0.1795(2)	0.3386(1)	0.1709(1)	0.042(1)

<sup>a</sup> Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten  $U_{ij}$ -Tensors.

Tab. III.  $C_{26}H_{36}N_6O_6S_2$  (**12**): Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°].

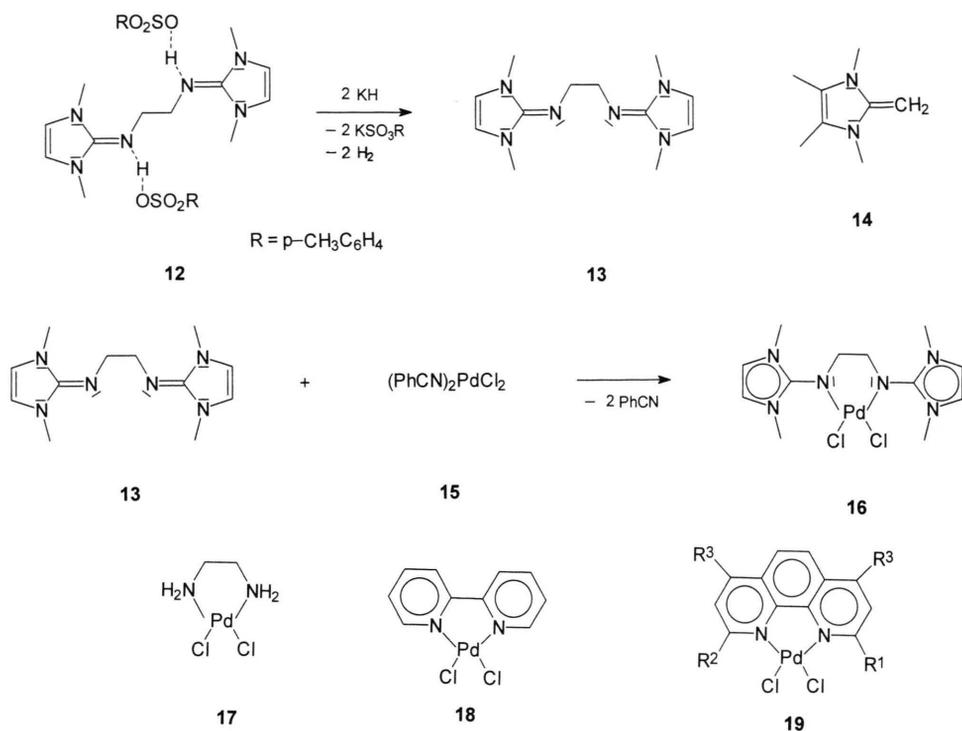
C(1)-N(3)	1.337(2)	C(1)-N(1)	1.347(2)
C(1)-N(2)	1.347(2)	C(2)-C(3)	1.350(2)
C(2)-N(2)	1.398(2)	C(3)-N(1)	1.384(2)
C(6)-C(6)#1	1.521(3)	C(6)-N(3)	1.458(2)
C(7)-C(8)	1.390(2)	C(7)-S(1)	1.7795(14)
C(8)-C(9)	1.396(2)	C(9)-C(10)	1.397(3)
C(10)-C(11)	1.395(3)	C(11)-C(12)	1.393(2)
S(1)-O(1)	1.456(2)	S(1)-O(2)	1.439(2)
S(1)-O(3)	1.4548(14)	H(3b)-N(3)	0.892
H(3b)-O(1a)	3.712	H(3b)-O(2a)	4.049
H(3b)-O(3a)	1.934		
N(2)-C(1)-N(1)	108.06(13)	C(2)-C(3)-N(1)	107.45(14)
C(1)-N(1)-C(3)	108.89(13)	C(1)-N(3)-C(6)	125.19(12)
C(1)-N(2)-C(2)	108.31(13)	C(3)-C(2)-N(2)	107.28(13)
N(3)-C(6)-C(6)#1	107.51(14)	H(3b)-O(1a)-N(3)	148.8
H(3b)-O(2a)-N(3)	146.6	H(3b)-O(3a)-N(3)	167.7

Zur Bestätigung der CN-Bindungsknüpfung haben wir von **12** eine Einkristallstrukturanalyse durchgeführt (Tab. I - III, [14]). Diese zeigt das Vorliegen eines 1,2-Bis(imidazoliniminato)ethans, in dem die exozyklischen Stickstoffatome über NHO-Brücken mit zwei Toluolsulfonsäuremolekülen verbunden sind (Abb. 1). Die Verbindung kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P\bar{1}$ ; die

Abb. 1.  $C_{26}H_{36}N_6O_6S_2$  (**12**). Abbildung des Moleküls im Kristall.

geometrische Mitte der die Methylenfragmente verbindenden CC-Bindung liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum (Abb. 1).

Die Geometrie des Ethylen-Fragments weist keine Besonderheiten auf [C(6)-C(6A) 1.521(3), C(6)-N(3) 1.458(2) Å]. Der Bindungswinkel am Imin-Stickstoffatom ist infolge der  $\pi$ -Elektronendichte im CNC-Fragment gegenüber dem Erwartungswert der  $sp^2$ -Hybridisierung deutlich aufgeweitet [C(1)-N(3)-C(6) 125.19(12)°]. Ein Vergleich mit der Molekülgeometrie von **10** [7] zeigt den dort dominierenden Einfluß des freien Elektronenpaares [C-N-H 110.3(14)°], der in **12** durch die Ausbildung der Wasserstoffbrücke vermindert ist. Diese machen wir auch für die relative Aufweitung der exozyklischen CN-Bindung [C(1)-N(3) 1.337(2) Å] wie auch des zugehörigen Ringinnenwinkels [N(1)-C(1)-N(3) 108.06(13)°] in **12** verantwortlich. Die „unsymmetrische“ Wasserstoffbrücke zeigt eine schwache Abwinkelung [N(3)-H(3B)-O(3A) 167.7°]. Die Bindungslängen [N(3)-H(3B) 0.892, O(3A)-H(3B) 1.934 Å] favorisieren die Immoniumtosylat-Struktur gegenüber der Interpretation von **12** als Sulfonsäure-Addukt. Die trigonal-planare Koordinationsgeometrie der Imin-Stickstoffatome [H(3B)-N(3)-C(1) 117.9, H(3B)-N(3)-C(6) 116.9, C(1)-N(3)-C(6) 125.19(12)°] ist dem Aufbau des zugehörigen 2-Aminoimidazolium-Ions [7] weitgehend parallel, jedoch beobachten wir in **12**, vermutlich aus sterischen Gründen, eine deutliche Heraushebung von H(3B) und C(6)



aus der Ebene des Fünfrings [Interplanarwinkel N(1)C(1)N(2)/C(1)N(3)C(6) 36,7°].

Die Abspaltung der Toluolsulfonsäure-Fragmente in **12** gelingt problemlos durch Umsetzung mit Kaliumhydrid in Tetrahydrofuran. Hierbei wird die Zielverbindung **13** in guten Ausbeuten als farblos, luftempfindlicher Feststoff erhalten. Beim Vergleich der NMR-Daten mit **12** spricht die deutliche Verschiebung von C<sup>4,5</sup>-H im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **13** zu hohem Feld [ $\delta$  C<sup>4,5</sup>-H 6.95 (**12**), 5.89 (**13**)] für eine verminderte Delokalisierung der  $\pi$ -Elektronen im Sinne der Hückel-Aromatizität beim Übergang von der durch die Wasserstoffbrücken bewirkten Immonium-Struktur (**12**) zur Imin-Struktur (**13**).

### Synthese und Kristallstruktur von 1,2-Bis(1',3'-dimethylimidazolin-2'-iminato)ethanpalladiumdichlorid (**16**)

In **10** und auch dem hiermit verwandten Methylimidazolin **14** [15] wird die durch Strukturdaten nahegelegte Dominanz der „Ylen-Struktur“ durch ihre ausgeprägte N- bzw. C-Basizität widerlegt. In Verbindung mit dem Chelateffekt läßt dies für **13** die Bildung ungewöhnlich stabiler Komplexe erwarten.

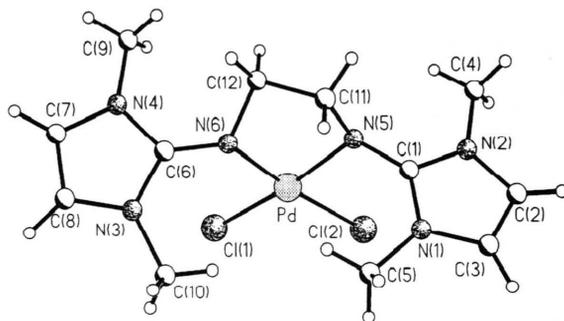


Abb. 2. C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>7</sub>Pd (**16** • CH<sub>3</sub>CN). Abbildung des Moleküls im Kristall.

Zur Bestätigung haben wir **13** mit (PhCN)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub> (**15**) umgesetzt; hierbei wird der Palladium-Komplex **16** in sehr guter Ausbeute in Form roter Kristalle erhalten. **16** zeigt gegenüber dem nicht-kordinierten Liganden **13** im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eine drastische Verschiebung der Signallage von CH<sub>2</sub> zu hohem Feld [ $\delta$  CH<sub>2</sub> 3.62 (**13**), 2.84 (**16**)]; die weiteren chemischen Verschiebungen sind durch die Koordination des Liganden nur unwesentlich beeinflusst.

Die Einkristallstrukturanalyse (Tab. I, IV, V; Abb. 2; [14]) zeigt den erwarteten monomeren Aufbau

Tab. IV. C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>N<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub>Pd (**16** • MeCN): Atomkoordinaten und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (ohne H-Atome)<sup>a</sup>.

Atom	x	y	z	U
Pd	0.1183(1)	0.1157(1)	0.8844(1)	0.020(1)
Cl(1)	0.2161(1)	0.3256(1)	0.8573(1)	0.028(1)
Cl(2)	0.2701(1)	0.0031(1)	0.8127(1)	0.029(1)
C(1)	0.0185(4)	-0.1593(4)	0.8770(2)	0.022(1)
C(2)	0.0373(5)	-0.3564(4)	0.8278(2)	0.029(1)
C(3)	-0.0633(5)	-0.2824(4)	0.7964(2)	0.030(1)
C(4)	0.1930(5)	-0.3199(4)	0.9255(2)	0.035(1)
C(5)	-0.1683(6)	-0.0505(4)	0.8079(2)	0.039(1)
C(6)	-0.0640(5)	0.3137(4)	0.9597(2)	0.024(1)
C(7)	-0.1133(6)	0.5102(4)	1.0044(2)	0.038(1)
C(8)	-0.1629(5)	0.5166(4)	0.9444(2)	0.036(1)
C(9)	0.0336(5)	0.3483(5)	1.0687(2)	0.035(1)
C(10)	-0.1747(5)	0.3531(5)	0.8527(2)	0.037(1)
C(11)	-0.0719(5)	-0.0420(4)	0.9664(2)	0.032(1)
C(12)	-0.0412(6)	0.0882(4)	0.9994(2)	0.032(1)
N(1)	-0.0740(4)	-0.1617(3)	0.8267(2)	0.026(1)
N(2)	0.0857(4)	-0.2797(3)	0.8780(2)	0.026(1)
N(3)	-0.1304(4)	0.3945(3)	0.9164(2)	0.030(1)
N(4)	-0.0513(4)	0.3862(4)	1.0134(2)	0.028(1)
N(5)	0.0446(4)	-0.0601(3)	0.9186(2)	0.024(1)
N(6)	-0.0276(4)	0.1871(3)	0.9488(2)	0.029(1)
N(7)	0.4125(6)	0.2396(7)	0.6181(3)	0.082(2)
C(13)	0.4664(7)	0.2186(7)	0.6645(4)	0.067(2)
C(14)	0.5361(9)	0.1972(8)	0.7260(4)	0.102(3)

<sup>a</sup> Der äquivalente isotrope Temperaturfaktor ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U<sub>ij</sub>-Tensors.

von **16** mit chelatartiger Anbindung des Imin-Liganden an das Metallzentrum. Hierbei ist die tetragonal-planare Umgebung des Palladium-Atoms stark verzerrt. N(5) ist aus der vom Metallzentrum, den beiden Chloratomen und N(6) gebildeten Ebene um 0.25 Å herausgehoben; die Ebenen N(5)N(6)Pd und Cl(1)Cl(2)Pd bilden einen Interplanarwinkel von 6.8°. Hingegen entspricht die gewellte Struktur des aus dem NCCN-Fragment des Liganden und Pd gebildeten Fünfrings der Erwartung; hier weichen C(11) und C(12) um -0.057 bzw. 0.642 Å von der PdN<sub>2</sub>-Ebene ab. Die Geometrie des koordinierten Imin-Liganden ist bezüglich der Bindungslängen [N(5)-C(11) 1.481(5), C(11)-C(12) 1.506(5), C(12)-N(6) 1.464(4) Å] der von **12** vergleichbar; auch dort weisen die Stickstoffatome die Koordinationszahl 3 auf. Deutliche Unterschiede zeigen sich jedoch beim Vergleich der Bindungswinkel, die den an das Metallzentrum koordinierten Stickstoffatomen eine deutlich unterschiedliche Koordinationsgeometrie zu-

Tab. V. C<sub>14</sub>H<sub>23</sub>N<sub>7</sub>Cl<sub>2</sub>Pd (**16** • MeCN): Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°].

Pd-Cl(1)	2.351(1)	Pd-Cl(2)	2.335(1)
Pd-N(5)	2.017(3)	Pd-N(6)	2.028(3)
C(1)-N(1)	1.354(5)	C(1)-N(2)	1.351(5)
C(2)-C(3)	1.349(6)	C(3)-N(1)	1.370(5)
N(1)-C(5)	1.458(5)	N(2)-C(2)	1.381(5)
N(2)-C(4)	1.455(5)	C(6)-N(6)	1.330(5)
C(6)-N(3)	1.362(5)	C(6)-N(4)	1.351(5)
C(7)-C(8)	1.348(7)	C(8)-N(3)	1.390(5)
N(3)-C(10)	1.464(5)	N(4)-C(7)	1.375(6)
N(4)-C(9)	1.450(5)	C(11)-N(5)	1.473(5)
C(12)-C(11)	1.505(6)	N(5)-C(1)	1.347(5)
N(6)-C(12)	1.463(5)	N(7)-C(13)	1.117(9)
C(13)-C(14)	1.461(11)		
Cl(1)-Pd-Cl(2)	92.98(4)	Cl(1)-Pd-N(5)	172.79(10)
Cl(1)-Pd-N(6)	95.40(10)	Cl(2)-Pd-N(5)	90.35(10)
Cl(2)-Pd-N(6)	171.58(10)	N(5)-Pd-N(6)	81.41(14)
N(5)-C(1)-N(1)	129.4(3)	N(5)-C(1)-N(2)	124.7(3)
N(1)-C(1)-N(2)	106.0(3)	C(3)-C(2)-N(2)	106.7(3)
C(2)-C(3)-N(1)	107.6(4)	C(1)-N(1)-C(3)	109.8(3)
C(1)-N(1)-C(5)	124.2(3)	C(3)-N(1)-C(5)	126.0(3)
C(1)-N(2)-C(2)	109.9(3)	C(1)-N(2)-C(4)	124.0(3)
C(2)-N(2)-C(4)	126.1(3)	N(6)-C(6)-N(3)	124.0(4)
N(6)-C(6)-N(4)	129.6(4)	N(3)-C(6)-N(4)	106.4(3)
C(8)-C(7)-N(4)	107.9(4)	C(7)-C(8)-N(3)	106.8(4)
C(6)-N(3)-C(8)	109.2(4)	C(6)-N(3)-C(10)	124.8(3)
C(8)-N(3)-C(10)	125.6(4)	C(6)-N(6)-C(7)	109.6(3)
C(6)-N(4)-C(9)	125.5(4)	C(7)-N(4)-C(9)	124.3(4)
N(5)-C(11)-C(12)	107.0(4)	N(6)-C(12)-C(11)	105.2(3)
C(1)-N(5)-C(11)	114.4(3)	C(1)-N(5)-Pd	117.9(3)
C(11)-N(5)-Pd	112.1(2)	C(6)-N(6)-C(12)	119.8(3)
C(6)-N(6)-Pd	127.9(3)	C(12)-N(6)-Pd	107.9(3)
N(7)-C(13)-C(14)	177.6(9)		

weisen [C(1)-N(5)-C(11) 113.9(3), C(11)-N(5)-Pd 111.9(2), Pd-N(5)-C(1) 118.2(2), C(6)-N(6)-C(12) 119.7(3), C(12)-N(6)-Pd 108.2(2), Pd-N(6)-C(6) 128.1(2)°]; während an N(5) die Winkelsumme von 344.0° pyramidalen Stickstoff anzeigt, liegt N(6) (Winkelsumme 356.0°) angenähert planar koordiniert vor. Gegen eine π-Interaktion zwischen dem besetzten p<sub>z</sub>-Orbital von N(6) und dem leeren p<sub>z</sub>-Orbital des Metallzentrums sprechen jedoch neben den fast gleichen PdN-Bindungslängen [Pd-N(5) 2.015(3), Pd-N(6) 2.021(3) Å] die gleichfalls nur wenig voneinander abweichenden angrenzenden CN-Bindungslängen [C(1)-N(5) 1.347(4), C(6)-N(6) 1.330(4) Å]. Die Geometrie der Fünfring-Fragmente (Tab. III) sowie die markante Verdrehung der zugehörigen Ebenen gegen die des zentralen Komplexfragments [Interplanarwinkel PdN(5)N(6)Cl(1)Cl(2)/C(1)N(1)C(3)C(2)N(2) 84.4, PdN(5)N(6)Cl(1)Cl(2)/C(6)N(3)C(8)C(7)N(4) 65.9°] schließen einen nennenswerten Doppelbin-

dungsanteil in den exozyklischen CN-Bindungen des Liganden aus. **16** liegt im Kristall in Form isolierter Moleküle vor; der kürzeste intermetallische Abstand beträgt 7.188 Å. Das im Kristall enthaltene Solvensmolekül ist an der Koordinationssphäre des Metallzentrums nicht beteiligt.

Der Vergleich der Struktur von **16** mit denen der seit langer Zeit bekannten Komplexe (en)PdCl<sub>2</sub> (**17**) [16], (bipy)PdCl<sub>2</sub> (**18**) [17] und (phen)PdCl<sub>2</sub> (**19**, R<sup>1,2</sup> = H, R<sup>3</sup> = Ph) [18] zeigt eine überraschend nahe Verwandtschaft bezüglich der Pd-N-Abstände (1.978 - 2.03 Å); eine markante Aufweitung bis auf 2.063 Å wird in dieser Substanzklasse durch die Aufhebung der planaren Koordinationsgeometrie der Stickstoffatome in Folge sterischer Überfrachtung [**19**, R<sup>1,2</sup> = Me, CH<sub>2</sub>CH(CO<sub>2</sub>R)<sub>2</sub>, R<sup>3</sup> = H] erzwungen [19]. Einen Hinweis auf die ungewöhnlichen Koordinationseigenschaften des Imin-Liganden liefert die gegenüber den Komplexen **17-19** (2.277 - 2.317 Å) merkliche Aufweitung des Pd-Cl-Abstandes in **16** (2.335(1), 2.351(1) Å), die im Sinne des *trans*-Effektes als Folge einer verstärkten Donoreigenschaft gesehen werden kann.

Einen deutlichen Hinweis auf die Sonderstellung des Liganden **13** in der Reihe bifunktionaler N-Donorliganden liefert die Farbe. Die Interpretation des Farbwechsels beim Übergang von **17** und **18** (gelb) über **19** (orange) zu **16** (rot), der anders als bei der roten Modifikation von (bipy)PtCl<sub>2</sub> [20] nicht durch packungsbedingte Metall-Metall-Wechselwirkungen erklärt werden kann, soll unter Auswertung der UV/VIS-Spektren [21] an anderer Stelle diskutiert werden.

### Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Schutzgas durchgeführt. 1,3-Dimethyl-2-iminoimidazolin (**10**) [9] und (PhCN)<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub> (**15**) [22] wurden nach Literaturangaben erhalten. NMR-Spektren: Bruker DRX 250. Massenspektren: Finnigan MAT 711A. Röntgenstrukturanalysen: Siemens P4-Vierkreisdiffraktometer.

#### C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (**11**)

Eine Lösung von 95.33 g (0.5 mol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid und 16.78 ml (0.3 mol) Ethylenglykol (wfr.) in 250 ml Dichlormethan wird bei 0 °C mit 80 ml (1 mol) Pyridin versetzt und anschließend 3 h bei R. T. gerührt. Nach Zugabe einer Mischung von 400 g Eis und 140 ml Salzsäure (conc.) wird die organische Phase abgetrennt,

mehrfach mit Wasser gewaschen und mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Der nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. verbliebene Rückstand wird aus Toluol umkristallisiert. Ausbeute: 46.46 g (50.2%), farbloser Feststoff.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (370.44 g/mol)

Ber. C 51.88 H 4.90 S 17.31%,

Gef. C 51.32 H 5.27 S 16.97%.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>). δ = 2.43 (s, 6 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 4.16 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>), 7.31 - 7.70 (m, 8 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>). - <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 21.6 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 66.7 (CH<sub>2</sub>), 127.9, 129.9, 132.2, 145.3 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>). - MS (FD, 8 kV, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): *m/z* = 370 [M<sup>+</sup>].

#### C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (**12**)

Eine Lösung von 1.89 g (17 mmol) **10** in 50 ml Tetrahydrofuran wird mit 3.15 g (8.5 mmol) **11** versetzt und 16 h bei R. T. gerührt. Der resultierende Niederschlag wird abfiltriert, mehrfach mit Tetrahydrofuran gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute: 3.05 g (60.5%), farblose Kristalle.

C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub> (592.73 g/mol)

Ber. C 52.69 H 6.12 N 14.18 S 10.82%,

Gef. C 51.02 H 6.06 N 14.09 S 9.11%.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OD): δ = 2.31 (s, 6 H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 3.57 (s, 12 H, N<sup>1,1',3,3'</sup>-CH<sub>3</sub>), 3.60 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>), 6.95 (s, 4 H, C<sup>4,4',5,5'</sup>H), 7.17 - 7.62 (m, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>). - <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD): δ = 21.3 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>), 34.8 (N<sup>1,1',3,3'</sup>-CH<sub>3</sub>), 46.7 (CH<sub>2</sub>), 119.7 (C<sup>4,4',5,5'</sup>), 126.9, 129.8, 141.7, 143.5 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>). - MS (FD, 8 kV, CH<sub>3</sub>OH): *m/z* = 421 [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O].

#### C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub> (**13**)

Eine Suspension von 0.75 g (18.70 mmol) KH in 80 ml Tetrahydrofuran wird mit 5.54 g (9.35 mmol) **12** versetzt, 40 h bei R. T. gerührt und nachfolgend 1 h zum Sieden erhitzt. Der nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. verbliebene Rückstand wird in 20 ml Dichlormethan aufgenommen. Die filtrierte Lösung wird zur Trockne eingengt. Ausbeute nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Diethylether: 1.78 g (76.7%), farbloser Feststoff.

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>N<sub>6</sub> (248.33 g/mol)

Ber. C 58.04 H 8.12 N 33.84%,

Gef. C 57.90 H 8.02 N 32.33%.

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 3.30 (s, 12 H, N<sup>1,1',3,3'</sup>-CH<sub>3</sub>), 3.62 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>), 5.89 (s, 4 H, C<sup>4,4',5,5'</sup>-H). - <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 33.9 (N<sup>1,1',3,3'</sup>-CH<sub>3</sub>), 51.5 (CH<sub>2</sub>), 113.5 (C<sup>4,4',5,5'</sup>), 148.2 (C<sup>2,2'</sup>). - MS (FD, 8 kV, Tetrahydrofuran): *m/z* = 248 [M<sup>+</sup>].

#### C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>6</sub>Pd (**16**)

Eine Lösung von 0.21 g (0.85 mmol) **13** in 20 ml Dichlormethan wird mit 0.32 g (0.85 mmol) **15** versetzt

und 2 h bei R. T. gerührt. Der resultierende Feststoff wird abfiltriert, mehrfach mit Dichlormethan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute nach Umkristallisation aus Acetonitril/Dichlormethan: 0.31 g (85%), rote Kristalle.

$C_{12}H_{20}Cl_2N_6Pd$  (425.66 g/mol)

Ber. C 33.86 H 4.74 N 19.74%,

Gef. C 33.51 H 4.35 N 19.29%.

$^1H$ -NMR ( $CD_3CN$ ):  $\delta = 2.84$  (s, 4 H,  $CH_2$ ), 3.69 (s, 12 H,  $N^{1,1',3,3'}-CH_3$ ), 6.69 (s, 4 H,  $C^{4,4',5,5'}-H$ ). –  $^{13}C$ -NMR ( $CD_3CN$ ):  $\delta = 34.8$  ( $N^{1,1',3,3'}-CH_3$ ), 57.3 ( $CH_2$ ), 117.0

( $C^{4,4',5,5'}$ ),  $C^{2,2'}$  nicht beobachtet. – MS (FD, 8 kV,  $CH_3CN$ ):  $m/z(\%) = 426$  [29,  $M^+$ ], 390 [100,  $M^+ - Cl$ ], 248 [18,  $M^+ - PdCl_2$ ].

#### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Prof. Dr. E. Lindner für die Überlassung von  $(PhCN)_2PdCl_2$  sowie Herrn Dipl. Chem. M. Ströbele für hilfreiche Diskussionsbeiträge.

- [1] Derivate des Imidazols, 32. 31. Teil dieser Serie: N. Kuhn, J. Fahl, R. Boese, G. Henkel, Z. Naturforsch. **53b**, 881 (1998).
- [2] Comprehensive Coordination Chemistry (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon, Oxford (1987).
- [3] R. G. Pearson, Chemical Hardness, Wiley-VCH, Weinheim (1997).
- [4] K. Dehnicke, J. Strähle, Polyhedron **8**, 707 (1989).
- [5] Zu neueren Arbeiten vgl. S. Anfang, K. Harms, F. Weller, O. Borgmeiser, H. Luecken, H. Swchilder, K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. **624**, 159 (1998); M. M. Stahl, N. Faza, W. Massa, K. Dehnicke, *ibid.* **624**, 209 (1998); K. Harms, J. Merle, C. Maichle-Mößmer, W. Massa, M. Krieger, Inorg. Chem. **37**, 1099 (1998) und dort zitierte Literatur.
- [6] H. Quast, S. Hünig, Chem. Ber. **101**, 435 (1968).
- [7] N. Kuhn, R. Fawzi, M. Steimann, J. Wiethoff, D. Bläser, R. Boese, Z. Naturforsch. **50b**, 1779 (1995).
- [8] N. Kuhn, R. Fawzi, M. Steimann, J. Wiethoff, Z. Anorg. Allg. Chem. **623**, 554 (1997).
- [9] N. Kuhn, R. Fawzi, M. Steimann, J. Wiethoff, Z. Anorg. Allg. Chem. **623**, 769 (1997).
- [10] N. Kuhn, U. Abram, C. Maichle-Mößmer, J. Wiethoff, Z. Anorg. Allg. Chem. **623**, 1121 (1997).
- [11] M. Grathwohl, Diplomarbeit, Universität Tübingen (1997).
- [12] A. Merz, M. Eichner, R. Tomahogh, Liebigs Ann. Chem. **1981**, 1774; M. Ouchi, Y. Inoue, Y. Liu, S. Nagamune, S. Nakamura, K. Wada, T. Hakushi, Bull. Chem. Soc. Jpn. **63**, 1260 (1990).
- [13] Vgl. hierzu H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun,  $^{13}C$ -NMR-Spektroskopie, Georg Thieme, Stuttgart (1984).
- [14] Weitere Angaben zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter Angabe der Hinterlegungsnummern CCDC 102628 (**12**) und CCDC 102159 (**16** • MeCN) angefordert werden.
- [15] Vgl. hierzu N. Kuhn, H. Bohnen, J. Kreutzberg, D. Bläser, R. Boese, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1993**, 1136; N. Kuhn, H. Bohnen, D. Bläser, R. Boese, Chem. Ber. **127**, 1405 (1994); H. Schumann, M. Glanz, J. Winterfeld, H. Hemling, N. Kuhn, H. Bohnen, D. Bläser, R. Boese, J. Organomet. Chem. **493**, C14 (1995); N. Kuhn, H. Bohnen, G. Henkel, J. Kreutzberg, Z. Naturforsch. **51b**, 1267 (1996).
- [16] J. Iball, M. McDougall, S. Scrimgeour, Acta Crystallogr. **B31**, 1672 (1975).
- [17] A. J. Canty, B. W. Skelton, P. R. Traill, A. H. White, Aust. J. Chem. **45**, 417 (1992).
- [18] Jiang Anbei, C. Krüger, B. Pfeil, Acta Crystallogr. **C43**, 2334 (1987).
- [19] G. R. Newkome, F. R. Fronczek, V. K. Gupta, W. E. Puckett, D. C. Pantaleo, G. E. Kiefer, J. Am. Chem. Soc. **104**, 1782 (1982); F. R. Fronczek, I. Kahwa, Shijie Lu, G. R. Newkome, M. A. Ollino, W. D. Pitts, A. Sittattrakul, Ju-Chun Wang, S. F. Watkins, Acta Crystallogr. **C44**, 933 (1988).
- [20] M. Textor, H. R. Oswald, Z. Anorg. Allg. Chem. **407**, 244 (1974).
- [21] Vgl. hierzu A. B. P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier, Amsterdam (1968).
- [22] G. K. Anderson, M. Lin, Inorg. Synth. **28**, 61 (1990).