



**UNIVERSIDAD DE MURCIA**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA**

**“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y REACTIVIDAD DE  
COMPLEJOS DE Pd(II) CON LIGANDOS ARILO SUSTITUIDOS  
EN *ORTO*. APLICACIONES EN SÍNTESIS ORGÁNICA”**

**TESIS DOCTORAL**

**Eloísa Martínez Viviente**

**2001**



**“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y REACTIVIDAD DE  
COMPLEJOS DE Pd(II) CON LIGANDOS ARILO SUSTITUIDOS  
EN *ORTO*. APLICACIONES EN SÍNTESIS ORGÁNICA”**

**Memoria presentada para optar al  
grado de Doctora en Química por la  
licenciada**

**ELOÍSA MARTÍNEZ VIVIENTE**



Don **José Jesús Vicente Soler** y Don **José Antonio Abad Baños**, Catedrático y Profesor Titular de Universidad, respectivamente, del Área de Química Inorgánica en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Química de la Universidad de Murcia

#### AUTORIZAN

La presentación de la Tesis Doctoral titulada “Síntesis, Caracterización y Reactividad de Complejos de Pd(II) con Ligandos Arilo Sustituídos en *orto*. Aplicaciones en Síntesis Orgánica”, realizada por Doña Eloísa Martínez Viviente, bajo su inmediata dirección y supervisión, en el Departamento de Química Inorgánica, y que presenta para la obtención del grado de Doctor por la Universidad de Murcia.

En Murcia, a 24 de octubre de 2001



Fdo.: Prof. Dr. José J. Vicente Soler.



Fdo.: Dr. J. Antonio Abad Baños.



Don Gregorio López López, Catedrático de Universidad del Área de Química Inorgánica y Director del Departamento de Química Inorgánica,

INFORMA:

Que la Tesis Doctoral titulada "Síntesis, Caracterización y Reactividad de Complejos de Pd(II) con Ligandos Aromo Sustituídos en *orto*. Aplicaciones en Síntesis Orgánica", ha sido realizada por Doña Eloísa Martínez Viviente, bajo la inmediata dirección y supervisión de Don José Jesús Vicente Soler y Don José Antonio Abad Baños, y que el Departamento ha dado su conformidad para que sea presentada ante la Comisión de Doctorado.

En Murcia, a 24 de octubre de 2001

Fdo.: Prof. Dr. Gregorio López López.



El trabajo que aquí se presenta es el resultado de más de cuatro de años de investigación en el Grupo de Química Organometálica de la Universidad de Murcia, una etapa que, además de conducirme hasta este punto, ha sido muy enriquecedora en todos los aspectos de mi vida. Considero que he tenido una enorme suerte por poder pertenecer a un equipo de tan alta calidad científica y humana, del que me llevo entrañables recuerdos y grandes enseñanzas, que me acompañarán y serán una inestimable ayuda en el futuro. Por esta valiosa experiencia estoy muy agradecida a todos los integrantes del grupo, como desearía acertar a expresar en las siguientes líneas:

Al Prof. Dr. **José J. Vicente Soler**, por darme la oportunidad de incorporarme al Grupo de Química Organometálica y hacerse cargo de la dirección de esta Tesis Doctoral, poniendo a mi alcance los medios necesarios, prestándome su valioso apoyo y dirección, y abriéndome muchas puertas para el futuro. Su capacidad de trabajo y organización, rigor científico y pasión por la Química constituyen para mí un gran ejemplo a seguir.

Al Dr. **José Antonio Abad Baños**, director de este trabajo, que me aceptó como alumna suya y ha supervisado mi labor con constante esfuerzo y dedicación; por todo lo que he aprendido de él, por sus valiosos y acertados consejos, por haberme apoyado y animado siempre, así como por la paciencia mostrada conmigo a lo largo de todo este tiempo.

A la Prof<sup>a</sup> Dra. **M<sup>a</sup> Teresa Chicote Olalla**, que me ha enseñado muchísimo con su excepcional ejemplo de vida y sus sensatos consejos; por su amistad, sincero interés, apoyo y comprensión siempre que he acudido a ella, así como por su disponibilidad y su pronta y eficaz ayuda en innumerables ocasiones.

A la Dra. **Aurelia Arcas García**, que también está siempre dispuesta a ayudar, por el agrado y buena disposición con que siempre me ha atendido.

A la Dra. **Isabel M<sup>a</sup> Saura Llamas**, por su simpatía y la energía que infunde al grupo, por su acogida y ánimo en mis primeros días como alumna interna y por la extrema amabilidad con que me ha proporcionado durante su ausencia como Secretaria General de la Universidad un espacio cómodo y tranquilo donde redactar esta memoria.

A las doctoras **M<sup>a</sup> del Carmen Ramírez de Arellano Sánchez** y **M<sup>a</sup> Cristina Lagunas Castedo**, a cuya experiencia pude también recurrir durante mis primeros meses en el laboratorio, además de haber resuelto la primera de ellas tres de las estructuras cristalinas recogidas en este trabajo.

A los doctores **Juan Gil Rubio** y **Pablo González Herrero**, que han estado presentes tanto en el principio como en el final de mi doctorado, ayudándome de forma inestimable en ambas etapas; porque he podido acudir a ellos en mil ocasiones, sabiendo que iba a encontrar una respuesta amable y paciente, además de la solución a mi problema.

A la Dra. **Rita Guerrero Sánchez**, por ser una excelente compañera y amiga, siempre dispuesta a escuchar y aconsejar, además de prestar su ayuda y estar ahí siempre que se la necesita. Al Dr. **Paco Santos Hernández Mata**, quien más horas de duro trabajo ha compartido conmigo en el laboratorio, y que ha sido una ayuda constante.

A las doctoras **Sonia Huertas, Conchi Rubio, Juani Turpín, M<sup>a</sup> Dolores Abrisqueta, Delia Bautista y Carmen Alcaraz**, que fueron muy buenas y alegres compañeras.

A los doctores **Barbara Rink, Claus Grünwald, Ulrich Herber, Elke Bleuel, Andy Frankland, Calum MacBeath, Walter Förtsch, Jane Zeile, Mykhaylo Lyakhovych y Anshu Shingal**, por proporcionar al grupo un ambiente internacional que nos ha enriquecido mucho.

A **Joaquín, Miguel, María Dolores, Jesús Miguel, M<sup>a</sup> José, Paco H., Begoña, Rafa, Chico, Paco, Jesús C. Maribel** y todos los que han compartido laboratorios conmigo en algún momento, por su compañerismo y por haber creado un ambiente de trabajo agradable y alegre en el que siempre apetecía estar.

También quisiera expresar mi agradecimiento a las siguientes personas, que han contribuido, de una forma u otra, a que este trabajo pudiera ser realizado:

Al Prof. Dr. **Peter. G. Jones**, que ha resuelto la mayoría de las estructuras cristalinas presentadas, por su gran eficacia, amabilidad y también su paciencia cuando los cristales no resultaban ser lo esperado.

Al personal del SUIC, por el apoyo instrumental.

A todos los profesores que durante la carrera y el doctorado han contribuido a mi formación y a aumentar en mí el interés por el trabajo científico.

A todos los que me han acompañado y animado fuera del laboratorio durante estos años, aguantando mis agobios y dándome alegría e ilusión para seguir.

I would like to thank Prof. Dr. **Paul S. Pregosin**, from the ETHZ, in Zurich, and Dr **John M. Brown**, from the Dyson Perrins Laboratory, in Oxford, for accepting me in their groups and supervising the work presented in Chapters II and V, respectively, of this Thesis. Prof. **P. S. Pregosin** taught me a lot about NMR and awoke my interest in this field, which has now led to the opportunity of doing a post-doctoral stay in his group, for which I am very grateful. Dr **J. M. Brown** introduced me into the field of ligand synthesis, guiding me with great dedication through the planification and execution of my work. In both laboratories I met wonderful people, who were very helpful and welcoming and made my time there a great experience.

Este trabajo ha sido posible gracias a una beca FPI de la Fundación Séneca y a la financiación del proyecto PB97-1047 del Ministerio de Educación y Cultura.

*A mi familia*



# ÍNDICE

Abreviaturas.....	vii
<b>INTRODUCCIÓN GENERAL.....</b>	<b>1</b>
Bibliografía.....	7
<b>I. SÍNTESIS DE ARIL-COMPLEJOS DE Pd<sup>II</sup> SUSTITUIDOS EN ORTO.....</b>	<b>9</b>
<b>I.1. Reacciones de adición oxidante.....</b>	<b>9</b>
I.1.1. Introducción.....	9
I.1.2. Preparación de los compuestos.....	15
<b>I.2. Reacciones de Wittig.....</b>	<b>18</b>
I.2.1. Introducción.....	18
I.2.2. Preparación de los compuestos.....	19
<b>I.3. Obtención de derivados catiónicos.....</b>	<b>22</b>
<b>I.4. Caracterización.....</b>	<b>27</b>
I.4.1. Análisis elementales y conductividades molares.....	27
I.4.2. Propiedades espectroscópicas.....	27
I.4.2.1. Espectroscopia infrarroja.....	27
I.4.2.2. Resonancia Magnética Nuclear.....	28
I.4.2.3. Difracción de rayos X.....	39
<b>I.5. Bibliografía.....</b>	<b>45</b>
<b>II. RMN DE <sup>13</sup>C DE ARIL-COMPLEJOS DE Pd<sup>II</sup>. ¿ES EL FRAGMENTO METÁLICO UN DADOR <math>\pi</math> IMPORTANTE?.....</b>	<b>49</b>
<b>II.1. Introducción.....</b>	<b>49</b>
<b>II.2 Asignación de las señales de <sup>13</sup>C de 2b,b',c,d,d',f.....</b>	<b>54</b>
<b>II.3. Tablas de datos.....</b>	<b>59</b>
<b>II.4. Discusión y conclusiones.....</b>	<b>61</b>
<b>II.5. Bibliografía.....</b>	<b>69</b>
<b>III. REACTIVIDAD FRENTE A ALQUINOS.....</b>	<b>71</b>

<b>III.1. Introducción general.</b> .....	<b>71</b>
<b>III.2. Síntesis de indenoles e indenonas.</b> .....	<b>72</b>
III.2.1. Introducción.....	72
III.2.2. Preparación de los productos.....	74
III.2.3. Caracterización. ....	75
III.2.4. Discusión. ....	81
<b>III.3. Síntesis de indenil-complejos de paladio.</b> .....	<b>84</b>
III.3.1. Introducción.....	84
III.3.2. Preparación de los productos.....	85
III.3.3. Caracterización. ....	86
III.3.3.1. Análisis elementales, conductividad y espectroscopia infrarroja. ....	86
III.3.3.2. Resonancia Magnética Nuclear. ....	86
III.3.3.3. Difracción de rayos X.....	91
III.3.4. Discusión. ....	93
<b>III.4. Bibliografía.</b> .....	<b>96</b>
<b>IV. REACTIVIDAD FRENTE A ISOCIANUROS Y CO.</b> .....	<b>101</b>
<b>IV.1. Introducción.</b> .....	<b>101</b>
<b>IV.2. Preparación de los productos.</b> .....	<b>105</b>
IV.2.1. Reacciones de inserción de isocianuros. ....	105
IV.2.2. Obtención de compuestos orgánicos. ....	108
IV.2.3. Reacciones con CO. ....	112
<b>IV.3. Discusión.</b> .....	<b>113</b>
<b>IV.4. Caracterización.</b> .....	<b>122</b>
IV.4.1. Análisis elemental y espectrometría de masas. ....	122
IV.4.2. Espectroscopia infrarroja.....	123
IV.4.3. Resonancia Magnética Nuclear. ....	123
IV.4.4. Difracción de rayos X.....	128
<b>IV.5. Bibliografía.</b> .....	<b>139</b>
<b>V. SÍNTESIS DEL PRIMER LIGANDO “PINCER” DERIVADO DEL FERROCENO.</b> .....	<b>143</b>
<b>V.1. Introducción.</b> .....	<b>143</b>
<b>V.2. Síntesis de 1,3-bis[(di-<i>tert</i>butilfosfino)metil]ferroceno.</b> .....	<b>145</b>

<b>V.3. Caracterización.....</b>	<b>148</b>
<b>V.4. Bibliografía.....</b>	<b>149</b>
<b>VI. PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>151</b>
<b>VI.1. Técnicas de caracterización.....</b>	<b>151</b>
VI.1.1. Análisis elemental.....	151
VI.1.2. Determinación de puntos de fusión.....	151
VI.1.3. Medidas de conductividad.....	151
VI.1.4. Espectrometría de masas.....	151
VI.1.5. Espectroscopia infrarroja.....	152
VI.1.6. Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear.....	152
VI.1.7. Difracción de rayos X.....	152
<b>VI.2. Productos de partida, disolventes y técnicas de caracterización.....</b>	<b>153</b>
<b>VI.3. Preparación y caracterización de los productos.....</b>	<b>155</b>
<i>trans</i> -[PdBr{C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH=CH <sub>2</sub> )-2}(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>1a</b> ).....	155
<i>trans</i> -[PdBr{C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH=CH <sub>2</sub> )-2}{P( <i>p</i> -Tol) <sub>3</sub> }] ( <b>1a'</b> ).....	157
<i>trans</i> -[PdBr{C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CHO)-2}(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>1b</b> ).....	159
<i>trans</i> -[PdBr{C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (C(O)Me)-2}(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>1c</b> ).....	161
<i>trans</i> -[PdBr{C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CN)-2}(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>1d</b> ).....	163
PdBr{C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CHO)-2}(bpy) ( <b>2b</b> ).....	165
[PdBr{C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CHO)-2}(tmeda)] ( <b>2b'</b> ).....	167
[PdBr{C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (C(O)Me)-2}(bpy)] ( <b>2c</b> ).....	168
[PdBr{C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CN)-2}(bpy)] ( <b>2d</b> ).....	172
[PdBr{C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CN)-2}(tmeda)] ( <b>2d'</b> ).....	174
<i>E</i> - y <i>Z</i> -[PdBr{C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH=CHPh)-2}(bpy)] ( <b>2e</b> ).....	176
<i>E</i> - y <i>Z</i> -[PdBr{C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH=CHPh)-2}(tmeda)] ( <b>2e'</b> ).....	178
[Pd(μ-Br){C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CHO)-2}(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>3b</b> ).....	180
[Pd(μ-Br){C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CHO)-2}{P( <i>o</i> -Tol) <sub>3</sub> }] <sub>2</sub> ( <b>3b''</b> ).....	181
[Pd(μ-Br){C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (C(O)Me)-2}(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>3c</b> ).....	183
[Pd(μ-Br){C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CN)-2}(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>3d</b> ).....	185
[Pd(μ-Br){C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CN)-2}{P( <i>o</i> -Tol) <sub>3</sub> }] <sub>2</sub> ( <b>3d''</b> ).....	186
[PdBr{κ <sup>2</sup> -C,O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (C(O)Me)-2}{P( <i>o</i> -Tol) <sub>3</sub> }] ( <b>4e''</b> ).....	187
[Pd(κ <sup>2</sup> -{C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (C(O)CH <sub>2</sub> )-2})(bpy)] ( <b>5c</b> ).....	189
[Pd{C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CHO)-2}(bpy)(py)]OTf ( <b>6b</b> ).....	191
[Pd{C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (C(O)Me)-2}(bpy)(py)]OTf ( <b>6c</b> ).....	193

[Pd{ $\kappa^2$ -C,O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (C(O)Me)-2}(bpy)]OTf ( <b>7c</b> ) .....	195
[Pd{C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH=CH <sub>2</sub> )-2}(bpy)(PPh <sub>3</sub> )]OTf ( <b>8a</b> ) .....	196
<i>cis</i> - y <i>trans</i> -[Pd{C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CN)-2}][ $\eta^2$ [Pd( $\mu$ -Br){C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CN)-2}(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ](PPh <sub>3</sub> )]OTf ( <b>9d,d*</b> ) .....	198
[Pd{ $\kappa^2$ -C,O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (C(O)Me)-2}(PPh <sub>3</sub> )(OH <sub>2</sub> )]OTf ( <b>10c</b> ) .....	200
1 <i>H</i> -2,3-difenilinden-1-ol ( <b>11a</b> ) y 2,3-difenilinden-1-ona ( <b>12a</b> ) .....	202
1 <i>H</i> -2,3-dietilinden-1-ol ( <b>11b</b> ) y 2,3-dietilinden-1-ona ( <b>12b</b> ) .....	206
1 <i>H</i> -2-fenil-3-metilinden-1-ol ( <b>11c</b> ) y 2-fenil-3-metilinden-1-ona ( <b>12c</b> ) .....	210
1-Metil-2,3-difenil-1 <i>H</i> -inden-1-ol ( <b>13a</b> ).....	214
1-Metil-2,3-dietil-1 <i>H</i> -inden-1-ol ( <b>13b</b> ) .....	215
2-Fenil-1,3-dimetil-1 <i>H</i> -inden-1-ol ( <b>13c</b> ) .....	216
[Pd( $\eta$ -C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> Bz-1)(bpy)]OTf ( <b>14a</b> ) .....	219
[Pd( $\eta$ -C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> Bz-1)(tmeda)]OTf ( <b>14a'</b> ).....	221
[Pd( $\eta$ -C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> Bz-1-Me <sub>2</sub> -2,3)(bpy)]OTf ( <b>14b</b> ) .....	223
[Pd( $\eta$ -C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> Bz-1-Me <sub>2</sub> -2,3)(tmeda)]OTf ( <b>14b'</b> ) .....	225
[Pd( $\eta$ -C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> Bz-1-Et <sub>2</sub> -2,3)(bpy)]OTf ( <b>14c</b> ) .....	227
[Pd( $\eta$ -C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> Bz-1-Et <sub>2</sub> -2,3)(tmeda)]OTf ( <b>14c'</b> ).....	229
[Pd( $\eta$ -C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> Bz-1-Ph <sub>2</sub> -2,3)(bpy)]OTf ( <b>14d</b> ) .....	231
[Pd( $\eta$ -C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> Bz-1-Ph <sub>2</sub> -2,3)(tmeda)]OTf ( <b>14d'</b> ).....	233
[Pd( $\eta$ -C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> Bz-1-Me-2-Ph-3)(bpy)]OTf ( <b>14e</b> ) .....	235
[Pd( $\eta$ -C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> Bz-1-Me-2-Ph-3)(tmeda)]OTf ( <b>14e'</b> ).....	237
[Pd( $\eta$ -C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> Bz-1-Ph-3)(bpy)]OTf ( <b>14f</b> ) y [Pd( $\eta$ -C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> Bz-1-Ph-2)(bpy)]OTf ( <b>14f*</b> ) .....	239
[Pd( $\eta$ -C <sub>9</sub> H <sub>5</sub> Bz-1-Ph-3)(tmeda)]OTf ( <b>14f'</b> ) .....	241
[PdBr{C(=NXy){C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (C(O)Me)-2}}](bpy) ( <b>15c</b> ) .....	243
[PdBr{C(=NXy){C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CN)-2}}](bpy) ( <b>15d</b> ) .....	245
<i>trans</i> -[PdBr{C(=NXy){C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH=CH <sub>2</sub> )-2}}](CNXy) <sub>2</sub> ( <b>16a</b> ) .....	246
<i>trans</i> -[PdBr{C(=N <sup>t</sup> Bu){C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (CH=CH <sub>2</sub> )-2}}](CN <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> ( <b>16a'</b> ).....	248
<i>trans</i> -[PdBr{C(=NXy){C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (C(O)Me)-2}}](CNXy) <sub>2</sub> ( <b>16c</b> ) .....	250
<i>trans</i> -[PdBr{C(=N <sup>t</sup> Bu){C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (C(O)Me)-2}}](CN <sup>t</sup> Bu) <sub>2</sub> ( <b>16c'</b> ).....	253
<i>trans</i> -[PdBr{C(=NXy){C <sub>6</sub> H(OMe) <sub>3</sub> -2,3,4-(C(O)Me)-6}}](CNXy) <sub>2</sub> ( <b>16c*</b> ).....	255
<i>trans</i> -[PdBr{C(=NXy){C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CN)-2}}](CNXy) <sub>2</sub> ( <b>16d</b> ) .....	257
[PdBr{C(=NXy)C(NHXy)[C(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> {C(O)N(Xy)-2})]}](CNXy) <sub>2</sub> ( <b>17</b> ) .....	260
<i>trans</i> -[Pd <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> (XyNC) <sub>4</sub> ] ( <b>18</b> ).....	262
[PdBr{ $\kappa^2$ -C(=NXy)C(=NXy)C[C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (C(O)Me)-2](=NXy)}](CNXy) ( <b>19c</b> ).....	263
[PdBr{ $\kappa^2$ -C(=NXy)C(=NXy)C[C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CN)-2](=NXy)}](CNXy) ( <b>19d</b> ) .....	265
[Pd{ $\kappa^2$ -C(=NXy)C(=NXy)C[C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (C(O)Me)-2](=NXy)}](OTf)(CNXy) ( <b>20c</b> ).....	267
[Pd{ $\kappa^2$ -C(=NXy)C(=NXy)C[C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CN)-2](=NXy)}](OTf)(CNXy) ( <b>20d</b> ).....	269

<i>trans</i> -[Pd[C(=NXy){C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH=CH <sub>2</sub> )-2}](CNXy) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> )]OTf ( <b>21a</b> ) .....	271
2-(2,6-Dimetilfenil)-3-metilen-2,3-dihidroisoindol-1-ona ( <b>22</b> ).....	273
2- <i>tert</i> -Butil-3-metilen-2,3-dihidroisoindol-1-ona ( <b>22'</b> ).....	275
2-(2,6-Dimetilfenil)-4,5,6-trimetoxi-3-metilen-2,3-dihidroisoindol-1-ona ( <b>22*</b> ).....	277
N-(2,6-Dimetilfenil)-2-vinilbenzamida ( <b>23a</b> ) .....	279
2-Acetil-N- <i>tert</i> -butilbenzamida ( <b>23c'</b> ), 7,14-Bis <i>tert</i> -butilimino-5,12-dietoxi-5,12-dimetil-5,7,12,14-tetrahidro-6,13-dioxa-dibenzo[a,f]ciclodeceno ( <b>24</b> ) y triflato del éster etílico del ácido 2-acetil-N- <i>tert</i> -butil-bencimídico ( <b>25</b> ) .....	281
<i>orto</i> -Vinilbenzonitrilo ( <b>26</b> ).....	288
N-(2,6-Dimetilfenil)-2-(2,6-dimetilfenilamino)-2-[2-(2,6-dimetilfenil)-3-oxo-2,3-dihidroisoindol-1-iliden]acetamida ( <b>27</b> ) y	
Ácido N-(2,6-Dimetilfenil)-2-(2,6-dimetilfenilamino)-2-[2-(2,6-dimetilfenil)-3-oxo-2,3-dihidroisoindol-1-iliden]acetimídico ( <b>27'</b> ) .....	290
Éster etílico del ácido N-(2,6-Dimetilfenil)-2-(2,6-dimetilfenilamino)-2-[2-(2,6-dimetilfenil)-3-oxo-2,3-dihidroisoindol-1-iliden]acetimídico ( <b>28</b> ).....	295
7,14-Dietoxi-7,14-dimetil-7H,14H-6,13-dioxa-dibenzo[a,f]ciclodecen-5,12-diona ( <b>29</b> ) .....	298
3-Metilen-3H-isobenzofuran-1ona, (3-metilenftalida) ( <b>30</b> ).....	300
[Me <sub>2</sub> NC(OMe)H]MeSO <sub>4</sub> ( <b>I</b> ) .....	302
2-(Etoxicarbonil)-6-(dimetilamino)pentafulveno ( <b>II</b> ) .....	302
[FeCp( <i>p</i> -xil)]BF <sub>4</sub> ( <b>III</b> ) .....	303
1-(Etoxicarbonil)-3-(formil)ferroceno ( <b>IV</b> ) .....	304
1,3-Dihidroximetilferroceno ( <b>V</b> ) .....	305
1,3- <i>bis</i> [(Di- <i>tert</i> butilfosfino)metil]ferroceno ( <b>31</b> ) .....	306
<b>VI.4. Bibliografía</b> .....	308
<b>VII. CONCLUSIONES</b> .....	309



**Abreviaturas**

aq	acuoso
bpy	2,2'-bipiridilo
Bu	butilo
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -butilo
<sup>n</sup> Bu	<i>n</i> -butilo
cod	1,5-ciclooctadieno
COSY	"COrrelation SpectroscopY"
Cp	ciclopentadienilo
Cy	ciclohexilo
dba	di <b>b</b> enciliden <b>a</b> cetona
DME	1,2-dimetoxietano
DMF	dimetilformamida
dppf	1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno
dppp	1,3-bis(difenilfosfino)propano
Et	etilo
FAB	"Fast Atom Bombardment"
HMBC	"Heteronuclear Multiple Bond Correlation"
HMQC	"Heteronuclear Multiple Quantum Correlation"
HOMO	"Highest Occupied Molecular Orbital"
IR	infrarrojo
L	ligando neutro
LUMO	"Lowest Unoccupied Molecular Orbital"
Mes	2,4,6-trimetilfenilo o mesitilo
NOE	Efecto Nuclear Overhauser
NOESY	"Nuclear Overhauser Effect SpectroscopY"
OAc	acetato
Ph	fenilo
ppm	partes por millón
py	piridina
R	grupo alquilo
RMN	resonancia magnética nuclear
s	singlete
t	triplete
t.a.	temperatura ambiente
thf	tetrahidrofurano
tmeda	N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamina
Tol	tolilo ( <i>p</i> -metilfenilo)
t.v.	triplete virtual
OTf	triflato (trifluorometanosulfonato)
Xy	xililo (2,6-dimetilfenilo)



## INTRODUCCIÓN GENERAL

La Química Organometálica constituye un nexo entre la Química Orgánica clásica y la Química Inorgánica, ya que estudia la interacción de iones de elementos metálicos con moléculas orgánicas. Los enlaces metal-ligando tienen un fuerte carácter covalente, contando en muchos casos con una componente  $\pi$  en la que participan los orbitales  $d$  del metal. Esto provoca alteraciones en la estructura de los ligandos orgánicos, que en muchas ocasiones se activan y modifican su reactividad, lo que constituye una de las características principales de la Química Organometálica y es el motivo de su gran utilidad en síntesis orgánica, tanto a escala de laboratorio como industrial.<sup>[1-3]</sup>

De entre los metales de transición destaca el paladio por la variedad de métodos de formación de enlaces carbono-carbono a que ha dado lugar.<sup>[4,5]</sup> Además, este metal presenta una serie de características que también lo han hecho especialmente útil y versátil. En primer lugar, los reactivos de paladio toleran la presencia de muchos grupos funcionales, tales como los grupos hidroxilo y carbonilo, por lo que no es necesario protegerlos. Estos compuestos no son por lo general muy sensibles al oxígeno y a la humedad, con lo que no hay que tomar precauciones extremas al manejarlos y, finalmente, aunque el paladio es un metal noble y caro, lo es mucho menos que el rodio, el platino y el osmio, y no presenta graves problemas de toxicidad. Todo esto ha conducido a su utilización como catalizador en una amplia serie de procesos industriales.<sup>[6]</sup>

En la actualidad se está llevando a cabo en muchos laboratorios una intensa labor investigadora en la química organometálica del paladio, especialmente sobre sus aplicaciones en síntesis orgánica.<sup>[7]</sup> Los complejos de aril-paladio han ocupado un puesto destacado, ya que participan en numerosas reacciones catalíticas en las que se forman enlaces carbono-carbono<sup>[8,9]</sup> o carbono-heteroátomo (nitrógeno,<sup>[10-13]</sup> oxígeno<sup>[14,15]</sup> o fósforo<sup>[16]</sup>). En nuestro grupo de investigación, una de las líneas de trabajo actuales, y en la que se enmarca esta tesis, es la síntesis y el estudio de la reactividad de nuevos compuestos organometálicos de  $\text{Pd}^{\text{II}}$  con ligandos arílicos funcionalizados en *orto*, así como sus posibles aplicaciones en Química Orgánica.

Dentro de este proyecto general, otros miembros del grupo han preparado complejos de  $\text{Pd}^{\text{II}}$  con ligandos arílicos que contienen en *orto* grupos nitro,<sup>[17]</sup> amino,<sup>[18-24]</sup> imino,<sup>[20,25]</sup> oxima,<sup>[26]</sup> fosfonio,<sup>[27]</sup> tioacetal,<sup>[28]</sup> formilo,<sup>[28,29]</sup> acetilo,<sup>[25]</sup> etoximetilo,<sup>[30]</sup> aril-azo,<sup>[31]</sup> *N-tert*-butilcarbamoil<sup>[32]</sup> y fenilvinil.<sup>[33]</sup> A continuación se reproducen algunos ejemplos:

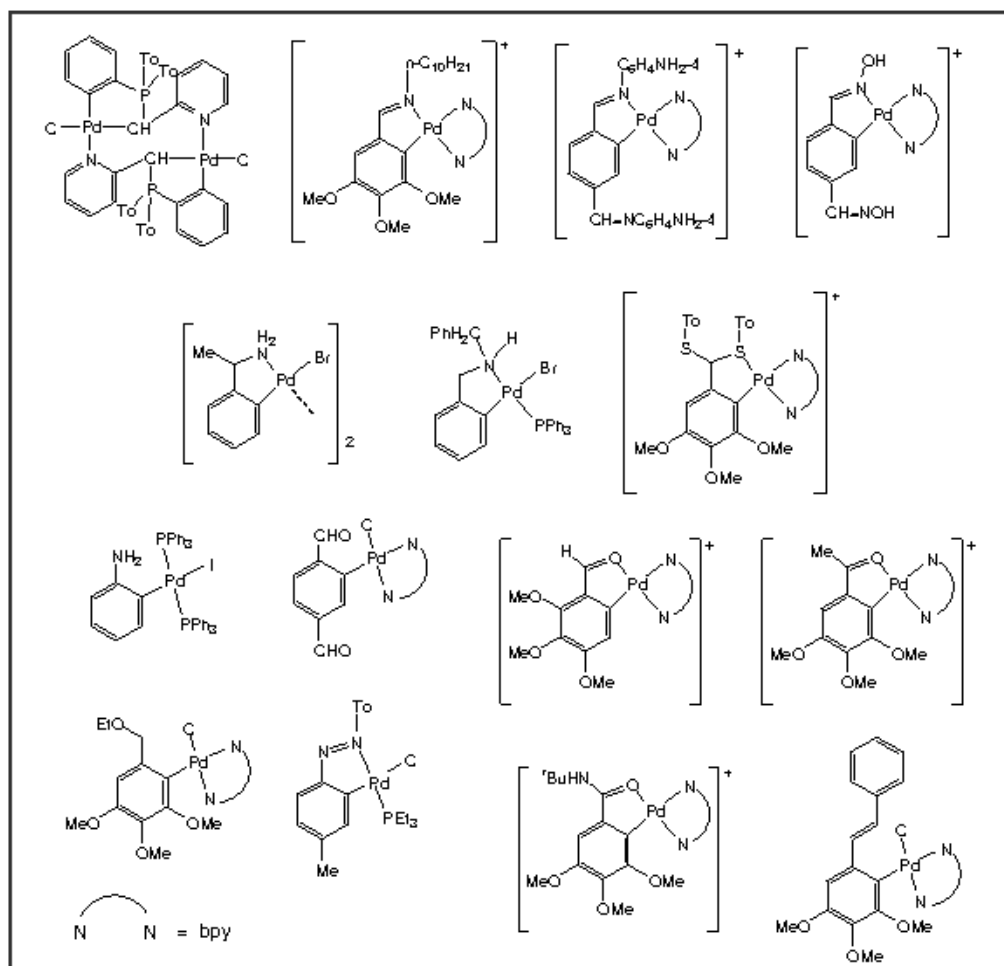


Figura 0.1.

Algunos ejemplos de aril-complejos de paladio sustituidos en *orto* preparados en nuestro grupo de investigación.

Como puede apreciarse, en algunos de los complejos representados en la Figura 0.1 la posición en *orto* del sustituyente posibilita su coordinación al paladio para formar compuestos ciclopaladiados.<sup>[19-32]</sup> Esta disposición facilita también que el sustituyente participe junto con el centro metálico en la reactividad del complejo frente a moléculas insaturadas como alquinos, isocianuros o monóxido de carbono, formándose en algunos casos compuestos orgánicos de interés. Hasta ahora, las reacciones con alquinos son las que han dado lugar a mayor cantidad de resultados de este tipo.<sup>[34]</sup> Así, cuando el sustituyente en *orto* es formilo, se han obtenido indenoles e indenonas;<sup>[35]</sup> cuando es acetilo, indenoles, espirociclos y benzofulvenos;<sup>[36-38]</sup> y cuando es etoximetilo o *N-tert*-butilcarbamoil, espirociclos.<sup>[30,32]</sup> Además, por reacción de complejos con el grupo *N-tert*-butilcarbamoil con xililisocianuro se ha obtenido una cetenimina.<sup>[32]</sup> En la Figura 0.2 pueden verse algunos ejemplos. Estas reacciones estequiométricas podrían ayudar a elucidar el mecanismo de algunas reacciones catalizadas por paladio en las que participan grupos similares, tales como la preparación de indenoles e indenonas por reacción de *orto*-halobenzaldehído y *orto*-haloarilcetonas con alquinos, empleando Pd<sup>0</sup> como catalizador,<sup>[39-42]</sup> o la síntesis de 3-oxo-1,3-dihidro-1-isobenzofuranilcanoatos por

reacción de *orto*-bromobenzaldehído con alcanosatos de sodio bajo presión de CO y en presencia de una cantidad catalítica de  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ .<sup>[43]</sup>

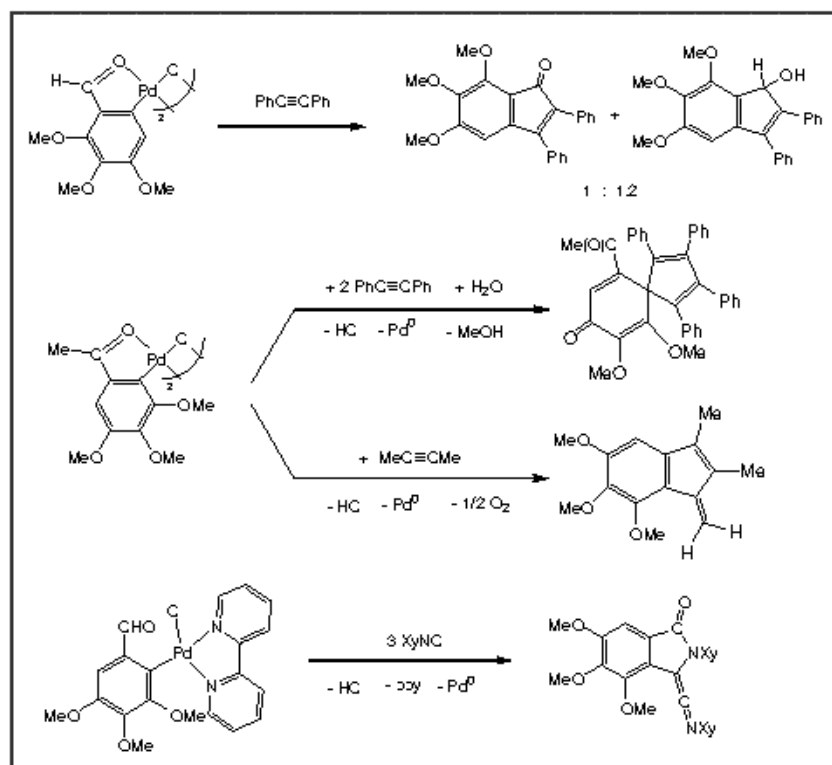


Figura 0.2.

Algunos ejemplos de formación de productos orgánicos por reacción de aril-complejos de paladio sustituidos en *orto* con moléculas insaturadas, llevados a cabo en nuestro laboratorio.

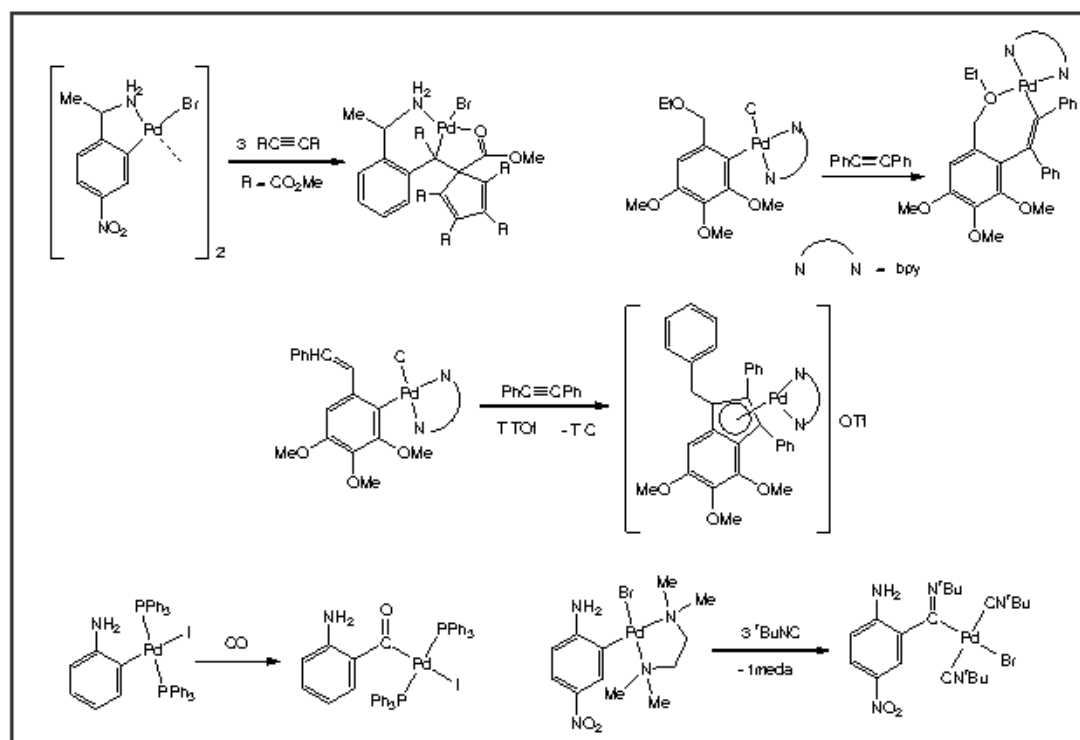


Figura 0.3.

Algunos ejemplos de inserción de moléculas insaturadas en el enlace carbono-paladio de aril-complejos de paladio sustituidos en *orto*, llevados a cabo en nuestro laboratorio.

La reactividad de algunos de estos complejos frente a moléculas insaturadas también ha permitido la preparación de otras especies de Pd<sup>II</sup>, resultado de la inserción de la molécula insaturada en el enlace carbono-paladio. Así, por inserción de alquinos se han obtenido alquil,<sup>[22]</sup> alqueni,<sup>[21,24,30]</sup>  $\pi$ -alil<sup>[22,30]</sup> e indenilderivados;<sup>[44]</sup> por inserción de monóxido de carbono, acilderivados<sup>[19,20,45]</sup> y por inserción de isocianuros, iminoacilderivados.<sup>[46,47]</sup> En la Figura 0.3 se recogen algunos ejemplos.

Esta tesis se enmarca dentro de esta línea de investigación. Nuestro objetivo fue preparar nuevos aril-complejos de Pd<sup>II</sup> que contuvieran los grupos CHO, C(O)Me, CH=CH<sub>2</sub> y CN en *orto*, sin sustituyentes adicionales en el anillo (Figura 0.4), y estudiar su reactividad frente a moléculas insaturadas, con el objetivo de ampliar el estudio de algunos de los comportamientos ya descritos y encontrar otros nuevos que pudieran proporcionar nuevas aplicaciones en síntesis orgánica.

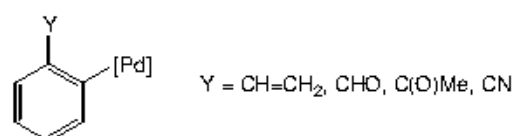


Figura 0.4.  
Complejos de partida, primer objetivo de síntesis de esta tesis doctoral.

En general, existen diferentes métodos sintéticos para la obtención de aril-complejos de Pd<sup>II</sup> sustituidos en *orto*, entre los que destacan la ciclopaladiación directa, el empleo de compuestos organometálicos como agentes de transmetalación y las reacciones de adición oxidante de *orto*-haloarenos a complejos de Pd<sup>0</sup>.

La ciclopaladiación requiere la presencia en el areno de un sustituyente en *orto* capaz de coordinarse fuertemente al paladio a través de un átomo dador (normalmente un átomo de nitrógeno), dando lugar a un ciclo estable en el que el paladio se une al ligando orgánico a través del sustituyente y del carbono *orto*. Esto se consigue por reacción con un compuesto de Pd<sup>II</sup>, generalmente [Pd(OAc)<sub>2</sub>], PdCl<sub>2</sub> o una sal de [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>.<sup>[48]</sup> Un ejemplo de esta reacción es:<sup>[24]</sup>

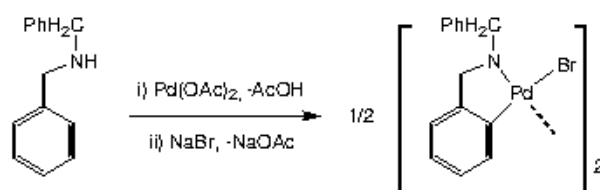


Figura 0.5.  
Ejemplo de reacción de ciclopaladiación directa.

Sin embargo, con ninguno de los cuatro grupos objeto de este trabajo es posible la ciclopaladiación directa ya que, o bien no pueden coordinarse al paladio en *orto* (grupos vinilo y ciano), o bien no lo hacen con la fuerza suficiente como para que la reacción tenga lugar (grupos formilo y acetilo).

En las reacciones de transmetalación se produce la cesión de un grupo R (alquilo o arilo) desde un centro metálico a otro. Entre los agentes de transmetalación más importantes se encuentran los derivados litiados y los magnesianos de Grignard. Sin embargo, ambos son altamente reactivos y esto los hace incompatibles con muchos grupos funcionales, además de dar lugar frecuentemente a la transferencia de más de un grupo R. Los organomercuriales, por el contrario, no presentan estos inconvenientes y sí la ventaja adicional de que son fáciles de preparar y se pueden conservar sin necesidad de atmósfera inerte. Por ello han sido empleados durante mucho tiempo en nuestro grupo de investigación para preparar aril-derivados de platino,<sup>[49-51]</sup> oro,<sup>[52-54]</sup> rodio,<sup>[55-57]</sup> estaño,<sup>[58]</sup> talio<sup>[59]</sup> y paladio.<sup>[60-62]</sup> Con este último metal se han preparado por este método complejos que contienen los grupos 2-formil-4,5,6-trimetoxifenil,<sup>[29]</sup> 2-acetil-4,5,6-trimetoxifenil,<sup>[25]</sup> 2-etoxi-4,5,6-trimetoxifenil,<sup>[30]</sup> 2-*tert*-butilcarbamoil-4,5,6-trimetoxifenil<sup>[32]</sup> y 2,5-diformil:<sup>[26]</sup>

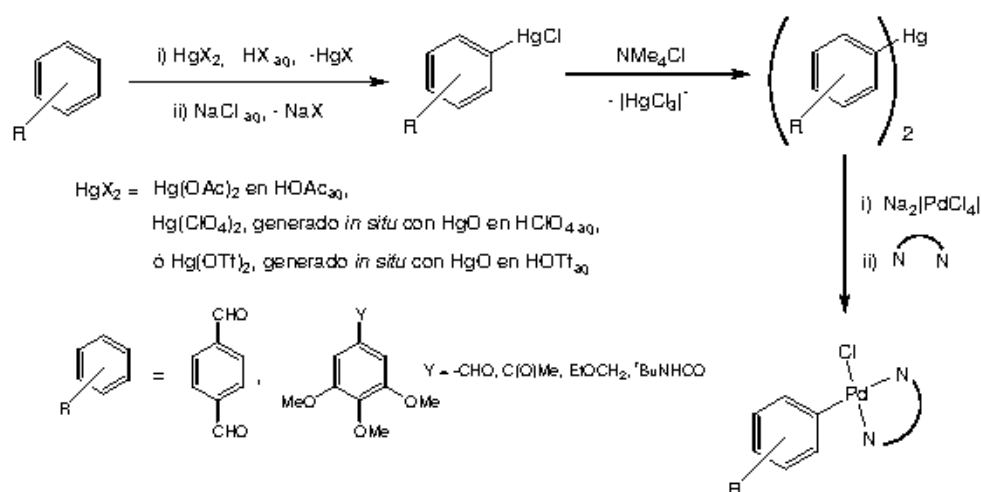


Figura 0.6.

Ejemplos de preparación de aril-complejos de paladio por transmetalación con mercuriales, llevados a cabo en nuestro laboratorio.

Como puede verse, el primer paso consiste en la mercuriación del areno. Esta reacción es una sustitución electrofílica aromática y, como tal, está sujeta a las reglas de orientación que le son propias.<sup>[63]</sup> En el caso de los grupos que aparecen en la Figura 0.6, la distribución de los sustituyentes en el anillo hace que la mercuriación se produzca siempre en la posición *orto*. Sin embargo, los ligandos objeto de este trabajo (Figura 0.4) poseen un único sustituyente: formilo, acetilo, ciano o vinilo. Los tres primeros son retiradores de densidad electrónica, de forma que la mercuriación del areno tendría lugar

en *meta*, al estar esta posición libre. Con el grupo vinilo, débilmente activante, la mercuriación se produciría en las posiciones *orto* y *para*, dando lugar a una mezcla de productos difícilmente separables.

Para la preparación de los complejos de partida se ha recurrido, por tanto, al tercer método mencionado anteriormente: reacciones de adición oxidante de los *orto*-bromoarenos, que son conocidos, a un complejo de Pd<sup>0</sup> (Figura 0.7). Estas reacciones se describirán detalladamente en el Capítulo I.

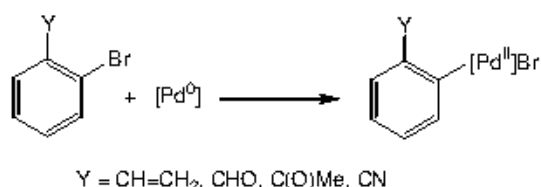


Figura 0.7.

Esquema general de obtención de los productos de partida por adición oxidante.

Este trabajo está estructurado en seis capítulos. El primero de ellos trata sobre la preparación y caracterización de los complejos de partida. En el segundo se hace un estudio sobre los datos de RMN de <sup>13</sup>C de algunos de esos productos, que permite extraer conclusiones sobre la influencia de la retrodonación π del paladio al anillo aromático sobre los desplazamientos químicos de los carbonos del anillo. La reactividad de los complejos frente a alquinos se estudia en el Capítulo III, mientras que el IV se ocupa de su reactividad frente a monóxido de carbono e isocianuros. Finalmente, en el Capítulo V se describe la preparación del primer ligando “pincer” derivado del ferroceno, que presenta un gran potencial de aplicación en reacciones de catálisis homogénea. El Capítulo VI recoge la parte experimental y el VII las conclusiones.

**Bibliografía.**

1. J. S. Thayer y H. Nienaber. *Adv. Organomet. Chem.* **1975**, *13*, 1.
2. G. W. Parshall. *Organometallics* **1987**, *6*, 2376.
3. R. H. Crabtree y E. P. Fajarnés. "Química Organometálica de los Metales de Transición". Universidad Jaime I, Castellón, 1997.
4. J. Tsuji. "Palladium Reagents and Catalysts". John Wiley, Chichester, U. K., 1995.
5. R. F. Heck. "Palladium Reagents in Organic Synthesis". Academic Press, New York, 1985.
6. J. Tsuji. *Synthesis* **1990**, 750.
7. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576.
8. A. Suzuki. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 147.
9. R. C. Larock. *Pure Appl. Chem.* **1999**, *17*, 1435.
10. X. H. Bei, T. Uno, J. Norris, H. W. Turner, W. H. Weinberg, A. S. Guram y J. L. Petersen. *Organometallics* **1999**, *18*, 1840.
11. J. Huang, G. Grasa y S. P. Nolan. *Org. Lett.* **2000**, *1*, 1307.
12. D. W. Old, M. C. Harris y S. L. Buchwald. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1403.
13. S. R. Stauffer, S. W. Lee, J. P. Stambuli, S. I. Hauck y J. F. Hartwig. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1423.
14. G. Mann, C. Incarvito, A. L. Rheingold y J. F. Hartwig. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3224.
15. A. Aranyos, D. W. Old, A. Kiyomori, J. P. Wolfe, J. P. Sadighi y S. L. Buchwald. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4369.
16. F. Y. Kwong y K. S. Chan. *Organometallics* **2000**, *19*, 2058.
17. J. Vicente, A. Arcas, M. V. Borrachero, E. Molíns y C. Miravittles. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *441*, 487.
18. J. Vicente, J. A. Abad y J. A. Sánchez. *J. Organomet. Chem.* **1988**, 352, 257.
19. J. Vicente, J. A. Abad, A. D. Frankland y M. C. Ramírez de Arellano. *Chem. Commun.* **1997**, 959.
20. J. Vicente, J. A. Abad, A. D. Frankland y M. C. Ramírez de Arellano. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3067.
21. J. Vicente, I. Saura-Llamas y M. C. Ramírez de Arellano. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2529.
22. J. Vicente, I. Saura-Llamas, M. G. Palin y P. G. Jones. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2535.
23. J. Vicente, I. Saura-Llamas, M. G. Palin, P. G. Jones y M. C. Ramírez de Arellano. *Organometallics* **1997**, *16*, 826.
24. J. Vicente, I. Saura-Llamas, J. Turpín, M. C. Ramírez de Arellano y P. G. Jones. *Organometallics* **1999**, *18*, 2683.
25. J. Vicente, J. A. Abad, J. Gil-Rubio, P. G. Jones y E. Bembenek. *Organometallics* **1993**, *12*, 4151.
26. J. Vicente, J. A. Abad, B. Rink, F.-S. Hernández y M. C. Ramírez de Arellano. *Organometallics* **1997**, *16*, 5269.
27. J. Vicente, M. T. Chicote, M. C. Lagunas, P. G. Jones y E. Bembenek. *Organometallics* **1994**, *13*, 1243.
28. J. Vicente, J. A. Abad, F. S. Hernández-Mata y P. G. Jones. *Organometallics* **2001**, *20*, 1109.
29. J. Vicente, J. A. Abad y P. G. Jones. *Organometallics* **1992**, *11*, 3512.
30. J. Vicente, J. A. Abad, R. Fernández-de-Bobadilla, P. G. Jones y M. C. Ramírez de Arellano. *Organometallics* **1996**, *15*, 24.
31. J. Vicente, A. Arcas, D. Bautista y P. G. Jones. *Organometallics* **1997**, *16*, 2127.
32. J. Vicente, J. A. Abad, K. F. Shaw, J. Gil-Rubio, M. C. Ramírez de Arellano y P. G. Jones. *Organometallics* **1997**, *16*, 4557.
33. J. Vicente, J. A. Abad, R. Bergs, P. G. Jones y D. Bautista. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3093.
34. J. A. Abad. *Gazz. Chim. Ital.* **1997**, *127*, 119.
35. J. Vicente, J. A. Abad y J. Gil-Rubio. *J. Organomet. Chem.* **1992**, 436, C9.
36. J. Vicente, J. A. Abad, J. Gil-Rubio y P. G. Jones. *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 222, 1.
37. J. Vicente, J. A. Abad, J. Gil-Rubio y P. G. Jones. *Organometallics* **1995**, *14*, 2677.
38. J. Vicente, J. A. Abad y J. Gil-Rubio. *Organometallics* **1996**, *15*, 3509.
39. R. C. Larock, M. J. Doty y S. Cacchi. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4579.

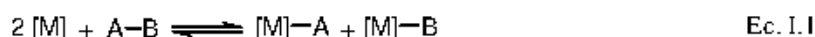
40. L. G. Quan, V. Gevorgyan y Y. Yamamoto. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3545.
41. L. G. Quan, V. Gevorgyan y Y. Yamamoto. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9485.
42. V. Gevorgyan, L. G. Quan y Y. Yamamoto. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4089.
43. C. S. Cho, D. Y. Bæk y S. C. Shim. *J. Heterocycl Chem* **1988**, *36*, 289.
44. J. Vicente, J. A. Abad, R. Bergs, P. G. Jones y M. C. Ramírez de Arellano. *Organometallics* **1996**, *15*, 1422.
45. J. Vicente, J. A. Abad, W. Förtsch, P. G. Jones y A. Fischer. *Organometallics* **2001**, *20*, 2704.
46. J. López Serrano. "Tesina de Licenciatura. Universidad de Murcia" pág. 42, 2000.
47. F. S. Hernández Mata. "Tesis doctoral. Universidad de Murcia" pág. 42, 2001.
48. A. D. Ryabov. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 403.
49. J. Vicente, M. T. Chicote, J. Martin, P. G. Jones, C. Fittschen y G. M. Sheldrick. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2215.
50. J. Vicente, M. T. Chicote, J. Martin, P. G. Jones y C. Fittschen. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 881.
51. J. Vicente, J. A. Abad, F. Teruel y J. García. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *345*, 233.
52. J. Vicente, M. D. Bermúdez y J. Escribano. *Organometallics* **1991**, *10*, 3380.
53. J. Vicente, M. D. Bermúdez, M. P. Carrillo y P. G. Jones. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1975.
54. J. Vicente, M. D. Bermúdez, F. J. Carrión y G. Martínez-Nicolás. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, 103.
55. J. Vicente, J. Martin, M. T. Chicote, X. Solans y C. Miravittles. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1004.
56. J. Vicente, J. Martin, X. Solans y M. Font-Altaba. *Organometallics* **1989**, *8*, 357.
57. J. Vicente, J. A. Abad, F. J. Lahoz y F. J. Plou. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1459.
58. J. Vicente, M. T. Chicote, M. C. Ramírez de Arellano y P. G. Jones. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1839.
59. J. Vicente, J. A. Abad, J. F. Gutierrez-Jugo y P. G. Jones. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 2241.
60. J. Vicente, A. Arcas, M. V. Borrachero y M. B. Hursthouse. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1655.
61. J. Vicente, M. T. Chicote, J. Martin, M. Artigao, X. Solans, M. Font-Altaba y M. Aguiló. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 141.
62. J. Vicente, A. Arcas, M. V. Borrachero, E. Molins y C. Miravittles. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *359*, 127.
63. J. L. Wardell en "Comprehensive Organometallic Chemistry", Vol. 6, p. 243. Pergamon, Oxford, 1982.

# I. SÍNTESIS DE ARIL-COMPLEJOS DE Pd<sup>II</sup> SUSTITUIDOS EN *ORTO*

## I.1. REACCIONES DE ADICIÓN OXIDANTE.

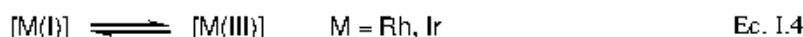
### I.1.1. Introducción.

Las adiciones oxidantes son un tipo de reacciones en las que una especie A-B se adiciona y, de esta forma, oxida a un complejo metálico [M].<sup>[1-5]</sup> Como resultado, uno o los dos fragmentos procedentes de la escisión del oxidante se unen al átomo central del complejo, aumentando así tanto su estado de oxidación como el índice de coordinación en una o dos unidades:



Cuando A o B son grupos orgánicos, estas reacciones son de gran importancia para la preparación de compuestos organometálicos.

La reacción inversa se llama eliminación reductora. Ambas se producen preferentemente con metales de transición, debido a su capacidad de existir en diversos estados de oxidación. Constituyen procesos importantes en la química organometálica sintética, participando en muchas reacciones, tanto catalíticas como estequiométricas, de gran utilidad en síntesis orgánica. Los sistemas de mayor importancia son:



Las adiciones oxidantes se suelen dar con metales ricos en electrones, en bajos estados de oxidación (principalmente 0 y +1) y coordinativamente insaturados. Los ligandos con buena capacidad dadora  $\sigma$ , como R<sub>3</sub>P, bpy, R<sup>-</sup> e H<sup>-</sup>, facilitan la reacción, mientras que los que son aceptores  $\pi$ , tales como CO, CN<sup>-</sup> y olefinas, la dificultan o incluso la impiden.

Existe una amplia gama de oxidantes A-B. Pueden ser electrófilos polares tales como H-X, R-X, RCO-X y RSO<sub>2</sub>-X, electrófilos no polares como X<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>Si-H, RCO-

H, R-H y Ar-H, moléculas o grupos con enlaces múltiples como en el O<sub>2</sub> y carbonilo e incluso hidrocarburos tensionados.<sup>[6]</sup> Estos tres últimos casos se ilustran en la Figura I.1:

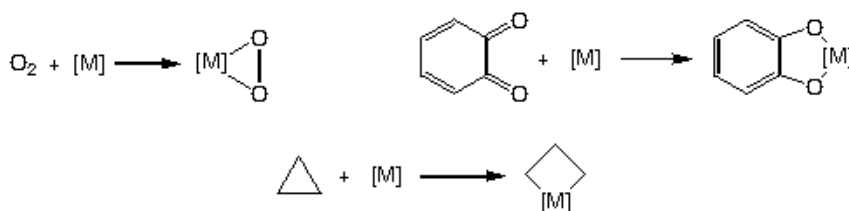
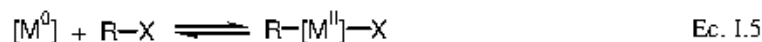


Figura I.1.

Algunos ejemplos de oxidantes con enlaces múltiples o hidrocarburos tensionados.

El mecanismo por el que transcurren las adiciones oxidantes es todavía objeto de debate.<sup>[7]</sup> Se han propuesto tres posibilidades: mecanismo concertado, sustitución nucleofílica bimolecular (S<sub>N</sub>2) y mecanismo radicalario, que están de acuerdo con las características mencionadas. El mecanismo dominante dependerá de factores como la carga formal del complejo, la naturaleza del metal y sus ligandos, la naturaleza del sustrato A-B y las condiciones experimentales como el disolvente, la temperatura y la presencia de impurezas. En todos los casos, es de esperar que la reacción se facilite al aumentar las propiedades reductoras del centro metálico y la capacidad oxidante del sustrato A-B.

Entre las reacciones de adición oxidante destacan aquéllas en las que A, B o ambos son un radical orgánico, pues en ellas se forman enlaces carbono-metal. Las más importantes por sus aplicaciones en síntesis orgánica son las adiciones de especies RX, donde R es un grupo orgánico (alquilo, arilo, vinilo, acilo etc.) y X un anión como bromuro, yoduro, acetato o triflato. De esta forma se logra la conversión de sustratos orgánicos en intermedios organometálicos:



Estas reacciones presentan la ventaja de que pueden emplearse grupos R con sustituyentes reactivos como carbonilos, aminas etc., que serían incompatibles con los reactivos de Grignard o los organolitados.

En este capítulo se describen adiciones oxidantes de haluros de arilo sobre complejos de Pd<sup>0</sup>. Estas reacciones parecen transcurrir a través de procesos S<sub>N</sub>2 (Figura I.2).<sup>[8]</sup>

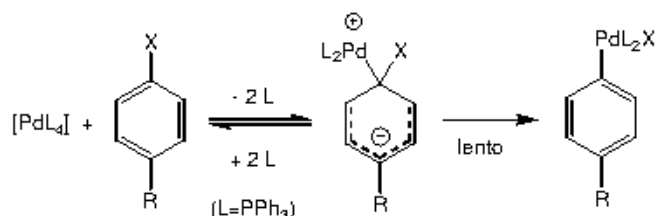


Figura 1.2.

Mecanismo S<sub>N</sub>2 propuesto para la adición oxidante de haluros de arilo sobre complejos de Pd<sup>0</sup>.

La reactividad disminuye según la secuencia ArI > ArBr >> ArCl, poniendo de manifiesto que la etapa de ruptura del enlace C-X es la determinante de la velocidad de reacción. Las constantes de velocidad aumentan conforme el sustituyente R se hace más retirador (*p*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl > *p*-NCC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl > *p*-PhC(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl),<sup>[9]</sup> lo que es consistente con un ataque nucleofílico del paladio sobre el carbono aromático.

En los últimos años se han desarrollado numerosos procesos de formación de enlaces carbono-carbono en los que uno de los pasos fundamentales es una adición oxidante de una especie del tipo RX a un complejo de Pd<sup>0</sup>. Entre los más conocidos se encuentran las reacciones de acoplamiento cruzado de haluros orgánicos con nucleófilos organometálicos, catalizadas por paladio, que se han convertido en herramientas muy poderosas en síntesis orgánica.<sup>[10,11]</sup> Estos procesos comienzan con la adición oxidante del haluro orgánico RX a una especie de Pd<sup>0</sup>. El complejo de Pd<sup>II</sup> resultante recibe otro grupo R' en una reacción de transmetalación con un compuesto organometálico y, finalmente, se produce el acoplamiento de los dos grupos orgánicos mediante una eliminación reductora que regenera la especie de Pd<sup>0</sup> inicial. Son particularmente útiles los métodos que emplean como agentes de transmetalación reactivos organometálicos suaves como tetraorganoestannanos (reacción de Stille)<sup>[12-14]</sup> y organoboranos (reacción de Suzuki),<sup>[15]</sup> debido a la fácil disponibilidad de estos productos y a su compatibilidad con la mayoría de grupos funcionales. En la Figura 1.3 se muestra el ciclo catalítico general para la reacción de Stille.

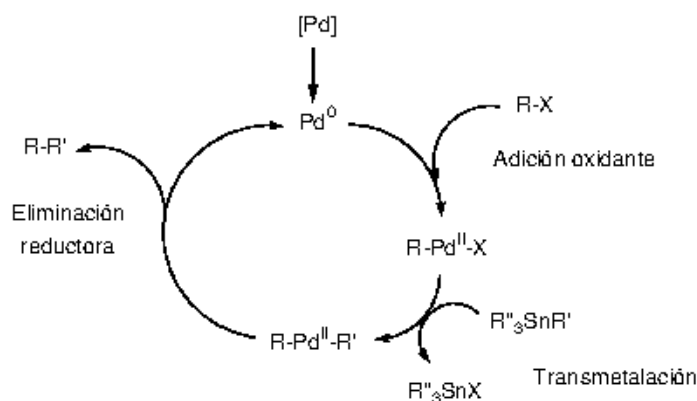


Figura 1.3.

Ciclo catalítico general para la reacción de Stille.

También es de gran importancia la reacción de Heck,<sup>[16,17]</sup> otro proceso de formación de enlaces carbono-carbono catalizado por paladio, en el que se produce la sustitución de un hidrógeno vinílico de una olefina por el grupo R de un haluro orgánico. Como puede verse en la Figura I.4, la primera etapa es de nuevo la adición oxidante de la especie RX sobre un complejo de Pd<sup>0</sup>. A continuación se produce la inserción de la olefina en el enlace carbono-paladio, seguida de una eliminación β, que libera la olefina sustituida, y una eliminación reductora en el hidruro complejo resultante, que regenera la especie de Pd<sup>0</sup> inicial.

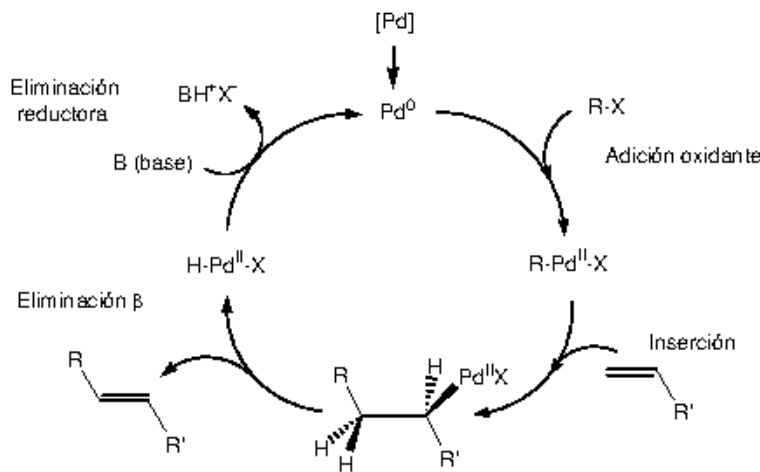


Figura I.4.  
Ciclo catalítico general para la reacción de Heck.

Finalmente, cabe comentar también la reacción de arilación de aminas catalizada por paladio, que ha sido desarrollada recientemente y de forma simultánea por los grupos de Hartwig y Buchwald (Figura I.5).<sup>[18,19]</sup>

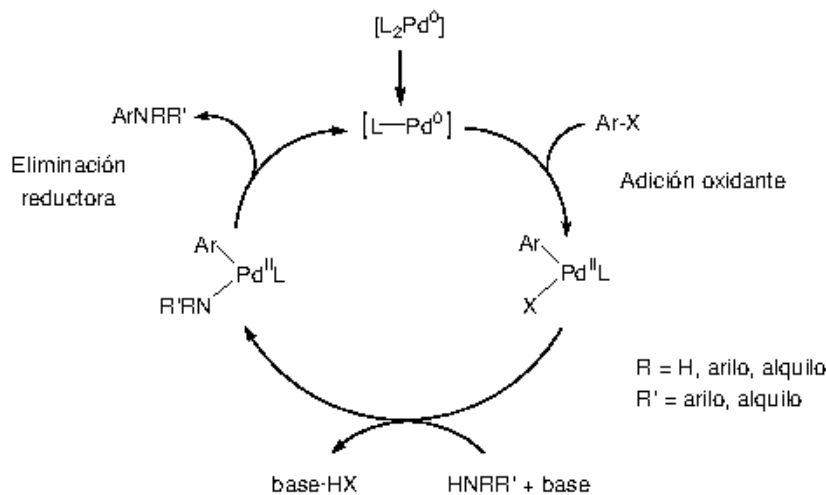


Figura I.5.  
Ciclo catalítico general para la reacción de arilación de aminas catalizada por paladio.

Como consecuencia de estas importantes aplicaciones se han descrito un gran número de reacciones de haluros orgánicos con complejos de Pd<sup>0</sup>.<sup>[3,20]</sup> Una cantidad considerable de la investigación se ha centrado en complejos que contienen ligandos fosfina, especialmente [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>].<sup>[21-23]</sup> Algunos de los resultados obtenidos se encuentran en la literatura de patentes.<sup>[24]</sup> En general, los complejos de partida se obtienen fácilmente y se usan en su forma química estable, [PdL<sub>4</sub>], si bien parece ser que en disolución se produce la disociación de dos fosfinas, formándose complejos dicoordinados [PdL<sub>2</sub>], que son los que sufren la adición oxidante:<sup>[25-27]</sup>

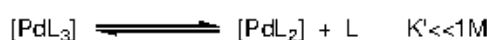
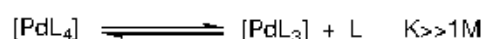


Figura 1.6.

Mecanismo propuesto para la adición oxidante de haluros de arilo sobre [PdL<sub>4</sub>], donde L = fosfina.

La baja constante del segundo paso provoca que la especie [PdL<sub>2</sub>], el verdadero catalizador activo, esté presente frecuentemente sólo a nivel de trazas, con la consecuencia de que la cinética puede resultar muy lenta. Para evitar este inconveniente se han propuesto diversos métodos para generar *in situ* este fragmento, por ejemplo mediante la reducción de [Pd(OAc)<sub>2</sub>] por fosfinas, generalmente PPh<sub>3</sub>.<sup>[28,29]</sup> Se cree que esta reacción puede transcurrir a través del siguiente mecanismo:

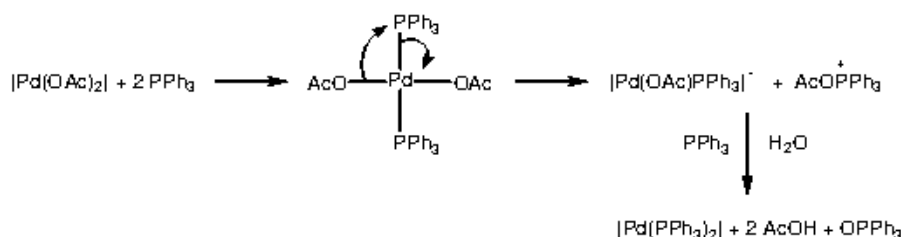


Figura 1.7.

Mecanismo propuesto para la generación *in situ* de [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] a partir de [Pd(OAc)<sub>2</sub>] y PPh<sub>3</sub>.

Como puede apreciarse, el segundo paso consiste en un proceso redox intramolecular, una especie de eliminación reductora

Para la preparación de los productos de partida de este trabajo se ha adoptado un tercer método, desarrollado en los últimos años,<sup>[30]</sup> consistente en introducir paladio cerovalente en forma de [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>]-dba (dba = dibencilidenacetona), y en presencia de ligandos como fosfinas, tmeda o bpy.

El  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3] \cdot \text{dba}$  posee la estructura que se indica en la Figura I.8, con tres moléculas de dba haciendo de puente entre dos átomos de paladio y una cuarta molécula de dba de cristalización. En lo sucesivo se escribirá simplemente como  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ .

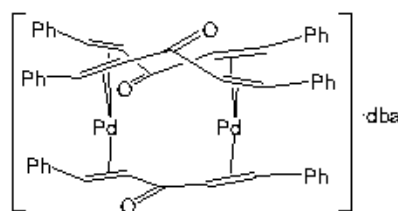
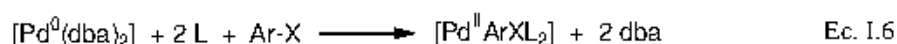


Figura I.8.  
Estructura del  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ .

Inicialmente se pensó que la dba, por ser en principio un ligando lábil, sería desplazada del centro metálico, formándose la especie activa  $[\text{PdL}_2]$  en cantidades casi estequiométricas.<sup>[31]</sup> Sin embargo, actualmente se sabe que lo que se obtiene es  $[\text{Pd}(\text{dba})\text{L}_2]$ , aunque en equilibrio con dba libre y  $[\text{PdL}_2]$ . Esta última es la especie más reactiva y reacciona con RX para dar  $[\text{PdXRL}_2]$ . De hecho, estudios mediante RMN y voltametría cíclica de la reacción de  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$  con  $\text{PPh}_3$  demuestran que la dba es mejor ligando que la  $\text{PPh}_3$  frente a  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]$ , con lo que la concentración de  $[\text{PdL}_2]$  libre en una mezcla de  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$  y  $\text{PPh}_3$  puede ser menor que la encontrada en disoluciones de  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  en determinadas condiciones.<sup>[32,33]</sup>

En cualquier caso, este método está siendo cada vez más utilizado<sup>[34]</sup> porque presenta ventajas importantes desde el punto de vista de la química sintética. En primer lugar, el  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$  se prepara fácilmente y es estable al aire, por lo que su almacenamiento y manipulación no requieren cuidados especiales, en contraste, por ejemplo, con el  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ . En segundo lugar, al ser necesarios menos equivalentes de fosfina es posible emplear fosfinas de alto precio, lo que permite generar *in situ* catalizadores con propiedades quirales. Además, permite preparar complejos con otros ligandos, tales como bpy, tmeda o phen y, finalmente, los productos obtenidos se separan fácilmente de los subproductos de la reacción.

La reacción general es:



En la siguiente sección se describe la preparación por este método de una serie de complejos de Pd<sup>II</sup> con ligandos arilo sustituidos en *orto*. Puesto que estos compuestos son intermedios en reacciones de formación de enlaces carbono-carbono, su estudio supone una contribución al mayor entendimiento de procesos tan importantes como los mencionados en párrafos anteriores.

### I.1.2 Preparación de los compuestos.

Los productos de partida de este trabajo se han preparado mediante reacciones de adición oxidante de *orto*-bromoestireno, *orto*-bromobenzaldehído, *orto*-bromoacetofenona y *orto*-bromobenzonitrilo sobre [Pd(dba)<sub>2</sub>], en presencia de fosfinas [PPh<sub>3</sub> y P(*p*-Tol)<sub>3</sub>] o ligandos quelato dadores de nitrógeno (bpy y tmeda):

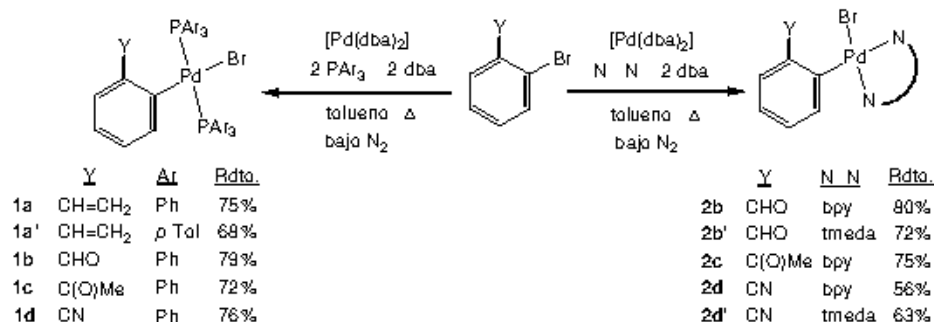


Figura 1.9.

Preparación de los productos de partida mediante reacciones de adición oxidante.

Este procedimiento ya había sido utilizado con éxito para la obtención de complejos organometálicos de paladio con ligandos dadores de nitrógeno<sup>[35,36]</sup> o de fósforo,<sup>[30]</sup> y ha sido también empleado recientemente por otros miembros de nuestro grupo de investigación para la síntesis de complejos de paladio con el ligando *orto*-aminofenilo.<sup>[37]</sup> Se eligieron los bromuros de arilo como productos de partida porque son comerciales.

Los *orto*-alquilaril derivados de paladio son relativamente poco numerosos en la literatura.<sup>[38]</sup> Entre los publicados se encuentran los preparados en nuestro grupo de investigación por reacción de derivados de 2,3,4-trimetoxi-6-formilpaladio con iluros de fósforo.<sup>[39]</sup> En cuanto a los grupos formilo y acetilo, los únicos ejemplos que conocemos de aril-complejos de paladio con estos sustituyentes en *orto* son los trimetoxi- y 2,5-diformilfenil derivados preparados también en nuestro laboratorio.<sup>[40-43]</sup> El *orto*-cianofenilcomplejo **1d** aparece en una patente.<sup>[24]</sup>

Las reacciones se llevaron a cabo en tolueno desoxigenado, bajo N<sub>2</sub> y con un exceso del 50% de bromuro de arilo. En el caso de los complejos con fosfinas se calentó hasta ebullición y se mantuvo ésta durante 10 minutos. Con el ligando *orto*-vinilfenilo, si las temperaturas o los tiempos de reacción son menores, se obtiene una mezcla de productos rojizos que no han podido ser caracterizados. **1a** puede prepararse también a partir de [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], en lugar de [Pd(dba)<sub>2</sub>], con un rendimiento del 75%. En los complejos con bpy y tmeda las reacciones se llevaron a cabo calentando lentamente hasta la desaparición del color rojizo del [Pd(dba)<sub>2</sub>], sin que fuera necesario llegar hasta la ebullición.

No ha sido posible preparar por este método los complejos con ligandos dadores de nitrógeno y *orto*-vinilfenilo, ya que tiene lugar una gran descomposición a paladio metálico. Esto probablemente sea debido a que el grupo vinilo no tiene el fuerte carácter retirador de los otros tres sustituyentes Y (formilo, acetilo y nitrilo), lo cual desfavorece la reacción. Los intentos de obtener estos productos por desplazamiento de los ligandos fosfina de **1a** por bpy o tmeda no han tenido éxito. Tampoco ha sido posible preparar por adición oxidante el complejo con los ligandos *orto*-acetilfenilo y tmeda, ni obtenerlo por desplazamiento de la bpy en **2c**.

Complejos del tipo  $[Pd(Ar)(\mu-X)]_2$  ( $X = Cl, AcO$ ), obtenidos por ciclometalación de arenos, se han usado en numerosas reacciones de inserción de alquinos,<sup>[44-59]</sup> bastantes de isocianuros<sup>[60-65]</sup> y algunas de monóxido de carbono.<sup>[60,61]</sup> Por ello consideramos de interés preparar complejos diméricos del tipo  $[Pd(C_6H_4Y-2)(\mu-Br)(PR_3)]_2$  ( $Y = CH=CH_2, CHO, C(O)Me$  y  $CN$ ) para emplearlos también como productos de partida. Sin embargo, la adición oxidante de los bromuros de arilo sobre una mezcla de  $[Pd(dba)_2]$  y  $PPh_3$  en relación molar 1:1 no dio lugar a estos productos, sino que se formaron de nuevo **1b-d**, con bajos rendimientos. Sí que fue posible preparar los dímeros por reacción de **1b-d** con  $[PdCl_2(NCPh)_2]$ , siguiendo un procedimiento descrito por Yamamoto *et al.* (Figura I.10).<sup>[66]</sup> En las reacciones con **1a** (*orto*-vinilfenilcomplejo), se obtuvieron en ambos casos productos que no se pudieron caracterizar, y en cuyos espectros de RMN de <sup>1</sup>H no aparecen las señales del grupo vinilo.

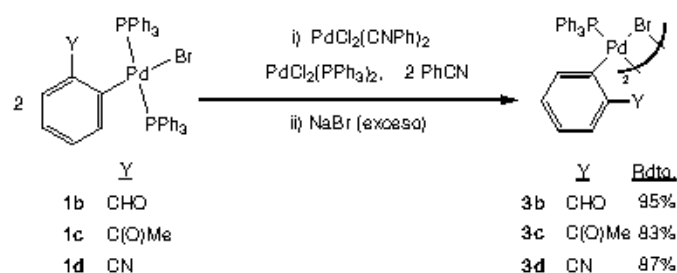


Figura I.10.

Preparación de dímeros  $[Pd(C_6H_4Y-2)(\mu-Br)(PPh_3)]_2$ .

Si las adiciones oxidantes se llevan a cabo con un equivalente de  $P(o-To)_3$ , en vez de  $PPh_3$ , sí que se obtienen dímeros del tipo  $[Pd(C_6H_4Y-2)(\mu-Br)\{P(o-To)_3\}]_2$ , donde  $Y = CHO$  (**3b''**) y  $CN$  (**3d''**) (Figura I.11). Esta diferencia de comportamiento entre la  $PPh_3$  y la  $P(o-To)_3$  debe ser causada por el mayor impedimento estérico de la segunda, que favorece la formación de dímeros.

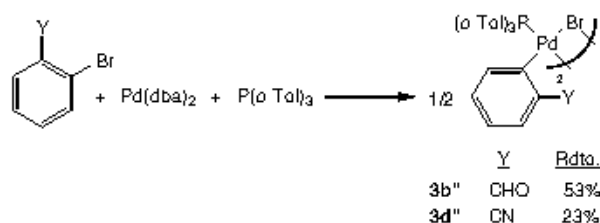


Figura I.11.

Preparación de dímeros  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Y}-2)(\mu\text{-Br})(\text{P}(o\text{-Tol})_3)]_2$ .

La fosfina  $\text{P}(o\text{-Tol})_3$  ha sido usada como ligando en un gran número de procesos catalizados por paladio en los que participan haluros de arilo, tales como reacciones de Heck<sup>[67-71]</sup> y reacciones de acoplamiento cruzado en las que se forman enlaces carbono-carbono.<sup>[72]</sup> Aunque es más cara que la  $\text{PPh}_3$ , su uso se justifica porque da lugar a catalizadores más activos, debido a su labilidad y a su resistencia a sufrir procesos de cuaternarización.<sup>[72,73]</sup> El catalizador es la especie  $[\text{Pd}\{\text{P}(o\text{-Tol})_3\}_2]$ , que suele obtenerse por reducción *in situ* de complejos de Pd<sup>II</sup> que contienen  $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ , o por adición de esta fosfina a complejos de Pd<sup>0</sup>, como  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ .<sup>[72,74,75]</sup> Sin embargo, y a pesar de su participación en estos ciclos catalíticos, hasta hace poco tiempo no se había descrito ninguna reacción de adición oxidante de haluros de arilo a estas especies de Pd<sup>0</sup>, ni se habían caracterizado los aril-complejos resultantes. Han sido Hartwig y Buchwald los que de forma separada, pero simultánea, se han ocupado recientemente de este tema con motivo de sus investigaciones sobre las reacciones de arilación de aminas catalizadas por complejos de paladio con  $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ .<sup>[18,19]</sup> Ambos grupos de investigación han estudiado las reacciones de adición oxidante de haluros de arilo sustituidos en *para* sobre  $[\text{Pd}\{\text{P}(o\text{-Tol})_3\}_2]$ , obteniéndose complejos de aril-paladio diméricos cuya estructura ha sido confirmada por RMN y difracción de rayos X (Figura I.12).<sup>[76]</sup> En disolución parece existir un equilibrio entre los isómeros *cis* y *trans*, siendo la forma *trans* la menos soluble.

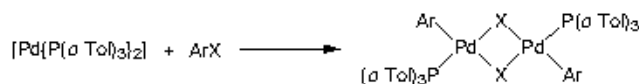


Figura I.12.

Obtención de dímeros  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Y}-4)(\mu\text{-X})(\text{P}(o\text{-Tol})_3)]_2$ , por adición oxidante de  $\text{ArX}$  sobre  $[\text{Pd}\{\text{P}(o\text{-Tol})_3\}_2]$ .

Cuando Hartwig y colaboradores intentaron preparar estos productos por adición oxidante directamente sobre  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ , en presencia de un equivalente de  $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ , los rendimientos que obtuvieron fueron muy pequeños y aparecieron impurezas.<sup>[76,77]</sup> Sin embargo, Buchwald y colaboradores tuvieron más éxito llevando a cabo estas mismas reacciones en benceno y a temperatura ambiente.<sup>[66]</sup> Nosotros las hemos realizado en tolueno a ebullición, siendo los rendimientos de nuestros productos del 53% (**3b''**) y 23% (**3d''**). En los espectros de RMN de **3b''** sólo hemos observado la presencia de un

isómero, que suponemos será el *trans*. **3d''** es insoluble en todos los disolventes orgánicos comunes, por lo que no se han podido medir sus espectros de RMN.

Con el ligando *orto*-vinilfenilo la reacción no da buen resultado y con el *orto*-acetilfenilo se obtiene el monómero ciclopaladiado **4c''** (Figura I.13), cuya estructura ha sido confirmada por difracción de rayos X (Figura I.54).

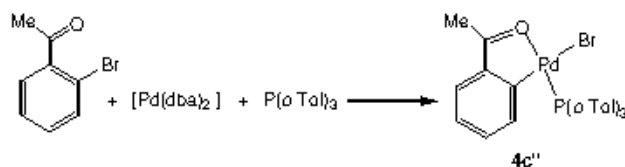


Figura I.13.

Preparación de **4c''** por adición oxidante de *orto*-bromoacetofenona sobre [Pd(dba)<sub>2</sub>], en presencia de P(*o*-Tol)<sub>3</sub>.

Finalmente, se han intentado adiciones oxidantes en presencia de un equivalente de dppm, con el objetivo de obtener complejos del tipo representado en la Figura I.14, pero sin éxito.

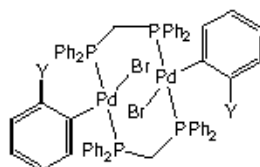


Figura I.14.

## 1.2. REACCIONES DE WITTIG.

### 1.2.1. Introducción.

A pesar del potencial interés de los complejos de *orto*-alquenilarilpaladio en los campos de la óptica no lineal<sup>[78]</sup> y de los polímeros organometálicos,<sup>[79]</sup> se conocen pocos ejemplos de este tipo de compuestos.<sup>[38]</sup> Entre ellos se encuentran los preparados en nuestro grupo de investigación mediante reacciones de Wittig de los complejos [Pd{C<sub>6</sub>H(CHO)-6-(OMe)<sub>3</sub>-2,3,4}Cl(N—N)] (N—N = bpy o tmeda) con iluros Ph<sub>3</sub>P=CHR (R = Cl, Ph ó 2-py).<sup>[39,80]</sup> Aunque la reacción de Wittig es un método sintético ampliamente utilizado para preparar alquenos a partir de compuestos carbonílicos,<sup>[81]</sup> su aplicación a ligandos coordinados se reducía a unos pocos complejos de cromo, wolframio, manganeso, hierro o cobalto, con ciclopentadienilo o arenos.<sup>[78,82]</sup> Las reacciones que se describen a continuación son, junto con las que se acaban de mencionar,<sup>[39,80]</sup> los únicos ejemplos de preparación de complejos de alquenilaril-paladio a través de reacciones de Wittig.

## I.2.2. Preparación de los compuestos.

Los complejos **2b,b'** reaccionan con el iluro semiestabilizado Ph<sub>3</sub>P=CHPh para dar **2e,e'**, en los que el ligando *orto*-formilarilo se ha transformado en *orto*-(2-fenilvinil)arilo (Figura I.15). El iluro se genera *in situ*, adicionando <sup>n</sup>BuLi a una suspensión de la sal de fosfonio [Ph<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>Ph]Cl en THF recién destilado y bajo N<sub>2</sub>. Diez minutos después se añade **2b** ó **2b'**. Si se emplea el iluro en cantidad estequiométrica la reacción no es completa, probablemente porque parte de él se descompone. Si se emplea en exceso de 3,5:1 ó 1,3:1 se forma un producto secundario, que podría ser el resultado del desplazamiento del ligando bromo de **2e,e'** por el iluro sobrante, aunque esto no ha podido ser confirmado. Lo más conveniente es añadir un exceso del 15%. Con el fin de evitar el intercambio del ligando bromo por cloro en el producto final, es necesario adicionar un gran exceso de NaBr y agitar durante 1h antes de aislarlo.

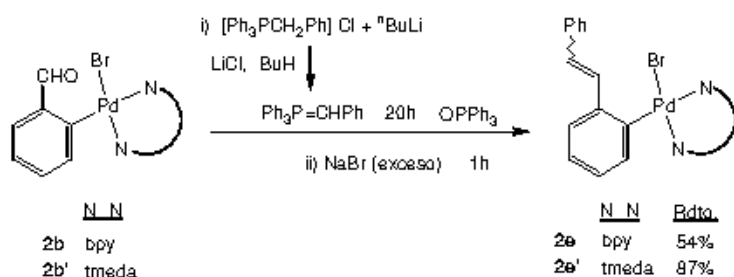


Figura I.15.  
Preparación de **2e,e'** por reacción de Wittig sobre **2b,b'**.

Los complejos **2e,e'** se obtienen como mezcla de isómeros *E* y *Z*, siendo *E* el predominante. La proporción *E:Z* es de 2,5:1 para **2e** y más variable, entre 2:1 y 9:1, para **2e'**. Otros miembros de nuestro grupo de investigación habían observado en la reacción análoga de los trimetoxiderivados [Pd{C<sub>6</sub>H(CHO)-6-(OMe)<sub>3</sub>-2,3,4}Cl(N—N)] (N—N = bpy o tmeda) con Ph<sub>3</sub>P=CHR (R = Cl, Ph ó 2-py) que al partir del complejo con tmeda la reacción era regioselectiva, obteniéndose únicamente el isómero *E*, mientras que con bpy se formaban mezclas de los dos.<sup>[39]</sup> En nuestro caso, por el contrario, no se alcanza la regioselectividad completa con tmeda, si bien la proporción del isómero *E* en la reacción con **2e'** es generalmente mucho mayor que con **2e**.

Es sabido que los iluros semiestabilizados reaccionan con compuestos carbonílicos para dar mezclas de alquenos *E/Z*, en proporción aproximadamente equimolar.<sup>[83]</sup> Uno de los mecanismos propuestos para la reacción de Wittig implica la formación de oxafosfetanos (OPA).<sup>[83]</sup> Cálculos recientes sugieren que en el caso de los iluros semiestabilizados un estado de transición plano, que daría un OPA *trans*, es 2,1 kcal más estable que un estado de transición con el carbonilo girado respecto del iluro, que conduciría a un OPA *cis*<sup>[84]</sup> (Figura I.16). En las reacciones de la Figura I.15, los modelos

moleculares muestran además un impedimento estérico entre el fragmento metálico y los sustituyentes fenílicos del grupo iluro ( $\text{PPh}_3$  y  $\text{CHPh}$ ), tanto en el estado de transición como en el OPA *cis*, mientras que este impedimento es mucho menor en la disposición *trans*. Este efecto estérico sería el responsable de que se forme mayoritariamente el isómero *E*. Con la *tmeda*, los grupos metilo de este ligando aumentan el impedimento estérico en la disposición *cis*, haciendo que, por lo general, predomine aún más el isómero *E*.

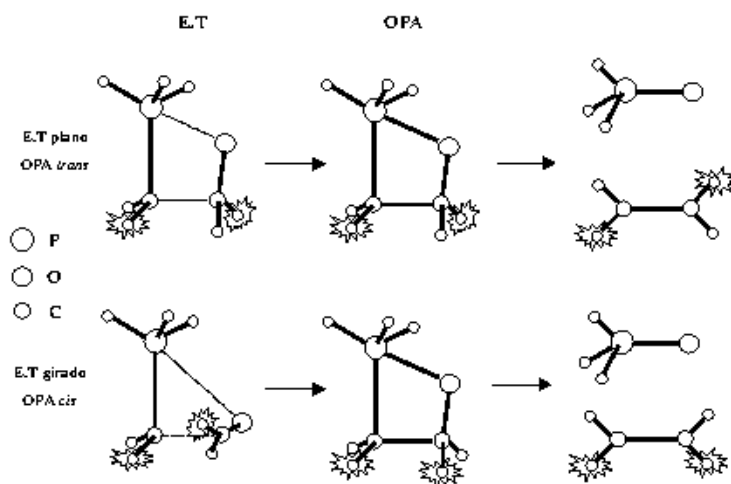


Figura I.16.

Dos posibles estados de transición (E.T. plano y girado), y oxafosfetanos (OPA, *cis* y *trans*), propuestos para la reacción de Willig.

Se han intentado sin éxito las reacciones análogas de **2b** con el iluro  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ , generado *in situ* a partir de  $[\text{CH}_3\text{PPh}_3]\text{Cl}$  y  ${}^n\text{BuLi}$ , y con el iluro estabilizado  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHC}(\text{O})\text{OMe}$ . Con el primero de ellos se habría formado el complejo análogo a **2b,c,d** con el ligando *orto*-vinilfenilo, que no había sido posible preparar por adición oxidante (véase la pág. 16).

Los complejos **2e** y **2e'** también se forman por adición oxidante de *orto*-bromoestilbena sobre  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ , en presencia de *bpy* o *tmeda*, de forma similar a las reacciones descritas en el apartado anterior (Figura I.17). Este procedimiento es menos laborioso que el que parte de **2b** ó **2b'** (Figura I.15), y el rendimiento global es mayor en el caso de **2e**, pero bastante menor en el de **2e'** (si se tiene en cuenta en la otra ruta la preparación de **2b** y **2b'**, el rendimiento global era del 43% para **2e** y del 63% para **2e'**). Los isómeros mayoritarios son los *Z* (la proporción *E:Z* es 1:2 para **2e** y 1:2,5 para **2e'**).

El *orto*-bromoestilbena se preparó por reacción de *orto*-bromobenzaldehído con  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHPh}$  generado *in situ*, tal y como se indica en la Figura I.18. Se obtiene como una mezcla *E/Z*, cuya proporción no se ha podido determinar, si bien el isómero mayoritario es el *Z*. Esta reacción es análoga a la publicada por Rice *et al.*,<sup>[85]</sup> con la salvedad de que ellos emplean  $\text{NaH}$  para generar el  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHPh}$ . Por irradiación con luz ultravioleta de la

mezcla *E/Z* formada obtienen el isómero *Z* puro. El isómero *E* también había sido preparado por Darses *et al.*<sup>[86]</sup> mediante acoplamiento cruzado del tetrafluorborato de *orto*-bromofenildiazonio con el ácido *orto*-fenilvinil vinilborónico, catalizado por paladio.

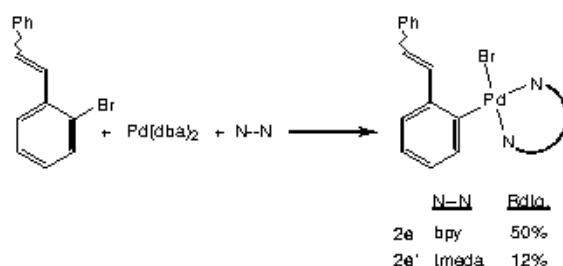


Figura I.17.  
Preparación de **2e,e'** por adición oxidante.

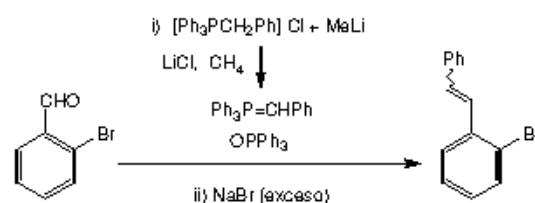


Figura I.18.  
Obtención de *ortho*-bromoestilbene a partir de *ortho*-bromobenzaldehído.

En la preparación de *ortho*-bromoestilbene (Figura I.18) es mejor emplear MeLi que <sup>n</sup>BuLi para generar el iluro, ya que así la reacción es más limpia. Por el contrario, en la reacción de Wittig sobre **2b,b'** (Figura I.15), la utilización de MeLi provoca la formación de una mezcla de productos que no se han podido caracterizar. Si en vez de <sup>n</sup>BuLi se emplea NaH para generar el iluro, no hay reacción, sino que se recuperan los productos de partida (**2b,b'**).

La reacción de Wittig sobre **2c** (*ortho*-acetilfenilcomplejo) da un resultado distinto que con **2b,b'**. El iluro actúa como una base, produciendo la desprotonación del grupo metilo y la formación de una 3-paladaindan-1-ona (**5c**):

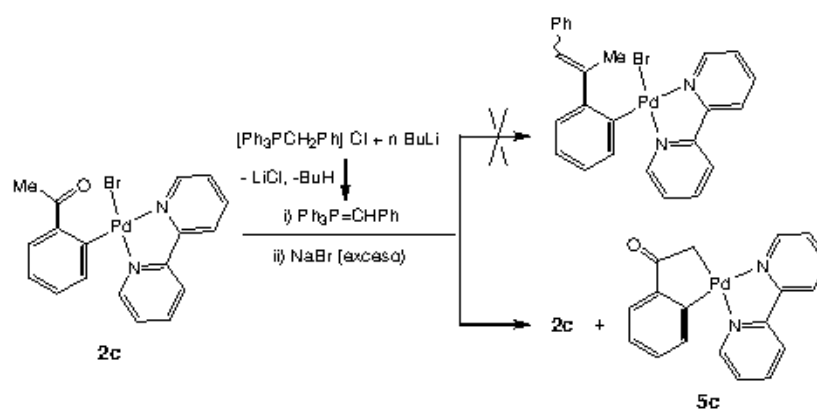


Figura I.19.  
Reacción de **2c** con el iluro Ph<sub>3</sub>P=CHPh generado *in situ*.  
No hay reacción de Wittig, sino formación de la 3-paladaindan-1-ona, **5c**.

El complejo **5c** se puede obtener en mayor rendimiento por reacción de **2c** con NaOMe en MeOH (Figura I.20). Este producto, junto con [Pd{ $\kappa^2$ -C,C-{C<sub>6</sub>H(C(O)CH<sub>2</sub>)-6-(OMe)<sub>3</sub>-2,3,4}}(tmeda)]], preparado también en nuestro laboratorio,<sup>[39]</sup> son los únicos ejemplos de 3-paladaindan-1-onas aisladas y caracterizadas.<sup>[87]</sup>

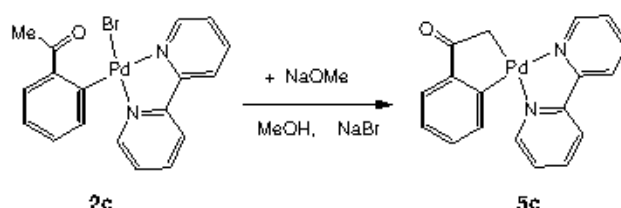


Figura I.20.  
Obtención de **5c** por reacción de **2c** con NaOMe en MeOH.

La reacción de **5c** con los iluros Ph<sub>3</sub>P=CH<sub>2</sub> y Ph<sub>3</sub>P=CHPh, generados *in situ*, no ha dado buenos resultados. Con el primero se recupera el producto de partida y con el segundo se forma una mezcla compleja.

### I.3. OBTENCIÓN DE DERIVADOS CATIONICOS.

La reacción con TlOTf de algunos de los productos descritos en los apartados anteriores produce la precipitación de TlBr. Debido a la escasa capacidad coordinativa del triflato, la vacante de coordinación que se genera por la pérdida del Br puede ser ocupada por otro ligando o por un átomo del sustituyente *orto* del arilo, ya sea de la misma molécula, formándose un quelato, o de otra, dando lugar a dímeros o trímeros. Si el ligando que sustituye al bromo es neutro, el complejo que se genera será catiónico.

Así, por reacción de **2b** y **2c** con TlOTf en presencia de un equivalente de piridina se obtienen los complejos catiónicos **6b** y **6c**:

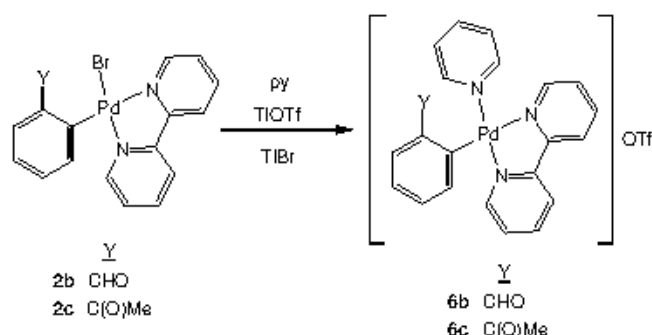


Figura I.21.  
Obtención de **6b,c** por reacción de **2b,c** con TlOTf y py.

En ausencia de piridina (reacción sólo con TlOTf), **2c** da lugar al complejo ciclopaladiado **7c**, mientras que con **2b** se obtiene una mezcla de productos que no se han

podido caracterizar (Figura I.22). Sin embargo, otros miembros de nuestro grupo de investigación sí que observaron ciclopaladación con un complejo análogo con el ligando 6-formil-2,3,4-trimetoxifenilo (acompañada además de una transposición en el ligando arilo, como se indica en la Figura I.23).<sup>[41]</sup> Esta diferencia de comportamiento con respecto a **2b** es probablemente debida al efecto activante de los tres grupos metoxilo.

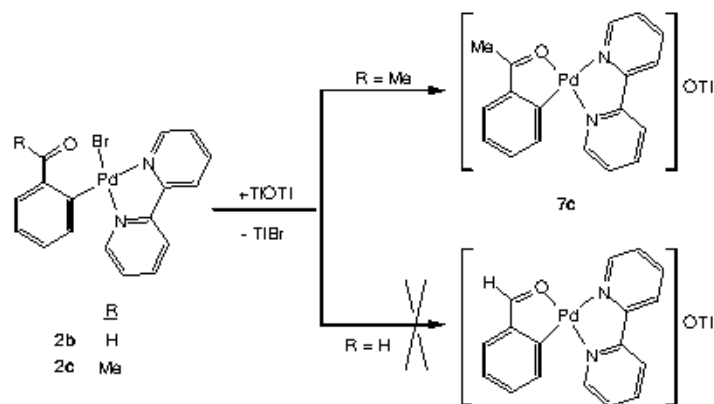


Figura I.22.  
Reactividad de **2b** y **2c** frente a TfOTf.

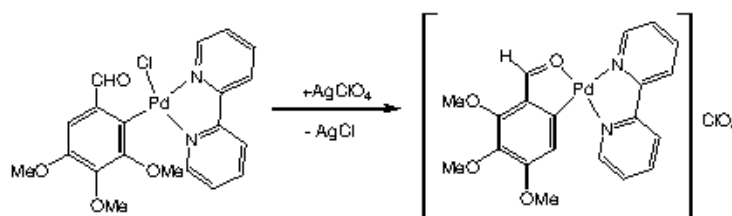


Figura I.23.  
Ciclopaladación de un 2-formil-4,5,6-trimetoxiderivado, acompañada de una isomerización del ligando arilo.

En las reacciones análogas de los *orto*-alquénilarilcomplejos de paladio **1a**, **2e** y **2e'** con TfOTf tiene lugar descomposición a paladio metálico y formación de mezclas complejas (Figura I.24). Esto podría ser debido a que el doble enlace en *orto* no se encuentre en una disposición adecuada para coordinarse al metal. En **1a**, la descomposición podría deberse también al efecto desestabilizador que produciría en el producto resultante la situación de las fosfinas *trans* a carbono, aunque esta explicación no es aplicable a **2e,e'**. Por otro lado, en la reacción de **1a** con TfOTf en presencia de bpy, se pierde una de las fosfinas y se obtiene el complejo catiónico **8a** (Figura I.25).

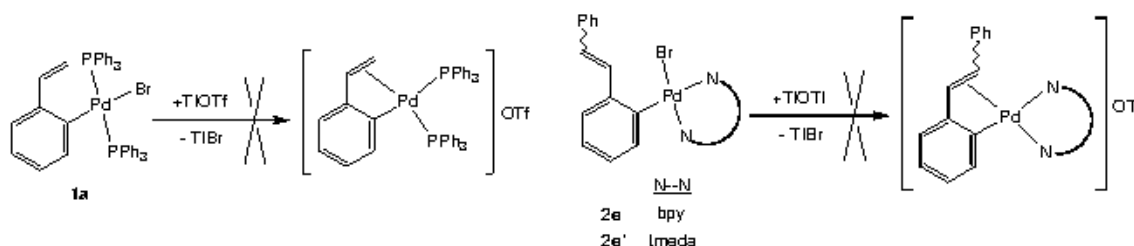


Figura I.24.  
Intentos fallidos de coordinar los sustituyentes alquénilo de **1a** y **2e,e'** a paladio por reacción con TfOTf.

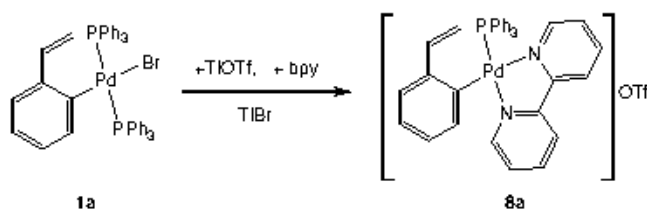


Figura I.25.

Preparación de **8a** por reacción de **1a** con TlOTf y bpy.

En las reacciones análogas entre los *orto*-cianofenilcomplejos **1d**, **2d** y **2d'** y TlOTf se forman productos cuyos datos de IR, RMN y análisis elemental parecen indicar que se trata de dímeros del tipo indicado en la Figura I.26. Sin embargo, sus análisis elementales no son del todo correctos, y no se han podido obtener cristales adecuados para estudios de difracción de rayos X, así que estos compuestos no han podido ser caracterizados.

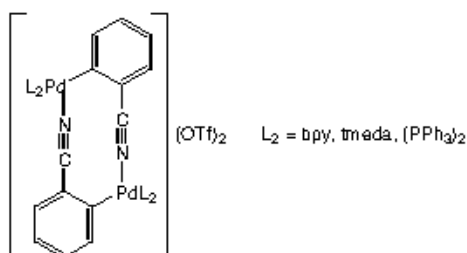


Figura I.26.

Estructura sugerida para los productos formados en la reacción de **1d**, **2d** y **2d'** con TlOTf.

La reacción de **3d** con TlOTf permite aislar un sólido cuya estructura ha sido resuelta por difracción de rayos X. Resulta ser un catión trinuclear formado por la coordinación (mediante los átomos de nitrógeno de los grupos nitrilos) de **3d** al fragmento que resulta de la pérdida de los bromos puente. La estructura que se ha resuelto (**9d**) presenta una geometría *trans*. Sin embargo, en disolución parece existir una mezcla de dos isómeros (Figura I.27) que pudieran ser el *trans* y el *cis* (**9d\***), no detectado en estado sólido. La proporción **9d**:**9d\*** es de 2:1.

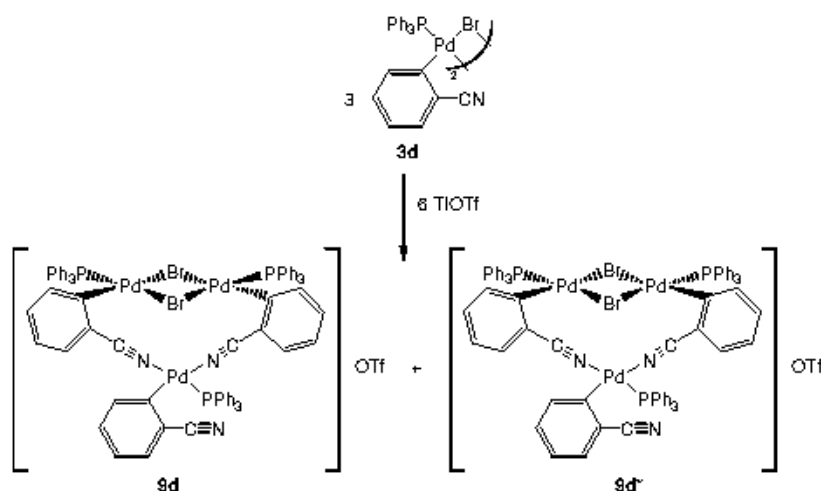


Figura I.27.

Obtención de la mezcla de isómeros **9d**:**9d\*** por reacción de **3d** con TlOTf.

Debido a la escasa solubilidad de **3d**, no es posible comprobar por RMN si este compuesto es también una mezcla de los isómeros *cis* y *trans*, aunque los espectros del dímero análogo **3c** (Y = C(O)Me en lugar de CN) indican que se trata sólo del complejo *trans*. Si éste fuera el caso también en **3d**, la formación de **9d\*** debería entonces ser consecuencia de una isomerización durante la reacción con TlOTf.

La reacción se lleva a cabo en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, que debe ser necesariamente destilado. Cuando se emplea la cantidad estequiométrica de TlOTf (1/3 por cada mol de **3d**), parte del producto de partida se queda sin reaccionar.

No hemos encontrado complejos similares a **9d-d\*** en la literatura. Usón y colaboradores publicaron en 1983 las reacciones de dímeros análogos a **3b-d** con AgCN ó KCN, en las que se forman especies tetraméricas de Pd<sup>II</sup> con puentes CN (Figura I.28).<sup>[88]</sup> **9d-d\*** se diferencian de ellas en que los dos puentes CN proceden del propio ligando arilo, y dos de los núcleos de paladio permanecen unidos por puentes de bromo.

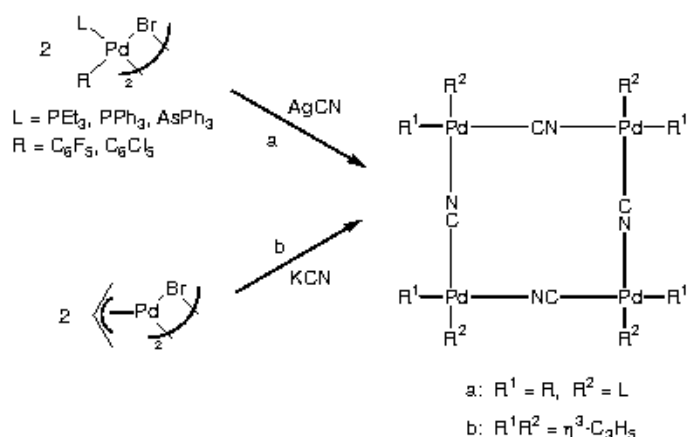


Figura I.28.

Obtención de especies tetrámicas de Pd<sup>II</sup> por reacción de complejos dímeros con puentes haluro con AgCN ó KCN.

Se ha intentado preparar otros productos en los que **3d** actúe como quelato, bien frente a paladio, por reacción con [PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>], platino, por reacción con PtCl<sub>2</sub> y [PtCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>] o plata, por reacción con [Ag(ClO<sub>4</sub>)PPh<sub>3</sub>]. En todos los casos se obtuvieron mezclas de productos que no se han podido caracterizar.

También se ha intentado sin éxito coordinar a paladio el grupo CN de **2d'**, por reacción con [PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>] ó [PdCl<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>)]. En el primer caso no se produjo reacción y en el segundo se formaron mezclas.

En la reacción de **3c** con TlOTf no se obtiene un trímero análogo a **9d-d\***, sino que se forma el acuo-paladaciclo **10c**, resultado de la ruptura de los puentes bromo y la coordinación al paladio de una molécula de agua procedente del medio de reacción y del oxígeno del grupo carbonilo (Figura I.29). La reacción análoga con **3b** da lugar a una mezcla de productos que no se ha podido caracterizar.

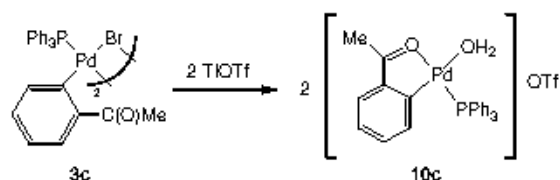


Figura I.29.

Obtención de 10c por reacción de 3c con TIOTf.

Para mayor claridad, en la Figura I.30 se resumen las reacciones descritas en los apartados I.1, I.2 y I.3, en las que se han podido caracterizar los productos obtenidos.

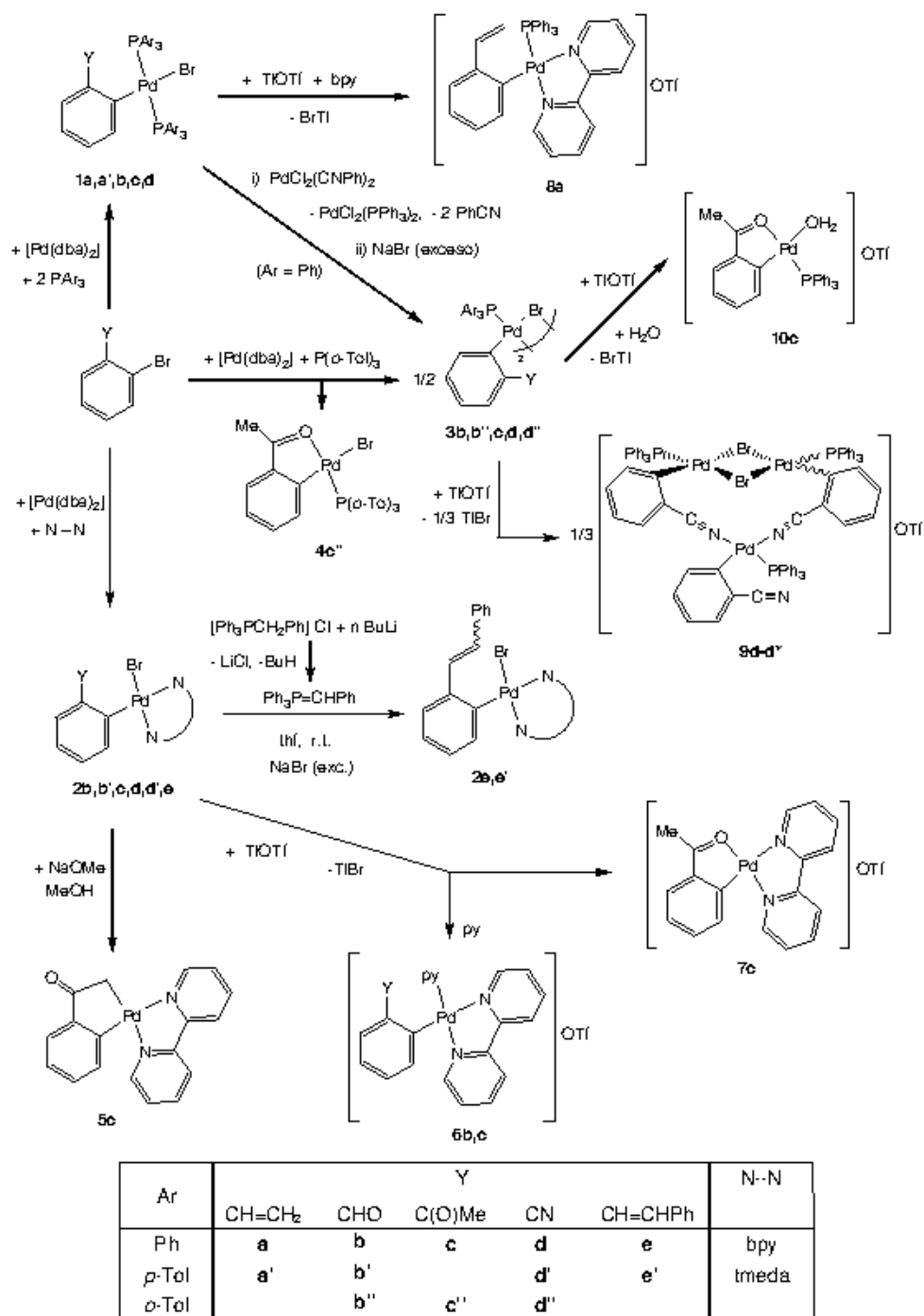


Figura I.30.

Esquema que resume las reacciones llevadas a cabo con éxito y la numeración de los productos obtenidos.

## I.4. CARACTERIZACIÓN.

### I.4.1. Análisis elementales y conductividades molares.

Los análisis elementales de todos los complejos descritos concuerdan con las estructuras propuestas.

Los complejos iónicos **6b,c**, **7c**, **8a**, **9d-d\*** y **10c** presentan conductividades molares comprendidas entre 116 y 150  $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ , lo que concuerda con su naturaleza de electrolitos 1:1.<sup>[89]</sup>

### I.4.2. Propiedades espectroscópicas.

#### I.4.2.1. Espectroscopia infrarroja (IR).

Las bandas de IR asignables al modo de tensión  $\nu(\text{CO})$  en **1b,c**, **2b,b',c**, **3b,b'',c**, **5c** y **6b,c** aparecen entre 1650 y 1700  $\text{cm}^{-1}$  en estado sólido, indicando que el grupo carbonilo no se encuentra coordinado al paladio en estos complejos. Por el contrario, **4c''**, **7c** y **10c** muestran esta absorción a menor frecuencia (1582-1586  $\text{cm}^{-1}$ ), lo que concuerda con su formulación como paladaciclos. Este descenso en la  $\nu(\text{CO})$  al coordinarse el oxígeno a paladio se puede entender mediante la contribución de una forma resonante en la que el enlace C-O tiene carácter de enlace simple (Figura I.31).<sup>[90]</sup> El mismo efecto ha sido observado anteriormente en nuestro grupo de investigación, en complejos con los ligandos 2-formil-3,4,5-trimetoxifenilo y 2-acetil-3,4,5-trimetoxifenilo.<sup>[41,42]</sup>

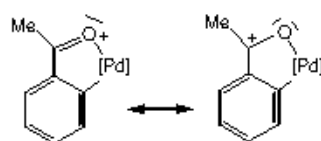


Figura I.31.

Formas resonantes que explican la disminución de la  $\nu(\text{CO})$  en al coordinarse al paladio el grupo carbonilo en *orto*.

En **1b** aparecen varias bandas en la región de 1650-1680  $\text{cm}^{-1}$ , que son probablemente debidas a la existencia de diferentes entornos en estado sólido, ya que al medir el espectro en una disolución de diclorometano se registra una única banda a 1684  $\text{cm}^{-1}$ .

En los complejos con el ligando *orto*-cianofenilo (**1d**, **2d,d'**, **3d,d''**) las bandas de tensión  $\nu(\text{CN})$  se encuentran en la región de 2212-2220  $\text{cm}^{-1}$ . En **9d-d\*** esta banda se desplaza a mayor frecuencia, 2248  $\text{cm}^{-1}$ , como consecuencia de la coordinación del nitrilo a paladio. Puede observarse además un hombro a 2214  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde al grupo CN sin coordinar.

En el acuocomplejo **10c**, la banda de tensión  $\nu(\text{O-H})$  del agua aparece como una banda ancha a  $3386\text{ cm}^{-1}$ .

#### 1.4.2.2. Resonancia Magnética Nuclear.

Los espectros de RMN medidos concuerdan con las estructuras propuestas, como se explica a continuación. No disponemos de datos para **3b,b'**, **d,d'** y **7c**, debido a su escasa solubilidad.

La presencia de una única señal en los espectros de RMN de  $^{31}\text{P}$  de **1a,a'**, **b,c** y **d** confirma la geometría *trans* de estos complejos. En la Tabla I.2 se recogen sus desplazamientos químicos de  $^{31}\text{P}$  y  $^{13}\text{C}$ . Los carbonos *ipso* y *orto* de los ligandos arilo aparecen como tripletes, debido al acoplamiento con los dos átomos de fósforo (las excepciones son el C2 de **1b**, y todos los de **1c**). Al carbono *ipso* se le asigna a la señal a campo bajo, como es habitual. En **1d**, C2 está apantallado por el efecto anisotrópico del grupo CN.<sup>[91]</sup> Los carbonos *ipso*, *orto* y *meta* de los grupos arilo de los ligandos fosfina aparecen como tripletes virtuales, debido al acoplamiento con los dos átomos de fósforo, en un sistema de segundo orden ABX.

Simplemente con espectros monodimensionales no ha sido posible distinguir entre los carbonos C2, C3 y C5 de los ligandos arilo en los complejos con fosfinas (el C6 se asigna porque da un triplete, y en **1c** por analogía con los demás). En el caso de los complejos con *bpy* y *tmeda*, **2b,b'**, **d,d'** y **d''**, se han llevado a cabo correlaciones  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  normales y de largo alcance, así como experimentos COSY, siendo posible la asignación de todos los carbonos, como se explica en la Sección II.2 del Capítulo II. Los resultados obtenidos se recogen allí en la Tabla II.3.

Los desplazamientos químicos de los carbonos del acuocomplejo **10c** son:

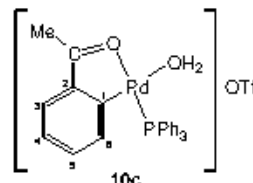
	arilo	PPh <sub>3</sub>
 <p style="text-align: center;">10c</p>	C1: 154,6	C: 132,0, d, $^1J_{\text{CP}}=26$
	C2: 147,9	C <sub>o</sub> : 135,0, d, $^2J_{\text{CP}}=12$
	CH6: 139,0, d, $^3J_{\text{CP}}=10$	C <sub>m</sub> : 129,8, d, $^3J_{\text{CP}}=11$
	CH: 134,7, 127,5 y 125,3	C <sub>p</sub> : 131,8, s
	C=O: 216,6	
	Me: 24,8	OTf: 126,3, q, $^2J_{\text{FC}}=318$

Tabla I.1.  
Desplazamientos químicos de  $^{13}\text{C}$  de **10c**.

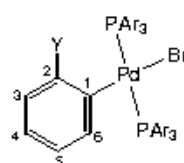
En los complejos con el ligando *orto*-vinilfenilo (**1a,a'** y **8a**), la presencia del grupo vinilo queda confirmada por los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , que muestran las señales correspondientes a este grupo con constantes de acoplamiento de 17-18 Hz (*trans*), 11 Hz

(*cis*) y 1 Hz (*geminal*) (Figura I.32). En **8a**, los protones resuenan a campo menor, debido a la naturaleza catiónica del compuesto.



Figura I.32.

Señales de RMN de <sup>1</sup>H del grupo vinilo en los complejos **1a**, **1a'** y **8a**. En la tabla se indican los desplazamientos químicos de los protones, en ppm. También puede verse una ampliación del espectro de RMN de <sup>1</sup>H de **1a**, en la que se aprecian claramente estas señales.

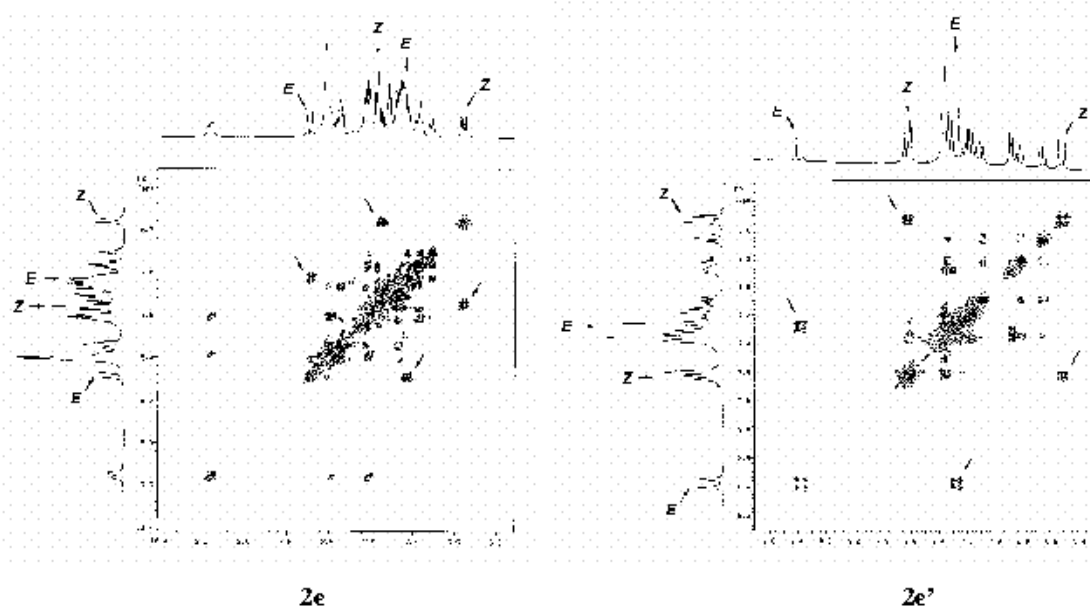


Y	CH=CH <sub>2</sub> <b>1a</b>	CHO <b>1b</b>	C(O)Me <b>1c</b>	CN <b>1d</b>	CH=CH <sub>2</sub> <b>1a'</b>
Ar	Ph				<i>p</i> -Tol
Desplazamientos químicos de los carbonos del ligando arilo					
C <sub>1</sub>	158,3 (t, <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> =3)	168,5 (t, <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> =4)	165,7 (s)	167,1 (t, <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> =5)	158,9 (t, <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> =3)
C <sub>2</sub>	142,0 (t, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> =3)	140,1 (s)	141,0 (s)	120,3 (t, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> =4)	142,0 (t, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> =3)
C <sub>3</sub>	126,7 (s)	133,0 (s)	133,2 (s)	132,8 (s)	126,5 (s)
ó C <sub>4</sub>	126,2 (s)	131,1 (s)	121,8 (s)	129,7 (s)	125,8 (s)
ó C <sub>5</sub>	122,7 (s)	122,5 (s)		122,2 (s)	122,2 (s)
C <sub>6</sub>	135,6 (t, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> =5)	135,1 (t, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> =5)	135,3 (s ancho)	135,7 (t, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> =5)	135,6 (t, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> =5)
CH=CH <sub>2</sub>	141,1 (t, <sup>4</sup> J <sub>PC</sub> =2)				141,4 (t, <sup>4</sup> J <sub>PC</sub> =2)
CH=CH <sub>2</sub>	111,6 (s)				111,3 (s)
CO		194,5 (s)	198,4 (s)		
CN				121,8 (s)	
Me			26,8 (s)		
Desplazamientos químicos de los carbonos de los ligandos fosfina					
C <sub>ipso</sub>	131,3 (tv, J=23)	130,7 (tv, J=23)	131,3 (tv, J=22)	130,6 (tv, J=23)	128,4 (tv, J=23)
C <sub>orto</sub>	134,7 (tv, J=6)	134,5 (tv, J=6)	134,7 (tv, J=5)	134,7 (tv, J=6)	134,6 (tv, J=6)
C <sub>meta</sub>	127,7 (tv, J=5)	127,9 (tv, J=5)	127,7 (s ancho)	127,9 (tv, J=5)	128,4 (tv, J=5)
C <sub>para</sub>	129,7 (s)	129,8 (s)	129,5 (s)	129,9 (s)	139,5 (s)
Me					21,6 (s)
Desplazamientos químicos de los fósforos de los ligandos fosfina					
	22,9	23,2	23,0	23,3	21,0

Tabla I.2.

Desplazamientos químicos de <sup>13</sup>C y <sup>31</sup>P de **1a**, **1a'**, **1b**, **1c** y **1d**.

En **2e,e'** son características también las señales del grupo -CH=CH-, que permiten diferenciar entre los isómeros *E* y *Z* (la constante de acoplamiento  $^3J_{HH}$  será mayor para el primero, 16 Hz, que para el segundo, 12 Hz). En ambos complejos sólo es posible observar con claridad la señal de uno de los protones de cada isómero, ya que la del otro aparece solapada con las señales de los protones aromáticos, aunque puede localizarse mediante espectros COSY:



	<b>2e</b>	<b>2e'</b>
<i>E</i>	8,22 y 7,10 ppm, ( $^3J_{HH} = 16$ Hz)	8,38 y 7,28 ppm ( $^3J_{HH} = 16$ Hz)
<i>Z</i>	7,37 y 6,40 ppm ( $^3J_{HH} = 12$ Hz)	6,52 y 7,61 ppm ( $^3J_{HH} = 12$ Hz)

Figura 1.33.  
Espectros COSY y desplazamientos químicos de  $^1\text{H}$  de **2e** y **2e'**.

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  del *orto*-bromoestilbeno (mezcla *E/Z*) coinciden con los que se encuentran en la bibliografía.<sup>[85,86]</sup> En el espectro de  $^1\text{H}$  sólo se distinguen las señales del sistema AB para el isómero *Z* (6,64 ppm, q,  $^3J_{HH} = 12$  Hz), ya que las del isómero *E* se mezclan con las de los protones aromáticos. No obstante en el espectro de  $^{13}\text{C}$  sí que se observan las señales de ambos, pudiéndose apreciar que el isómero mayoritario es el *Z*.

En los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los complejos con el ligando *orto*-formilfenilo (**1b**, **2b,b'** y **3b''**), el hidrógeno del grupo formilo aparece como un singlete a campo bajo, tal y como era de esperar. Puede observarse en la Figura 1.34 que el desplazamiento químico de este hidrógeno en **1b** es marcadamente menor que en los otros tres compuestos, lo que puede ser debido a la anisotropía magnética producida por un grupo

fenilo de los ligandos PPh<sub>3</sub>. Esta diferencia no es tan pronunciada en los espectros de <sup>13</sup>C, tal vez debido a que en la posición del carbono el campo inducido es menor.

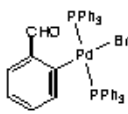
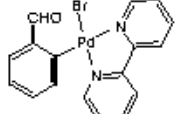
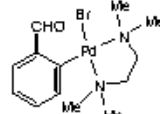
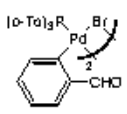
				
	<b>1b</b>	<b>2b</b>	<b>2b'</b>	<b>3b''</b>
δ <sup>1</sup> H (ppm):	9,69	11,09	11,07	11,60
δ <sup>13</sup> C (ppm):	194,54	196,73	196,99	

Figura I.34.

Desplazamientos químicos de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C de los complejos con el ligando *orto*-formilfenilo.

En **2b'** y **2d'**, la existencia de cuatro resonancias correspondientes a los grupos metilo del ligando tmeda indica que la rotación del grupo arilo en torno al enlace carbono-paladio está impedida, o es lenta en la escala de tiempo de la RMN.<sup>[43,92,93]</sup>

Por otra parte, en los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C de **2c**, medidos a temperatura ambiente, se observa fluxionalidad en las señales del ligando bpy, pero no en las del ligando arilo. A -60°C se resuelven todas las señales en el espectro de <sup>1</sup>H:

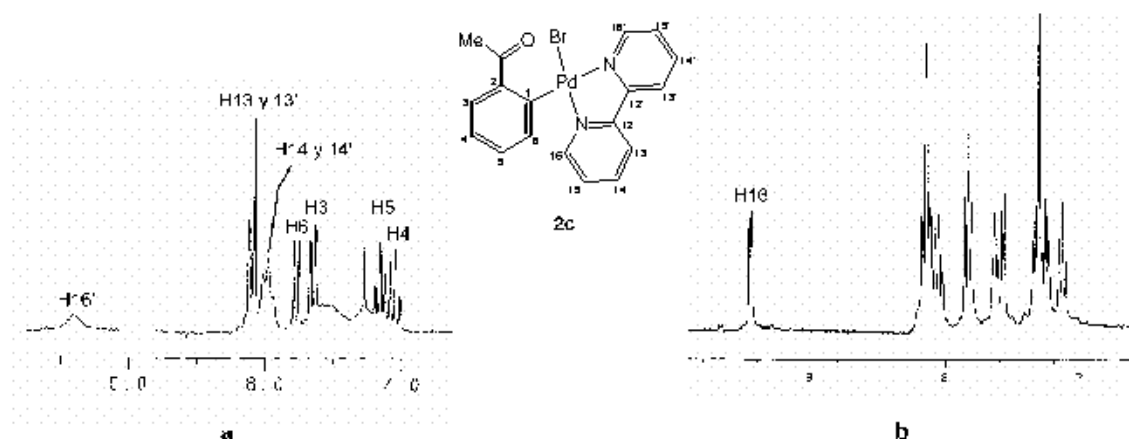


Figura I.35.

Secciones de los espectros de RMN de <sup>1</sup>H de **2c**, a temperatura ambiente (a) y a -60°C (b).

También **3c** y **6c** son fluxionales a temperatura ambiente, según indican sus espectros de RMN de <sup>1</sup>H. En **3c** las señales de los ligandos arilo y PPh<sub>3</sub> son anchas (Figura I.36), mientras que en **6c** lo son las de los ligandos arilo y bpy, pero no las de la piridina (Figura I.37). A -60°C la fluxionalidad desaparece en ambos productos. El otro complejo con el ligando *orto*-acetilfenilo del que tenemos datos de RMN, **4c''**, no presenta fluxionalidad. Estas características se resumen en la Figura I.38.

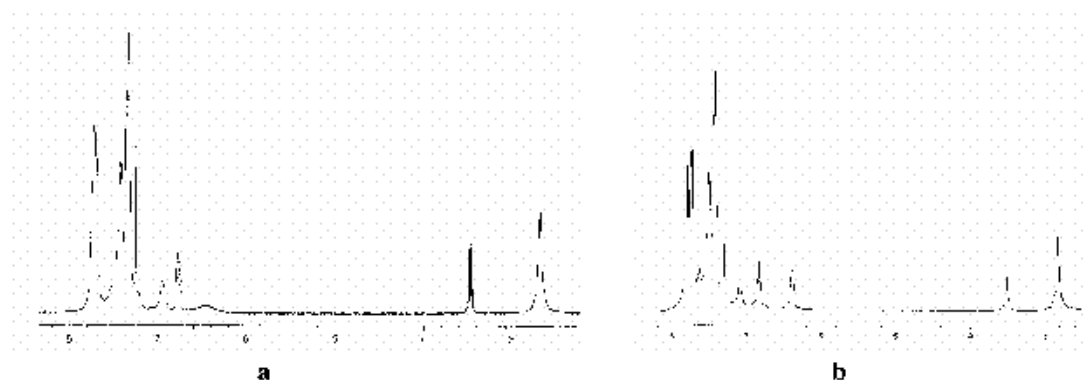


Figura 1.36.  
Secciones de los espectros de RMN de <sup>1</sup>H de 3c, a temperatura ambiente (a) y a -60°C (b).

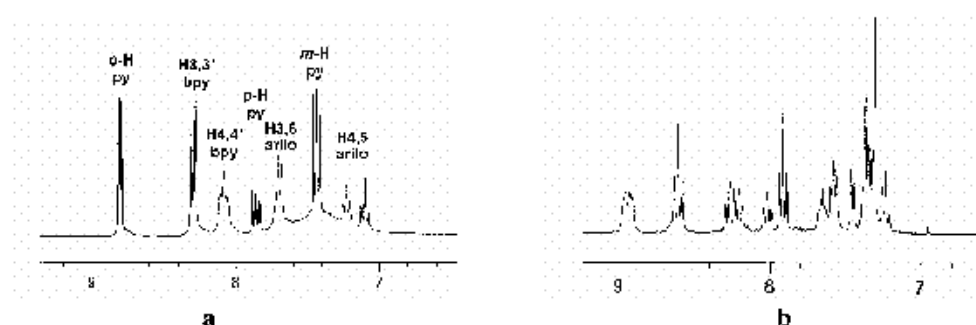


Figura 1.37.  
Zona aromática de los espectros de RMN de <sup>1</sup>H de 6c, a temperatura ambiente (a) y a -60°C (b).

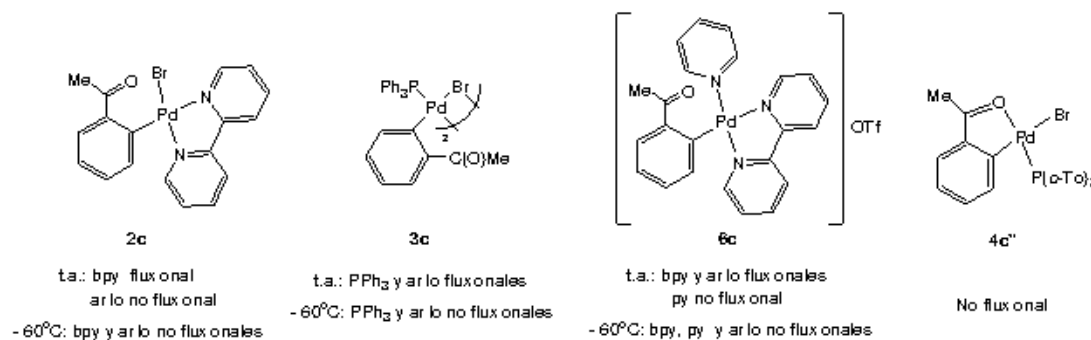


Figura 1.38.  
Resumen de las características fluxionales de 2c, 3c, 6c y 4c''.

Los procesos fluxionales en **2c**, **3c** y **6c** podrían deberse a un cambio en el modo de coordinación del grupo arilo, de monocoordinado a quelato, que daría lugar a especies pentacoordinadas o complejos plano-cuadrados, resultado del desplazamiento del bromo (la segunda posibilidad sería análoga a la formación del complejo ciclopaladiado **7c** a partir de **2c**). En **3c** podría haber un equilibrio entre la forma dimérica y una forma monomérica análoga a **4c''** que, en estado sólido, existiría sólo como monómero debido a motivos estéricos.

El *orto*-formilfenilcomplejo **3b''** también es fluxional, según indica la presencia de señales anchas en el espectro de RMN de <sup>1</sup>H (Figura I.39). La causa podría ser también la

existencia de procesos de coordinación y descoordinación del grupo formilo en disolución.

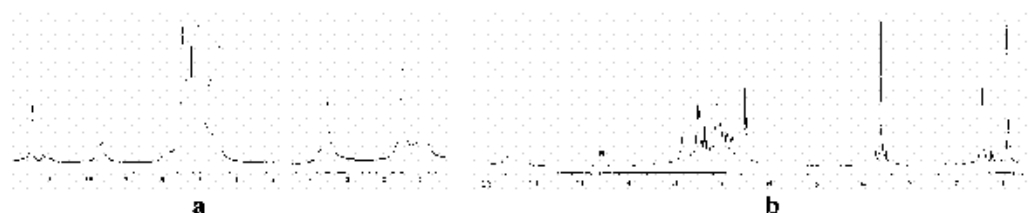


Figura 1.39.  
Espectro de RMN de <sup>1</sup>H de **3b'** a temperatura ambiente (a) y a -60°C (b).

En los complejos con el mismo ligando **2b** y **2b'**, no se detecta fluxionalidad en los espectros <sup>1</sup>H, pero sí mediante un experimento NOESY sensible a la fase, que pone de manifiesto un proceso de intercambio lento entre todos los metilos del ligando tmeda (así como entre los grupos metileno) en **2b'** y entre las dos mitades de la bpy en **2b**.

El término NOESY deriva de "Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy". Se trata de un método de espectroscopia bidimensional <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H basado en procesos disipativos (aquéllos en los que un sistema apartado del equilibrio vuelve a él como consecuencia de procesos aleatorios irreversibles). En el NOESY se manifiestan dos clases de procesos disipativos: la relajación cruzada y el intercambio químico.

En la relajación cruzada, el retorno de un espín al equilibrio tras una perturbación implica transiciones que afectan a otro espín. Así, si se alejan del equilibrio las poblaciones de los estados de espín de un núcleo, se producirá una alteración en las poblaciones del otro y por tanto un cambio en la intensidad de su señal, efecto conocido como NOE (Nuclear Overhauser Effect). La relajación cruzada se produce a través del acoplamiento dipolar, es decir, la interacción entre los momentos magnéticos de los núcleos, y es inversamente proporcional a la sexta potencia de la distancia entre ellos, de forma que en el NOESY se observarán picos cruzados entre protones que estén próximos entre sí en el espacio. (El COSY, por el contrario, se basa en la transferencia de magnetización entre espines acoplados escalarmenete, es decir, próximos a través de los enlaces).

Por otro lado, las reacciones químicas o los cambios conformacionales producen una alteración en el entorno de los espines, transformando entre sí núcleos que tienen distintas frecuencias de Larmor pero sin alterar sus estados de espín. De esta forma, cualquier perturbación del equilibrio de las poblaciones de los diferentes estados de espín de un núcleo se transferirá a los que se intercambian con él, y esto da lugar también a la aparición de picos cruzados entre ellos en el NOESY.

Ambos efectos (NOE e intercambio) se pueden distinguir si el experimento se realiza de forma sensible a la fase. Una vez que la fase está ajustada, las señales debidas

al NOE tendrán distinto signo que la diagonal, y las debidas a procesos de intercambio el mismo signo (ocasionalmente pueden aparecer artefactos que son señales del COSY, pero se pueden identificar fácilmente por su estructura de multiplete antifase).<sup>[94,95]</sup>

En la realización de un NOESY es muy importante la elección adecuada del tiempo de mezcla,  $\tau_m$ , durante el cual se transfiere la magnetización de unos núcleos a otros. Para la observación del NOE,  $\tau_m$  debe ser del orden del tiempo de relajación longitudinal  $T_1$ . Éste es distinto para cada protón, porque depende de su entorno y, aunque se puede tomar un valor medio de  $\tau_m = 0,8$  s, lo más adecuado es hacer una medida de  $T_1$  antes de medir el NOESY, siguiendo el procedimiento que se explica dos párrafos más abajo. Conviene tomar como  $\tau_m$  el valor de  $T_1$  más bajo de la molécula, ya que en caso de tiempos de mezcla largos pueden surgir picos debidos a NOE transferido (si  $H_A$  muestra NOE con  $H_B$ , y éste con  $H_C$ , podría aparecer un pico entre  $H_A$  y  $H_C$ ). Los procesos de intercambio que se observan en el NOESY son aquéllos cuya constante de velocidad es del orden de  $\tau_m^{-1}$  ( $1,25$  s<sup>-1</sup> si  $\tau_m = 0,8$  s). Es decir, se trata de procesos lentos en la escala de tiempo de la RMN y que, por tanto, no dan lugar a señales anchas en el espectro de <sup>1</sup>H.<sup>[96]</sup>

En la Figura I.40 se reproduce el espectro NOESY sensible a la fase de **2b**. En (a) pueden verse los picos cruzados que tienen el mismo signo que la diagonal, y que son debidos a procesos de intercambio, y en (b) los picos de signo opuesto, debidos a NOE. Las flechas blancas indican artefactos del COSY. Como puede verse en (a), existen picos cruzados entre todos los pares de hidrógenos de las dos mitades del ligando bpy: H16 y 16', H15 y 15' y H14 y 14' (entre H13 y 13' no se aprecia la señal porque coincide con la diagonal).

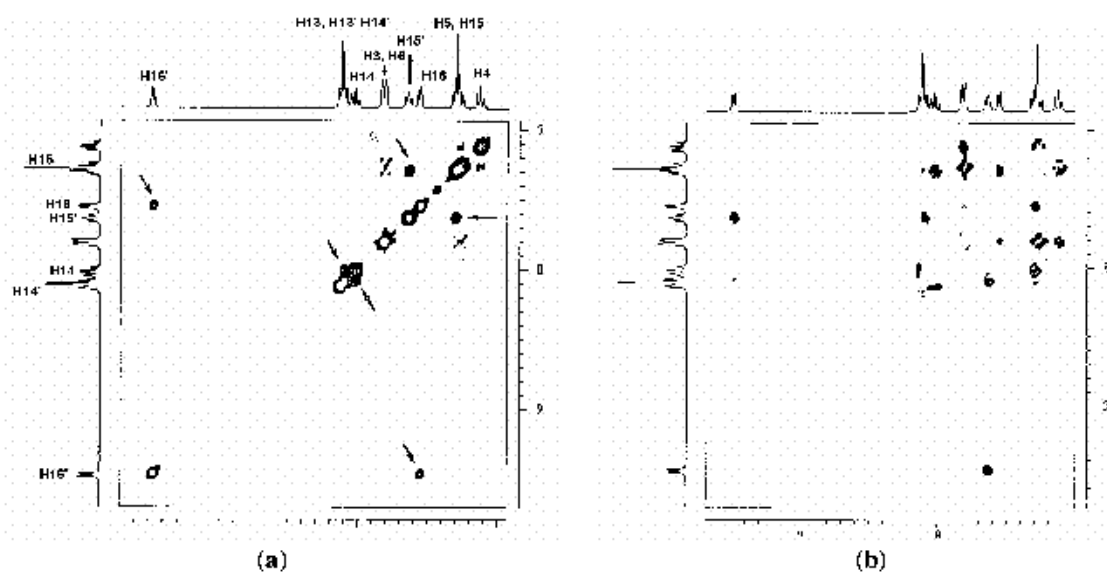


Figura I.40.

Espectro NOESY sensible a la Fase de **2b**. (a): Fase con el mismo signo de la diagonal (las flechas negras indican los picos debidos a procesos de intercambio), (b): Fase con signo opuesto, en la que aparecen los picos cruzados debidos a efecto NOE.

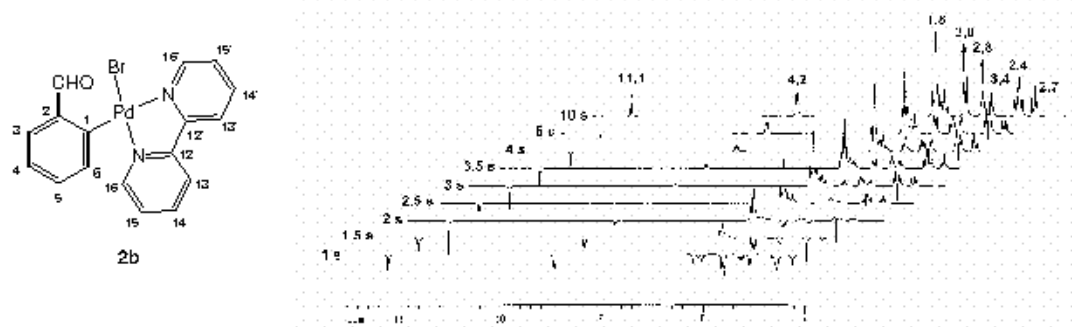


Figura I.41.

Medida de tiempos de relajación  $T_1$  en **2b** mediante el método de inversión-recuperación. En la parte izquierda de la imagen aparecen los distintos tiempos de recuperación empleados para la medida de cada espectro, y en la parte superior, los tiempos de relajación  $T_1$  (en segundos) que resultan para cada señal.

Con el fin de determinar el  $\tau_m$  a emplear en la medida de este NOESY, se llevó a cabo previamente una medida de los tiempos de relajación  $T_1$ . Para ello se empleó el método de inversión-recuperación, consistente en aplicar un pulso de  $180^\circ$ , que invierte la magnetización, seguido de un tiempo de recuperación variable durante el que se produce la relajación longitudinal, y de un pulso de  $90^\circ$  que transforma la magnetización del eje z en magnetización observable. De esta forma se obtienen una serie de espectros con distintas intensidades de los picos. Si se representa la intensidad de cada pico con respecto al tiempo de recuperación se obtiene una exponencial que decae con la inversa de  $T_1$ , que puede así ser calculado.<sup>[97]</sup> El valor de  $T_1$  también se puede extraer de la expresión  $T_1 = t_0/\ln 2$ , donde  $t_0$  es el tiempo de recuperación para el que se anula la intensidad de la señal.

Como puede verse en la Figura I.41, para **2b** los tiempos de relajación  $T_1$  medidos para los protones aromáticos se encuentran entre 1,8 y 4,2 segundos, lo que aconsejó tomar un valor de  $\tau_m$  de 1,8 s para la medida del NOESY.

En la Figura I.42 puede verse la región del espectro NOESY de **2b'** correspondiente a la zona del ligando tmeda y a la fase con igual signo que la diagonal. Las flechas negras señalan los picos de intercambio entre todos los metilos de la tmeda, y las flechas blancas entre los dos grupos  $\text{CH}_2$ . En la Figura I.43 se reproduce el experimento de inversión-recuperación para la medida de los tiempos de relajación  $T_1$  en este complejo. Los valores obtenidos para los hidrógenos metílicos de la tmeda (0,6 y 0,8 s) llevaron a elegir un tiempo  $\tau_m$  de 0,6 segundos para la medida del NOESY.

Este proceso de intercambio en el ligando tmeda no se observa en complejos similares en los que el ligando arilo es *p*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ , *p*- $\text{MeOC}_6\text{H}_4$ , *p*- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ , *o*- $\text{MeC}_6\text{H}_4$ , *o*- $\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$  y  $\text{C}_6\text{F}_5$ , lo que confirma que está causado por la coordinación al paladio del carbonilo en *orto*.

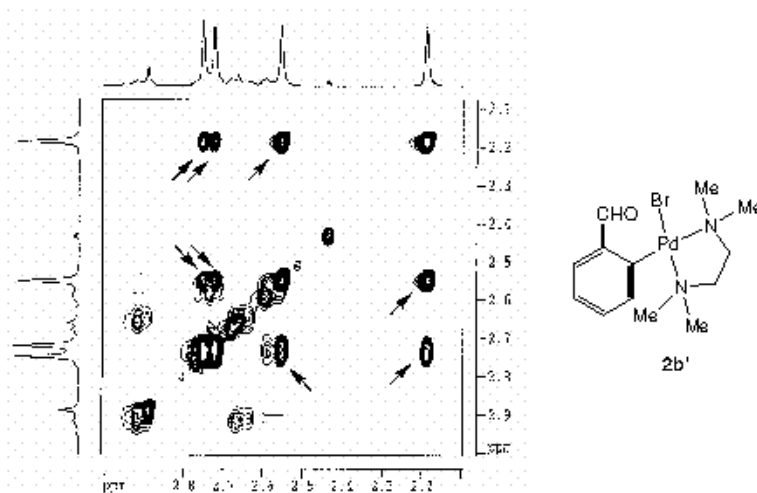


Figura 1.42.

Sección del espectro NOESY sensible a la Fase de  $2b'$ , correspondiente a la Fase de intercambio. Las flechas negras indican los picos debidos al intercambio de los grupos metilo, y las blancas al de los grupos  $CH_2$ .

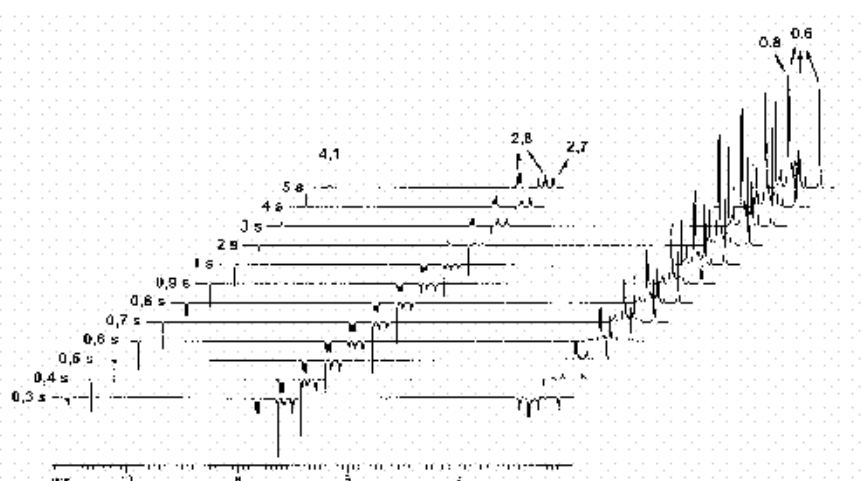


Figura 1.43.

Medida de tiempos de relajación  $T_1$  en  $2b'$  mediante el método de inversión-recuperación. En la parte izquierda de la imagen aparecen los distintos tiempos de recuperación empleados para la medida de cada espectro, y en la parte superior, los tiempos de relajación  $T_1$  (en segundos) que resultan para cada señal.

En los complejos con el ligando  $P(o-Tol)_3$  ( $3b''$ ,  $3d''$  y  $4c''$ ) existen dos posibles conformaciones para este ligando (Figura 1.44). En la  $exo_3$ , los tres grupos metilo en *orto* están orientados hacia el paladio (disposición *exo*), con cada anillo *o*-tolilo girado aproximadamente unos  $60^\circ$  fuera del plano Pd-P-*Cipso*. En la conformación  $exo_2$ , dos grupos *o*-tolilo tienen una orientación similar a la descrita para la  $exo_3$ , mientras que el tercero se dispone con el metilo alejado del paladio (disposición *endo*) y girado sólo ligeramente fuera del plano Pd-P-*Cipso* (unos  $15^\circ$ ).<sup>[66]</sup> En esta segunda conformación el ángulo de cono de la fosfina es unos  $35^\circ$  menor que en la conformación  $exo_3$ , a expensas de aumentar la energía de tensión entre los grupos *o*-tolilo en unas  $9 \text{ kcal mol}^{-1}$ .<sup>[98]</sup> Ambas conformaciones son quirales debido a las hélices generadas por la disposición de los anillos, y existen en la literatura numerosos ejemplos de las dos.<sup>[66]</sup>

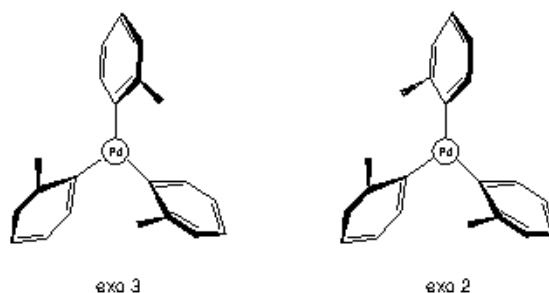


Figura 1.44.

Posibles conformaciones para el ligando P(o-Tol)<sub>3</sub> (el átomo de fósforo está situado debajo del de paladio)

Debido a la congestión estérica de los anillos *o*-tolilo, la rotación en torno a un enlace P-C<sub>ipso</sub> requiere la rotación correlacionada en torno a los otros dos. Estas rotaciones son, a menudo, de la suficiente energía para generar conformeros configuracionalmente estables en la escala de tiempo de la RMN. En la conformación *exo*<sub>3</sub> los tres metilos son equivalentes, y darían lugar a una única señal en el espectro de RMN de <sup>1</sup>H. En la conformación *exo*<sub>2</sub>, un metilo se distingue de los otros por su orientación *endo*, y los otros dos también son diferentes entre sí, ya que uno de ellos está orientado hacia un grupo *endo* y el otro hacia uno *exo*. En los espectros de RMN de <sup>1</sup>H de **3b**<sup>''</sup> (Figura 1.45) y **4c**<sup>''</sup> (Figura 1.46) se observan tres señales correspondientes a los grupos metilo, lo que indica que estos complejos poseen la conformación *exo*<sub>2</sub>. El doblete de dobletes que aparece en ambos espectros a campo bajo (en torno a 9 ppm) corresponde al protón H6 del anillo *endo*, situado muy cerca del orbital d<sub>z<sup>2</sup></sub> del paladio y que, por tanto, se encuentra desapantallado por la anisotropía magnética de este núcleo. **3d**<sup>''</sup> no es lo suficientemente soluble como para medir sus espectros de RMN.

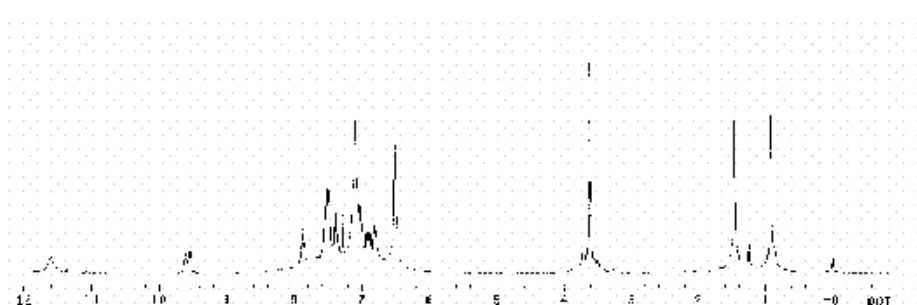


Figura 1.45.

Espectro de RMN de <sup>1</sup>H de **3b**<sup>''</sup> a -60°C.

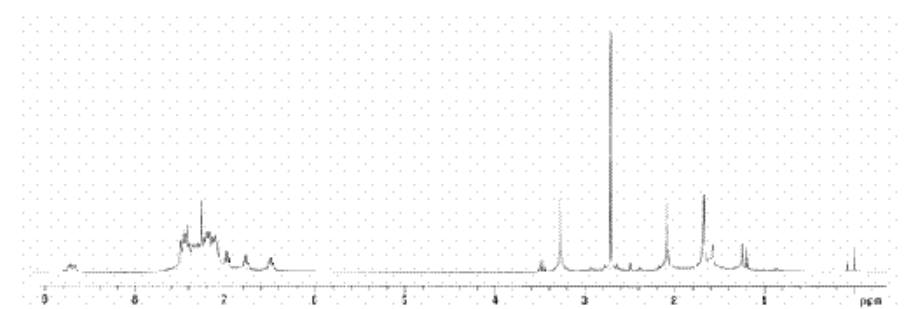


Figura 1.46.

Espectro de RMN de <sup>1</sup>H de **4c**<sup>''</sup>.

Estos espectros indican también que la rotación en torno al enlace paladio-fósforo no está impedida, ya que de ser así existirían distintos rotámeros que darían lugar a distintos juegos de tres señales de metilo.<sup>[66]</sup>

Con respecto a la mezcla **9d-d\***, se han obtenido a partir de ella monocristales adecuados para su estudio por difracción de rayos X (Figura I.55), resultando ser la estructura la correspondiente a **9d** (Figura I.48). Sin embargo, el espectro de RMN de <sup>31</sup>P de la mezcla (Figura I.47) indica la presencia de dos productos. Puesto que su análisis elemental coincide con el correspondiente a **9d**, se ha asignado al otro producto la estructura indicada en la Figura I.48. De esta forma, es posible interpretar el espectro de <sup>31</sup>P, en el que las señales entre 31 y 32 ppm corresponderían a los sistemas AB formados por los átomos de fósforo 1 y 2 de ambos isómeros, mientras que los picos en torno a 28,8 ppm corresponderían a los átomos de fósforo 3. Del espectro de RMN de <sup>31</sup>P cuantitativo, se deduce que la proporción entre los dos isómeros es de 1:2 (probablemente el mayoritario sea **9d**). De igual manera, en el espectro de RMN de <sup>1</sup>H (Figura I.47) se observan dos señales en relación 1:2, que se asignan al hidrógeno *orto* indicado en la Figura I.48. Este hidrógeno está apantallado con respecto al resto debido a la anisotropía magnética del grupo CN.<sup>[91]</sup>

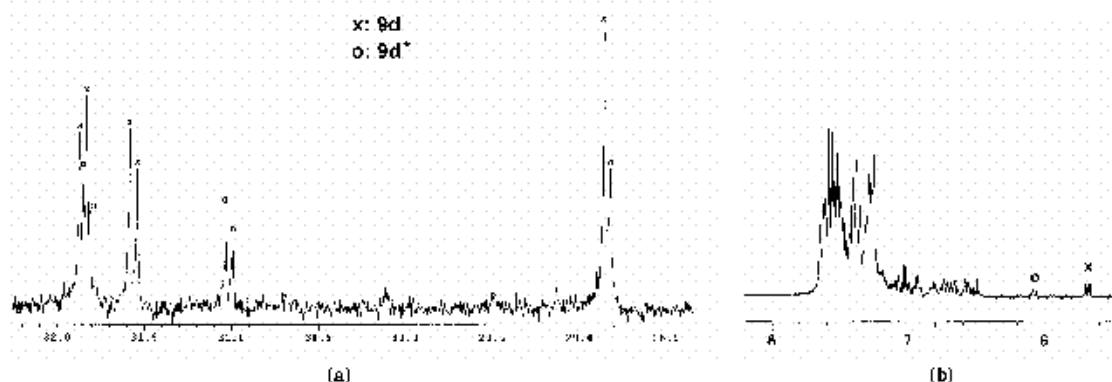


Figura I.47. Secciones de los espectros de RMN de <sup>31</sup>P (a) y <sup>1</sup>H (b) de la mezcla **9d-9d\***.

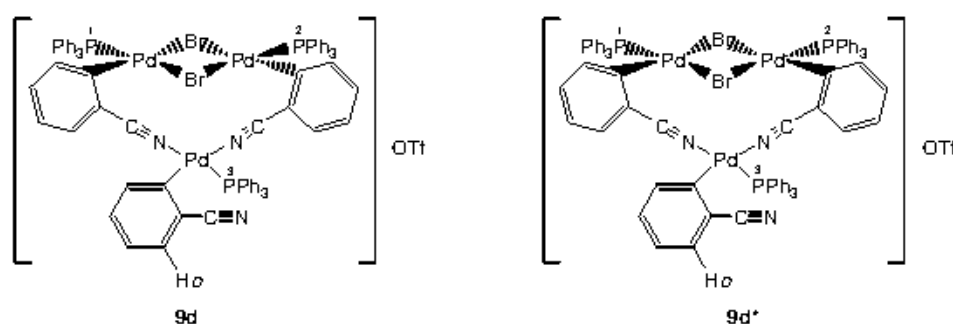


Figura I.48. Estructuras de **9d** y **9d\***.

### I.4.2.3. Difracción de rayos X.

Mediante estudios de difracción de rayos X se han determinado las estructuras cristalinas de **1a**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Figura I.49), **1b**·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Figura I.50), **2b** (Figura I.51), **2d** (Figura I.53) y **4c**<sup>27</sup> (Figura I.54). Todos estos complejos muestran una coordinación plano-cuadrada distorsionada, con desviaciones medias respecto al mejor plano entre el paladio y los cuatro átomos dadores de 0,04, 0,03, 0,06, 0,04 y 0,08 Å, respectivamente.

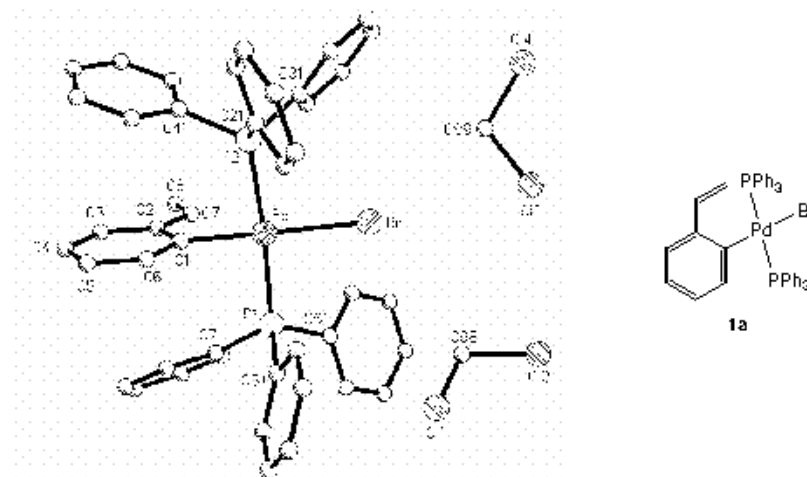


Figura I.49.

Estructura cristalina de **1a**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Se omiten los átomos de hidrógeno para mayor claridad.

Pd-C(1)	2,015(4)	C(1)-Pd-P(1)	87,36(11)
Pd-P(1)	2,3339(11)	C(1)-Pd-P(2)	87,68(11)
Pd-P(2)	2,3266(11)	P(1)-Pd-P(2)	174,98(4)
Pd-Br	2,5462(5)	C(1)-Pd-Br	174,45(12)
C(2)-C(7)	1,461(5)	P(1)-Pd-Br	94,64(3)
C(7)-C(8)	1,321(6)	P(2)-Pd-Br	90,23(3)
		C(2)-C(7)-C(8)	127,3(4)

Tabla I.3.

Selección de longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) de **1a**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

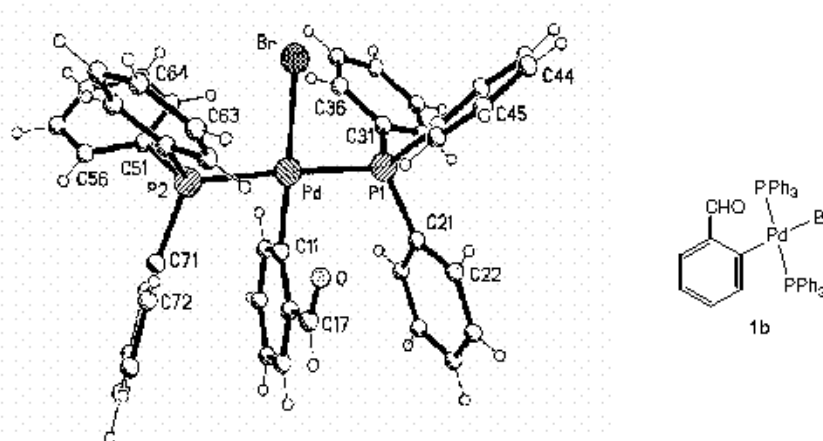
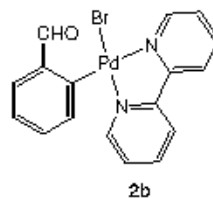
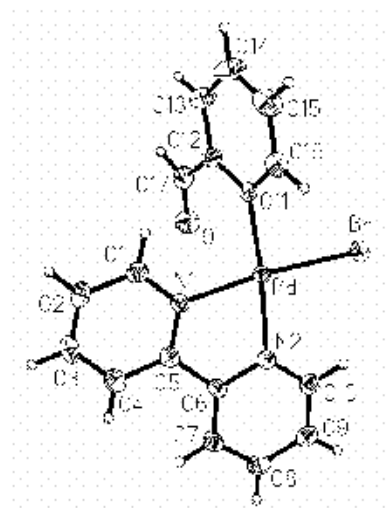


Figura I.50.

Estructura cristalina de **1b**·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Pd-C(11)	1,991(2)	C(11)-Pd-P(1)	87,97(7)
Pd-P(1)	2,3217(6)	C(11)-Pd-P(2)	86,94(7)
Pd-P(2)	2,3243(6)	P(1)-Pd-P(2)	173,89(2)
Pd-Br	2,5029(3)	C(11)-Pd-Br	174,43(12)
O-C(17)	1,212(3)	P(1)-Pd-Br	92,097(17)
		P(2)-Pd-Br	90,640(17)
		O-C(17)-C(12)	126,5(2)

Tabla I.4.

Selección de longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) de **1b**·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Pd-C(11)	1,986(4)	C(11)-Pd-N(1)	95,8(2)
Pd-N(1)	2,060(3)	C(11)-Pd-N(2)	174,1(2)
Pd-N(2)	2,108(3)	N(1)-Pd-N(2)	79,18(13)
Pd-Br	2,4207(6)	C(11)-Pd-Br	88,96(11)
O-C(17)	1,204(5)	N(1)-Pd-Br	173,79(9)
		N(2)-Pd-Br	96,28(9)
		O-C(17)-C(12)	127,3(4)

Figura I.51.

Estructura cristalina de **2b** y tabla de datos con selección de longitudes (Å) y ángulos (°) de enlace.

En los complejos **1b**·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y **2b**, el oxígeno del grupo formilo hace un contacto corto de 2,884(2) y 2,982(3) Å, respectivamente, con el paladio, pero las longitudes C=O son normales (1,212(3) y 1,204(5) Å). Esta disposición del grupo formilo contrasta con lo observado por Pregosin y colaboradores en una serie de complejos de platino con el ligando quinoleína-8-carbaldehído (Figura I.52), en los que el vector C-H del aldehído se sitúa orientado hacia el Pt (distancia H-Pt: 2,3 Å, distancia O-Pt > 4 Å), observándose en los espectros de RMN de <sup>1</sup>H una J<sub>PtH</sub> de entre 12,4 y 19,7 Hz (demasiado grande para deberse al acoplamiento escalar a través de 5 enlaces). Por tanto, se ha propuesto en estos productos la existencia de una interacción covalente débil Pt←H-C(O), distinta a una interacción de tipo agóstico.<sup>[99,100]</sup>

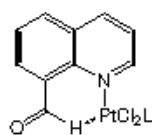


Figura I.52.

Complejos de platino con el ligando quinoleína-8-carbaldehído.

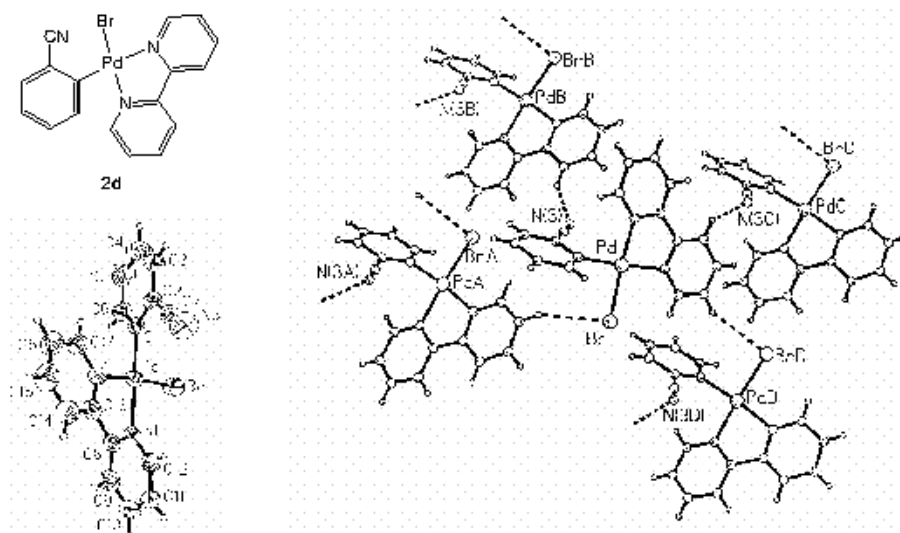


Figura I.53.  
Estructura cristalina de **2d**.

Pd-C(1)	1,986(4)	C(1)-Pd-N(1)	173,37(13)
Pd-N(1)	2,112(3)	C(1)-Pd-N(2)	95,66(13)
Pd-N(2)	2,056(3)	N(1)-Pd-N(2)	79,21(12)
Pd-Br	2,4127(6)	C(1)-Pd-Br	88,76(10)
C(7)-N(3)	1,140(5)	N(1)-Pd-Br	96,41(8)
N(3)···H(9B)	2,51	N(2)-Pd-Br	175,57(9)
N(3)···C(9B),	3,243(5)	N(3)-C(7)-C(2)	179,1(5)
Br···H(11A)	3,01	N(3)···H(9B)-C(9B)	150
Br···C(11A)	3,845(4)	N(3)···H(9B)-C(9B)	136
C(7)-N(3)	1,140(5)		

Tabla I.5.  
Selección de longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) de **2d**.

En **2d**, las moléculas se encuentran conectadas entre sí formando capas, a través de enlaces de hidrógeno intermoleculares CN···H-C<sub>bpy</sub> y Br···H-C<sub>bpy</sub>. Las distancias y ángulos de enlace se recogen en la Tabla I.5. Como se muestra en la Figura I.53, cada molécula usa sus átomos de Br, N del grupo CN e hidrógenos H(9) y H(11) del anillo de piridina *trans* al arilo para formar cuatro enlaces por puentes de hidrógeno con los átomos H(11), H(9), N y Br, respectivamente, de cuatro moléculas vecinas.

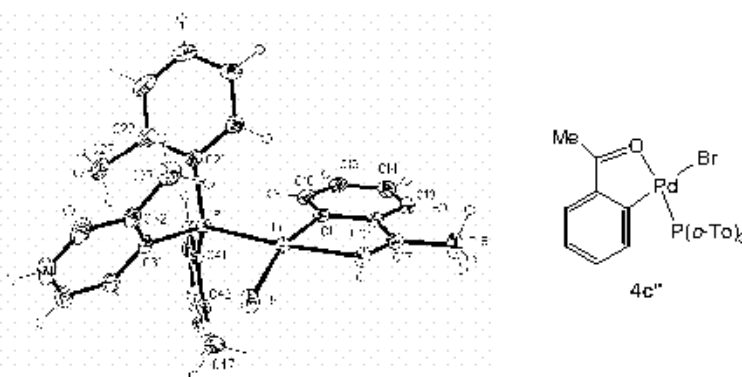


Figura I.54.  
Estructura cristalina de **4c''**.

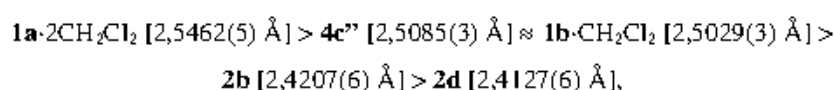
Pd-C(11)	2,021(2)	C(11)-Pd-O	80,84(8)
Pd-O	2,1103(15)	C(11)-Pd-P	95,81(7)
Pd-P	2,2546(6)	O-Pd-P	175,11(5)
Pd-Br	2,5085(3)	C(11)-Pd-Br	166,03(7)
O-C(17)	1,242(3)	O-Pd-Br	86,96(4)
C(17)-O-Pd	113,57(15)	P-Pd-Br	96,765(18)
		C(12)-C(17)-O	118,5(2)

Tabla 1.6.  
Selección de longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) de **4c''**.

La estructura cristalina de **4c''** confirma la estructura monomérica propuesta para este complejo, y también la conformación *exo*<sub>2</sub> de la fosfina, deducida del espectro de RMN de <sup>1</sup>H. La coordinación del oxígeno del grupo carbonilo produce un ligero alargamiento del enlace C=O (1,243(3) Å) con respecto al valor medio en las cetonas (1,221 Å).<sup>[101]</sup>

La distancia Pd-C en **1a**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [2,015(4) Å] es similar a la de **4c''** [2,021(2) Å] y significativamente mayor que en **1b**·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [1,991(2) Å], a pesar de que la única diferencia con este último complejo es el grupo *orto* del ligando arilo. La distancia Pd-C de **1b**·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> es parecida a la de los complejos con bpy **2b** y **2d** [1,986(4) Å], lo que indica que las fuerzas de los enlaces entre el paladio y los ligandos *orto*-formilfenilo y *orto*-cianofenilo son similares, así como las influencias *trans* de los ligandos bromo y bpy.

Las distancias de enlace Pd-Br siguen el siguiente orden:

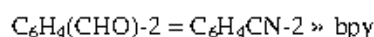


que indica la siguiente escala de influencia *trans* (aproximada, puesto que también varía el ligando en *cis*):



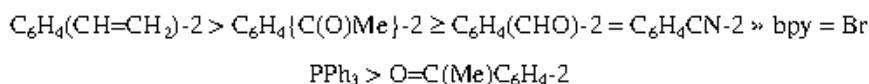
El acortamiento del enlace Pd-Br en **2d** con respecto a **2b** podría estar asociado con la existencia en **2d** del enlace de hidrógeno intermolecular entre el ligando bromo y el H(11A) del ligando bpy.

Las distancias Pd-N en los complejos **2b** [Pd-N *trans* a arilo: 2,108(3) Å, Pd-N *trans* a Br, 2,060(3) Å] y **2d** [Pd-N *trans* a arilo: 2,112(3) Å, Pd-N *trans* a Br, 2,056(3) Å], muestran la escala de influencia *trans*:



Finalmente, las distancias Pd-P en **1a**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [2,3339(11) Å] y **1b**·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> [2,3217(6) Å] son significativamente mayores que en **4c''** [2,2546(6) Å].

De todo lo anterior se obtienen las siguientes escalas de influencia *trans*:



También se han resuelto las estructuras cristalinas de **9d** y de **10c**. En la de **9d** (Figura I.55), se aprecia que una molécula de **3d** está actuando como ligando quelato frente al fragmento [PdBr{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CN)-2}]. Las longitudes de enlace Pd-Br, Pd-P y Pd-C, así como los ángulos Br-Pd-Br, son similares a los encontrados en otros dímeros del tipo de **3d**,<sup>[76,77]</sup> lo que indica que su estructura no se altera significativamente al coordinarse. Únicamente los ángulos Pd-Br-Pd disminuyen, de los 95,97° encontrados en el complejo análogo a **3d**, a 83,79 y 83,34° en **9d**, lo cual no es sorprendente teniendo en cuenta que los dos átomos de nitrógeno de los arilos se coordinan a un mismo paladio, lo que requiere un mayor plegamiento de la molécula. Las distancias Pd-N son normales para este tipo de compuestos.

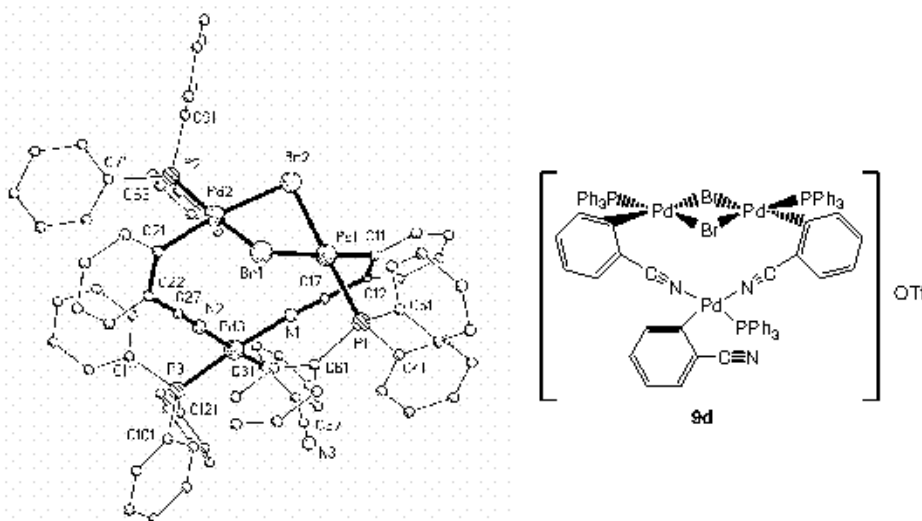


Figura I.55.  
Estructura cristalina de **9d**.

Pd(1)-C(11)	1,993(3)	C(11)-Pd(1)-P(1)	87,96(8)
Pd(1)-P(1)	2,2609(8)	C(11)-Pd(1)-Br(2)	91,61(8)
Pd(1)-Br(2)	2,5204(4)	P(1)-Pd(1)-Br(2)	178,86(2)
Pd(1)-Br(1)	2,5204(4)	C(11)-Pd(1)-Br(1)	178,34(8)
Pd(2)-C(21)	1,983(3)	P(1)-Pd(1)-Br(1)	93,39(2)
Pd(2)-P(2)	2,2516(8)	Br(2)-Pd(1)-Br(1)	87,022(12)
Pd(2)-Br(1)	2,4963(4)	C(21)-Pd(2)-P(2)	89,87(8)
Pd(2)-Br(2)	2,5451(4)	C(21)-Pd(2)-Br(1)	88,83(8)
Pd(3)-C(31)	1,992(3)	P(2)-Pd(2)-Br(1)	169,84(2)
Pd(3)-N(1)	2,088(2)	C(21)-Pd(2)-Br(2)	172,36(8)
Pd(3)-N(2)	2,102(3)	P(2)-Pd(2)-Br(2)	94,84(2)
Pd(3)-P(3)	2,2522(8)	Br(1)-Pd(2)-Br(2)	87,578(12)

C(12)-C(17)	1,434(4)	C(31)-Pd(3)-N(1)	88,30(11)
C(22)-C(27)	1,444(4)	C(31)-Pd(3)-N(2)	176,26(12)
N(1)-C(17)	1,144(3)	N(1)-Pd(3)-N(2)	91,39(9)
N(2)-C(27)	1,141(4)	C(31)-Pd(3)-P(3)	88,36(9)
C(37)-N(3)	1,139(5)	N(1)-Pd(3)-P(3)	175,69(7)
C(32)-C(37)	1,436(5)	N(2)-Pd(3)-P(3)	92,12(7)
N(3)-C(37)-C(32)	178,2(5)	Pd(2)-Br(1)-Pd(1)	83,789(12)
O(1)-C(17)-C(12)	117,99(12)	Pd(2)-Br(2)-Pd(1)	83,341(11)

Tabla 1.7.

Selección de longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) de **9d**.

En **10c** (Figura I.56), la PPh<sub>3</sub> se sitúa *trans* al oxígeno del ligando arilo, como era de esperar. Al igual que ocurre en **4c''**, la coordinación del oxígeno del grupo carbonilo produce un ligero alargamiento del enlace C=O [1,2521(17) Å aquí y 1,243(3) Å en **4c''**] con respecto al valor medio en las cetonas (1,221 Å).

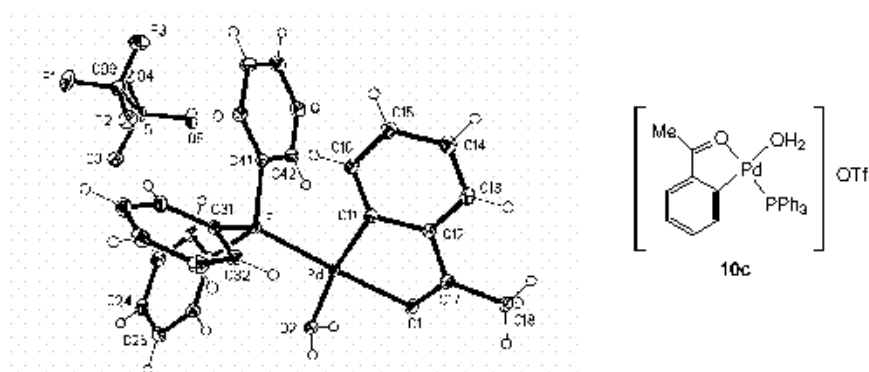


Figura I.56.

Estructura cristalina de **10c**.

Pd-C(11)	1,9838(13)	C(11)-Pd-O(1)	81,91(5)
Pd-O(1)	2,1045(10)	C(11)-Pd-O(2)	170,39(5)
Pd-O(2)	2,1373(10)	O(1)-Pd-O(2)	88,79(4)
Pd-P	2,2268(4)	C(11)-Pd-P	95,32(4)
O(1)-C(17)	1,2521(17)	O(1)-Pd-P	177,22(3)
C(17)-C(18)	1,498(2)	O(2)-Pd-P	93,98(3)
P-C(41)	1,8163(14)	C(17)-O(1)-Pd	122,75(9)
P-C(31)	1,8171(13)	O(1)-C(17)-C(18)	117,29(12)
P-C(21)	1,8256(14)	O(1)-C(17)-C(12)	117,99(12)

Tabla 1.8.

Selección de longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) de **10c**.

Parte de los resultados descritos en este capítulo han sido publicados en *Organometallics*.<sup>[80]</sup>

## I.5. Bibliografía.

1. P. M. Maitlis, P. Espinet y M. J. H. Russel en "Comprehensive Organometallic Chemistry", Vol. 6, pp. 243-263. Pergamon, Oxford, 1982.
2. A. J. Pearson. "Metallo-organic Chemistry", pp 29-34. John Wiley, Chichester, U. K., 1985.
3. A. Yamamoto. "Organotransition Metal Chemistry", pp. 222-244. Ed. Wiley, New York, 1986.
4. J. P. Collman, H. L. S., J. R. Norton y R. G. Finke. "Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry", pp 279-321. University Science Books., Mill Valley CA, 1987.
5. J. Tsuji. "Palladium Reagents and Catalysts", pág. 5. John Wiley, Chichester, U. K., 1995.
6. H. Collman. "Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry", pág. 282 y referencias allí citadas. University Science Books, Chichester, U. K., 1980.
7. H. Collman. "Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry", pág. 184. University Science Books, Chichester, U. K., 1980.
8. J. K. Stille y K. S. Lau. *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 434.
9. A. Yamamoto. "Organotransition Metal Chemistry", pág. 228. Ed. Wiley, New York, 1986.
10. J. Tsuji. "Palladium Reagents and Catalysts", John Wiley, Chichester, U. K., 1995.
11. F. Diederich y Stang P. J.. "Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions", Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
12. J. K. Stille. *Angew. Chem.* **1986**, *25*, 504.
13. T. N. Mitchell. *Synthesis* **1992**, 803.
14. K. Ritter. *Synthesis* **1993**, 803.
15. N. Miyaura y A. Suzuki. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
16. R. F. Heck. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 146.
17. R. F. Heck. "Comprehensive Organic Synthesis". Vol 4. Pergamon Press, Oxford, 1991.
18. J. F. Hartwig. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2047.
19. B. H. Yang y S. L. Buchwald. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 125.
20. P. M. Maitlis, P. Espinet y M. J. H. Russel, en "Comprehensive Organometallic Chemistry". Vol. 6, pp. 243-263 y referencias allí citadas. Pergamon, Oxford, 1982.
21. Y. Sie, S. C. Ng, B. M. Wu, F. Xue, T. C. W. Mak y T. S. A. Hor. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *175*, 531.
22. R. Ros, M. Lenarda, T. Boschi y R. Roulet. *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *25*, 15.
23. J. Vicente, J. A. Abad y J. A. Sánchez. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *352*, 257.
24. P. S. Fitton y E. A. Rick. *Chemical Abstract.* **1972**, *77*, 88664.
25. L. Malatesta y C. Cariello. *J. Chem. Soc.* **1958**, 2323.
26. R. G. Pearson y J. Rajaram. *Inor. Chem.* **1974**, *13*, 246.
27. B. E. Mann y A. Musco. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1673.
28. C. Amatore, A. Jutand y M. A. Mbarki. *Organometallics* **1992**, *11*, 3009.
29. C. Amatore, E. Carre, A. Jutand y M. A. Mbarki. *Organometallics* **1995**, *14*, 1818.
30. T. I. Wallow, F. E. Goodson y B. M. Novak. *Organometallics* **1996**, *15*, 3708.
31. C. Amatore, A. Jutand, F. Khalil, M. A. Mbarki y L. Mottier. *Organometallics* **1993**, *12*, 3168.
32. C. Amatore, G. Broeker, A. Jutand y F. Khalil. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5176.
33. C. Amatore y A. Jutand. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *180*, 511.
34. W. A. Herrmann, W. R. Thiel, C. Brossmer, K. Ofele, T. Priermeier y W. Scherer. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *461*, 51.
35. R. van Asselt, K. Vrieze y C. J. Elsevier. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, 27.
36. B. A. Markies, A. J. Canty, W. Degraaf, J. Boersma, M. D. Janssen, M. P. Hogerheide, W. J. J. Smeets, A. L. Spek y G. van Koten. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *482*, 191.
37. J. Vicente, J. A. Abad, A. D. Frankland y M. C. Ramírez de Arellano. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3067.
38. R. G. Miller, R. D. Stauffer, D. R. Fahey y D. R. Parnell. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1511.
39. J. Vicente, J. A. Abad, R. Bergs, P. G. Jones y D. Bautista. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3093.
40. J. Vicente, J. A. Abad, M. A. Stiakaki y P. G. Jones. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 137.

41. J. Vicente, J. A. Abad y P. G. Jones. *Organometallics* **1992**, *11*, 3512.
42. J. Vicente, J. A. Abad, J. Gil-Rubio, P. G. Jones y E. Bembenek. *Organometallics* **1993**, *12*, 4151.
43. J. Vicente, J. A. Abad, B. Rink, F.-S. Hernández y M. C. Ramírez de Arellano. *Organometallics* **1997**, *16*, 5269.
44. J. Vicente, I. Saura-Llamas y M. C. Ramírez de Arellano. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2529.
45. J. Vicente, J. A. Abad y J. Gil-Rubio. *Organometallics* **1996**, *15*, 3509.
46. J. Vicente, I. Saura-Llamas, J. Turpín, M. C. Ramírez de Arellano y P. G. Jones. *Organometallics* **1999**, *18*, 2683.
47. J. Dupont y M. Pfeffer. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *321*, C13.
48. M. Pfeffer, M. A. Rotteveel, J.-P. Sutter, A. De Cian y J. Fisher. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *371*, C21.
49. J. Albert, J. Granell, J. Sales y X. Solans. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *379*, 177.
50. A. D. Ryabov. *Synthesis* **1985**, 233.
51. F. Maassarani, M. Pfeffer, J. Spencer y E. Wehman. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *466*, 265.
52. C. Lopez, X. Solans y D. Tramuns. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *471*, 265.
53. M. Pfeffer. *Pure Appl. Chem.* **1992**, *64*, 335.
54. J. P. Sutter, M. Pfeffer, A. Decian y J. Fischer. *Organometallics* **1992**, *11*, 386.
55. J. Spencer, M. Pfeffer, A. Decian y J. Fischer. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1005.
56. A. D. Ryabov, R. Vaneldik, G. Leborgne y M. Pfeffer. *Organometallics* **1993**, *12*, 1386.
57. J. Spencer, M. Pfeffer, N. Kyritsakas y J. Fischer. *Organometallics* **1995**, *14*, 2214.
58. G. Zhao, Q. G. Wang y T. C. W. Mak. *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 2253.
59. W. Tao, L. J. Silverberg, A. L. Rheingold y R. F. Heck. *Organometallics* **1989**, *8*, 2550.
60. R. D. O'Sullivan y A. W. Parkins. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1165.
61. J. Dupont y M. Pfeffer. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3193.
62. J. F. van Baar, J. M. Klerks, P. Overbosch, D. J. Stufkens y K. Vrieze. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *112*, 95.
63. Y. Yamamoto y H. Yamazaki. *Synthesis* **1976**, 750.
64. A. Albinati, P. S. Pregosin y R. Rüedi. *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 2046.
65. K. Gehrig, A. J. Klaus y P. Rys. *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 2603.
66. R. A. Widenhofer, H. A. Zhong y S. L. Buchwald. *Organometallics* **1996**, *15*, 2745.
67. B. A. Patel, L. C. K. Kao, N. A. Cortese, J. V. Minkiewicz y R. F. Heck. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3898.
68. B. A. Patel, J. E. Dickerson y R. F. Heck. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 5018.
69. W. Fischetti, K. T. Mark, F. G. Stakem, J. I. Kim, A. L. Rheingold y R. F. Heck. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 948.
70. T. A. Mitsudo, W. Fischetti y R. F. Heck. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1640.
71. B. A. Patel y R. F. Heck. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3898.
72. V. Farina y B. Krishnan. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9585.
73. C. B. J. Ziegler y R. F. Heck. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2941.
74. A. Z. Rubezhov. *Russ. Chem. Rev.* **1988**, *57*, 2078.
75. M. Huser, M. T. Youinou y J. A. Osborn. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *28*, 1386.
76. F. Paul, J. Patt y J. Hartwig. *Organometallics* **1995**, *14*, 3030.
77. F. Paul, J. Patt y J. F. Hartwig. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5969.
78. T. M. Gilbert, F. J. Hadley, C. B. Bauer y R. D. Rogers. *Organometallics* **1994**, *13*, 2024 y referencias allí citadas.
79. G. Minghetti, L. Baratto y F. Bonati. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *102*, 397.
80. J. Vicente, J. A. Abad, R. Bergs, M. C. Ramírez de Arellano, E. Martínez-Viviente y P. G. Jones. *Organometallics* **2000**, *19*, 5597.
81. O. I. Kolodiazhnyi. "Phosphorus Ylides: Chemistry and Applications in Organic Synthesis", Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1999.

82. E. J. Miller, C. A. Weigelt, J. A. Serth, R. Rusyid, J. Brenner, L. A. Luck y M. Godlewsky. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *440*, 91 y referencias allí citadas.
83. A. V. Johnson. "Ylides and Imines of Phosphorus". J. Wiley & Sons, New York, 1993.
84. H. Yamataka y S. Nagase. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10389.
85. J. E. Rice y Z. W. Cai. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1415.
86. S. Darses, T. Jeffery, J. L. Brayer, J. P. Demoute y J. P. Genet. *Bull. Soc. Chim. France* **1996**, *133*, 1095.
87. J. Campora, P. Palma y E. Carmona. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *195*, 207.
88. R. Usón, J. Forniés y M. A. Usón. *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1983**, *113*, 513.
89. W. J. Geary. *Coord. Chem. Rev.* **1971**, *7*, 81.
90. Y. H. Huang y J. A. Gladysz. *J. Chem. Educ.* **1988**, *65*, 298.
91. H. Günther. "NMR-Spektroskopie pág. 79,". Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1992.
92. J. Vicente, J. A. Abad, R. Fernández-de-Bobadilla, P. G. Jones y M. C. Ramírez de Arellano. *Organometallics* **1996**, *15*, 24.
93. J. M. Brown, J. J. Perez-Torrente, N. W. Alcock y H. J. Clase. *Organometallics* **1995**, *14*, 207.
94. Bruker. "AVANCE user's guide". Capítulo 13, 1995.
95. H. Günther. "NMR-Spektroskopie" pp 361-364, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1992.
96. H. Friebolin. "Ein und zweidimensionale NMR-Spektroskopie", pág. 259, VCH, Weinheim, 1992.
97. H. Friebolin. "Ein und zweidimensionale NMR-Spektroskopie", pp. 162-165, VCH, Weinheim, 1992.
98. J. A. S. Howell, M. G. Palin, P. C. Yates, P. McArdle, D. Cunningham, Z. Goldschmidt, H. G. Gottlieb y D. Hezroni-Langerman. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1992**, 1769.
99. A. Albinati, C. G. Anklin y P. S. Pregosin. *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *90*, L37.
100. A. Albinati, C. G. Anklin, F. Ganazzoli, H. Rüegg y P. S. Pregosin. *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 503.
101. F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen y R. Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1987**, S1.



## II. RMN DE $^{13}\text{C}$ DE ARIL-COMPLEJOS DE $\text{Pd}^{\text{II}}$ . ¿ES EL FRAGMENTO METÁLICO UN DADOR $\pi$ IMPORTANTE?

### II.1. Introducción.

Como se comentó en la Introducción General, la reactividad de los ligandos orgánicos en los complejos organometálicos puede verse modificada por sus interacciones electrónicas con el centro metálico.<sup>[1-3]</sup> En el Capítulo I se vio que los complejos de aril-paladio son intermedios en importantes procesos catalíticos de síntesis orgánica, como la reacción de Heck<sup>[4-11]</sup> (Figura I.4) y la arilación de aminas<sup>[12,13]</sup> (Figura I.5). El estudio de la naturaleza del enlace entre el paladio y el carbono arílico es fundamental para entender el transcurso estas reacciones, puesto que afecta de forma sensible a las transformaciones que puede sufrir el ligando. Así, parece ser que en complejos con ligandos  $\sigma$ -arilo del tipo  $p\text{-R-C}_6\text{H}_4$ , la migración del arilo a un ligando CO depende de la capacidad dadora del primero.<sup>[14]</sup> En la eliminación reductora de aminas en los complejos  $[\text{Pd}\{\text{N}(\text{tolil})_2\}(p\text{-R-C}_6\text{H}_4)(\text{dppf})]$ , la velocidad aumenta cuando R es un grupo retirador,<sup>[4]</sup> y en la reacción de Heck, la presencia de sustituyentes retiradores en el anillo disminuye la velocidad de inserción de la olefina en el enlace paladio-arilo.<sup>[14]</sup>

En complejos de  $\text{Pd}^{\text{II}}$  y  $\text{Pt}^{\text{II}}$  con ligandos arilo se ha discutido de forma periódica desde hace más de 30 años sobre el grado de interacción que existe entre los orbitales d del metal y los orbitales  $\pi$  del arilo  $\sigma$ -enlazado a él. Así, basándose en datos de RMN de  $^{19}\text{F}$ , Parshall propuso la existencia de interacciones  $\pi$  significativas en complejos *trans*- $[\text{PtL}(\text{F-C}_6\text{H}_4)(\text{PEt}_3)_2]$ ,<sup>[15]</sup> mientras que Stewart y Treichel, comparando valores de la constante de Taft  $\sigma_{\text{R}}^{\ominus}$  (véase párrafo siguiente) del fragmento metálico en una gran variedad de aril-complejos de manganeso y platino, llegaron a la conclusión de que la interacción  $\pi$  entre el metal y el anillo aromático era de poca importancia.<sup>[16]</sup> Clark y Ward pusieron de manifiesto la mayor utilidad en esta discusión de los datos de RMN de  $^{13}\text{C}$  frente a los de  $^{19}\text{F}$ , que están sujetos a efectos estéricos y geométricos. En una serie de complejos *trans*- $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{AsMe}_3)_2\text{L}]\text{PF}_6$  concluyeron también que las interacciones  $\pi$  eran de importancia secundaria.<sup>[17]</sup> Coulson sí encontró una interacción  $\pi$  significativa en compuestos del tipo *trans*- $[\text{PtL}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{PEt}_3)_2]$  y *trans*- $[\text{PtL}(\text{F-C}_6\text{H}_4)(\text{PEt}_3)_2]$ ,<sup>[18]</sup> basándose para ello en datos de RMN de  $^{13}\text{C}$  correlacionados con las características dadoras de L; Arnold y Bennet analizaron también datos espectroscópicos y constantes de Taft en complejos *trans*- $[\text{PtH}(\text{R-C}_6\text{H}_4)(\text{PR}'_3)_2]$ , afirmando que los efectos inductivos

son más importantes que los de resonancia,<sup>[19]</sup> y Albinati y colaboradores tomaron una postura intermedia, afirmando que en los complejos *trans*-[Pt(SnCl<sub>3</sub>)(R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] existe una contribución  $\pi$  secundaria, pero significativa, según indican los datos de RMN de  $^{119}\text{Sn}$  y  $^{31}\text{P}$ .<sup>[20]</sup>

Como puede verse, los intentos de arrojar luz sobre este tema recurren mayoritariamente al estudio de datos de RMN, especialmente de  $^{13}\text{C}$ , y a su relación con la naturaleza de los otros grupos presentes (ligandos o sustituyentes del arilo). Estos grupos pueden caracterizarse mediante una constante que describe su capacidad dadora o aceptora.<sup>[21]</sup> Fue Hammett<sup>[22,23]</sup> el primero que propuso una constante de este tipo, en su ecuación, conocida como Ecuación de Hammett:

$$\log \frac{k}{k_0} = \rho \sigma \quad \text{donde:} \quad \text{Ec. II.1}$$

$k$  es la constante de velocidad (o de equilibrio) de una reacción en la que interviene un compuesto fenílico sustituido en *meta* o *para*.

$k_0$  es la constante de velocidad (o de equilibrio) de la misma reacción con el compuesto sin sustituir.

$\sigma$  es la constante de Hammett (o constante del sustituyente): un número positivo o negativo que indica el efecto relativo de atracción o liberación de densidad electrónica, respectivamente, de un sustituyente determinado, es decir, mide su polaridad en relación con el hidrógeno. Se define como  $\sigma = \log (K/K_0)$  para la ionización de ácidos benzoicos sustituidos en agua a 25°C.

$\rho$  es una constante de proporcionalidad, positiva o negativa, que mide la susceptibilidad de una reacción a los sustituyentes polares. Reacciones con un  $\rho$  positivo se ven favorecidas por grupos retiradores, y viceversa.

Según esta expresión, los correspondientes efectos polares de los sustituyentes son proporcionales entre sí de una serie de reacciones a otra, independientemente del mecanismo, agente atacante, disolvente, temperatura o naturaleza de los grupos funcionales implicados en los pasos iniciales o finales de la reacción. Aunque estas variables determinan el valor de la constante de reacción  $\rho$ , el ajuste de los datos a la ecuación de Hammett es independiente de ellos.

Sin embargo, la ecuación de Hammett no es aplicable a derivados del benceno sustituidos en *orto* o a compuestos alifáticos, debido a que en sus reacciones intervienen otros efectos adicionales (estéricos, de resonancia u otros), que varían con la estructura de forma diferente a la polaridad. Taft propuso que la constante de Hammett se puede descomponer en la suma de dos términos: el inductivo y el resonante:  $\sigma_p = \sigma_I + \sigma_R$ . El primero,  $\sigma_I$ , es una constante para un grupo X que se encuentra unido a un carbono saturado, y refleja sólo efectos de campo.<sup>[24]</sup> En reacciones en las que X no entra en resonancia con el centro de reacción se cumple que  $\log (k/k_0) = \rho_I \sigma_I$ . Por el contrario,  $\sigma_R$  no es tan útil, ya que depende de la naturaleza de la reacción. Por eso Taft definió un conjunto especial de valores de  $\sigma_R$ ,  $\sigma_R^\circ$ , que mide la habilidad de deslocalizar electrones

$\pi$  a, o desde, un anillo de benceno no perturbado.<sup>[25]</sup> Se han propuesto diversas escalas de  $\sigma_{\text{R}}^{\circ}$ , siendo las mejores las obtenidas de datos de RMN de  $^{13}\text{C}$  de bencenos sustituidos.<sup>[26]</sup>

En bencenos monosustituídos,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ , se ha comprobado que la influencia del sustituyente en el desplazamiento químico de los carbonos *meta* es mínima, mientras que los carbonos *ipso*, *orto* y *para* sí que son susceptibles a los efectos inductivos, de resonancia y anisotrópicos del sustituyente. Existe una buena correlación entre los valores de  $\delta(\text{C}_{\text{para}})$  y las constantes de Taft  $\sigma_{\text{R}}$  y  $\sigma_{\text{R}}^{\circ}$  del sustituyente X, lo que indica que los cambios en los desplazamientos químicos de ese carbono están dominados por efectos de resonancia  $\pi$ . La correlación se mejora si lo que se representa es  $[\delta(\text{C}_{\text{para}}) - \delta(\text{C}_{\text{meta}})]$  (Figura II.1). De esta forma parece ser que se consideran las interacciones puramente de resonancia del sustituyente con el anillo aromático.<sup>[17]</sup>

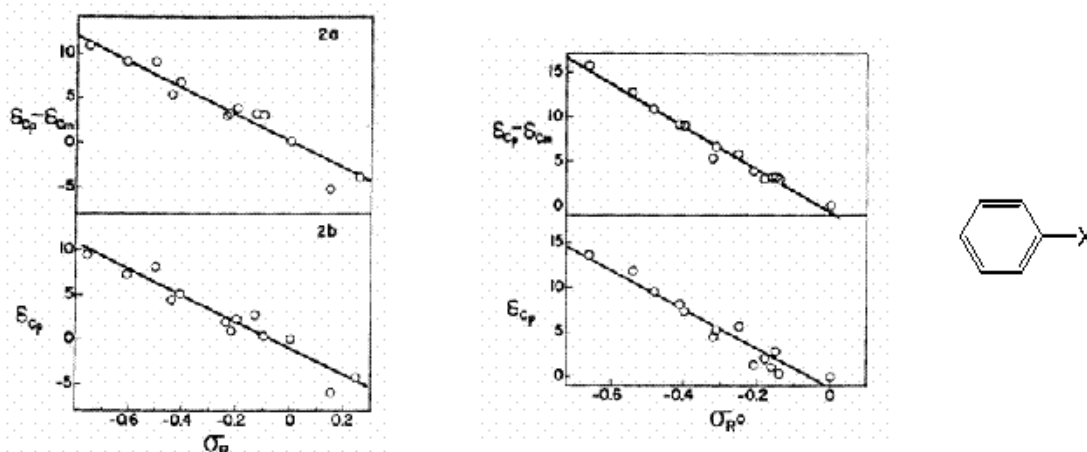


Figura II.1.  
Representación de  $[\delta(\text{C}_{\text{para}}) - \delta(\text{C}_{\text{meta}})]$  y de  $\delta(\text{C}_{\text{para}})$  frente a  $\sigma_{\text{R}}$  y  $\sigma_{\text{R}}^{\circ}$  para una serie de bencenos monosustituídos.

Cuando el sustituyente X es un fragmento metálico, por ejemplo, un átomo de paladio con sus correspondientes ligandos (Figura II.2), los desplazamientos químicos de los carbonos del anillo experimentan siempre los siguientes cambios generales: el carbono *ipso* se desplaza considerablemente a frecuencias mayores, el carbono *para* experimenta un ligero apantallamiento y el carbono *orto*, por el contrario, un ligero desapantallamiento. Las variaciones en el carbono *meta* son muy pequeñas, y suelen ser a campo alto.<sup>[27-31]</sup>

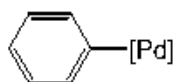


Figura II.2.

Stang y colaboradores han preparado diversos complejos del tipo bis(*trans*-Pd(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X)Ar (M=Pt o Pd, R=Ph o Et, X=Br o I, Ar= 1,4-benceno, 4,4'-bifenilo, 4,4''-ter-*p*-fenilo, 4,4'-tolano o 4,4'-benzofenona) y, en analogía con lo visto para bencenos monosustituídos, encuentran una correlación lineal entre  $[\delta(\text{C}_{\text{ipso}}) - \delta(\text{C}_{\text{orto}})]$  y  $\sigma_{\text{R}}$  del sustituyente (con  $\sigma_{\text{R}}^{\circ}$  la correlación es más pobre) (Figura II.3). Esto les lleva a concluir que el desplazamiento químico del carbono *ipso* guarda una relación lineal con la densidad electrónica  $\pi$  en este carbono.<sup>[32]</sup>

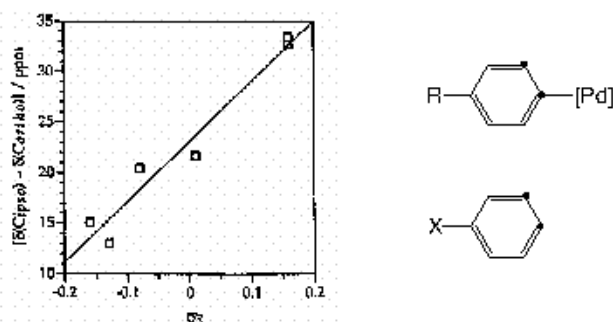


Figura II.3.

Representación de  $[\delta(\text{C}_{\text{ipso}}) - \delta(\text{C}_{\text{orto}})]$  frente a  $\sigma_{\text{R}}$  para  $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{[Pd]}$  (es equivalente a  $[\delta(\text{C}_{\text{ipso}}) - \delta(\text{C}_{\text{orto}})]$  en  $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4$ ).

En cuanto al carbono *para*, Vilarrasa y colaboradores explican su apantallamiento en una serie de complejos *trans*-[MBr(R-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (M=Ni, Pd, Pt), como consecuencia de la cesión de densidad electrónica  $\pi$  del paladio al anillo, afirmando, en virtud de la magnitud del apantallamiento, que el fragmento [PdBr(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] es un dador  $\pi$  casi tan bueno como el grupo OH.<sup>[28]</sup> Es decir, al igual que Parshall<sup>[15]</sup> proponen la existencia de formas resonantes del tipo:

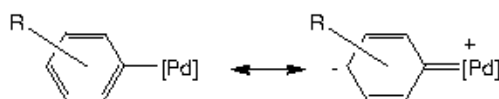


Figura II.4.

Esta sugerencia se encuentra con la dificultad de explicar por qué el carbono *orto*, a diferencia del *para*, no se ve apantallado también por la retrodonación  $\pi$  sino que, por el contrario, se desplaza a frecuencias mayores que el ligando libre. Esto es contrario a lo que cabría esperar de la existencia de una tercera forma resonante, en la que la carga negativa se sitúa también sobre este carbono:

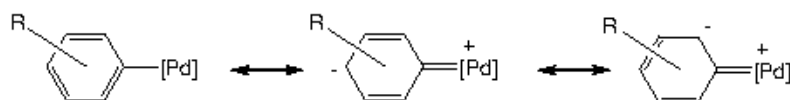


Figura II.5.

Posibles formas resonantes en aril-complejos de paladio.

La explicación que se intentado dar a este hecho es que la proximidad del carbono *orto* al centro metálico hace que el efecto anisotrópico (desapantallante) predomine sobre el de la retrodonación  $\pi$ .<sup>[28,32]</sup>

Recientemente, el Profesor Paul Pregosin ha intentado arrojar más luz sobre este tema analizando las señales de RMN de  $^{13}\text{C}$  de los siguientes complejos de paladio:<sup>[30,31]</sup>

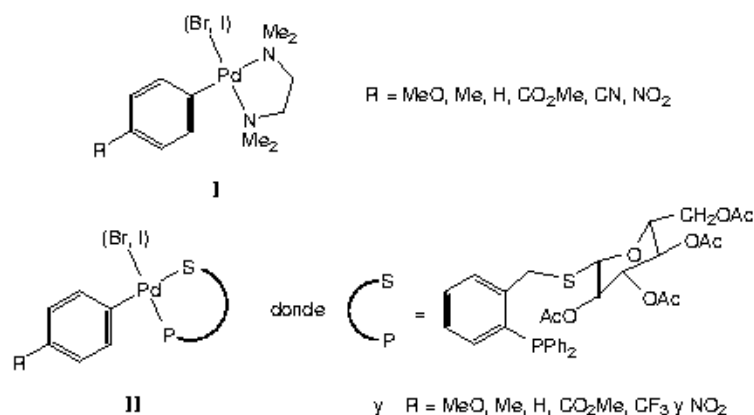


Figura II.6.

Complejos cuyos datos de RMN de  $^{13}\text{C}$  han sido estudiados por el Prof. P. S. Pregosin.

A estos se sumaron durante una estancia en su grupo de investigación una serie de complejos con puentes de acetato y distintos ligandos N-nitrosoanilina ciclometalados (III), un complejo mononuclear con este mismo ligando y ciclopentadienilo (IV), los complejos **2b,b',c,d** y **d'**, cuya preparación ha sido descrita en el Capítulo I, y que contienen ligandos arilo sustituidos en *orto* y ligandos quelato dadores de nitrógeno (bpy y tmeda), y un nuevo complejo, **2f**, análogo a **2b,c,d** pero sin sustituyente *orto* en el arilo.<sup>[33]</sup> **2f** fue preparado por adición oxidante de bromobenceno sobre [Pd(dba)<sub>2</sub>] en presencia de bpy. El rendimiento de la reacción fue muy pequeño (5%), ya que se produjo mucha descomposición. Sin embargo, los pocos miligramos obtenidos fueron suficientes para asignar sus señales de RMN de  $^{13}\text{C}$  e incluirlas en este estudio.

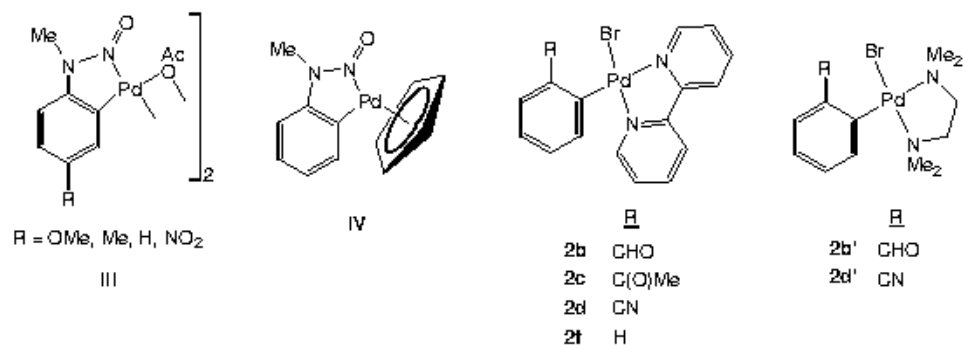


Figura II.7.

Complejos cuyos datos de RMN de  $^{13}\text{C}$  han sido estudiados.

En estos compuestos, la asignación inequívoca de los desplazamientos químicos de todos los carbonos de los ligandos arilo ha sido posible mediante el empleo de correlaciones  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  a un enlace y de largo alcance. En la Sección II.2 se describen estos experimentos, así como su aplicación a la asignación de las señales de  $^{13}\text{C}$  de **2b**, **b'**, **c**, **d**, **d'** y **f**. En la última sección de este capítulo se comentarán los resultados obtenidos, así como las conclusiones a las que se ha llegado. Para ello se analizarán los datos de todos los complejos de las Figuras II.6 y II.7, ya que todos están integrados en el mismo estudio.

## II.2 Asignación de las señales de $^{13}\text{C}$ de **2b**, **b'**, **c**, **d**, **d'** y **f**.

Las correlaciones  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  de largo alcance son experimentos bidimensionales de RMN que permiten ver acoplamiento  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  a dos o más enlaces, a través de las pequeñas constantes de acoplamiento  $^nJ_{\text{CH}}$  ( $n > 1$ ). Generalmente se optimizan los parámetros para observar los acoplamientos a tres enlaces, para los que  $^3J_{\text{CH}}$  suele oscilar entre 5 y 10 Hz. Al igual que las correlaciones normales, las de largo alcance pueden realizarse en detección normal o inversa. Estas últimas se basan en técnicas de cuanto múltiple y presentan la ventaja de que la detección se realiza en  $^1\text{H}$ , de forma que la sensibilidad del experimento es mucho mayor.<sup>[34]</sup> Los distintos tipos de correlaciones se resumen en la Tabla II.1.

	A un enlace	De largo alcance
Detección normal	<b>CHCORR</b> (Heteronuclear C, H shift <b>COR</b> Relation)	<b>COLOC</b> ( <b>COR</b> relation Spectroscopy via <b>LO</b> ng-range Coupling)
Detección inversa	<b>HMQC</b> (Heteronuclear Multiple Quantum Correlation)	<b>HMBC</b> (Heteronuclear Multiple Bond Correlation)

Tabla II.1.  
Distintos tipos de correlaciones  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$ .

Para la asignación de las señales de  $^{13}\text{C}$  de **2b**, **b'**, **c**, **d**, **d'** y **f** se han empleado correlaciones  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  con detección inversa, tanto a un enlace (HMQC), como de largo alcance (HMBC). A continuación se muestran las secciones más relevantes de los espectros, junto con unos breves comentarios. Se comienza con los complejos con tmeda, **2b'** y **d'**, dada su mayor simplicidad.

Como se ha comentado en el apartado anterior, una característica general de los aril-complejos de Pd<sup>II</sup> es que el carbono *ipso* aparece muy desplazado a campo bajo con respecto a los demás carbonos del anillo. Por tanto, en el espectro de **2b'** (Figura II.8), se

asigna la señal a 159,0 ppm al C1 y la de 141,7 ppm al C2. El C1 dará picos cruzados con H3 (7,66 ppm, dd) y H5 (7,16 ppm, td) y el C2 con H6 (7,61 ppm, dd) y H4 (7,00 ppm, dt). Una vez asignadas las señales de los protones es muy fácil identificar las de cada grupo CH aromático, siguiendo los acoplamientos a tres enlaces con los hidrógenos.

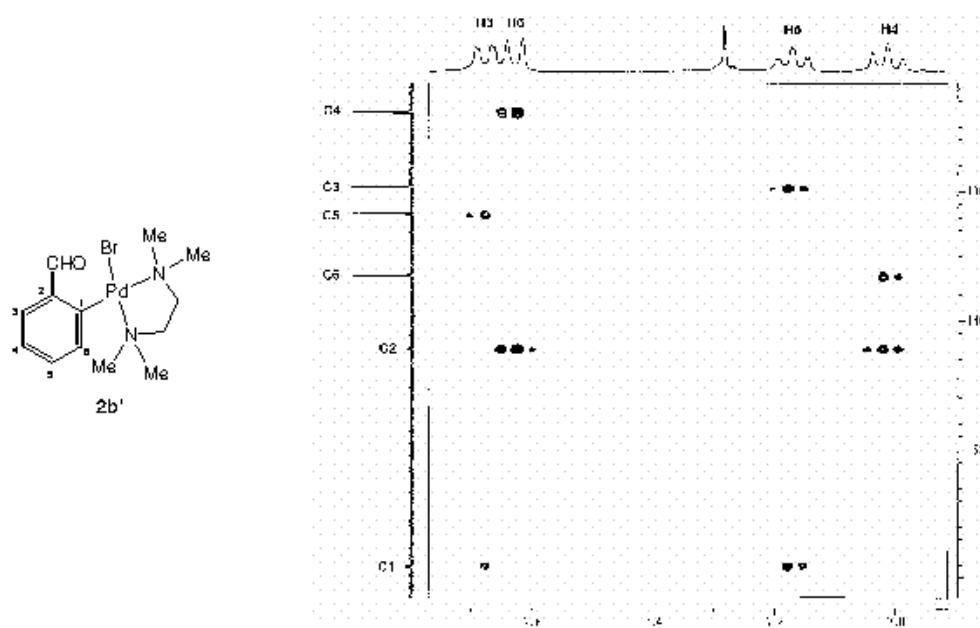


Figura II.8.  
Sección del espectro HMBC de 2b'.

De igual manera, en 2d' (Figura II.9), la señal a 156,0 ppm corresponderá al C1, que debe dar picos cruzados con H3 (7,34 ppm, dd) y H5 (1,13 ppm, td). El dd a 7,40 ppm corresponderá entonces a H6, el td a 6,91 ppm a H4, y las señales de carbono se pueden asignar a través de los acoplamientos a tres enlaces con los hidrógenos.

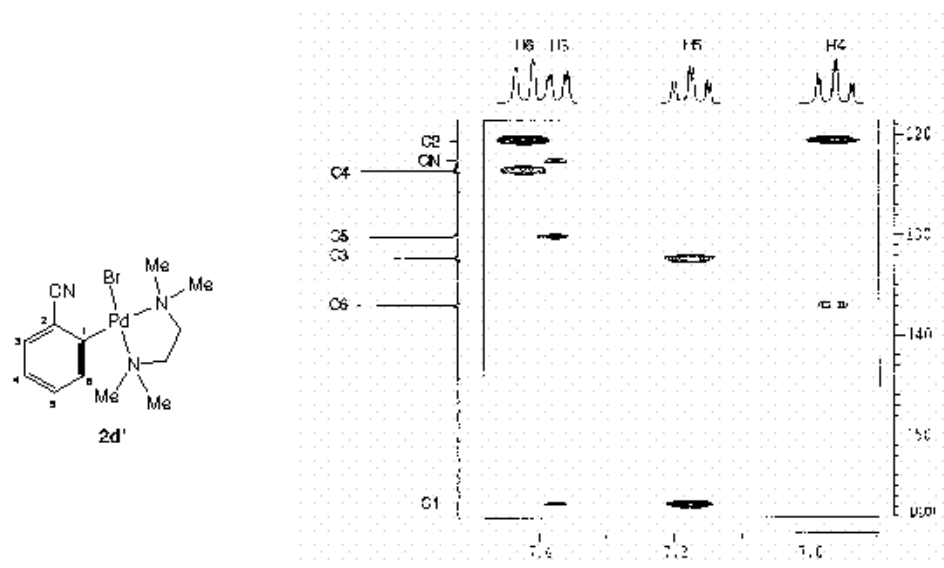


Figura II.9.  
Sección del espectro HMBC de 2d'.

En el caso de los complejos con el ligando bpy los espectros son más complicados, pero es posible asignar todas las señales de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , tanto del ligando arilo como de la bpy. A continuación se muestran los espectros HMBC (Figuras II.10 y II.13) y HMQC (Figuras II.11 y II.14) de **2b** y **2f**, así como el espectro HMBC de **2d** (Figura II.15). En los espectros HMQC, los picos cruzados aparecen desdoblados por la  $^1J_{\text{CH}}$  correspondiente. En los HMBC, además de las correlaciones a tres enlaces, pueden observarse en algunos casos correlaciones a dos (por ejemplo, en **2b**, entre H16' y C15', y entre H13 y C12, y en **2d**, entre H13' y C12' y H13 y C12).

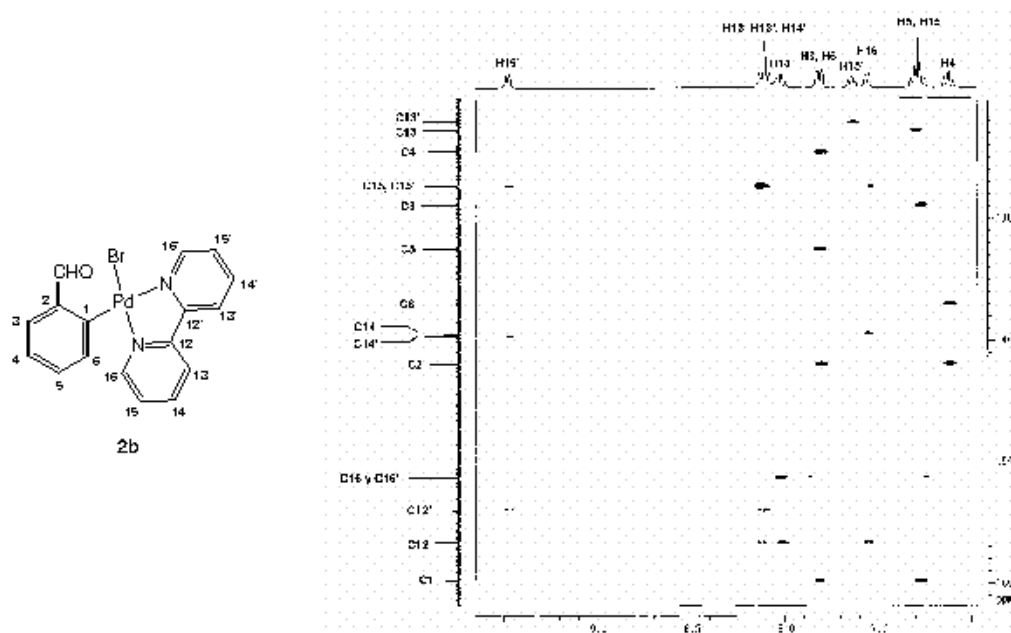


Figura II.10.  
Sección del espectro HMBC de **2b**.

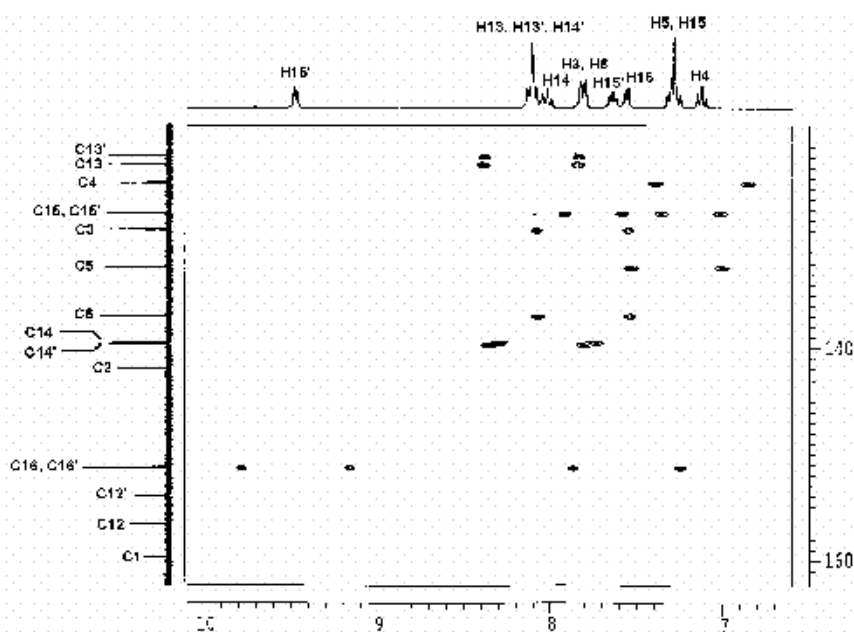


Figura II.11.  
Sección del espectro HMQC de **2b**.

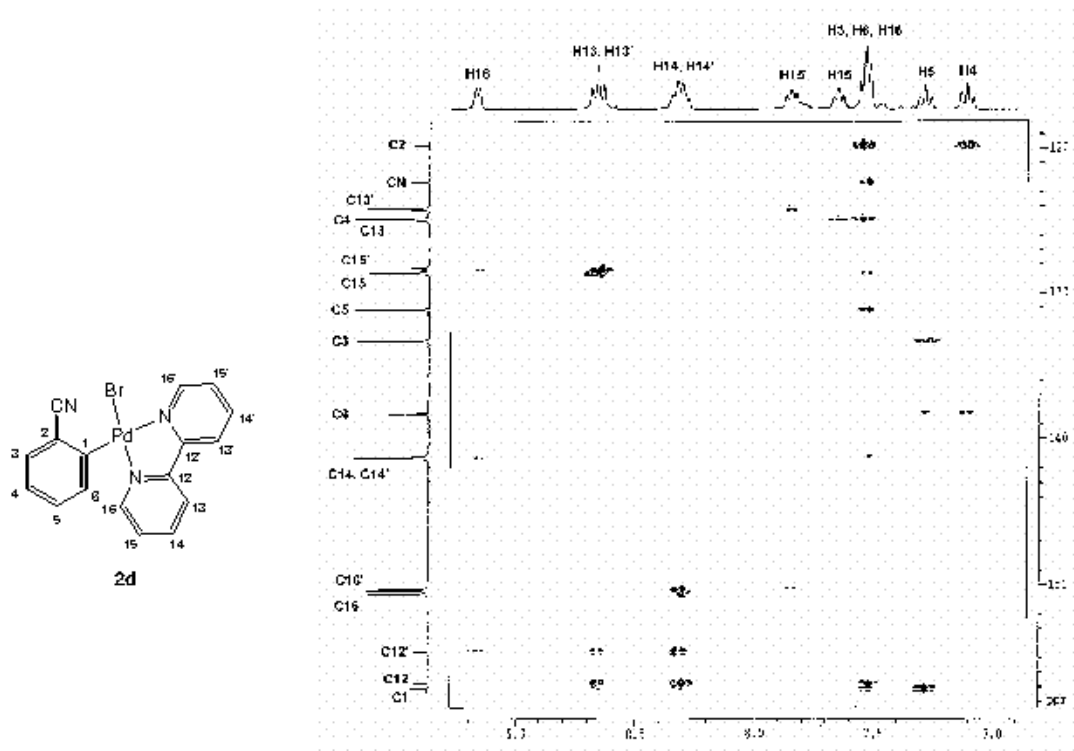


Figura 11.12.  
Sección del espectro HMBC de 2d.

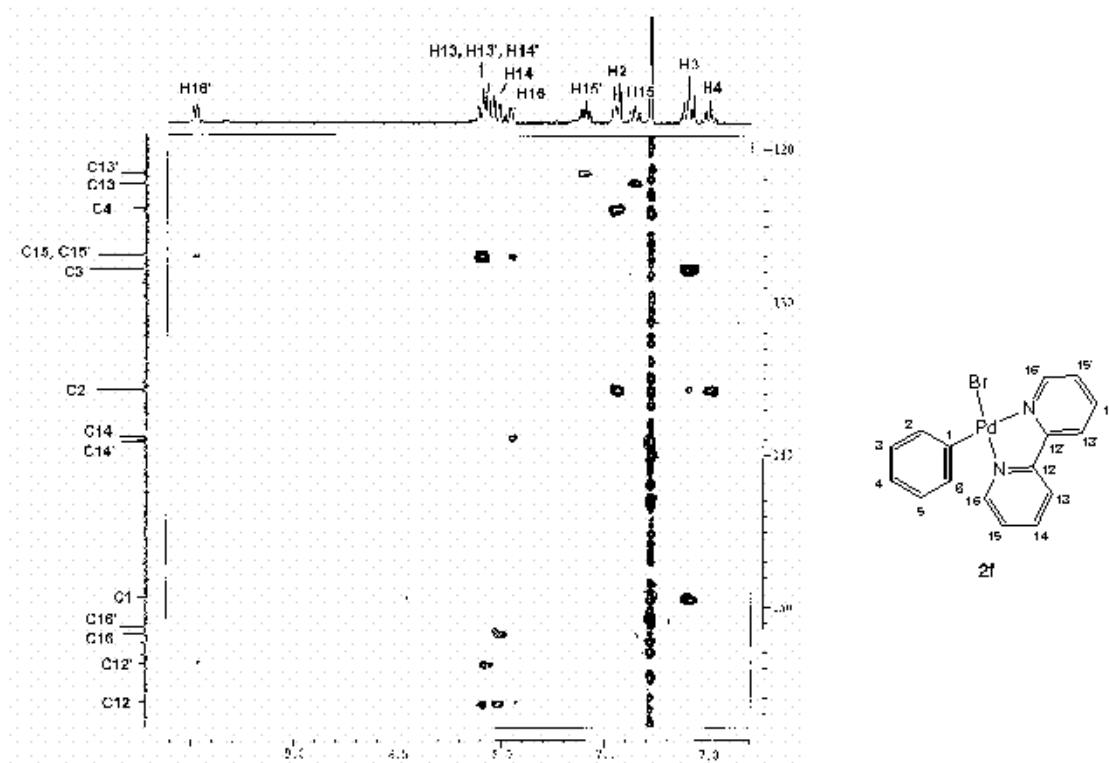


Figura 11.13.  
Espectro HMBC de [PdBr(Ph)(bpy)] (2f).

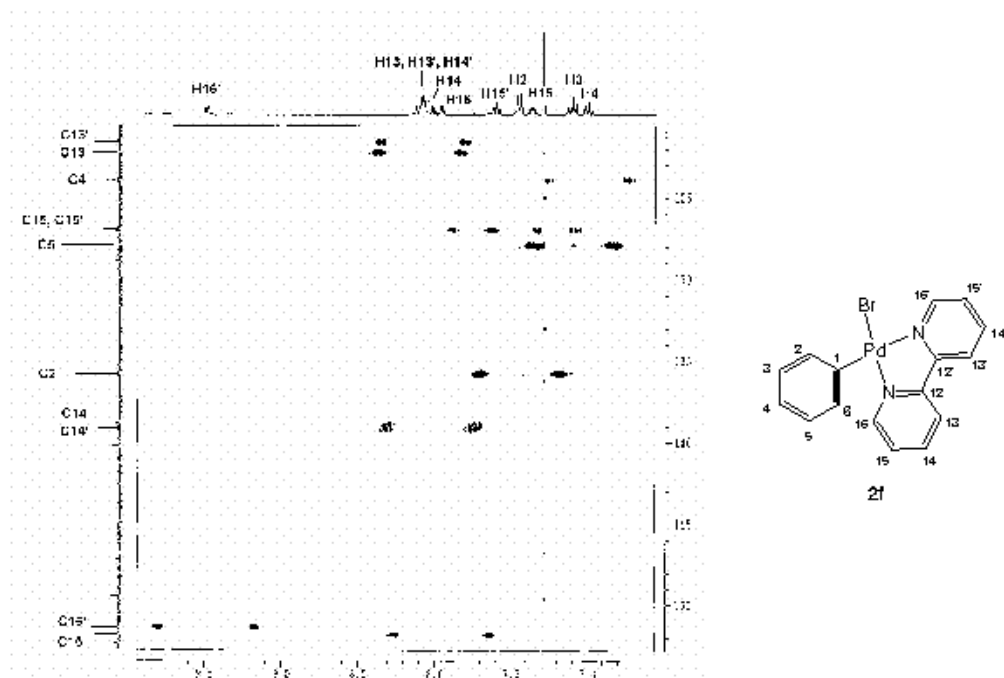


Figura II.14.  
Espectro HMBC de  $[\text{PdBr}(\text{Ph})(\text{bpy})]$  (**2f**).

Finalmente, en la Figura II.15 se reproduce una sección del espectro HMQC de **2c**. A pesar de que la bpy es fluxional, pueden observarse los acoplamientos a un enlace de sus carbonos, excepto los de C15 y 15'. También se observan todos los del arilo. Las señales de los carbonos de la bpy se asignan por comparación con **2b** y **2d**.

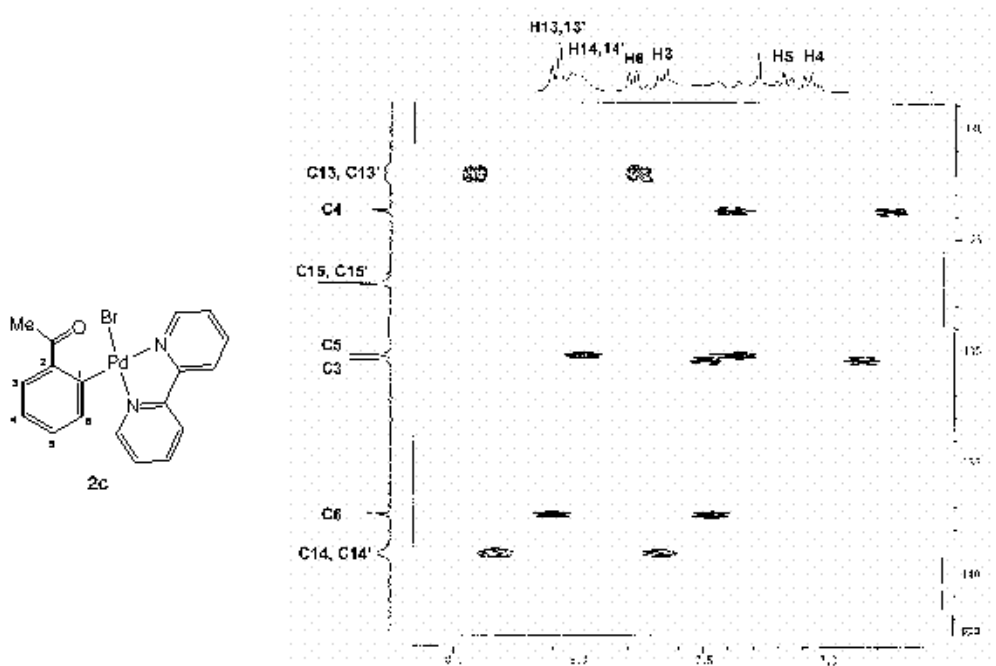


Figura II.15.  
Sección del espectro HMQC de **2c**.

De esta forma ha sido posible la asignación de todas las señales de los carbonos arílicos en los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de estos compuestos. Los resultados se recogen en la Tabla II.3. Entre paréntesis se indican las variaciones de desplazamiento químico que se producen debidas a la coordinación:  $\Delta\delta = \delta(\text{complejo}) - \delta(\text{ligando libre})$ . Para ello se han tomado como referencia los siguientes datos dados por Kalinowski *et al.*:<sup>[35]</sup>

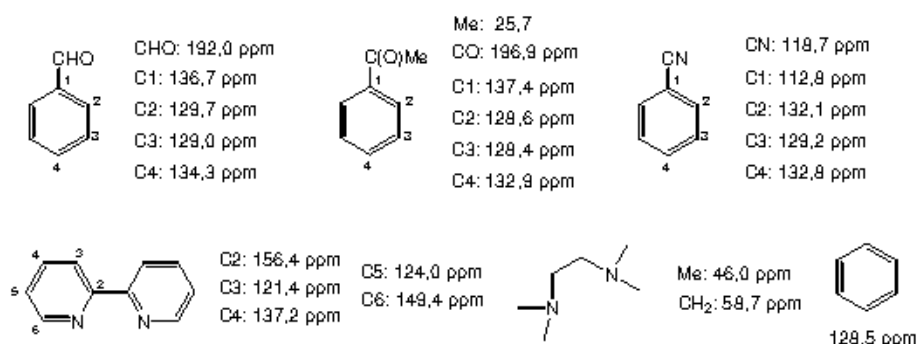


Figura II.16.  
Datos de RMN de  $^{13}\text{C}$  de referencia.

Cabe comentar que en la página 352 de la referencia 35 los datos de  $^{13}\text{C}$  de la bpy son incorrectos, ya que los valores para C3 y C6, así como C4 y C5 están intercambiados. La asignación correcta se obtuvo de un trabajo de Osborne,<sup>[36]</sup> y es la que cabía esperar, ya que el C6 debe verse desapantallado por la proximidad del nitrógeno.

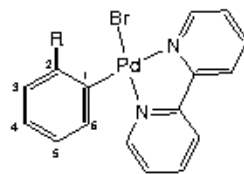
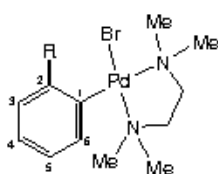
### II.3 Tablas de datos.

En las Tablas II.2 y II.4 se recogen también los datos de los complejos I-IV, ya que se recurrirá a ellos en la próxima sección.



R	Complex I						Complex II			
	MeO	Me	H	CO <sub>2</sub> Me	CN	NO <sub>2</sub>	MeO	Me	H	CO <sub>2</sub> Me
C1	132,1 (11,3)	140,1 (14,6)	145,2 (16,7)	156,6 (23,8)	159,6 (26,8)	162,0 (27,4)	136,3 (15,5)	143,3 (17,8)	149,0 (20,5)	159,4 (26,6)
C2	136,5 (7,0)	136,4 (8,0)	136,8 (8,3)	136,9 (8,2)	136,6 (7,4)	137,3 (7,9)	137,5 (8,0)	137,2 (8,4)	138,0 (9,5)	137,6 (9,2)
C3	113,3 (-0,8)	128,0 (-1,2)	126,9 (-1,6)	127,1 (-3,2)	129,4 (0,3)	120,4 (-3,2)	113,4 (-0,7)	128,1 (-1,1)	127,3 (-1,2)	126,8 (-2,9)
C4	156,9 (-3,0)	131,9 (-3,0)	123,0 (-5,5)	125,4 (-5,1)	106,8 (-6,2)	145,5 (-2,9)	156,1 (-3,8)	131,4 (-6,3)	122,6 (-5,9)	124,4 (-6,1)

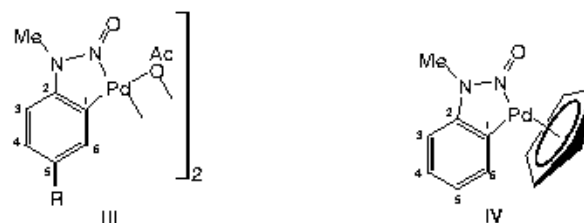
Tabla II.2.



R	tmeda		bpy			
	CHO, 2b'	CN, 2d'	CHO, 2b	C(O)Me, 2d	CN, 2c	H, 2f
N---N						
C1	159,0 (29,3)	156,1 (24,0)	159,5 (29,8)	152,7 (24,1)	156,2 (24,1)	149,4 (20,9)
C2	141,7 (5,0)	119,6 (6,8)	141,4 (4,7)	144,4 (7,0)	118,9 (6,1)	135,8 (7,3)
C3	128,9 (-0,8)	131,6 (-0,5)	128,3 (-1,4)	129,7 (1,1)	132,4 (0,3)	127,9 (-0,6)
C4	123,5 (-5,5)	123,0 (-6,2)	124,0 (-5,0)	123,3 (-5,1)	123,9 (-5,3)	123,9 (-4,6)
C5	131,3 (-3,0)	129,7 (-3,1)	132,0 (-2,3)	130,0 (-2,9)	130,2 (-2,6)	127,9 (-0,6)
C6	136,1 (7,1)	136,3 (7,1)	136,5 (7,5)	136,9 (8,5)	137,3 (8,1)	135,8 (7,3)
CO	197,0 (5,0)		196,7 (4,7)	203,2 (6,3)		
CN		122,0 (3,3)			121,4 (2,7)	
Me				30,3 (4,6)		
C12, C12'			156,1; 153,4 (-0,3) (-3,0)		155,8; 153,7 (-0,6) (-2,7)	156,3; 153,8 (-0,1) (-2,6)
C16, C16'			150,6 (1,2)	151,0 (1,6)	149,7; 149,4 (0,3) (0,0)	151,8; 151,4 (2,8) (1,8)
C14, C14'			139,1; 139,2 (1,9) (2,0)	138,7 (1,5)	140,4 (3,2)	138,4; 139,1 (1,2) (1,9)
C15, C15'			126,8 (2,8)	126,8 (2,8)	127,7; 127,4 (3,7) (3,4)	127,0 (3,0)
C13, C13'			122,4; 121,7 (1,0) (0,3)	121,7 (0,3)	124,0; 123,3 (2,6) (1,9)	122,2; 121,6 (0,8) (0,2)
tmeda Me	51,7; 49,7 (5,7) (3,7) 49,3; 48,0 (3,3) (2,0)	51,1; 49,8 (5,1) (3,8) 48,9; 47,9 (2,9) (1,9)				
tmeda CH <sub>2</sub>	62,7; 58,5 (4,0) (-0,2)	62,5; 58,3 (3,8) (-0,4)				

Tabla II.3.

Desplazamientos químicos de  $^{13}\text{C}$  y sus variaciones debidas a la coordinación ( $\Delta\delta = \delta(\text{complejo}) - \delta(\text{ligando libre})$ ) en los complejos 2b, b', c, d, d' y f. Los carbonos de la bpy están asignados para los dos anillos, y se escriben siguiendo el orden que se indica en la primera columna (el primero es Cx y el segundo Cx').



R	MeO	Me	H	$\text{NO}_2$	
C1	140,9 (19,5)	138,7 (19,2)	138,7 (19,7)	138,9 (24,1)	151,5 (32,5)
C2	135,1 (5,0)	139,4 (-0,8)	141,7 (-0,5)	146,3 (-0,8)	140,5 (7,0)
C3	112,3 (-0,8)	111,1 (-8,4)	111,3 (-7,7)	111,5 (-6,4)	114,1 (-4,9)
C4	111,8 (-5,5)	125,9 (-4,3)	125,5 (-3,8)	122,0 (-3,3)	124,5 (-4,8)
C5	155,7 (-3,5)	134,8 (-2,7)	124,7 (-2,4)	143,8 (-2,1)	122,9 (-4,2)
C6	117,6 (7,1)	134,4 (4,2)	133,5 (4,2)	127,9 (2,6)	141,3 (12,0)
OMe	55,8				
Me		21,3			

Tabla II.4.

	I	II	III	IV	2'	2
$\Delta\delta(\text{C1})$	+11,3 $\Leftrightarrow$ +27,4	+15,5 $\Leftrightarrow$ +32,8	+19,2 $\Leftrightarrow$ +24,1	+32,5	+29,3 $\Leftrightarrow$ +24,0	+20,9 $\Leftrightarrow$ +29,8
$\Delta\delta(\text{C2})$	+7,0 $\Leftrightarrow$ +8,3	+8,0 $\Leftrightarrow$ +9,5	-0,5 $\Leftrightarrow$ +5,0	+7,0	+5,0 $\Leftrightarrow$ +6,8	+4,7 $\Leftrightarrow$ +7,3
$\Delta\delta(\text{C6})$			+2,6 $\Leftrightarrow$ +7,1	-4,2	+7,1	+7,3 $\Leftrightarrow$ +8,5
$\Delta\delta(\text{C3})$	-3,2 $\Leftrightarrow$ +0,3	-2,9 $\Leftrightarrow$ -0,7	-8,4 $\Leftrightarrow$ -0,8	-4,9	-0,8 $\Leftrightarrow$ -0,5	-1,4 $\Leftrightarrow$ +1,1
$\Delta\delta(\text{C5})$			-3,5 $\Leftrightarrow$ -2,1	-4,2	-3,0 $\Leftrightarrow$ -3,1	-2,9 $\Leftrightarrow$ -0,6
$\Delta\delta(\text{C4})$	-3,0 $\Leftrightarrow$ -6,2	-3,8 $\Leftrightarrow$ -6,3	-3,0 $\Leftrightarrow$ -4,8	-4,8	-5,5, -6,2	-4,6 $\Leftrightarrow$ -5,3

Tabla II.5.

Intervalos entre los que varían las diferencias de desplazamiento químico  $\Delta\delta = \delta(\text{complejo}) - \delta(\text{ligando libre})$  para los carbonos arílicos en los distintos tipos de complejos estudiados.

## II.4 Discusión y conclusiones.

Los complejos estudiados se diferencian notablemente entre sí por la capacidad aceptora  $\pi$  del resto de los ligandos (Figuras II.17 y II.18). En I, III y 2b',d', al ser los ligandos tmeda y acetato dadores  $\sigma$  relativamente buenos, pero no aceptores  $\pi$ , la retrodonación  $\pi$  del paladio al anillo aromático debería verse favorecida frente a II, IV y 2b,c,d, donde los ligandos P,S-dador, ciclopentadienilo y bpy compiten también por esa densidad electrónica del metal. Si el apantallamiento observado en el C4 fuera consecuencia de la retrodonación  $\pi$ , cabría esperar entonces diferencias significativas en

los valores de  $\Delta\delta(\text{C4})$  entre unos complejos y otros (recuérdese que  $\Delta\delta = \delta(\text{complejo}) - \delta(\text{ligando libre})$ ). En la Tabla II.5 puede verse que, por el contrario, estos valores son muy similares.

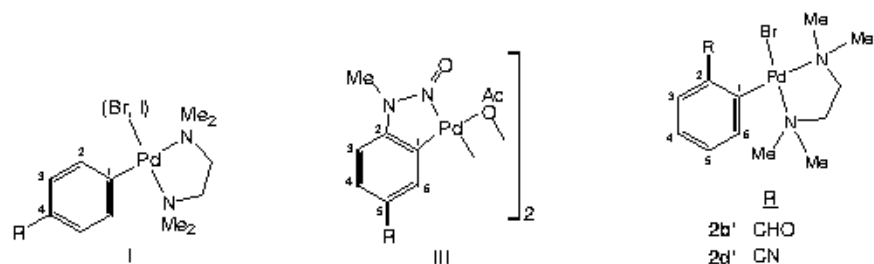


Figura II.17.

Complejos con ligandos auxiliares sin capacidad aceptora  $\pi$ .

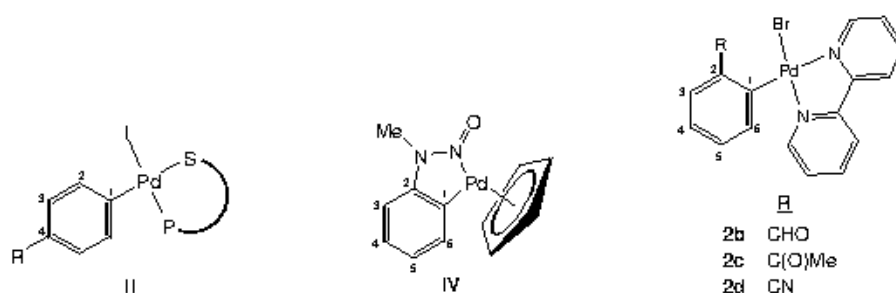


Figura II.18.

Complejos con ligandos auxiliares con capacidad aceptora  $\pi$ .

Es más, en los complejos I,  $\Delta\delta(\text{C4})$  no se ve influenciado por la naturaleza del sustituyente unido al carbono *para*. Así, cuando  $\text{R}=\text{OMe}$ ,  $\Delta\delta(\text{C4})=-3,0$  ppm, y cuando  $\text{R}=\text{NO}_2$ ,  $\Delta\delta(\text{C4})=-2,9$  ppm. Si la carga en el C4 fuera el factor determinante en su desplazamiento químico, cabría esperar mayores diferencias entre complejos con distintos grupos R.

En I y II, al estar el sustituyente R en la posición *para*, podría pensarse en la existencia de una forma resonante en la que la carga negativa residiera en R, y no en el C4. Por ejemplo, cuando R es  $\text{CO}_2\text{Me}$ :

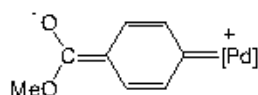


Figura II.19.

Sin embargo, en I los valores de  $\Delta\delta(\text{C})$  de los grupos CO y CN son sólo de +0,6 y +1,0 ppm respectivamente, es decir, tampoco han sufrido cambios importantes.

Por otro lado, como se ha comentado en la introducción, si la retrodonación  $\pi$  del paladio al arilo fuera importante, esta debería afectar por igual a los carbonos *orto* y *para*, según las siguiente formas resonantes:

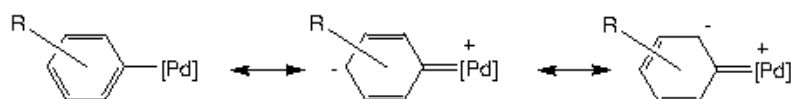


Figura II.20.

Formas resonantes para la retrodonación  $\pi$  del paladio al arilo.

De nuevo no es esto lo que ocurre, sino que, como puede verse en la Tabla II.5, los carbonos *orto* se encuentran casi siempre desapantallados con respecto al ligando libre (algunos autores han intentado explicar esto por la proximidad del centro metálico, que hace que el efecto anisotrópico predomine sobre el de la retrodonación  $\pi$ ).<sup>[28,32]</sup>

Pero tal vez la prueba más clara de que no se pueden correlacionar los desplazamientos químicos de los carbonos del ligando arilo con la densidad electrónica  $\pi$  en ellos, es que en **2b,c** y **d**, los valores de  $\Delta\delta$  de los C14 y 14' de la bpy oscilan entre 1,5 y 3,2 ppm, es decir, al contrario que los carbonos *para* del arilo, los carbonos *para* de la bpy se encuentran desapantallados y, ¿cómo podría ser la retrodonación  $\pi$  mayor para el anión  $\text{C}_6\text{H}_5\text{R}$  que para los anillos neutros de la bpy?

Para despejar la duda sobre la posible influencia de los sustituyentes R, se preparó el complejo  $[\text{PdBr}(\text{Ph})(\text{bpy})]$  (**2f**), y se comprobó que sus desplazamientos químicos de  $^{13}\text{C}$  siguen la misma tendencia: carbono *para* del arilo apantallado, carbonos *para* de la bpy y carbonos *orto* del arilo desapantallados, y carbono *ipso* muy desapantallado:

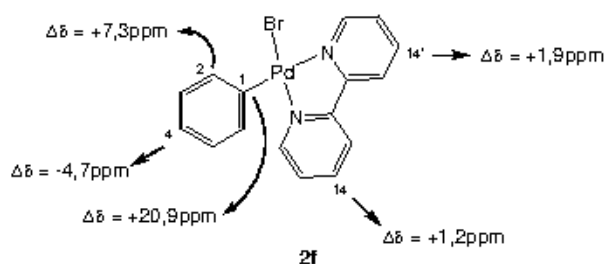


Figura II.21.

En vista de todo esto, cabe concluir que no hay ninguna correlación entre  $\Delta\delta(\text{C4})$  y la capacidad dadora  $\pi$  del fragmento metálico, a diferencia de lo que ocurre en el caso de bencenos sustituidos. Las ideas simplistas sobre el carácter dador o aceptor  $\pi$  de un sustituyente, basadas en los desplazamientos químicos del carbono *para*, no son válidas cuando el sustituyente es un fragmento metálico. Los orbitales moleculares del fragmento metálico tienen tamaños y formas distintos a los de los átomos de carbono, nitrógeno u oxígeno de los sustituyentes habituales, por lo que el comportamiento es diferente y no se les pueden aplicar las mismas conclusiones. En realidad, para analizar los desplazamientos químicos en la RMN de  $^{13}\text{C}$  hay que prestar atención a la contribución paramagnética a la constante de apantallamiento total, que es el factor principal que los determina, tal y como se explica brevemente a continuación.<sup>[35,37]</sup>

Como es sabido, la constante de apantallamiento  $\sigma$  consta de varios términos: el diamagnético, el paramagnético y otros en los que se incluye la influencia de la anisotropía magnética de los grupos vecinos, las corrientes de anillo, los campos eléctricos (en el caso de moléculas con grupos polares), y las interacciones intermoleculares:<sup>[37,38]</sup>

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p + \text{otros} \quad \text{Ec. II.2}$$

Los dos primeros términos,  $\sigma_d$  y  $\sigma_p$ , tienen en cuenta la influencia de los electrones que se encuentran muy cerca del núcleo observado. La  $\sigma_d$  tiene en cuenta la distribución de carga con simetría esférica, mientras que  $\sigma_p$  tiene en cuenta la de simetría no esférica.  $\sigma_p$  es negativa y su valor absoluto es siempre menor que  $\sigma_d$ , de forma que el apantallamiento total siempre es positivo. Viene dada por la siguiente expresión:

$$\sigma_p \propto -\frac{1}{r^3} \sum_j^{\text{oc}} \sum_k^{\text{des}} \frac{S}{(E_k - E_j)} \quad \text{Ec. II.3}$$

$E_k$  y  $E_j$  son las energías de los orbitales moleculares desocupados y ocupados, respectivamente,  $S$  es la suma de los coeficientes de los orbitales atómicos  $p$  que se combinan para dar los orbitales moleculares y  $r$  es el radio medio de esos orbitales atómicos. Según esta ecuación,  $\sigma_p$  es inversamente proporcional a lo que podríamos llamar una energía media de excitación electrónica para transiciones electrónicas en la capa de valencia:

$$\sigma_p \propto -\frac{1}{\Delta E} \quad \text{Ec. II.4}$$

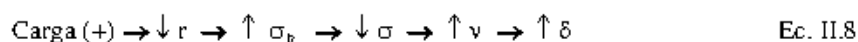
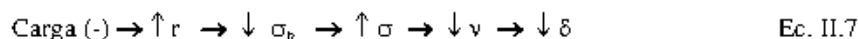
Todas las transiciones electrónicas a orbitales  $\sigma^*$  y  $\pi^*$  son importantes para el cálculo del término  $\Delta E$  (no las  $\pi \rightarrow \pi^*$ , que están prohibidas por las reglas de simetría), aunque normalmente la mayor influencia viene dada por la transición de menor energía. Para el átomo de H,  $\Delta E$  es muy grande, por lo que  $\sigma_p$  sólo juega un papel secundario; sin embargo, para átomos más pesados, como el  $^{13}\text{C}$ , existen estados excitados de baja energía, de forma que  $\Delta E$  es pequeño y  $\sigma_p$  se convierte en un factor decisivo. Los efectos de los grupos vecinos, que juegan un papel muy importante en la RMN de  $^1\text{H}$ , ven aquí reducida su importancia.

Cuanto menor sea  $\Delta E$ , mayor será la contribución de  $\sigma_p$  al apantallamiento total y, puesto que  $\sigma_p$  es negativo,  $\sigma$  será menor, es decir, el núcleo estará más desapantallado y resonará a mayores frecuencias:

$$A \downarrow \Delta E \rightarrow \uparrow \sigma_p \rightarrow \downarrow \sigma \rightarrow \uparrow \nu \rightarrow \uparrow \delta \quad \text{Ec. II.5}$$

$$A \uparrow \Delta E \rightarrow \downarrow \sigma_p \rightarrow \uparrow \sigma \rightarrow \downarrow \nu \rightarrow \downarrow \delta \quad \text{Ec. II.6}$$

La densidad de carga, además de influir en  $\sigma_d$ , también influye en el valor de  $\sigma_p$ , a través del término  $r^{-3}$ . Una carga parcial negativa produce una expansión de los orbitales, es decir, un aumento de  $r$  y, por tanto, una disminución de  $|\sigma_p|$ , que conduce al apantallamiento del carbono correspondiente. Una carga parcial positiva produce el efecto contrario.



Esta influencia de la densidad de carga es la que permite que en muchos compuestos orgánicos se puedan explicar los desplazamientos químicos de los carbonos con ayuda de estructuras resonantes, como se ha visto en la introducción para  $\delta(\text{C}_{para})$  en los bencenos monosustituídos.

En los complejos organometálicos son importantes ambas influencias, la de  $r$  y la de  $\Delta E$ . Es decir, los desplazamientos químicos de los carbonos no están relacionados directamente con la carga situada en ellos, sino que dependen también de la diferencia de energía entre orbitales moleculares ocupados y desocupados. Así, por ejemplo, en el fenil-litio, el C1, que es formalmente aniónico, resuena a mayor frecuencia que en el benceno, siendo  $\Delta\delta(\text{C1})=58.1$  ppm.<sup>[30]</sup> La explicación es que la carga negativa incrementa la energía de los orbitales moleculares ocupados, disminuyendo  $\Delta E$ .

Esta relación entre  $\Delta E$  y  $\delta$  provoca que, a mayor influencia *trans* de un ligando, el carbono *ipso* del ligando situado *trans* a él resuene a frecuencias mayores. Un ejemplo puede verse en los complejos **I** y **II** donde para un mismo grupo R, el carbono *ipso* resuena en **II** entre 3 y 4 ppm más alto que en **I**:

R	MeO	Me	H	CO <sub>2</sub> Me
$\delta$ C1 en <b>I</b>	132,1	140,1	145,2	156,6
$\delta$ C1 en <b>II</b>	136,3	143,3	149,0	159,4

Tabla II.6.

Desplazamientos químicos del carbono *ipso* en los complejos **I** y **II**.

Debido a la mayor influencia *trans* del azufre del ligando tioéter en comparación con el nitrógeno de la tmeda, el enlace Pd-C1 de **II** es más débil que el de **I**, es decir,  $\Delta E$  es menor, y según la Ecuación II.5 esto provoca un aumento de  $\delta(\text{C1})$ .

De igual manera, el C1 de **2b,b',c,d** y **d'** aparece a frecuencias mayores (152,7-159,5 ppm) que en **III** (138,7-140,9 ppm), ya que los ligandos N-dadores son mejores dadores  $\sigma$  que un acetato puente, por lo que su influencia *trans* es mayor.

La observación de los  $\delta(\text{C1})$  pone de manifiesto otra característica general en los complejos de  $\text{Pd}^{\text{II}}$  con ligandos arilo, ya mencionada en la Sección II.1, y es que el carbono *ipso* resuena a frecuencias mayores que en el ligando libre.<sup>[11,14,27,28,32,39-45]</sup> En los complejos objeto de este estudio los valores de  $\Delta\delta(\text{C1})$  son los siguientes:

$\Delta\delta(\text{C}_{ipso})(\text{ppm})$ : I: entre +11,3 y +27,4; III: entre +19,2 y +24,1; 2b',d': +29,3 y +24,0  
II: entre +15,5 y +32,8; IV: +32,5; 2b,2c,2d: entre +24,1 y +29,8

Tabla II.7.  
Valores de  $\Delta\delta(\text{C}_{ipso})$ .

Centrando la atención en los complejos I y II (Tabla II.2), puede verse que, a diferencia de lo que ocurre con el C4,  $\Delta\delta(\text{C1})$  sí que depende fuertemente de la naturaleza del sustituyente *para*, aumentando al hacerlo el carácter retirador de R. Es más, como puede apreciarse en la Figura II.22, existe en ambas familias de complejos una excelente correlación lineal entre  $\Delta\delta(\text{C1})$  y la constante de Hammett, con pendientes similares, lo que parece sugerir que  $\Delta\delta(\text{C1})$  depende de una interacción clásica  $\pi$  entre el sustituyente R y el anillo.<sup>[31]</sup>

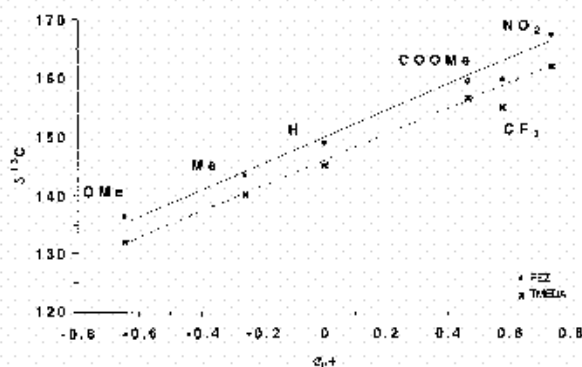


Figura II.22.

Representación de  $\delta(\text{C}_{ipso})$  frente a  $\sigma_p$ .  $\sigma_p$  es la constante de Hammett para reacciones en las que participan electrófilos o sustancias con carga positiva (aquí se considera que el paladio retiene parte de su carga formal positiva +2).

Como se ha comentado anteriormente, en el fenil-litio se observa un desapantallamiento similar del carbono *ipso*, siendo  $\Delta\delta(\text{C1})=58.1$  ppm. Pregosin y colaboradores consideraron que sería interesante comparar los desplazamientos químicos del C1 en los complejos I con los de los correspondientes arenos litiados.<sup>[30]</sup> Como no disponían de los datos de estos últimos, llevaron a cabo un cálculo computacional de sus constantes de apantallamiento  $\sigma_p$ , llegando a la conclusión de que  $|\sigma_p|$  aumenta substancialmente al aumentar el carácter retirador de R (es decir, según la Ecuación II.5, aumentaría el desapantallamiento de los carbonos *ipso*, tal y como se observa en los complejos I). Además, si se define  $\Delta|\sigma_p|$  como la diferencia entre los valores absolutos de las constantes de apantallamiento calculadas para los aril-litio y para los arenos ( $\Delta|\sigma_p| =$

$|\sigma_p|_{\text{calculado ArLi}^-} - |\sigma_p|_{\text{calculado Ar}}$ , existe una correlación lineal bastante buena entre  $\Delta|\sigma_p|$  y los valores de  $\Delta\delta(\text{C1})$  de los complejos **I** (a mayor aumento de  $|\sigma_p|$ , mayor  $\delta(\text{C1})$ ). De esto se deduce que los factores que afectan a  $\delta(\text{C1})$  son los mismos en los hipotéticos arenos litiados que en los complejos de aril-paladio y, puesto que en los arenos litiados no cabe tener en cuenta orbitales d, cabe concluir que en los complejos **I** la retrodonación  $\pi$  del paladio al areno no es el factor determinante en  $\delta(\text{C1})$ . Probablemente,  $\delta(\text{C1})$  depende principalmente de las energías de los orbitales moleculares que participan en el enlace C1-Pd, y que se ven muy afectados por la naturaleza del sustituyente R. La naturaleza del ligando en *trans* sólo influye en el enlace  $\sigma$  Pd-C1, provocando en **II** el ligero aumento de  $\delta(\text{C1})$  que se ha comentado (véase la Tabla II.7). Si la retrodonación  $\pi$  fuera un factor importante, el cambio en el ligando en *trans* debería causar mayores diferencias (por ejemplo, en las pendientes de la Figura II.22 que, como puede verse, son idénticas).

En el caso de los carbonos *para* (C4), debe existir únicamente una interacción débil entre los orbitales metálicos d llenos y un orbital antienlazante vacío del anillo aromático, lo que produciría un ligero aumento en la energía de éste último. Si, puesto que la interacción es débil, los orbitales ocupados del anillo aromático no varían su energía,  $\Delta E$  aumentaría y, según la Ecuación II.6, ésta sería la causa del ligero descenso de  $\delta(\text{C4})$ .<sup>[30]</sup>

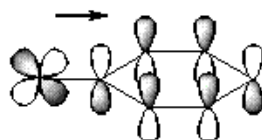


Figura II.23.  
Retrodonación  $\pi$  entre un orbital d lleno del metal y un orbital  $\pi^*$  vacío del ligando.

Este mismo efecto provocaría los pequeños apantallamientos observados en los carbonos *meta* (C3 y C5 en la Tabla II.5).<sup>[30]</sup>

En cuanto al desapantallamiento del C2, puede explicarse como consecuencia de la proximidad del paladio y/o como resultado de un efecto inductivo positivo, pero no como resultado de un efecto de resonancia, ya que son muy poco sensibles a la naturaleza de los otros ligandos (en *trans*-[PdBr(*p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]  $\Delta\delta(\text{C}_{ortho})$  es también de unas 8,0 ppm, muy similar a los valores de **I** y **II**).<sup>[46]</sup> Es más, en los compuestos PhI, AsH<sub>2</sub>Ph, SnMe<sub>3</sub>Ph y PbPhMe<sub>3</sub>,  $\Delta\delta(\text{C}_{ortho}) = 8,0, 7,8, 7,4$  y  $8,0$  ppm respectivamente,<sup>[35]</sup> así que esta variación en el C2 era de esperar.

Es decir, en los aril-complejos de Pd<sup>II</sup>, los desplazamientos químicos de los carbonos del arilo no están relacionados con una fuerte cesión de densidad electrónica  $\pi$  desde el paladio al anillo, sino que dependen de pequeños cambios en los orbitales

moleculares, producidos por interacciones  $\pi$  débiles con los orbitales del paladio, y que afectan a la contribución paramagnética a la constante de apantallamiento total. Sí que son importantes los efectos de resonancia producidos por otros sustituyentes del anillo.

Los resultados descritos en este capítulo han sido publicados en *Magnetic Resonance in Chemistry*.<sup>[33]</sup>

## II.5 Bibliografía.

1. J. K. Kochi. "Organometallic Mechanisms and Catalysis". Academic Press, New York, 1978.
2. J. D. Atwood. "Inorganic and Organometallic Reaction Mechanisms". Brooks/Cole, Monterey, CA, 1985.
3. L. S. Hegeudus. "Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules". University Science Books, Mill Valley, CA, 1994.
4. M. S. Driver y J. F. Hartwig. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8232.
5. M. S. Driver y J. F. Hartwig. *Organometallics* **1997**, *16*, 5706.
6. B. C. Hamann y J. F. Hartwig. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3694.
7. G. Mann, D. Baranano, J. F. Hartwig, A. L. Rheingold y I. A. Guzei. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9205.
8. M. J. Calhorda, J. M. Brown y N. A. Cooley. *Organometallics* **1991**, *10*, 1431.
9. P. L. Alsters, J. Boersma, W. J. J. Smeets, A. L. Spek y G. van Koten. *Organometallics* **1993**, *12*, 1639.
10. V. V. Grushin, C. Bensimon y H. Alper. *Organometallics* **1995**, *14*, 3259.
11. M. Tschoerner, P. S. Pregosin y A. Albinati. *Organometallics* **1999**, *18*, 670.
12. J. F. Hartwig. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2047.
13. B. H. Yang y S. L. Buchwald. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 125.
14. G. K. Anderson y R. J. Cross. *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 67.
15. G. W. Parshall. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 704.
16. R. P. Stewart y P. M. Treichel. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2710.
17. H. C. Clark y J. E. H. Ward. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1741.
18. D. R. Coulson. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3111.
19. D. P. Arnold y M. A. Bennet. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2117.
20. A. Albinati, U. von Gunten, P. S. Pregosin y H. J. Ruegg. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *295*, 239.
21. J. March. "Advanced Organic Chemistry", pp 242-250. John Wiley, 1985.
22. L. P. Hammet. *Chem. Rev.* **1935**, *17*, 2485.
23. L. P. Hammet. "Physical Organic Chemistry". McGraw-Hill Book Co. Inc, New York, 1940.
24. R. W. Taft. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2436.
25. R. W. Taft. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5352.
26. J. Bromilow, R. T. C. Brownlee, V. O. López y R. W. Taft. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4766.
27. B. E. Mann y B. F. Taylor. " $^{13}\text{C}$  NMR Data for Organometallic Compounds". Academic Press, London, U. K., 1981.
28. J. Granell, G. Muller, M. Rocamora y J. Vilarrasa. *Magn. Reson. Chem.* **1986**, *24*, 243.
29. P. S. Pregosin, R. Favez, R. Roulet, T. Boschi, R. A. Michelin y R. Ros. *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *45*, L7.
30. M. Tschoerner, R. W. Kunz y P. S. Pregosin. *Magn. Reson. Chem.* **1999**, *37*, 91.
31. M. Tschoerner y P. S. Pregosin. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *290*, 95.
32. J. Manna, C. J. Kuehl, J. A. Whiteford y P. J. Stang. *Organometallics* **1997**, *16*, 1897.
33. E. Martínez-Viviente, P. S. Pregosin y M. Tschoerner. *Magn. Reson. Chem.* **2000**, *38*, 23.
34. Bruker. "AVANCE User's guide". Capítulos 10, 11, 16 y 17. 1995.
35. H. O. Kalinowski, S. Berger y S. Braun. " $^{13}\text{C}$  NMR Spektroskopie". Georg Thieme, Stuttgart, 1984.
36. A. G. Osborne. *Monatsh. Chem.* **1988**, *119*, 1385.
37. H. Günther. "NMR-Spektroskopie", pp 440-442. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1992.
38. H. Friebolin. "Ein und zweidimensionale NMR-Spektroskopie", pág. 44. VCH, Weinheim, 1992.
39. P. S. Pregosin y R. Rüedi. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *273*, 401.
40. A. Albinati, S. Affolter y P. S. Pregosin. *Organometallics* **1990**, *9*, 379.
41. P. S. Pregosin y F. Wombacher. *Magn. Reson. Chem.* **1991**, *29*, 106.

42. W. A. Herrmann, W. R. Thiel, C. Brossmer, K. Ofele, T. Priermeier y W. Scherer. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *461*, 51.
43. P. F. Engel, M. Pfeffer y J. Fischer. *Organometallics* **1994**, *13*, 4751.
44. W. A. Herrmann, C. Brossmer, T. Priermeier y K. Ofele. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *481*, 97.
45. F. Calderazzo. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 303.
46. J. Granell, D. Sainz, J. Sales, X. Solans y M. Font-Altaba. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1785.

## III. REACTIVIDAD FRENTE A ALQUINOS

### III.1. INTRODUCCIÓN GENERAL.

Es bien conocida la capacidad que poseen muchas moléculas orgánicas insaturadas de insertarse en enlaces carbono-metal, dando lugar a nuevas especies metálicas que, en muchos casos, sufren la pérdida del fragmento metálico para dar un producto orgánico. En particular, el paladio es quizá el metal más importante en este tipo de procesos; basta recordar la reacción de Heck, basada en la inserción de olefinas en enlaces paladio-carbono.<sup>[1]</sup>

Los primeros trabajos sobre la reactividad de los compuestos organometálicos de paladio frente a alquinos se deben principalmente al grupo de Maitlis,<sup>[2]</sup> que desarrolló la oligomerización de alquinos en presencia de compuestos de paladio. Posteriormente se han preparado numerosos compuestos ciclopaladiados y se ha estudiado su reactividad frente a alquinos, principalmente en los grupos de Pfeffer,<sup>[3]</sup> Heck<sup>[4,5]</sup> y Larock,<sup>[6,7]</sup> además del nuestro,<sup>[8-16]</sup> originándose una amplia química tanto organometálica como orgánica. Gran parte de esta investigación se ha llevado a cabo con paladaciclos en los que el heteroátomo es nitrógeno,<sup>[3,17]</sup> aunque también hay estudios sobre derivados de paladio no ciclometalados.<sup>[3,14,17]</sup>

En las reacciones de complejos de aril-paladio con alquinos se forman derivados mono-, di- y triinsertados, la mayor parte de los cuales corresponden a uno de los tipos A-C recogidos en la Figura III.1.<sup>[3,17-26]</sup> A través de procesos de despaladación, algunos de estos complejos dan lugar a compuestos orgánicos de interés tales como espirociclos,<sup>[18,27]</sup> indenoles, indenonas,<sup>[8]</sup> carbociclos<sup>[4,18,28-32]</sup> y heterociclos en los que el heteroátomo es oxígeno,<sup>[33-35]</sup> azufre<sup>[36-38]</sup> o nitrógeno.<sup>[17,22,30,33,34,39-44]</sup> En algunos casos, la reacción de paladiación y la inserción del alquino son parte de un ciclo catalítico.<sup>[6,7,32,45-55]</sup>

Este capítulo está dedicado a la reactividad con alquinos (en presencia de TlOTf) de los complejos descritos en el Capítulo I. Se han obtenido indenoles e indenonas a partir de **2b,c** y **6b,c** (Sección III.2), e indenil-complejos de paladio a partir de **2e,e'** (Sección III.3). En la reacción de **3d** con alquinos en estas condiciones se aíslan los mismos productos que en la reacción sólo con TlOTf (los trímeros **9d,d\***). Con el resto de los productos se han formado mezclas complejas.

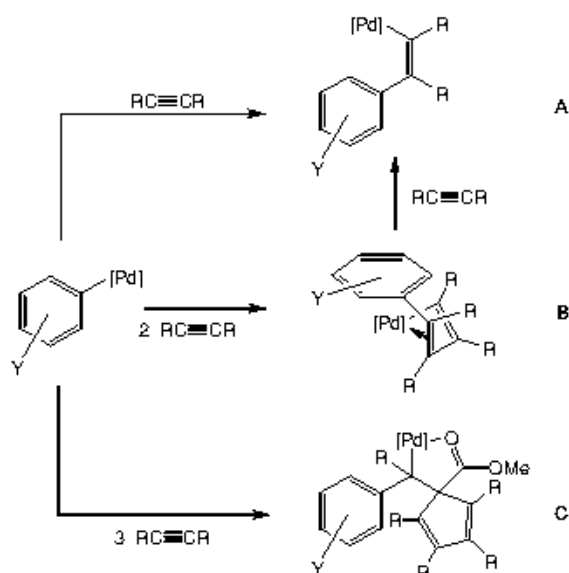


Figura III.1.  
Reacciones de inserción de alquinos en complejos de aril-paladio.

## III.2. SÍNTESIS DE INDENOLES E INDENONAS.

### III.2.1. Introducción.

Las indenonas se han usado como fungicidas, receptores de estrógeno y activadoras de la fermentación. También son muy útiles como intermedios en la síntesis de productos naturales como esteroides y giberelinas.<sup>[56-60]</sup> Se pueden preparar mediante métodos clásicos de síntesis orgánica<sup>[61-63]</sup> o mediante procesos, tanto estequiométricos como catalíticos, en los que intervienen metales de transición. Ejemplos estequiométricos son las reacciones de carbonilos de rodio,<sup>[64]</sup> níquel,<sup>[65]</sup> hierro<sup>[66,67]</sup> y manganeso<sup>[68,69]</sup> con alquinos. Catalíticamente, su síntesis se ha conseguido a partir de una  $\alpha$ -diazacetofenona *orto*-alquinilsustituída en presencia de carboxilatos de rodio(II),<sup>[70,71]</sup> a partir de *orto*-bromo-, *orto*-iodobenzaldehído<sup>[32,56]</sup> u *orto*-iodobenzonitrilo<sup>[72]</sup> y alquinos en presencia de catalizadores de paladio, o por reacción de cloruros de arilo con alquinos internos catalizada por  $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ .<sup>[73]</sup>

Los indenoles son intermedios en la síntesis de compuestos orgánicos tales como los crisantematos de indenilo, que poseen propiedades insecticidas.<sup>[74,75]</sup> Otros indenoles poseen actividad como analgésicos y miorelajantes.<sup>[76]</sup> Pueden prepararse por reacción de benzaldehídos o arilcetonas *orto*-manganadas con alquinos.<sup>[69,77-80]</sup> Recientemente se ha publicado una síntesis de indenoles catalizada por paladio.<sup>[81-83]</sup>

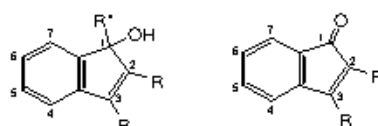


Figura III.2.

Esquema general, con la numeración utilizada en este trabajo, de un indenol y una indenona 2,3-disustituídos.

En nuestro grupo de investigación se ha estudiado la reactividad con alquinos de derivados de 6-formil-2,3,4-trimetoxifenil-, 6-acetil-2,3,4-trimetoxifenil- y 2-formil-3,4,5-trimetoxifenilpaladio, con los que se han obtenido indenoles, indenonas, benzofulvenos y espirociclos, dependiendo de las condiciones de reacción, la carga de los complejos, la naturaleza de los ligandos coordinados al paladio y los sustituyentes del alquino.<sup>[8,10-12,15]</sup> Algunos ejemplos se ilustran en la Figura III.3. Los indenoles se obtuvieron preferentemente partiendo de complejos catiónicos en presencia de agua. Los complejos neutros y aniónicos dieron mezclas de indenol e indenona, dependiendo del grado de humedad presente en el disolvente. Las indenonas fueron los únicos productos en condiciones anhidras o a partir de complejos aniónicos.<sup>[12]</sup> Los complejos neutros con el ligando *orto*-acetilarilo dieron benzofulvenos o espirociclos, según hubiera o no un grupo arilo en el alquino.<sup>[10]</sup>

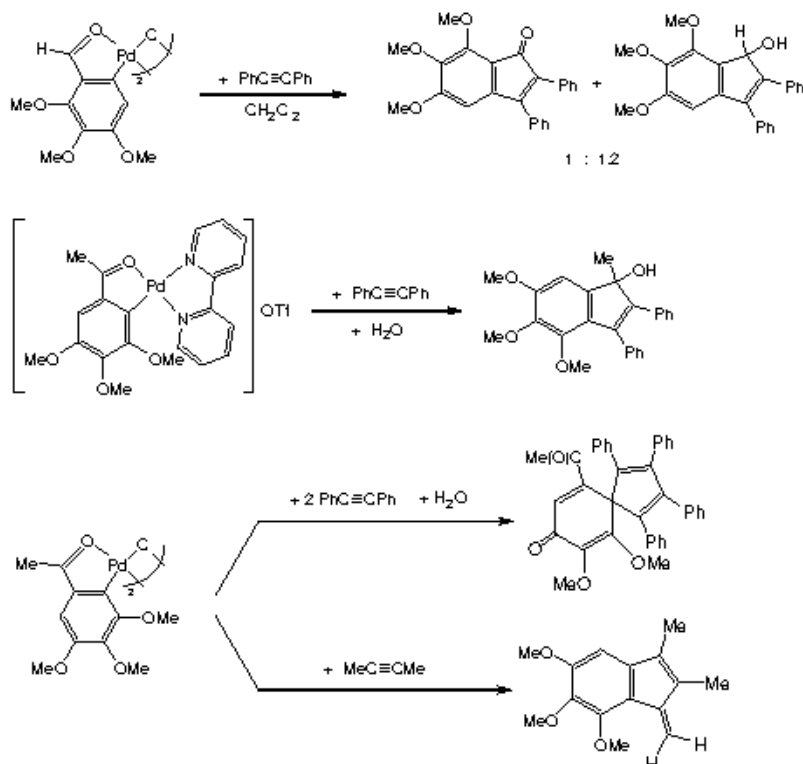


Figura III.3.

Reacciones de inserción de alquinos en complejos de aril-paladio.

En esta sección se amplía este estudio a los complejos **2b** y **2c**, así como a sus derivados catiónicos, **6b** y **6c**, con el fin de comprobar si hay diferencias de reactividad por la ausencia de los tres grupos metoxilo, tanto en complejos neutros como catiónicos.

### III.2.2. Preparación de los productos.

Las reacciones se han llevado a cabo con un alquino con sustituyentes aromáticos,  $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ , otro con grupos alquilo,  $\text{EtC}\equiv\text{CEt}$ , y otro mixto,  $\text{MeC}\equiv\text{CPh}$ . No se han tomado precauciones contra la presencia de oxígeno o humedad. En todas las reacciones se obtienen productos de monoinserción, aunque se utilice un exceso de alquino.

Los complejos neutros **2b** y **2c** reaccionan con un equivalente de alquino y otro de  $\text{TiOTf}$ , a temperatura ambiente, produciendo la precipitación de una mezcla de  $\text{TiBr}$  y  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{bpy})_2](\text{OTf})_2$ <sup>[12,84]</sup> y la formación de los indenoles **11a-c** (a partir de **2b**), y **13a-c** (a partir de **2c**) (Figura III.4). En el primer caso se forma también una pequeña cantidad de las correspondientes indenonas, **12a-c**. Los productos se separan del resto de subproductos de la reacción mediante cromatografía en placa fina preparativa, empleando como soporte gel de sílice 60 A.C.C 70-200  $\mu\text{m}$  con aproximadamente un 5% de gel de sílice 60 GF<sub>254</sub> como indicador fluorescente. De esta forma se pueden detectar las bandas de los indenoles, incoloros, con luz ultravioleta. Con  $\text{PhC}\equiv\text{CMe}$  la reacción es regioselectiva: se obtiene solamente el producto con el metilo en la posición 3:

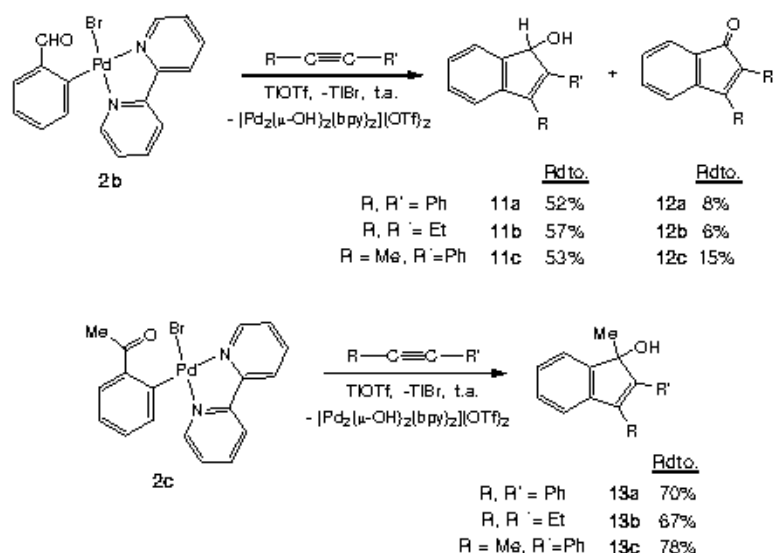


Figura III.4.

Obtención de los indenoles **11a-c** y **13a-c**, y de las indenonas **12a-c**, por reacción de **2b** y **2c** con alquinos y  $\text{TiOTf}$ .

El complejo catiónico **6b** no reacciona con los alquinos a temperatura ambiente, pero sí a  $90^\circ\text{C}$ , produciéndose la precipitación de paladio metálico y la formación de las indenonas **12a-c** (Figura III.5). Con  $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$  y  $\text{EtC}\equiv\text{CEt}$  no se detectan los indenoles

**11a,b**, mientras que con  $\text{PhC}\equiv\text{CMe}$  sí que se forma una pequeña cantidad de **11c** (6%). Con este alquino la reacción es de nuevo regioselectiva hacia el isómero con el metilo en posición 3.

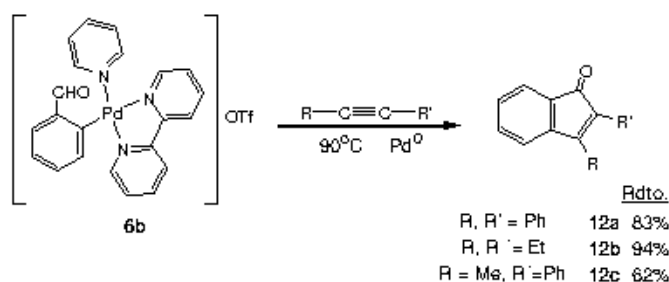


Figura III.5.

Obtención de las indenonas **12a-c** por reacción de **6b** con alquinos.

El complejo **6c** sí que reacciona con  $\text{PhC}\equiv\text{CMe}$  a temperatura ambiente, formándose **13c** acompañado de la precipitación de  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{bpy})_2](\text{OTf})_2$  (Figura III.6). A  $90^\circ\text{C}$  se forma también **13c**, pero con descomposición a paladio metálico.

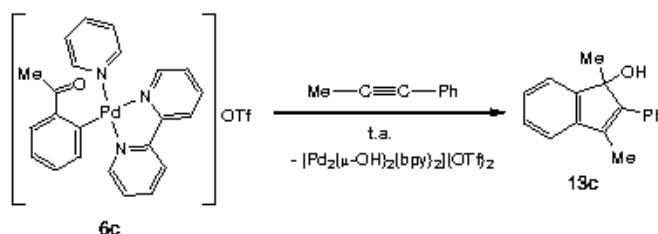


Figura III.6.

Obtención del indenol **13c** por reacción de **6c** con  $\text{PhC}\equiv\text{CMe}$ .

### III.2.3. Caracterización.

Los datos de IR y RMN de las indenonas **12a-c** y los indenoles **13a,b** coinciden con los ya publicados.<sup>[65,77]</sup>

Los análisis elementales de los indenoles **11a-c** y **13c** son correctos. La banda de tensión  $\nu(\text{OH})$  aparece en el espectro de IR entre  $3250$  y  $3500\text{ cm}^{-1}$ .

En los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de **11a-c** las señales más características son los dobletes correspondientes al protón metínico (a 5,64, 4,94 y 5,55 ppm, respectivamente) y a la función alcohol (1,90, 1,68 y 1,64 ppm) del grupo  $\text{CHOH}$ .

En **11b** los grupos etilo forman un sistema  $\text{ABX}_3$  (los protones metilénicos son diastereotópicos debido a la presencia del carbono quiral  $\text{CHOH}$ ). La parte  $\text{AB}$  está solapada formando un grupo complejo de señales, mientras que los metilos aparecen como tripletes engañosamente simples.

En **11c**, el metilo se acopla a través de cinco enlaces con el protón metínico, por lo que el primero aparece como un doblete con  $^5J_{\text{HH}} = 2$  Hz y el segundo da una señal ancha. No es extraño encontrar estos acoplamientos a larga distancia cuando los enlaces entre los átomos implicados se encuentran en una disposición en zigzag:<sup>[85]</sup>

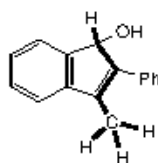


Figura III.7.

Disposición en zigzag de los enlaces entre el grupo metilo y el protón metínico en **11c**.

Para dilucidar las posiciones relativas de los grupos metilo y fenilo en **11c** y **13c** se han llevado a cabo experimentos NOE monodimensionales. En ellos se detecta la variación en la intensidad de la señal de un núcleo producida al irradiar en la frecuencia de otro próximo a él en el espacio (véase la pág. 33 para su aplicación en espectroscopia bidimensional).<sup>[86]</sup> Como el efecto NOE es debido a procesos de relajación dipolo-dipolo, varía inversamente con la sexta potencia de la distancia entre los núcleos y sólo se observa entre núcleos muy próximos en el espacio (separados por menos de 3 Å).

Para una buena observación del NOE hay que evitar otros mecanismos de relajación que competirían con la relajación dipolo-dipolo. El principal de ellos es la interacción con el oxígeno paramagnético, por lo que es necesario desoxigenar la disolución antes de medir. Además, las disoluciones deben ser diluidas, con el fin de evitar interacciones dipolo-dipolo intermoleculares que darían lugar también a NOE, haciendo difícil la interpretación de los resultados.

Cuando se quiere detectar el NOE entre un protón y un grupo metilo, es conveniente irradiar este último y medir la variación en la intensidad de la señal del primero, y no al revés. El motivo es que la relajación de un protón metínico viene determinada principalmente por los otros dos protones de ese grupo, por lo que el NOE producido por un protón externo es muy pequeño, o incluso nulo.

En condiciones óptimas, el NOE producido en X al saturar A viene dado por el siguiente factor:

$$\eta = \frac{\lambda_A}{2\lambda_X} \quad \text{Ec. III.1}$$

donde  $\lambda_A$  y  $\lambda_B$  son las razones giromagnéticas de los núcleos. La intensidad de la señal de X sería entonces:

$$I = (1 + \eta)I_0 \quad \text{Ec. III.2}$$

siendo  $I_0$  la intensidad sin NOE. De estas ecuaciones se deduce que el aumento máximo de intensidad producido por el NOE homonuclear es del 50%, un valor que en la práctica nunca se alcanza.

La detección de las variaciones en la intensidad de las señales debidas al NOE podría hacerse simplemente comparando los valores de las integrales antes y después de irradiar, pero en la práctica este procedimiento no es suficientemente exacto para detectar NOEs pequeños. Por ello se recurre a restar los dos espectros (irradiado - sin irradiar), de forma que en el espectro diferencia el protón irradiado da un gran pico negativo (porque su señal desaparece en el primer espectro), y los que están próximos a él en el espacio dan pequeñas señales positivas, debido al aumento en su intensidad por NOE. A esto se le llama Espectroscopia Diferencial de NOE (NOE-Diff). Para conseguir la máxima exactitud en la medida, es conveniente tener en cuenta los siguientes aspectos:

- Como espectro de referencia (sin irradiar) se toma uno en el que se ha irradiado en una zona alejada del resto de las señales.
- Conviene evitar variaciones de temperatura que podrían desplazar las señales o afectar al "lock".
- La muestra no debe girar. De esta forma las señales son más anchas y se evitan errores al restar espectros.

En la Figura III.8 se muestran los espectros NOE-Diff de **13c** (la flecha indica la frecuencia a la que se ha irradiado en cada uno de ellos).

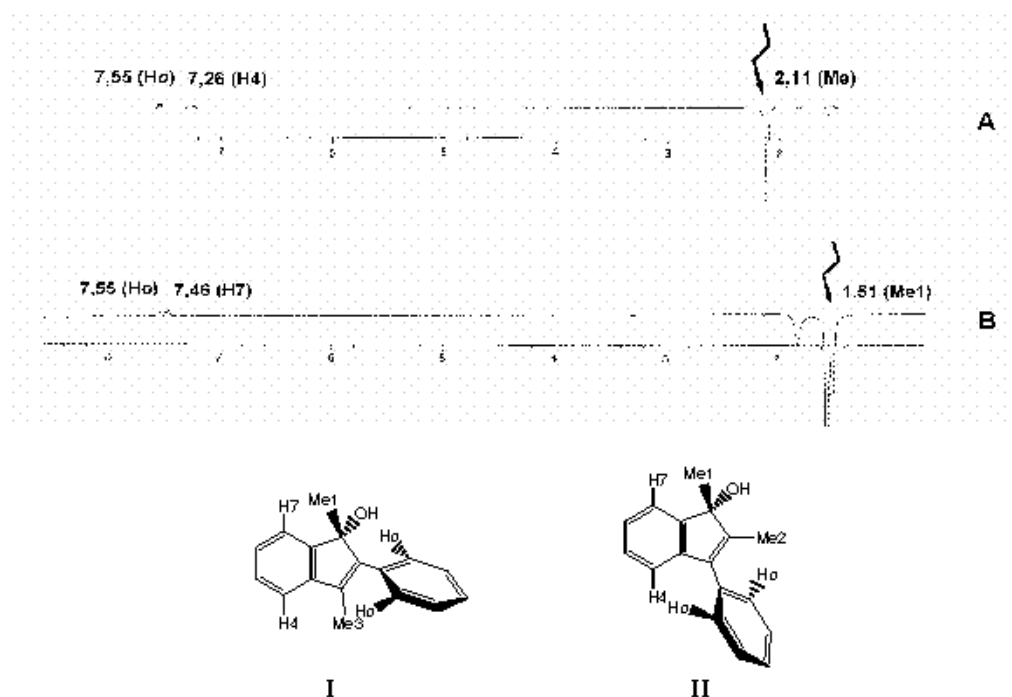


Figura III.8.

Espectros NOE-Diff de **13c** y regioisómeros posibles.

Los espectros se midieron a 300 MHz, con una potencia de 10 dB y 256 barridos.

Cuando se irradia en la señal de metilo a 2,11 ppm se observan claramente NOEs positivos en la zona de aromáticos, en los dobletes a 7,55 y a 7,26 ppm (A). Al irradiar en la señal de metilo a 1,51 ppm hay NOEs positivos de nuevo a 7,55 ppm y en otro doblete a 7,46 ppm (B). Es decir, cada grupo metilo está próximo en el espacio a dos protones aromáticos, uno de ellos común a ambos. Esto concuerda tan sólo con la estructura I. Los desplazamientos químicos y NOEs observados se recogen en la Figura III.9. El singlete a 1,51 ppm se ha asignado al Me1 por analogía con los desplazamientos químicos de este grupo en **13a,b** (1,60 y 1,49 ppm respectivamente).<sup>[77]</sup>

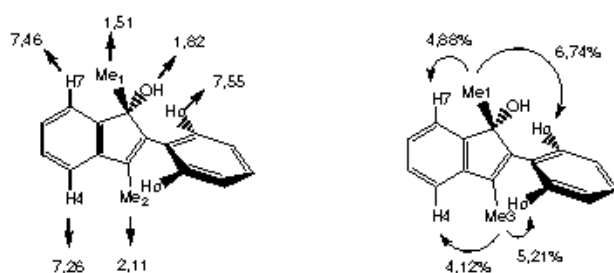


Figura III.9.  
Desplazamientos químicos y NOEs en **13c**.

En la cuantificación de los NOEs se ha tenido en cuenta que la señal irradiada no cae completamente a cero, por lo que se ha empleado la siguiente expresión, :

$$\%NOE_{\text{correctado}} = 100 \left( \frac{I_X - I_{OX}}{I_{OX}} \right) \left( \frac{I_{OA}}{I_{OA} - I_A} \right) \quad \text{Ec. III.3}$$

donde  $I_{OA}$  e  $I_A$  son las intensidades de la señal irradiada antes y después de la irradiación e  $I_{OX}$  e  $I_X$  las análogas de la señal observada. De esta forma se calcula el NOE que se habría obtenido si la irradiación hubiera sido completa.

El espectro NOE-Diff de **11c** se reproduce en la Figura III.10. Al irradiar en el Me a 2,25 ppm se observa claramente un aumento en la intensidad de dos señales aromáticas (7,52 y 7,30 ppm), con un valor conjunto del 5,2%. Esto es únicamente compatible con la estructura I, en la que el Me está próximo a dos protones aromáticos distintos. Por analogía con **13c**, la señal a 7,52 ppm correspondería al H6, y la de 7,30 ppm al H4 (Figura III.11).

Las estructuras de **11c** y **13c** han sido confirmadas también mediante correlaciones  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  de largo alcance (HMBC). Éstas se midieron en un espectrómetro diferente a las reproducidas en el Capítulo II y, debido a que los parámetros no estaban optimizados, no sólo se observan las correlaciones a tres enlaces, sino también las de dos, las de uno (que

se diferencian de las demás porque aparecen desdobladas por la  $^1J_{CH}$ ) y en ocasiones, muy débilmente, las de cuatro enlaces que implican protones metílicos. Debido a la simplicidad de las moléculas es posible asignar todas estas señales, que proporcionan abundante información y permiten confirmar las estructuras propuestas.

En la Figura III.12 puede verse una sección del espectro HMBC de **11c**. Si la estructura fuera **II**, debería haber una correlación intensa a tres enlaces entre los protones metílicos y el carbono del grupo CHOH, mientras que lo que se observa es tan sólo una señal débil correspondiente a un acoplamiento a cuatro enlaces, como cabría esperar en **I**. Además, existe otra correlación a cuatro enlaces entre los protones metílicos y un CH aromático, lo que es únicamente posible en **I**, ya que en **II** todos estos acoplamientos serían a cinco enlaces. Finalmente, se observan tres picos cruzados entre los protones metílicos y carbonos cuaternarios aromáticos, correspondientes a las dos  $^3J_{CH}$  y una  $^2J_{CH}$  de **I** (en **II** serían sólo una  $^3J_{CH}$  y una  $^2J_{CH}$ ).

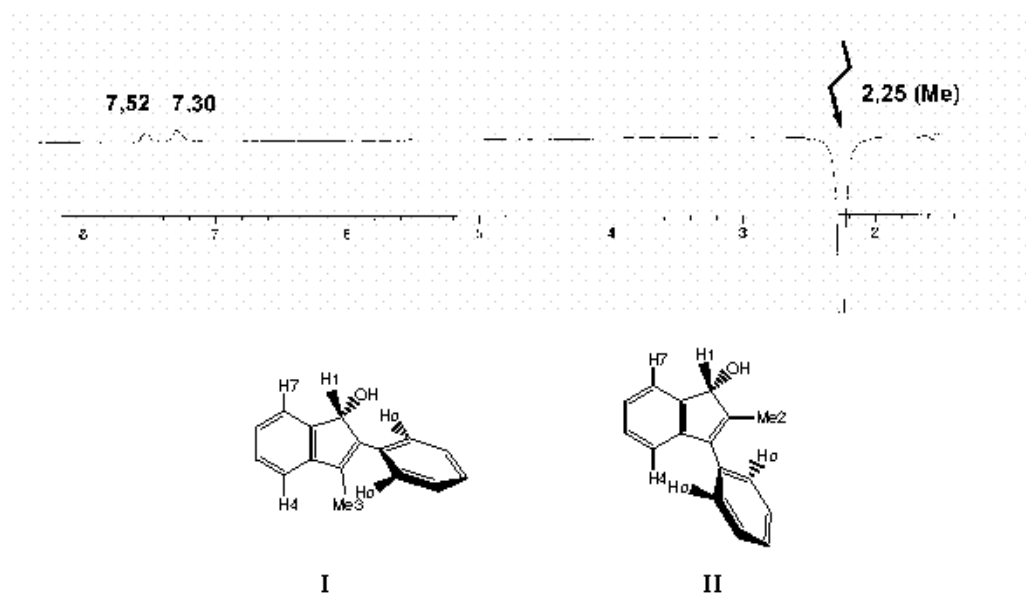


Figura III.10.

Espectro NOE-DIFF de **11c** y regioisómeros posibles. El espectro se midió a 300 MHz, con una potencia de 15 decibelios y un número de barridos de 64.

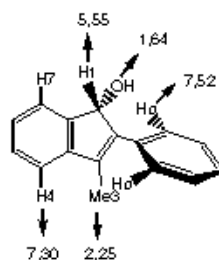


Figura III.11.

Desplazamientos químicos y NOEs en **11c**.

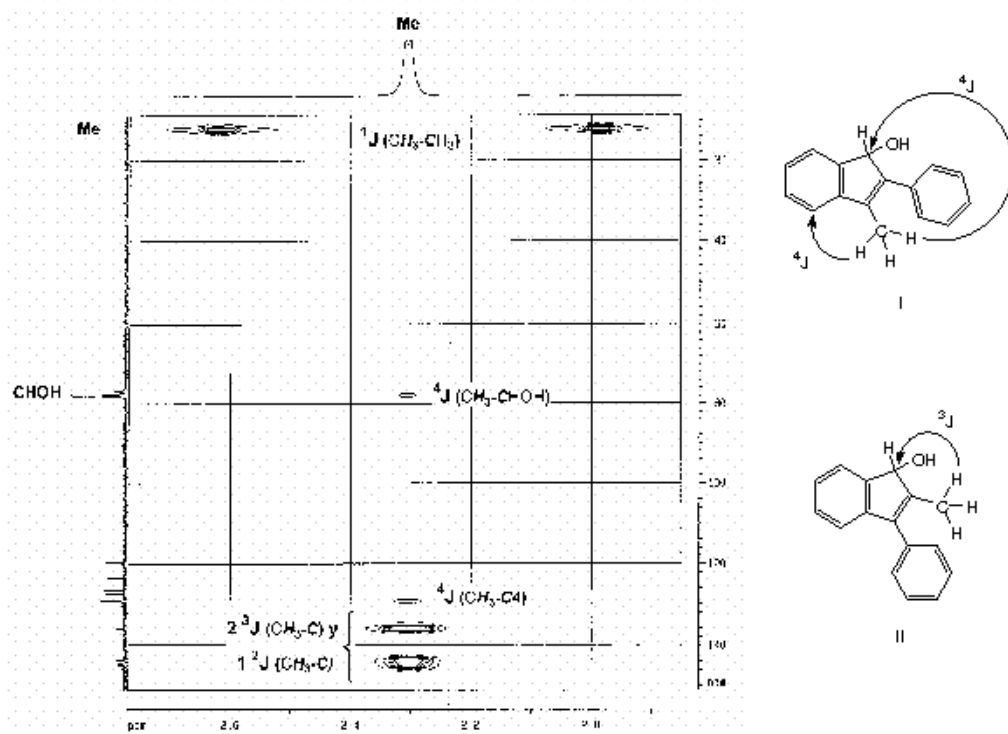


Figura III.12.  
Sección del espectro HMBC de 11c.

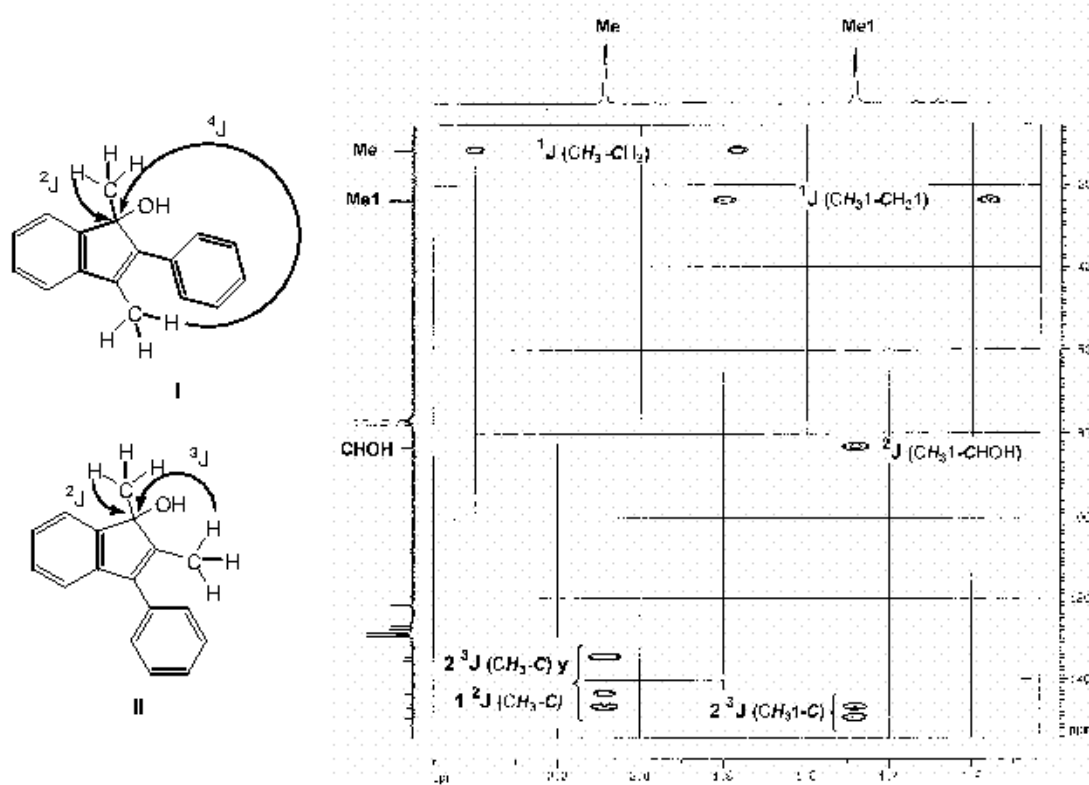


Figura III.11.  
Sección del espectro HMBC de 13c.

La sección relevante del espectro HMBC de **13c** se reproduce en la Figura III.13. Sólo se observa una correlación entre el carbono cuaternario del grupo CMeOH y uno de los grupos metilo, lo que indica que la estructura debe ser la **I** (en **II** habría correlaciones intensas con los dos grupos metilos, una por acoplamiento a dos enlaces y otra por acoplamiento a tres). La señal de  $^1\text{H}$  a 1,51 ppm corresponde por tanto al Me1. Su desplazamiento químico de carbono es de 23,7 ppm, análogo a los publicados para **13a,b** (24,02 y 23,28 ppm respectivamente).<sup>[77]</sup> A diferencia de lo que ocurre en **11c**, en este caso no puede apreciarse la correlación débil a cuatro enlaces entre el CMeOH y los protones del Me3 (que resuenan a 2,11 ppm). Los tres picos cruzados entre estos protones y los carbonos cuaternarios aromáticos corresponden a las dos  $^3J_{\text{CH}}$  y una  $^2J_{\text{CH}}$  que cabe esperar en **I** (en **II** serían sólo una  $^3J_{\text{CH}}$  y una  $^2J_{\text{CH}}$ ). El desplazamiento químico del carbono del Me3 (11,5 ppm) es análogo al observado en **11c** (11,7 ppm).

#### III.2.4. Discusión.

Los indenoles **13a,b** habían sido preparados anteriormente por Liebeskind y colaboradores, por reacción de  $[\text{Mn}\{\kappa^2\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{Me-2}\}(\text{CO})_4]$  con  $\text{Me}_3\text{NO}$  y los correspondientes alquinos.<sup>[77]</sup> La reacción análoga de  $[\text{Mn}\{\kappa^2\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{NMe}_2\text{-2}\}(\text{CO})_4]$  con  $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$  (sin  $\text{Me}_3\text{NO}$ ) dio la indenona **12a**.<sup>[69]</sup>

Yamamoto *et al.* han obtenido recientemente **13a,c** en la reacción de *orto*-bromoacetofenona con alquinos catalizada por  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ .<sup>[81,83]</sup> Larock y colaboradores han descrito también las reacciones de *orto*-iodobenzonitrilo<sup>[72]</sup> y *orto*-iodo- u *orto*-bromobenzaldehído<sup>[87]</sup> con alquinos, catalizadas por paladio, en las que se forman **12a,c**. Estas indenonas también han sido obtenidas por Kokubo *et al.*, por reacción de cloruro de benzoílo con alquinos catalizada por  $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ ,<sup>[73]</sup> y por Liebeskind y colaboradores, a partir de *orto*-diiodobenceno, los alquinos y  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ .<sup>[65]</sup> Los mismos autores han publicado también la síntesis de **12b** catalizada por  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ , a partir de *orto*-diiodobenceno,  $\text{EtC}\equiv\text{CEt}$ , CO y Zn. Las reacciones con  $\text{PhC}\equiv\text{CMe}$  no fueron regioselectivas en ninguno de los trabajos comentados.

Reacciones similares a las descritas en la Sección III.2.2 han sido también llevadas a cabo por otros miembros de nuestro grupo de investigación utilizando complejos con el ligando  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CHO})\text{-2-(NO}_2\text{)-5}$ . Los resultados fueron análogos a los obtenidos con **2b** y **6b**: formación de indenoles a partir del complejo neutro y de indenonas a partir del catiónico a 90°C (a temperatura ambiente tampoco hubo reacción). Se mantuvo la alta regioselectividad con  $\text{PhC}\equiv\text{CMe}$ .<sup>[88]</sup>

Como se ha comentado en la introducción, estas reacciones tienen como precedente inmediato en nuestro grupo de investigación las llevadas a cabo con derivados de 6-formil-2,3,4-trimetoxifenil-, 6-acetil-2,3,4-trimetoxifenil- y 2-formil-3,4,5-

trimetoxifenilpaladio, que reaccionan también con alquinos formando indenoles e indenonas. Según el mecanismo que se propuso entonces,<sup>[12]</sup> la reacción de **2b,c** con los alquinos y TlOTf transcurriría a través de la ruta **A-D** de la Figura III.14.

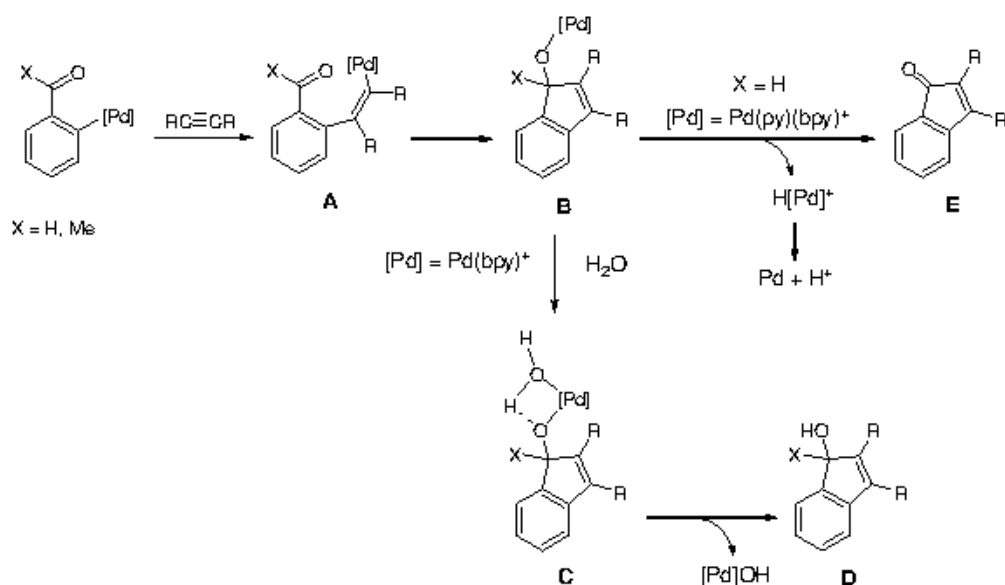


Figura III.14.  
Mecanismo propuesto para la formación de indenoles e indenonas.

En primer lugar tendría lugar la inserción del alquino en el enlace paladio-carbono, formándose el intermedio de vinil-paladio **A**. La eliminación del bromo con TlOTf (precipita TlBr), facilitaría la coordinación del alquino, que es el paso previo a esta reacción de inserción.<sup>[21]</sup> Complejos monoinsertados de este tipo han sido aislados<sup>[3,11,15,26,42,89-91]</sup> o postulados como intermedios en reacciones de síntesis orgánica catalizadas por paladio.<sup>[39,72,92-95]</sup> A continuación se produciría la adición del enlace paladio-carbono al grupo carbonilo, para dar el indenolato de paladio **B**. Se conocen especies similares, resultado de la reacción de un complejo de fenil, 2-piridil cetona con alquinos.<sup>[17]</sup> Finalmente se formaría el aquo-complejo **C**, con la humedad presente en el medio, y su hidrólisis daría lugar a la precipitación de  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{bpy})_2](\text{OTf})_2$  y la formación del indenol **D**.

En la Figura III.15 se reproduce el mecanismo propuesto por Yamamoto *et al.* para la síntesis 1-metilindenoles catalizada por  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ . Los dos primeros pasos son los mismos que los que se acaban de describir para la reacción estequiométrica, aunque el siguiente difiere, ya que las condiciones de reacción son distintas (medio anhidro, altas temperaturas y presencia de una base).<sup>[81,83]</sup> Este mecanismo todavía no ha sido estudiado en detalle, y quedan por aclarar aspectos como la reducción de  $\text{Pd}^{\text{II}}$  a  $\text{Pd}^0$ , así como el uso de KOAc como base cuando el último paso de la reacción requiere medio ácido para generar el indenol.

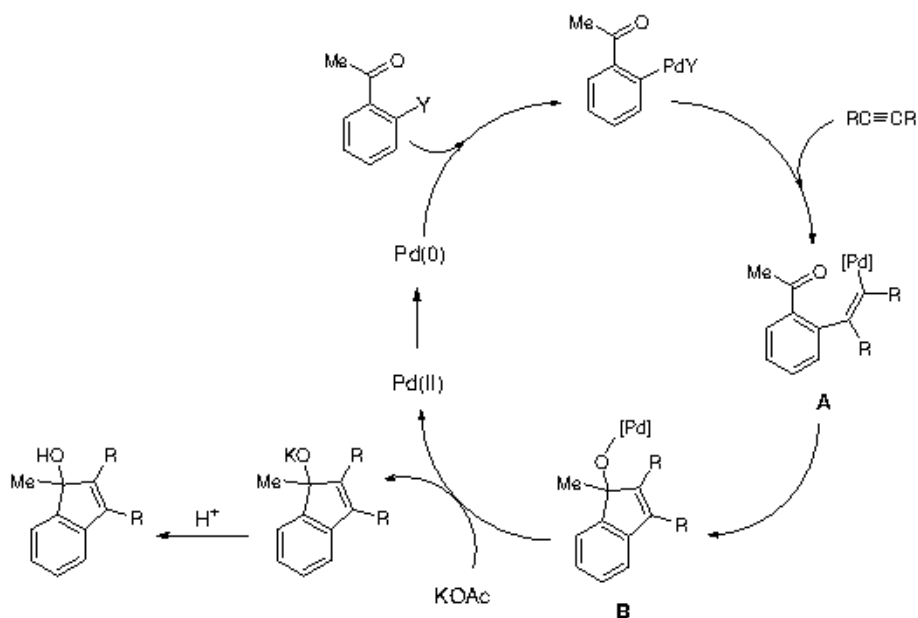


Figura III.15.  
Mecanismo propuesto por Yamamoto *et al.* para la síntesis 1-metilindoles catalizada por  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ .

En el caso del complejo catiónico **6b**, no hay reacción con los alquinos a temperatura ambiente, probablemente debido a que la piridina impide su coordinación al paladio y, por tanto, la inserción para dar **A** (Figura III.14). Ésta sí que ocurriría al calentar a  $90^\circ\text{C}$  durante 20 horas, formándose finalmente el indenolato **B**. A partir de aquí el camino seguido sería distinto que con los complejos neutros, ya que la piridina impediría también la coordinación del agua y el proceso hidrolítico que a través de **C** conduce al indenol. En su lugar se produciría la descomposición de **B** mediante una eliminación  $\beta$ , formándose la indenona **E** y un hidruro-complejo de paladio. Éste se descompondría a  $\text{Pd}^0$  liberando protones que reaccionarían con la py o la bpy para dar las correspondientes sales. En las reacciones de oxidación de alcoholes a compuestos carbonílicos catalizadas por complejos de paladio también se ha propuesto la formación de intermedios alcoxo que evolucionan a aldehídos o cetonas a través de una eliminación  $\beta$ .<sup>[96,97]</sup> También se ha sugerido este mecanismo en la descomposición de algunos alcoxocomplejos de paladio.<sup>[98,99]</sup>

Mediante este mecanismo se explicaría la diferencia de comportamiento entre **2b** (formación de indenoles) y **6b** (formación de indenonas y descomposición a  $\text{Pd}^0$ ). No obstante, en las reacciones con **2b** se forma una pequeña cantidad de indenona (8-15%), lo que indica que la ruta  $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{E}$  compete, aunque sea de forma irrelevante, con la  $\text{A} \rightarrow \text{D}$ .

El comportamiento del complejo catiónico **6c** es distinto al de **6b**, ya que la reacción con  $\text{PhC}\equiv\text{CMe}$  para dar el indenol **13c** y la precipitación de  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{bpy})_2](\text{OTf})_2$  sí que tiene lugar a temperatura ambiente (igual que con el complejo neutro **2b**). Esta diferencia entre **6c** y **6b** puede ser debida a que en el primero sea más

fácil la sustitución de la piridina por el alquino, y a que en el intermedio **B**, al no ser posible la eliminación  $\beta$  de hidrógeno, sí que ocurra la coordinación del agua y el subsiguiente proceso hidrolítico (**A**  $\rightarrow$  **B**  $\rightarrow$  **D**), a pesar de la presencia de piridina (el paso **B**  $\rightarrow$  **E** requeriría la ruptura de un enlace C-C). Si la reacción se lleva a cabo en las mismas condiciones que con **2b** (90°C, 20h), se obtiene también **13c**, pero en vez del subproducto  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{bpy})_2](\text{OTf})_2$  se forma paladio metálico, tal vez procedente de la descomposición del hidroxocomplejo, que iría acompañada del desprendimiento de oxígeno.

Con el alquino asimétrico  $\text{PhC}\equiv\text{CMe}$  se obtiene siempre el producto con el grupo metilo en la posición 3. Esta regioselectividad debe originarse en la etapa de inserción del alquino en el enlace carbono-paladio, de lo que existen muchos precedentes.<sup>[6,33,40,41,43,52]</sup> Recogiendo la información publicada sobre reacciones estequiométricas y catalíticas en las que intervienen alquinos y especies de aril-paladio, nuestro grupo de investigación ha propuesto la siguiente escala empírica para la tendencia de un fragmento CR de un alquino a enlazarse al carbono cuando el alquino se inserta en el enlace carbono-paladio:<sup>[92]</sup>



Los resultados obtenidos con el  $\text{PhC}\equiv\text{CMe}$  concuerdan con esta escala ( $\text{Me} > \text{Ph}$ ).

### III.3. SÍNTESIS DE INDENIL-COMPLEJOS DE PALADIO.

#### III.3.1. Introducción.

Los indenil-complejos de los metales de transición son más reactivos que sus análogos con ciclopentadienilo, tanto en reacciones estequiométricas como catalíticas.<sup>[100-102]</sup> Además, algunos catalizadores de rodio, iridio y metales del principio de las series de transición con ligandos indenilo sustituidos muestran una mayor actividad y tiempos de vida media que sus análogos sin sustituir.<sup>[103-105]</sup> A pesar de esto, se conocen muy pocos indenil-complejos con sustituyentes, que en la mayor parte de los casos son grupos alquilo, arilo,<sup>[100,103-112]</sup> halógeno<sup>[113,114]</sup> o ferroceno.<sup>[115]</sup> Se han descrito en una comunicación preliminar algunos fenil- y metilindenil derivados de paladio(II), que fueron aislados impuros de la reacción entre ciclopropenos y  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ .<sup>[116]</sup> Aparte de ellos, los únicos indenil-complejos de paladio conocidos son  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-}\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7)_2(\text{CNR})_2]$  ( $\text{R} = {}^t\text{Bu}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_2\text{-2,6}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_3\text{-2,4,6}$  y  $\text{C}_6\text{H}_2{}^t\text{Bu}_3\text{-2,4,6}$ ),<sup>[117]</sup>  $[\text{Pd}_2(\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7)_2(\mu\text{-Cl})_2]$ ,<sup>[118,119]</sup>  $[\text{Pd}(\eta\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{PMe}_3)]$ <sup>[120]</sup> y los preparados en nuestro grupo de investigación por reacción de  $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}(\text{E-CH=CHPh})\text{-6-(OMe)}_3\text{-2,3,4}\}(\text{tmeda})]$  y *E*- y *Z*- $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}(\text{CH=CHPh})\text{-6-(OMe)}_3\text{-2,3,4}\}(\text{bpy})]$  con alquinos en

presencia de  $\text{TiOTf}$ .<sup>[13,92]</sup> Puesto que éste es un nuevo método de síntesis de indenil-complejos de paladio altamente funcionalizados, se decidió comprobar su generalidad ampliando el estudio a los complejos **2e,e'**, en los que no hay grupos metóxido en el anillo, y a otros alquinos, tanto simétricos como asimétricos.

### III.3.2. Preparación de los productos.

Los complejos **2e** y **2e'** reaccionan con los alquinos  $\text{RC}\equiv\text{CR}$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$ ) y  $\text{TiOTf}$  formando los indenil-complejos **14a,b,c,d** y **14'a,b,c,d** respectivamente:

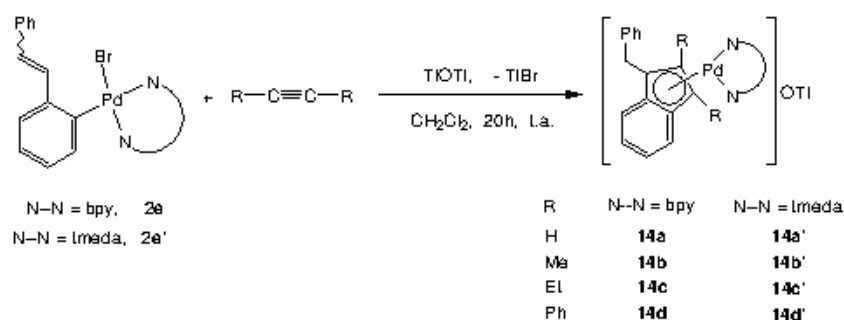


Figura III.16.

Obtención de los indenil-complejos de paladio **14a-d** y **14a'-d'** por reacción de **2e** y **2e'** con alquinos y  $\text{TiOTf}$ .

El alquino se empleó en un exceso del 100%, y las reacciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente y sin tomar precauciones contra la presencia de oxígeno o humedad. Los rendimientos oscilan entre el 53 y el 83%.

También se han llevado a cabo reacciones con los alquinos asimétricos  $\text{PhC}\equiv\text{CMe}$  y  $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ , obteniéndose un único regioisómero en todos los casos excepto en la reacción entre **2e** y  $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ , en la que se obtiene una mezcla 1,5:1 de los dos posibles productos, **14f** y **14f'**:

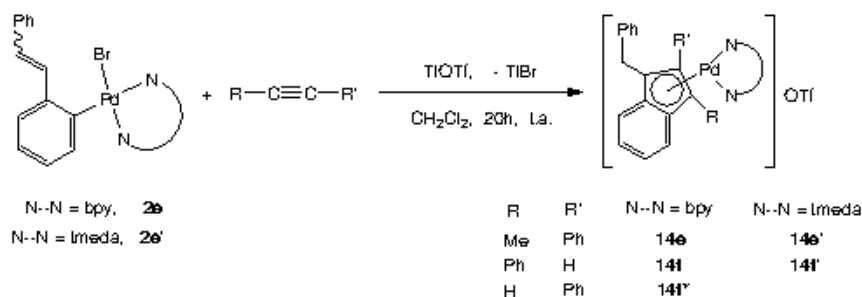


Figura III.17.

Obtención de los indenil-complejos de paladio **14e,e',f,f'** y **14e',e',f',f'** por reacción de **2e** y **2e'** con alquinos asimétricos y  $\text{TiOTf}$ .

Se ha intentado obtener **14f** a partir de **14f'**, por desplazamiento de la Imeda con un gran exceso de bpy (x50), pero sin éxito (se obtiene un producto distinto que no se ha podido caracterizar).

### III.3.3. Caracterización.

#### III.3.3.1 Análisis elemental, conductividad y espectroscopia infrarroja.

Posiblemente debido a la presencia del anión triflato, cuyo átomo de carbono suele presentar problemas de combustión en los análisis elementales, el porcentaje de carbono obtenido para **14a,b,b',f-f',f',e'** es entre 0,71 y 1,01 unidades inferior al esperado. No obstante, los espectros de masas FAB<sup>+</sup> de alta resolución medidos para estos complejos y para **14c'**, que es un aceite, concuerdan con sus fórmulas empíricas.

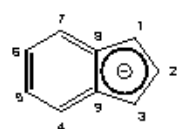
Todos los productos son conductores, con conductividades molares comprendidas entre 103 y 141  $\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$ , lo que se corresponde con su naturaleza de electrolitos 1:1.<sup>[121]</sup>

En los espectros de IR las únicas bandas características son las del anión triflato, en torno a 1030 y 1272  $\text{cm}^{-1}$  y las de la bpy, a 764 y 1600  $\text{cm}^{-1}$ .

#### III.3.3.2 Resonancia Magnética Nuclear.

Los protones metilénicos del sustituyente bencilo en los complejos **14** son diastereotópicos y aparecen en el espectro de RMN de <sup>1</sup>H como un sistema AB, entre 3,29 y 3,89 ppm y con <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 14-15 Hz (excepto en **14f\*** y **14f'**, en cuyos espectros aparecen como un singlete engañosamente simple). También los protones metilénicos de los grupos etilo en **14c,c'** son diastereotópicos, por lo que estos sustituyentes forman sistemas ABX<sub>3</sub>, en los que la parte AB da lugar a un grupo complejo de señales solapadas, y la parte X<sub>3</sub> a tripletes aparentes (al igual que en **11b**, Sección III.2.3).

En las Tablas III.1 y III.2 se recogen los datos de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C de estos compuestos. La asignación de las señales de <sup>13</sup>C es tentativa, y se basa en la comparación de los datos de los complejos entre sí y con el anión indenilo libre:<sup>[122,123]</sup>



C1	91,8	93,2	91,2	C2	114,5	117,8	114,5
C3	91,8	93,2	91,2	C4	120,6	118,4	119,6
C5	116,4	111,0	114,5	C6	116,4	111,0	114,5
C7	120,6	118,4	119,6	C8	127,5	131,0	127,9
			C9	127,5	131,0	127,9	

Figura III.18.

Desplazamientos químicos de los carbonos del anión indenilo.

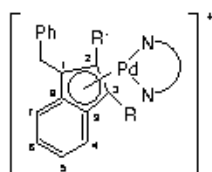


Figura III.19.

Esquema de numeración de los indenil-complejos de paladio **14**.

Tabla III.1  
Desplazamientos químicos, en ppm, de los carbonos del ligando indolito en 14a-fa-f'. Los espectros de 14d y 1d se midieron en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

	C	C-2 y C-Pb-2 y 3	CH (Incluidos CH-5 y CH-5' bpp)	CH-5 y CH-6	CH-2	C-1 y C-3	CH-3	CH <sub>2</sub>	R-2 y R'-3
14a 75 MHz	137.0, 136.9, 135.5		129.0, 128.5 (QC), 128.2 127.7, 127.4, 127.4	119.0, 117.0,	112.6	96.5	80.5	32.8	
14b' 75 MHz	136.7, 136.5, 135.9		128.9, 128.2, 127.6 127.5, 127.1	117.4, 115.9	112.3	94.2	77.6	32.9	
14b 75 MHz	137.3, 136.6, 134.7	126.5	128.9, 128.3, 127.9 127.7, 127.5, 127.1	116.1, 115.8		91.5, 91.4		31.1	12.7 (Me-2) 10.5 (Me-3)
14b' 50 MHz	137.2, 136.3, 134.9	126.4	128.8, 128.1, 127.2 127.0, 126.9	114.8, 114.5		88.8, 88.7		31.0	12.4 (Me-2) 10.2 (Me-3)
14c 75 MHz	136.9, 135.6, 135.2	131.5	128.9, 128.1, 128.0, 127.7 127.6, 127.4, 127.1	116.3, 116.2		96.7, 91.7		31.0	19.3 y 18.8 (CH <sub>2</sub> ) 16.4 y 11.5 (Me)
14c' 75 MHz	136.4, 135.1 (QC)	131.9	128.9, 127.8, 127.3 127.1, 127.0	115.2, 114.9		94.1, 89.4		30.8	18.7 (2 CH <sub>2</sub> ) 17.4 y 11.6 (Me)
14d 75 MHz	135.2, 134.6, 133.9	131.2, 130.5 129.9	131.0, 129.8, 129.5, 129.2, 129.0, 128.7 128.6 (QC), 128.5, 127.8, 127.7, 127.1, 127.0	117.5, 118.5		94.2, 94.9		31.1	Incluidos en las columnas 2' y 3'
14d' 50 MHz	135.4, 134.8, 132.9	131.5, 130.8 130.4	130.9, 129.1, 129.0, 128.9, 128.7, 128.6, 128.5 128.4, 127.9, 127.7, 126.8	117.4, 117.0		91.5, 93.0		30.9	Incluidos en las columnas 2' y 3'
14e 50 MHz	136.8, 135.6, 135.0	131.3, 130.7	130.7, 128.8, 128.7, 128.5 128.3, 128.2, 127.7, 127.3, 126.9	117.1, 116.5		93.2, 91.5		31.0	11.0 (Me-3)
14e' 75 MHz	136.1 135.2 (QC)	130.7, 132.2	130.5, 129.1, 128.9, 128.5 128.2, 128.0, 127.5, 126.9	115.9, 115.4		90.8, 88.9		31.1	10.8 (Me-3)
14f + 14f' 50 MHz	137.4, 135.6, 134.9 137.2, 135.5, 134.4	132.9, 132.1 131.8		118.4, 118.3 117.7, 117.6	109.7, 14f	95.8, 94.7 91.7	80.5, 14f'	32.6 30.9	
14f' 75 MHz	137.4, 135.8, 134.1	132.7	129.8, 129.2, 128.9, 128.7 128.3, 127.6, 127.4, 127.1	117.8, 116.4	110.4	93.0, 91.8		32.9	Incluidos en las columnas 2' y 3'



Se ha comprobado por difracción de rayos X (Figura III.24) que en **14e** el grupo metilo se encuentra en la posición 3. Sus desplazamientos químicos en los espectros de RMN son 11,0 ppm ( $^{13}\text{C}$ ) y 1,68 ppm ( $^1\text{H}$ ). Como en los espectros de **14e'** también hay señales a un valor de  $\delta$  similar (10,8 y 1,38 ppm), se le asigna a este complejo la estructura análoga (con el grupo metilo en posición 3 y el fenilo en 2). Es curioso que mientras que en **14e** el grupo Ph-2 aparece en el espectro de  $^1\text{H}$  como un singlete a 7,38 ppm, en **14e'** da un multiplete entre 7,4 y 7,5 ppm.

Las señales de los grupos metilo de **14b,b'** se han asignado por comparación con las de **14e,e'**.

La situación del grupo fenilo de **14f'** en la posición 3 también ha sido determinada por difracción de rayos X (Figura III.25). Los desplazamientos químicos del grupo CH-2 son 110,4 ppm en el espectro de  $^{13}\text{C}$  y 7,03 ppm en el de  $^1\text{H}$ . Esta última asignación ha sido comprobada mediante experimentos NOE-Diff, en los que al irradiar en la señal del grupo CH<sub>2</sub>, a 3,34 ppm, se observa un aumento en la intensidad de la señal a 7,03 ppm (CH-2), y viceversa:

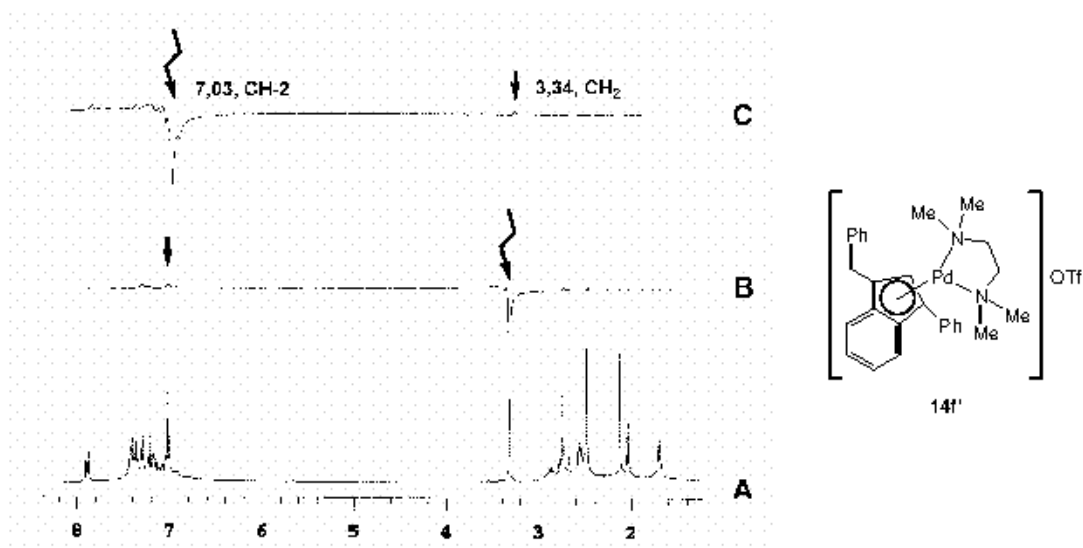


Figura III.20.  
Espectros NOE-Diff de **14f'**. A. Espectro de RMN de  $^1\text{H}$ . B. Espectro NOE-Diff, irradiando en el metileno.  
C. Espectro NOE-Diff, irradiando en el CH-2.

Estos datos permiten asignar las señales de los grupos CH-2 de **14f** y CH-3 de **14f\*** en los espectros de RMN de la mezcla de ambos: 109,7 y 80,5 ppm ( $^{13}\text{C}$ ) y 6,93 y 6,43 ppm ( $^1\text{H}$ ), respectivamente. De la integral de estos dos últimos picos se deduce que la proporción **14f:14f\*** en la mezcla es de 1,5:1. La asignación en  $^1\text{H}$  se confirma también por experimentos NOE-Diff (Figura III.21), que además permiten distinguir las señales del grupo CH<sub>2</sub> de cada isómero. Así, la intensidad del pico a 6,93 ppm aumenta al irradiar el sistema AB a 3,65 ppm, indicando que éste corresponde a **14f** (espectro B),

mientras que no hay NOE entre el pico a 6,43 ppm y el otro grupo CH<sub>2</sub> (a 3,89 ppm, espectro C), como es de esperar en **14f\*** (donde el CH-3 está alejado del CH<sub>2</sub>).

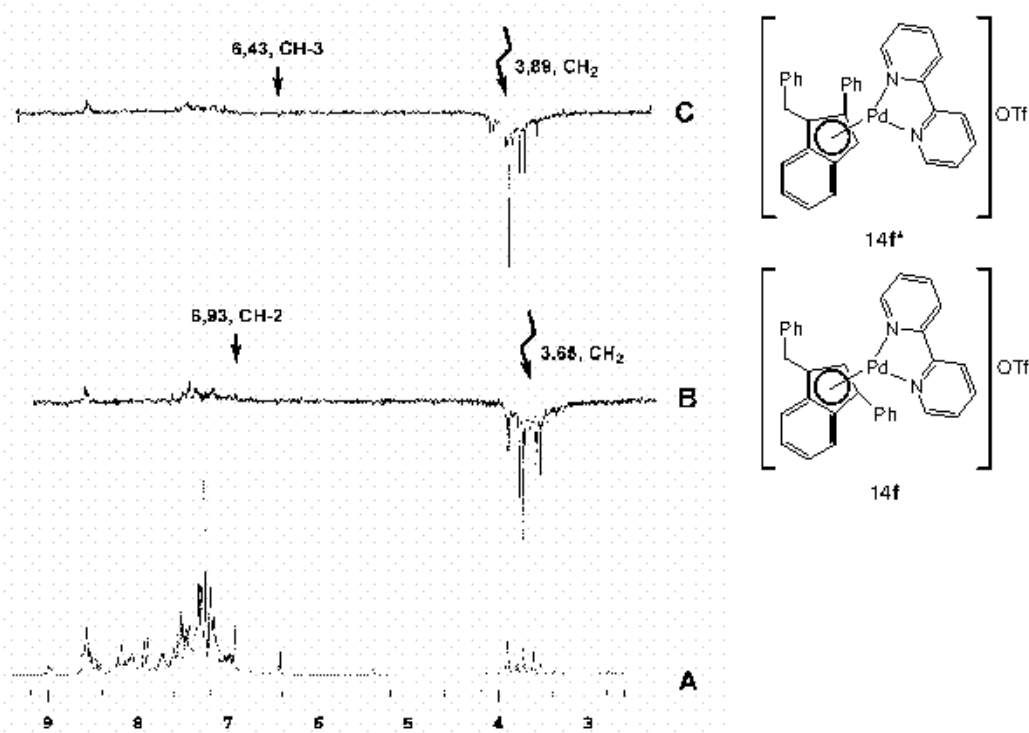


Figura III.21.

Espectros NOE-Diff de la mezcla **14f-f\***. A. Espectro de RMN de <sup>1</sup>H. B. Espectro NOE-Diff, irradiando en el metileno de **14f**. C. Espectro NOE-Diff irradiando en el metileno de **14f\***.

En **14a,a'** las señales de los CH-2 y 3 en los espectros de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C se asignan por analogía con las de **14f,f\*** y **f'**. Estos dos protones se acoplan entre sí dando dobletes con <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3 Hz.

De los datos anteriores, resumidos en la Tabla III.3, se desprende que los grupos situados en la posición 2 están más desapantallados que los situados en 3, tanto en el espectro de <sup>1</sup>H como en el de <sup>13</sup>C. En el de <sup>1</sup>H el desapantallamiento podría deberse a la corriente diamagnética del sustituyente bencilo. Para el de <sup>13</sup>C la explicación debe ser más complicada ya que, como se comentó en el Capítulo II, los desplazamientos químicos de los núcleos de <sup>13</sup>C dependen principalmente de la diferencia de energía entre orbitales moleculares ocupados y desocupados.

	Me-2	Me-3	CH-2	CH-3
<sup>13</sup> C	12,4, 12,7	10,2-11,0	109,7-112,6	77,6-80,5
<sup>1</sup> H	2,40, 2,41	1,38-1,73	6,84-7,03	5,64-6,43

Tabla III.3.

Desplazamientos químicos de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C de los grupos en las posiciones 2 y 3 de **14a,a',b,b'**.

En la Tabla III.1 puede verse que en el espectro de  $^{13}\text{C}$  siempre hay dos grupos CH que resuenan a menores frecuencias que el resto (entre 119,0 y 114,5 ppm). Por analogía con el indenilo libre (Figura III.18) se les ha identificado tentativamente como CH-5 y CH-6.

También hay dos señales de carbonos cuaternarios que están desplazadas a menores frecuencias que el resto (entre 88,7 y 96,7 ppm). Una de ellas se ha asignado al C-1 y la otra al C-3, mientras que el C-2 cuaternario resonaría entre 126,4 y 132,9 ppm. Esta asignación de los carbonos C-2 y C-3 se basa en los datos de **14a,a'**, donde estos carbonos son grupos CH, y de **14f'**, donde sólo el C-2 es un CH. En los dos primeros complejos desaparece la señal entre 126,4-132,9 ppm, y una de las dos apantalladas, mientras que en **14f'** sólo desaparece la primera. Esta asignación concuerda además con lo observado en alil-complejos de paladio, en los que el carbono central del alilo está más desapantallado que los terminales, como puede comprobarse en el siguiente ejemplo:<sup>[124]</sup>

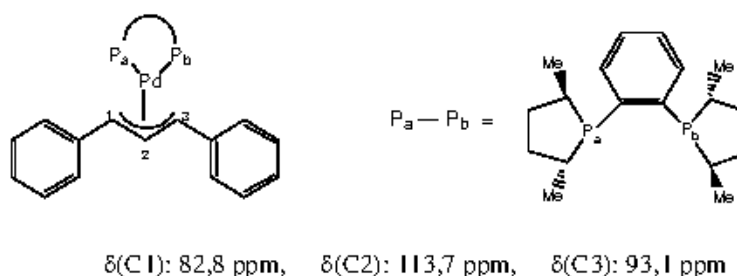


Figura III.22.

Desplazamientos químicos de los carbonos 1, 2 y 3 de un alil-complejo de paladio.

En la zona de 126,4-132,9 ppm resuenan también los carbonos *ipso* de los grupos Ph-2 y Ph-3 de **14d,d',e,e',f,f\*,f'**. El resto de carbonos del indenilo se encuentran entre 132,9 y 137,4 ppm (C) y 126,8 y 131,0 ppm (CH). En esta última zona resuenan también los CH-5 y 5' de la bpy en **14a,b,c,d,e,f**.

### III.3.3.3. Difracción de rayos X.

Se han resuelto las estructuras de **14e** y **14f'** por difracción de rayos X (Figuras III.24 y III.25 y Tablas III.5 y III.6).

Para determinar la hapticidad ( $\eta^3$  ó  $\eta^5$ ) del ligando indenilo se emplean los siguientes parámetros:

$\Delta\text{MC}$ : diferencia entre las distancias medias Pd-C a los carbonos alílicos, C1, C2 y C3, y a los carbonos C8 y C9 del anillo de benceno.<sup>[113,125]</sup>

coordinación  $\eta^3$ : 0,5-0,9 Å,      coordinación  $\eta^5$ : 0-0,2 Å.

Ángulo de desplazamiento  $\psi$ : el formado por la normal al plano y el vector centroide-metal.<sup>[113,125,126]</sup>

coordinación  $\eta^3$ : 20-24°,      coordinación  $\eta^5$ : 2-5°.

Ángulo de pliegue  $\varphi$ : ángulo diedro entre el plano definido por los tres carbonos alílicos y el formado por los carbonos bencenoides.<sup>[108,126,127]</sup>

coordinación  $\eta^3$ : 20-26°,      coordinación  $\eta^5$ : 7,4-10°.

Distorsión de desplazamiento,  $\Delta$ : distancia entre el centroide del anillo C5 y la proyección del átomo metálico sobre este anillo.<sup>[113,125,126]</sup>

coordinación  $\eta^3$ :  $\Delta > 0,3 \text{ \AA}$ ,      coordinación  $\eta^5$ :  $\Delta < 0,3 \text{ \AA}$ .

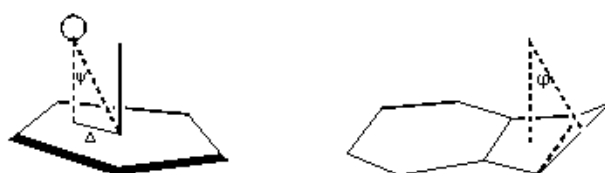


Figura III.23.  
Parámetros estructurales en indenil-complejos.

Los valores de estos parámetros en los complejos **14e** y **14f** se recogen en la Tabla III.4. Como puede verse, están comprendidos entre los esperados para una coordinación  $\eta^3$  y  $\eta^5$ , pero bastante más próximos a  $\eta^3$ . Esta misma ambigüedad se observa en los otros complejos de indenil-paladio cuyas estructuras se han publicado, si bien en ellos los valores se alejan por lo general más de la coordinación  $\eta^3$ .<sup>[13,120]</sup>

	$\Delta$ MC (Å)	$\psi$ (°)	$\varphi$ (°)	$\Delta$ (Å)
<b>14e</b>	0,42	15,8	14,5	0,55
<b>14f</b>	0,41	15	17,7	0,52

Tabla III.4.  
Valores de los parámetros estructurales en los indenil-complejos **14e** y **14f**.

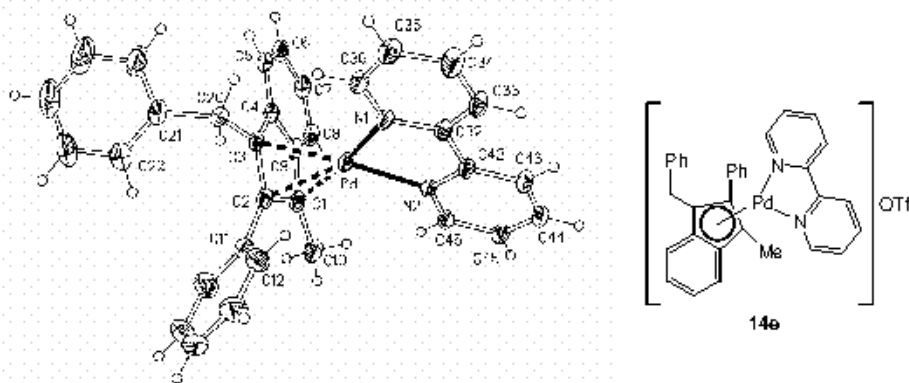


Figura III.24.  
Estructura cristalina de **14e**.

<b>Pd-C(1)</b>	2,211(3)	<b>N(1)-Pd-N(2)</b>	78,59(12)
<b>Pd-C(2)</b>	2,167(4)	<b>N(1)-Pd-C(1)</b>	172,49(13)
<b>Pd-C(3)</b>	2,201(3)	<b>N(1)-Pd-C(2)</b>	135,31(14)
<b>Pd-N(1)</b>	2,091(3)	<b>N(1)-Pd-C(3)</b>	109,58(12)
<b>Pd-N(2)</b>	2,056(3)	<b>N(2)-Pd-C(1)</b>	108,88(13)
		<b>N(2)-Pd-C(2)</b>	136,18(13)
		<b>N(2)-Pd-C(3)</b>	171,71(12)

Tabla III.5.  
Selección de longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) de **14e**.

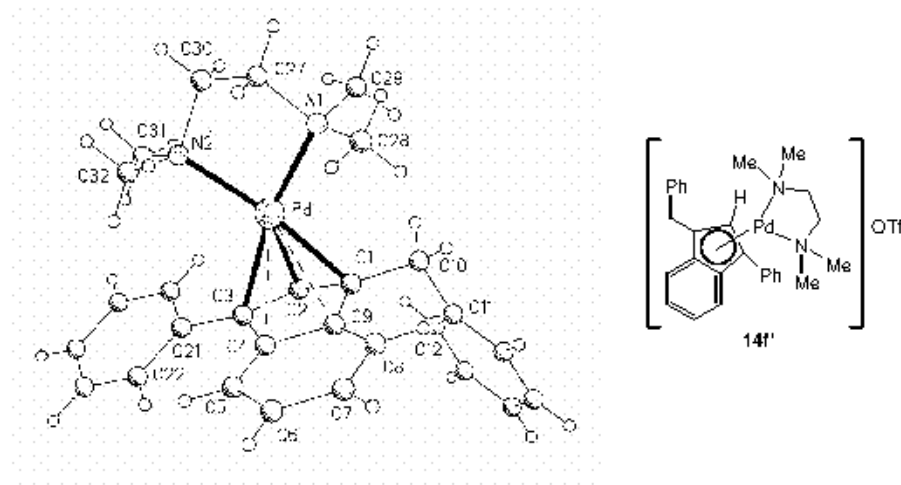


Figura III.25.  
Estructura cristalina de **14f**. El ligando *trmeda* y el grupo fenilo en posición 3 están desordenados. Sólo se representa una de sus posiciones.

<b>Pd-C(1)</b>	2,204(5)	<b>N(1)-Pd-N(2)</b>	83,42(17)
<b>Pd-C(2)</b>	2,157(6)	<b>N(1)-Pd-C(1)</b>	136,16(9)
<b>Pd-C(3)</b>	2,244(5)	<b>N(1)-Pd-C(2)</b>	166,72(18)
<b>Pd-N(1)</b>	2,143(4)	<b>N(1)-Pd-C(3)</b>	166,72(18)
<b>Pd-N(2)</b>	2,143(5)	<b>N(2)-Pd-C(1)</b>	170,39(18)
		<b>N(2)-Pd-C(2)</b>	133,31(19)
		<b>N(2)-Pd-C(3)</b>	108,36(18)

Tabla III.6.  
Selección de longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) de **14f**.

### III.3.4. Discusión.

Las reacciones descritas constituyen un método bastante general para la síntesis de indenil-complejos de paladio altamente sustituidos, en el que no es necesario preparar previamente los indenos. Todos los alquinos ensayados dieron buen resultado, excepto el  $\text{MeCOOC}\equiv\text{CCOOMe}$ .

La reactividad de **2e,e'** no se extiende a **1a,a'**, también *orto*-alquenilarilcomplejos, en cuyas reacciones con alquinos y TlOTf se produce descomposición y formación de

una mezcla de productos orgánicos. Esta diferencia podría deberse a la presencia de fosfinas en estos compuestos, en vez de bpy y tmeda.

Se ha propuesto el siguiente mecanismo para la formación de los indenil-complejos **14**.<sup>[13]</sup>

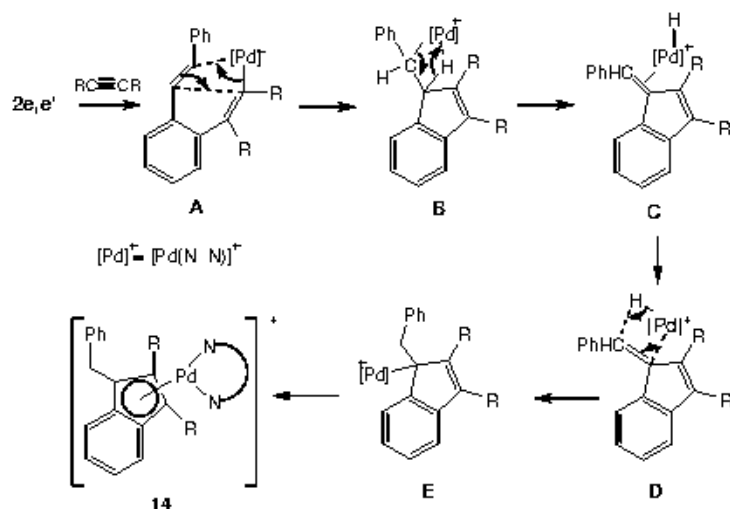


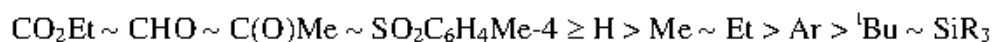
Figura III.26.

Mecanismo propuesto para la Formación de los indenil-complejos **14**.

El primer paso es común a la síntesis de indenoles e indenonas vista en la Sección III.2.4 (pág. 82): inserción del alquino en el enlace carbono-paladio formando un intermedio de alquenil-paladio (**A**). A continuación se produciría la adición del nuevo enlace carbono-paladio al sustituyente alquenilo, generándose el complejo de alquil-paladio **B**. Este es un proceso bien conocido en reacciones de ciclación catalizadas por paladio.<sup>[128]</sup> Por eliminación  $\beta$  de hidruro en **B** se formaría un complejo  $\pi$  con benzofulveno e hidruro (**C**), en el que la posterior readdición a través de **D** daría lugar al  $\sigma$ -indenilo **E**, que finalmente se transformaría en los  $\eta$ -indenilos **14**, más estables. Este mecanismo concuerda con el hecho de que el resultado de la reacción no dependa de la geometría *E* o *Z* del producto de partida.

Con los alquinos terminales,  $\text{PhC}\equiv\text{CH}$  y  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ , la reacción es muy limpia, algo no habitual en las reacciones de complejos de aril-paladio con este tipo de compuestos, en las que se suelen formar mezclas intratables.<sup>[3,17]</sup>

La regioselectividad observada con los alquinos asimétricos  $\text{PhC}\equiv\text{CMe}$  y  $\text{PhC}\equiv\text{CH}$  (con este último sólo cuando se parte del complejo con tmeda, **2e**), debe tener su origen en la etapa de inserción del alquino, tal y como se comentó en la Sección III.2.4 (pág. 84). Allí se presentó la siguiente escala empírica para la tendencia de un grupo CR de un alquino a enlazarse al carbono cuando el alquino se inserta en un enlace carbono-paladio:<sup>[92]</sup>



Sin embargo, los resultados con **14e** y **14f'** no se corresponden con este orden, ya que indican que  $\text{Me} > \text{Ph} > \text{H}$ . Lo mismo ocurre en la reacción análoga de  $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}(\text{E}-\text{CH}=\text{CHPh})\text{-6-(OMe)}_3\text{-2,3,4}\}\{\text{tmeda}\}]$  con  $\text{PhC}\equiv\text{CH}$  y  $\text{TfOTf}$ .<sup>[13]</sup> En vista de esto, y de que la posición del hidrógeno en esta escala venía dada únicamente por un trabajo en el que el mecanismo propuesto no incluía una inserción del alquino en un enlace carbono-paladio,<sup>[54]</sup> proponemos una nueva escala en la que cambia la posición del hidrógeno:



Finalmente, se ha intentado obtener indenil-complejos de rodio y de hierro, por reacción de los indenil-complejos **14** con  $\text{RhCl}_3$ ,  $[\text{RhCl}(\text{cod})]$  o  $\text{FeCl}_2$ , pero sin éxito en ninguno de los casos.

Los resultados descritos en la Sección III.3 de este capítulo han sido publicados en *Organometallics*.<sup>[92]</sup> Los incluidos en la Sección III.2 han sido aceptados en la misma revista, para su publicación.<sup>[88]</sup>

### III.4 BIBLIOGRAFÍA.

1. R. F. Heck. "Palladium Reagents in Organic Synthesis". Academic Press, New York, 1985.
2. P. M. Maitlis. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *200*, 161.
3. M. Pfeffer. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1990**, *109*, 567.
4. G. Wu, A. L. Rheingold, S. J. Geib y R. F. Heck. *Organometallics*, **1987**, *6*, 1941.
5. L. J. Silverberg, G. Z. Wu, A. L. Rheingold y R. F. Heck. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *409*, 411.
6. R. C. Larock y E. K. Yum. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6689.
7. R. C. Larock, E. K. Yum, M. J. Doty y S. J. Cacchi. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3270.
8. J. Vicente, J. A. Abad y J. Gil-Rubio. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *436*, C9.
9. J. Vicente, M. D. Bermúdez y F. J. Carrión. *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *220*, 1.
10. J. Vicente, J. A. Abad, J. Gil-Rubio y P. G. Jones. *Organometallics*, **1995**, *14*, 2677.
11. J. Vicente, J. A. Abad, R. Fernández-de-Bobadilla, P. G. Jones y M. C. Ramírez de Arellano. *Organometallics*, **1996**, *15*, 24.
12. J. Vicente, J. A. Abad y J. Gil-Rubio. *Organometallics*, **1996**, *15*, 3509.
13. J. Vicente, J. A. Abad, R. Berge, P. G. Jones y M. C. Ramírez de Arellano. *Organometallics*, **1996**, *15*, 1422.
14. J. A. Abad. *Gazz. Chim. Ital.* **1997**, *127*, 119.
15. J. Vicente, J. A. Abad, K. F. Shaw, J. Gil-Rubio, M. C. Ramírez de Arellano y P. G. Jones. *Organometallics*, **1997**, *16*, 4557.
16. J. Vicente, I. Saura-Llamas, J. Turpín, M. C. Ramírez de Arellano y P. G. Jones. *Organometallics*, **1999**, *18*, 2683.
17. F. Maassarani, M. Pfeffer, J. Spencer y E. Wehman. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *466*, 265.
18. J. Dupont, M. Pfeffer, L. Theurel, M. A. Rotteveel, A. Decian y J. Fischer. *New J. Chem.* **1991**, *15*, 551.
19. F. Maassarani, M. Pfeffer y G. L. Borgne. *Organometallics*, **1990**, *9*, 3003.
20. J. P. Sutter, M. Pfeffer, A. Decian y J. Fischer. *Organometallics*, **1992**, *11*, 386.
21. A. D. Ryabov, R. Vaneldik, G. Leborgne y M. Pfeffer. *Organometallics*, **1993**, *12*, 1386.
22. N. Beydoun, M. Pfeffer, A. Decian y J. Fischer. *Organometallics*, **1991**, *10*, 3693.
23. C. Lopez, X. Solans y D. Tramuns. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *471*, 265.
24. J. Albert, J. Granell, J. Sales y X. Solans. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *379*, 177.
25. J. Vicente, I. Saura-Llamas, J. Turpín, M. C. Ramírez de Arellano y P. G. Jones. *Organometallics*, **1999**, *18*, 2683.
26. T. Yagyu, K. Osakada y M. Brookhart. *Organometallics*, **2000**, *19*, 2125.
27. J. Vicente, J. A. Abad, J. Gil-Rubio y P. G. Jones. *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *222*, 1.
28. M. Pfeffer, M. A. Rotteveel, J.-P. Sutter, A. De Cian y J. Fisher. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *371*, C21.
29. M. Carellani, B. Marmioli, M. C. Fagnola y D. Acquotti. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *507*, 157.
30. G. Wu, A. L. Rheingold y R. F. Heck. *Organometallics*, **1986**, *5*, 1922.
31. M. Pfeffer, J. P. Sutter, M. A. Rotteveel, A. Decian y J. Fischer. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 2427.
32. W. Tao, L. J. Silverberg, A. L. Rheingold y R. F. Heck. *Organometallics*, **1989**, *8*, 2550.
33. M. Pfeffer, J. P. Sutter, A. Decian y J. Fischer. *Organometallics*, **1993**, *12*, 1167.
34. M. Pfeffer, M. A. Rotteveel, G. Leborgne y J. Fischer. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2147.
35. B. M. Trost y F. D. Toste. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6305.
36. J. Dupont y M. Pfeffer. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *321*, C13.
37. J. Spencer, M. Pfeffer, A. Decian y J. Fischer. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1005.
38. J. Spencer, M. Pfeffer, N. Kyritsakas y J. Fischer. *Organometallics*, **1995**, *14*, 2214.
39. J. Spencer y M. Pfeffer. *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 419.
40. A. Bahsoun, J. Dehand, M. Pfeffer, M. Zinsius, S.-E. Bouaoud y G. Le Borgne. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 547.

41. N. Beydoun y M. Pfeffer. *Synthesis* **1990**, 729.
42. F. Maassarani, M. Pfeffer y G. Le Borgne. *Organometallics*, **1987**, *6*, 2029.
43. F. Maassarani, M. Pfeffer y G. Le Borgne. *Organometallics*, **1987**, *6*, 2043.
44. G. Wu, A. L. Rheingold y R. F. Heck. *Organometallics*, **1987**, *6*, 2386.
45. S. S. Park, J. K. Choi, E. K. Yum y D. C. Ha. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 627.
46. B. M. Trost, M. T. Sorum, C. Chan, A. E. Harms y G. Ruhter. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 698.
47. D. Fancelli, M. C. Fagnola, D. Severino y A. Bedeschi. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2311.
48. M. C. Fagnola, I. Candiani, G. Visentin, W. Cabri, F. Zarini, N. Mongelli y A. Bedeschi. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2307.
49. H. C. Zhang, K. K. Brumfield y B. E. Maryanoff. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2439.
50. D. Wensbo, A. Eriksson, T. Jeschke, U. Annby, S. Gronowitz y L. A. Cohen. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2823.
51. H. Yamada, S. Aoyagi y C. Kibayashi. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3027.
52. R. C. Larock, M. J. Doty y S. J. Cacchi. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3270.
53. C. Coperet, T. Sugihara, G. Z. Wu, I. Shimoyama y E. Negishi. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3422.
54. H. Y. Liao y C. H. Cheng. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3711.
55. R. C. Larock y Q. P. Tian. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2002.
56. R. C. Larock, M. J. Doty y S. Cacchi. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4579.
57. J. A. Wendt, P. J. Gauvreau y R. D. Bach. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9921.
58. D. L. J. Clive, Y. Tao, A. Khodabocus, Y.-J. Wu, A. G. Angoh, S. M. Bennet, C. N. Boddy, L. Bordeleau, D. Kellner, G. Kleiner, D. S. Middelton, C. J. Nichols, S. R. Richardson y P. G. Vernon. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11275.
59. G. M. Anstead, R. J. Altenbach, S. R. Wilson y J. A. Katzenellenbogen. *J. Med. Chem.* **1988**, *31*.
60. G. M. Anstead, S. R. Wilson, R. Scott y J. A. Katzenellenbogen. *J. Med. Chem.* **1989**, *32*, 2163.
61. P. Galatsis, J. J. Manwell y J. M. Blackwell. *Can. J. Chem.* **1994**, *72*, 1656 y referencias allí citadas.
62. T. Keumi, K. Matsuura, N. Nakayama, T. Tsubota, T. Morita, I. Takahashi y H. Kitajima. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 557.
63. G. M. Anstead, J. L. Ensign, C. S. Peterson y J. A. Katzenellenbogen. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1485.
64. P. Hong, B. Cho y H. Yamazaki. *Chem. Lett.* **1979**, 339.
65. L. S. Liebeskind y M. S. South. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 5426.
66. I. R. Butler, W. R. Cullen, W. E. Lindsell, P. N. Preston y S. J. Rettig. *Chem. Commun.* **1987**, 2627.
67. I. R. Butler, J. E. Elliot y J. J. Houde. *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 1308.
68. R. C. Cambie, L. Chua Mui Mui, P. S. Rutledge y P. D. Woodgate. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *464*, 171.
69. N. P. Robinson, L. Main y B. K. Nicholson. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, C37.
70. A. Padwa, K. E. Krumpke, Y. Gareau y U. Chiacchio. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2523.
71. A. Padwa, D. J. Austin, Y. Gareau, J. M. Kassir y S. L. Xu. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2637.
72. R. C. Larock, Q. P. Tian y A. A. Pletnev. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3238.
73. K. Kokubo, K. Matsumasa, M. Miura y M. Nomura. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6941.
74. Kurakay Co Ltd Jpn Kokai Tokkyo Koho JP 81, 740 (Cl. C07C69/017). *Chem. Abstr.* **1982**, *96*, 68724b.
75. Kurakay Co Ltd Jpn Kokai Tokkyo Koho JP 82, 945 (Cl. C07C69/013). *Chem. Abstr.* **1982**, *96*, 199935u.
76. K. Samula y B. Cichy. *Acta Pol. Pharm* **1985**, *42*, 256.
77. L. S. Liebeskind, J. R. Gasdaska, J. S. McCallum y S. J. Tremont. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 669.
78. R. C. Cambie, M. R. Metzler, P. S. Rutledge y P. D. Woodgate. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *381*, C26.
79. R. C. Cambie, M. R. Metzler, P. S. Rutledge y P. D. Woodgate. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *398*, C22.
80. G. R. Clark, M. R. Metzler, G. Whitaker y P. D. Woodgate. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *513*, 109.
81. L. G. Quan, V. Gevorgyan y Y. Yamamoto. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3545.

82. V. Gevorgyan, L. G. Quan y Y. Yamamoto. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4089.
83. L. G. Quan, V. Gevorgyan y Y. Yamamoto. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9485.
84. S. Wimmer, P. Castan, F. L. Wimmer y N. P. Johnson. *Inorg. Chim. Acta* **1988**, *142*, 13.
85. H. Günther. "NMR-Spektroskopie". pp 115-118. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1992.
86. H. Friebolin. "Ein und zweidimensionale NMR-Spektroskopie". pp. 274-283. VCH, Weinheim, 1992.
87. R. C. Larock, M. J. Doty y S. Cacchi. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4579.
88. J. Vicente, J. A. Abad, B. López-Peláez-de-Dios, E. Martínez-Viviente y P. G. Jones. *Organometallics*, en prensa.
89. T. Yagyu, M. Hamada, K. Osakada y T. Yamamoto. *Organometallics*, **2001**, *20*, 1087.
90. M. Benito, C. Lopez, X. Morvan, X. Solans y M. Fontbardia. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4470.
91. G. Zhao, Q. G. Wang y T. C. W. Mak. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *574*, 311.
92. J. Vicente, J. A. Abad, R. Bergs, M. C. Ramírez de Arellano, E. Martínez-Viviente y P. G. Jones. *Organometallics*, **2000**, *19*, 5597.
93. R. C. Larock y C. K. Reddy. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3325.
94. K. R. Roesch y R. C. Larock. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 412.
95. Q. P. Tian y R. C. Larock. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3329.
96. T. F. Blackburn y J. Schwartz. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 157.
97. Y. Tamaru, Y. Yamada, K. Inoue, Y. Yamamoto y Z. Yoshida. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1286.
98. T. Yoshida, T. Okano y S. Otsuka. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1945.
99. M. L. Steingerwald, W. A. Goddard, III y D. A. Evans. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1994.
100. T. M. Frankcom, J. C. Green, A. Nagy, A. K. Kakkar y T. B. Marder. *Organometallics*, **1993**, *12*, 3688.
101. B. M. Trost y R. J. Kulawiec. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2027.
102. J. M. O'Connor y C. P. Casey. *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 307.
103. E. Hauptman, S. Saboetienne, P. S. White, M. Brookhart, J. M. Garner, P. J. Fagan y J. C. Calabrese. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8038.
104. C. Bonifaci, A. Cecon, A. Gambaro, P. Ganis, L. Mantovani y S. Santi. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *475*, 267.
105. H. J. R. De Boer y B. W. Royan. *J. Mol. Catal.* **1994**, *90*, 171 y referencias allí citadas.
106. R. L. Halterman. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 965.
107. A. Razavi, J. L. Atwood y M. Tanaka. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7529 y referencias allí citadas.
108. A. K. Kakkar, S. F. Jones, N. J. Taylor, S. Collins y T. B. Marder. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1454.
109. J. Lewis, R. P. R. y G. N. Ward. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 755.
110. D. O'Hare, V. Murphy, G. M. Diamond, P. Arnold y P. Mountford. *Organometallics*, **1994**, *13*, 4689 y referencias allí citadas.
111. A. Cecon, C. J. Elsevier, J. M. Ernsting, A. Gambaro, S. Santi y A. Benzo. *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *204*, 15.
112. G. Erker, M. Aulbach, M. Knickmeier, D. Wingbermuehle, C. Kruger, M. Nolete y S. Werner. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4590.
113. M. B. Honan, J. L. Atwood, I. Bernal y W. A. Herrmann. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *179*, 403.
114. Y. H. Han, M. J. Heeg y C. H. Winter. *Organometallics*, **1994**, *13*, 3009.
115. P. Scott, U. Rief, J. Diebold y H. H. Brintzinger. *Organometallics*, **1993**, *12*, 3094.
116. R. A. Fiato, P. Mushak y M. A. Battiste. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 869.
117. T. Tanase, T. Nomura, T. Fukushima, Y. Yamamoto y K. Kobayashi. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4578.
118. K. Nakasuji, M. Yamaguchi, I. Murata, K. Tatsumi y A. Nakamura. *Organometallics*, **1984**, *3*, 1257.
119. E. Samuel y M. Bigorgne. *J. Organomet. Chem.* **1969**, *19*, 9.
120. F. M. Alfás, T. R. Belderrain, E. Carmona, C. Graiff, M. Paneque y A. Tiripicchio. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *577*, 316.
121. W. J. Geary. *Coord. Chem. Rev.* **1971**, *7*, 81.

122. U. Edlung. *Org. Magn. Resonan.* **1977**, *9*, 593.
123. O. A. Taylor y P. E. Rakita. *Org. Magn. Resonan.* **1974**, *6*, 644.
124. D. Drago y P. S. Pregosin. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3191.
125. W. Faller, R. H. Crabtree y A. Habib. *Organometallics*, **1985**, *4*, 929.
126. R. M. Kowalesky, A. L. Reingold, W. C. Trogler y F. Basolo. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2460.
127. S. A. Westcott, A. K. Kakkar, G. Stringer, N. J. Taylor y T. B. Marder. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *394*, 777.
128. S. M. Ma y E. I. Negishi. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6345.



## IV. REACTIVIDAD FRENTE A ISOCIANUROS Y CO

### IV.1. INTRODUCCIÓN.

Los isocianuros (o isonitrilos) y el monóxido de carbono son especies isoelectrónicas, por lo que en muchos aspectos su comportamiento químico como ligandos es similar. Por ejemplo, ambos muestran tendencia a coordinarse a centros metálicos en bajos estados de oxidación como  $\text{Cr}^0, \text{Mo}^0, \text{W}^0, \text{Mn}^0, \text{Fe}^0, \text{Ni}^0$  ó  $\text{Pd}^0$ .<sup>[1,2]</sup> No obstante, existen entre ellos ciertas diferencias:<sup>[3]</sup>

- Al contrario que el CO, los isocianuros presentan un momento dipolar considerable, con el polo negativo situado en el carbono ( $\mu_{\text{CNPh}} = 3,44$  Debye,  $\mu_{\text{CO}} = 0,1$  Debye).
- La capacidad de los isonitrilos para actuar como ligandos puente no es tan pronunciada como la del CO, aunque sí que existen ejemplos, como  $[(\text{RNC})_3\text{Co}\{\mu\text{-CNR}\}_2\text{Co}(\text{CNR})_3]$  o  $[\text{Pd}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_5)_2(\mu\text{-XyNC})_2]$ .<sup>[4]</sup>
- La coordinación del CO a un metal siempre produce una disminución en la frecuencia de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ , mientras que en los isonitrilos puede producirse un desplazamiento tanto a mayores como a menores números de onda.
- Los isocianuros metálicos presentan mayor tendencia que los carbonilos a existir en estados de oxidación altos ( $\text{M}^{\text{II}}, \text{M}^{\text{III}}$ ), siendo los complejos descritos en este capítulo un ejemplo de ello ( $\text{Pd}^{\text{II}}$ ).

Estas dos últimas diferencias están motivadas por el hecho de que los isocianuros son mejores dadores  $\sigma$  que los carbonilos. La componente  $\sigma$  del enlace M-CO o M-CNR se debe a la cesión de densidad electrónica desde el HOMO del ligando, de simetría  $\text{sp}\sigma^*$ , a orbitales d del metal, y la retrodonación  $\pi$  se produce desde orbitales d llenos del metal al LUMO,  $\text{p}\pi^*$ , del ligando:



Figura IV.1.  
Componentes  $\sigma$  y  $\pi$  del enlace M-CNR.

En consecuencia, la componente  $\sigma$  supone un aumento en el orden de enlace C-O o C-N, y la retrodonación  $\pi$  una disminución del mismo. En los carbonilos metálicos la retrodonación  $\pi$  es más importante que la cesión  $\sigma$ , y por ello la frecuencia de la banda  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  en el espectro de IR disminuye siempre con respecto al CO libre. En los isocianuros, la importancia de la retrodonación  $\pi$  depende de la naturaleza del centro metálico y de R, por lo que al producirse la coordinación al metal la frecuencia de la banda  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  aumenta en algunos casos y en otros disminuye.

En lo que se refiere a paladio, existen bastantes carbonilos de  $\text{Pd}^0$ , tanto con CO terminal como puente,<sup>[5]</sup> mientras que hay muy pocos ejemplos con  $\text{Pd}^{\text{II}}$ .<sup>[6]</sup> En los complejos organometálicos se produce normalmente la inserción del CO en el enlace carbono-paladio, formándose acilos o aroilos de  $\text{Pd}^{\text{II}}$ .<sup>[7-9]</sup> Éste parece ser el paso determinante en la carbonilación de compuestos orgánicos catalizada por paladio,<sup>[10-13]</sup> así como en la copolimerización de monóxido de carbono y alquenos.<sup>[12,14-16]</sup> Dada su importancia, las reacciones de inserción de CO han sido extensamente investigadas.<sup>[17]</sup> Recientemente, en nuestro grupo de investigación se han estudiado con complejos de *orto*-aminofenilpaladio, obteniéndose productos de inserción en los que además se produce una inesperada oxidación del ligando *orto*-aminobenzóilo:<sup>[18,19]</sup>

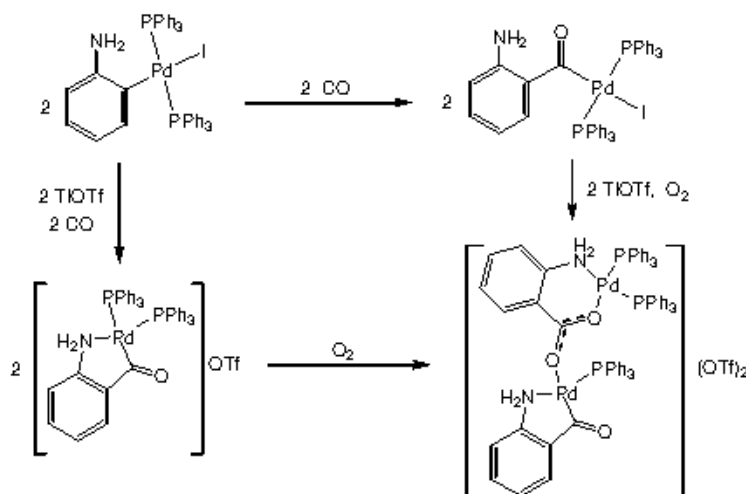


Figura IV.2.

Ejemplo de inserción de CO en un enlace carbono-paladio, seguida de la oxidación del ligando resultante por oxígeno atmosférico.

Por su parte, los isocianuros se coordinan a paladio dando complejos estables que suelen ser más fácilmente aislables que los carbonilos.<sup>[20]</sup> Cuando se trata de complejos de organopaladio, puede ocurrir la coordinación del isocianuro al metal,<sup>[20,21]</sup> aunque más frecuentemente se produce la formación de iminoácildrivados, como consecuencia de la inserción del isonitrilo en el enlace paladio-carbono alquílico,<sup>[8,22-25]</sup> arílico,<sup>[7,9,26-28]</sup>

vinílico<sup>[29]</sup> o alquínico.<sup>[30]</sup> De hecho, los complejos de organopaladio con isonitrilos coordinados son considerados intermedios en la formación de iminoacilcomplejos, para la que se ha propuesto el mecanismo de la Figura IV.3.<sup>[25-27,30,31]</sup> Según éste, en una primera etapa el isocianuro sustituiría a uno de los ligandos, produciéndose posteriormente la migración hacia él del grupo R y la reentrada del ligando. Este segundo paso sería el determinante de la velocidad de reacción, que se vería favorecida al aumentar el carácter electrofílico del isocianuro.<sup>[25]</sup>

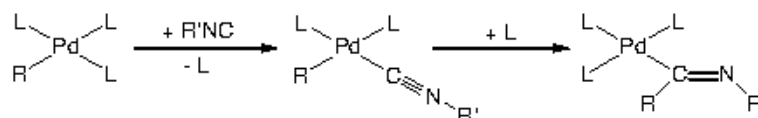


Figura IV.3.

Mecanismo propuesto para la inserción de isocianuros en el enlace carbono-paladio.

La química de Pd<sup>II</sup> con isocianuros es potencialmente más extensa que con monóxido de carbono, debido a la mayor estabilidad y accesibilidad de los complejos formados y a la variedad que proporcionan los sustituyentes R. Además del interés que tienen en sí mismas, las reacciones de inserción de isonitrilos en los enlaces  $\sigma$  carbono-paladio son objeto de estudio porque arrojan luz sobre las reacciones análogas de la especie isoelectrónica CO, cuya importancia en catálisis homogénea es mayor.<sup>[32]</sup> No obstante, también aquí hay diferencias de comportamiento entre ambos. Por ejemplo, mientras que las inserciones múltiples de monóxido de carbono en el enlace carbono-paladio son desconocidas, los isocianuros sí que las experimentan con facilidad. Se han descrito bastantes ejemplos de diinserciones,<sup>[23,27,30,33]</sup> entre las que destacan las selectivas en complejos dinucleares de paladio (Figura IV.4),<sup>[34]</sup> y de triinserciones, en las que el producto suele estabilizarse mediante la formación de un quelato de cinco miembros (Figura IV.5).<sup>[22,23]</sup> Incluso se ha observado la inserción consecutiva y alternada de monóxido de carbono e isocianuros (Figura IV.6).<sup>[8,35]</sup>

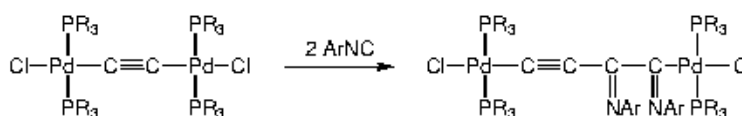


Figura IV.4.

Diinserción selectiva de un isocianuro en un complejo dinuclear de paladio.

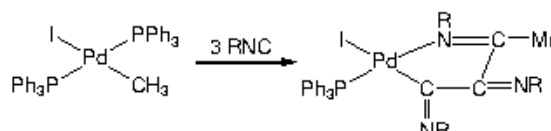


Figura IV.5.

Triinserción de un isocianuro en un enlace carbono-paladio.

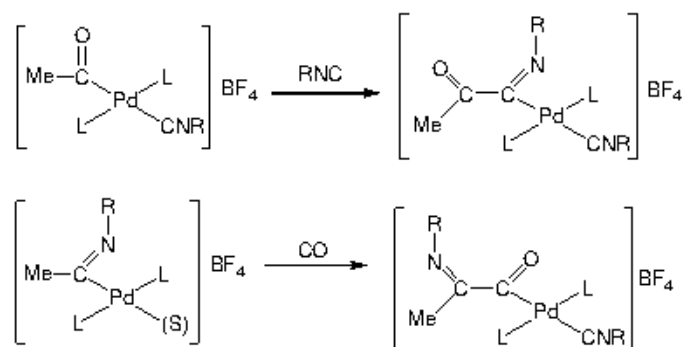


Figura IV.6.

Inserción de isocianuro y monóxido de carbono en un enlace carbono-paladio.

También es posible la formación de especies oligoméricas, que implican un número mayor de moléculas de isonitrilo y que son importantes en la polimerización helicoidal asimétrica de isocianuros mediada por paladio.<sup>[36,37]</sup>

En otros casos, la inserción del isonitrilo en el enlace carbono-paladio puede ir seguida de una transformación del ligando resultante para dar, por ejemplo, un fragmento  $\beta$ -cetoimino coordinado<sup>[31]</sup> o, después de un proceso de despaladiación, compuestos orgánicos.<sup>[4,26,31,38-41]</sup> Recientemente, miembros de nuestro grupo de investigación han preparado una cetenimina altamente funcionalizada, por reacción de un complejo de 2,3,4-trimetoxi-6-formilfenilpaladio con  $XyNC$ :<sup>[21]</sup>

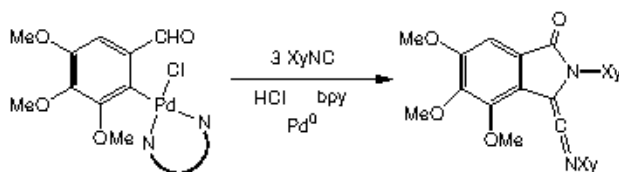


Figura IV.7.

Obtención de una cetenimina altamente funcionalizada por reacción de un complejo de aril-paladio con  $XyNC$ .

En este capítulo se describe la reactividad frente a monóxido de carbono e isocianuros ( $XyNC$  y  $^tBuNC$ ) de los aril-complejos de paladio del tipo **1**, **2** y **3**. A partir de ellos se han obtenido nuevos complejos de  $Pd^{II}$ , resultado de la inserción y coordinación de los isonitrilos, así como productos orgánicos formados en reacciones de descomposición. Esta investigación constituye una contribución al desarrollo de procedimientos de síntesis de heterociclos mediados por paladio.

## IV.2. PREPARACIÓN DE LOS PRODUCTOS.

## IV.2.1 Reacciones de inserción de isocianuros.

Los complejos **1-3** reaccionan con isocianuros dando diferentes resultados, según la naturaleza del complejo de partida y las condiciones de reacción:

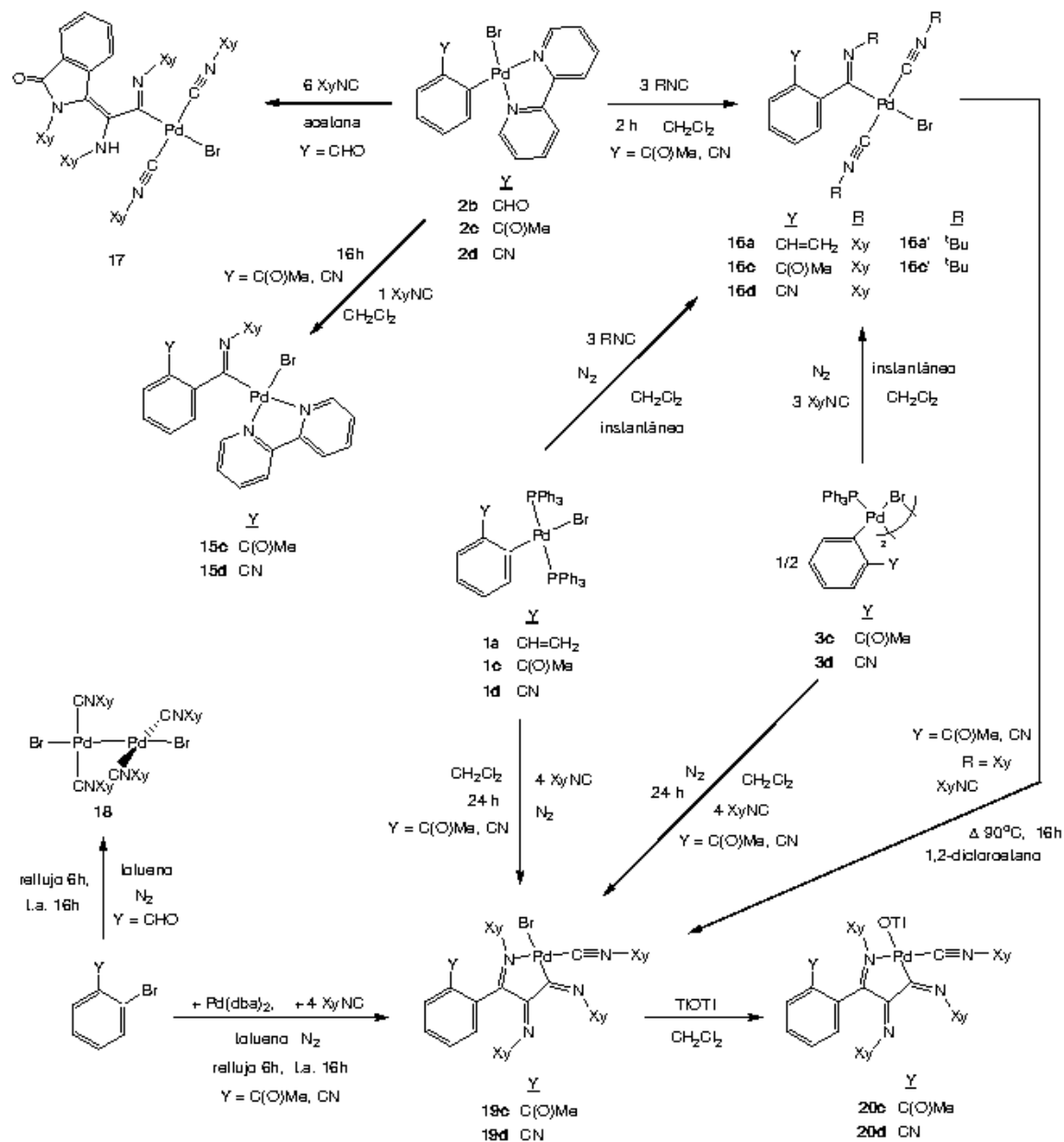


Figura IV.8.

Reactividad de los complejos **1a-d**, **2b-d** y **3b,c** frente a isocianuros.

Así, **2c** y **2d** reaccionan con  $\text{XyNC}$  en relación molar 1:1, produciéndose la inserción del isocianuro en el enlace carbono-paladio para dar **15c** y **15d**, respectivamente. Si se emplean tres o más equivalentes del isocianuro tiene lugar, además de la inserción, el desplazamiento del ligando bpy y la formación de **16c** y **16d**.

Las reacciones análogas con **2b** (*orto*-formilfenilcomplejo), no dan lugar a complejos del tipo **15** ó **16**, sino que se forman mezclas de productos que no se han podido identificar. No obstante, trabajando con un exceso mayor de isocianuro (cinco o más equivalentes), en acetona, bajo  $N_2$  y durante 20h, se produce la precipitación en el medio de **17**, resultado del desplazamiento de la bpy por  $XyNC$ , la inserción de tres isocianuros en el enlace carbono-paladio y la reacción de uno de ellos con el grupo formilo. El producto se aísla por filtración y lavado con acetona (rendimiento: 37%). Por evaporación de las aguas madres, adición de  $Et_2O$  y filtración se obtiene una mezcla del dímero de  $Pd^I$  [ $Pd_2Br_2(CNXy)_4$ ] (**18**) y un tercer producto que por su espectro de RMN de  $^1H$  parece bastante similar a **17**, pero que no ha podido ser separado de **18** (se descompone al intentar cromatografiarlo). El complejo **17** no puede aislarse si la reacción se deja transcurrir más tiempo (3 días), si se emplean menos equivalentes de  $XyNC$  o si se lleva a cabo en  $CH_2Cl_2$ . Si no se trabaja bajo  $N_2$  sólo se detecta **18**.

Los complejos con  $PPh_3$  **1c,d** y **3c,d** también reaccionan con tres equivalentes de  $XyNC$ , dando lugar a **16c** y **16d**. Sin embargo, en este caso hay que trabajar en atmósfera de  $N_2$  y aislar los productos inmediatamente, ya que con tiempos mayores de reacción se obtienen los complejos **19c** y **19d**, resultado de la inserción de tres moléculas de isocianuro en el enlace carbono-paladio y la coordinación al paladio del nitrógeno del isocianuro más próximo al arilo, formándose un quelato de cinco miembros. Cuando no se trabaja en atmósfera de  $N_2$  se obtienen mezclas complejas. Es de destacar que también se forman mezclas cuando a **16c,d**, ya aislados, se les adiciona  $PPh_3$ .

La reacción de **1a** (*orto*-vinilfenilcomplejo) con tres equivalentes de  $XyNC$  y bajo  $N_2$  también da lugar durante los primeros minutos a un complejo monoinsertado (**16a**) que puede aislarse. Cuando el tiempo de reacción es mayor se obtiene una mezcla que no se ha podido separar. El complejo **16a**, una vez aislado, se oscurece lentamente con el tiempo, aunque el espectro de RMN de  $^1H$  no se altera. Puede evitarse este oscurecimiento si se protege el producto de la luz.

Por su parte, los complejos con el ligando *orto*-formilfenilo y  $PPh_3$  (**1b** y **3b**) reaccionan con  $XyNC$  dando mezclas de productos entre los que se encuentran **18** y **17**, pero que no se han podido separar.

Cuando **16c** y **16d** se calientan en 1,2-dicloroetano en presencia de un equivalente de  $XyNC$  se produce su conversión a los complejos triinsertados **19c** y **19d**. Con **16a**, por el contrario, se forma de nuevo una mezcla de productos.

Los complejos **19c** y **19d** son también accesibles por adición oxidante de *orto*-bromoacetofenona u *orto*-bromobenzonitrilo a  $[Pd(dba)_2]$  en presencia de cuatro equivalentes de  $XyNC$ . En estas condiciones, el *orto*-bromoestireno da lugar a una

mezcla de productos, mientras que con *orto*-bromobenzaldehído se forma **18** (rendimiento: 71%).

Por otro lado, **8a** reacciona con  $XyNC$  en proporción 1:3 y bajo  $N_2$  formando la especie catiónica **21a** (Figura IV.9), mientras que con **7c** se obtiene una mezcla de productos que no se han podido caracterizar (Figura IV.10). Lo mismo ocurre cuando se intenta coordinar al paladio el oxígeno del grupo aceto de **15c** y **16c**, por reacción con  $TlOTf$ .

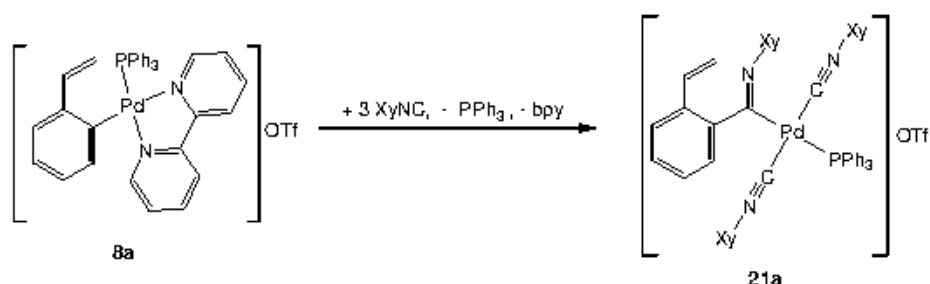


Figura IV.9.  
Obtención de **21a** a partir de **8a**.

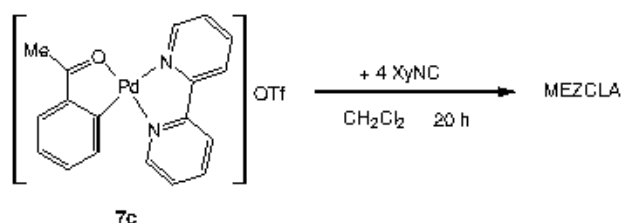


Figura IV.10.  
Reacción de **7c** con  $XyNC$ .

Finalmente, se han preparado los complejos **16a'** y **16c'**, utilizando  $t\text{BuNC}$  en vez de  $XyNC$ , con el fin de comparar su reactividad en la formación de productos orgánicos con la de sus análogos **16a** y **16c** (véase sección siguiente). Estos productos se forman a partir de **1a** y **2c** respectivamente, en condiciones similares a las descritas para **16a,c** (Figura IV.8). No obstante, en el caso de **16a'** hay ciertas diferencias. Por ejemplo, al ser soluble en  $\text{Et}_2\text{O}$  hay que precipitarlo con hexano y, tal vez por este motivo, contiene una impureza que no ha podido ser eliminada por completo y que da lugar a señales en la zona de aromáticos del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  y a un pico a 29,4 ppm en el de  $^{31}\text{P}$ . La reacción es un poco más limpia si se emplean cuatro equivalentes de  $t\text{BuNC}$  en lugar de tres. La impureza se puede eliminar parcialmente por agitación del producto en abundante hexano durante 16 h, o disolviéndolo repetidamente en  $\text{Et}_2\text{O}$  y desechando la parte insoluble, pero en ambos casos se pierde hasta un 50% de rendimiento.

### IV.2.2. Obtención de compuestos orgánicos.

La descomposición de los productos cuya síntesis se ha descrito en el apartado anterior podría dar lugar a la formación de especies orgánicas de interés. Un posible punto de entrada sería la reacción con TlOTf. Ello daría lugar a la precipitación de BrTl y a la sustitución del bromo por el grupo triflato, cuya labilidad podría iniciar el proceso de descomposición. Así, **16c** y **16c'** reaccionan con TlOTf formando las isoindolinonas **22** y **22'**:

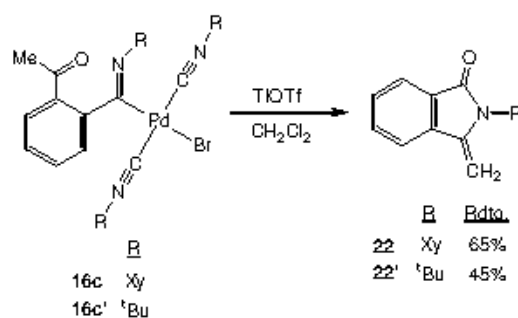


Figura IV.11.  
Obtención de **22** y **22'** por descomposición de **16c** y **16c'**.

El compuesto **22** es un sólido blanco cristalino que ha podido ser caracterizado por difracción de rayos X, mientras que **22'** es un líquido que se descompone en pocos días, aunque ha podido ser caracterizado por RMN y espectrometría de masas.

Con el fin de obtener más datos acerca de estas reacciones (véase la pág. 118) se preparó el complejo **16c\***, por reacción de  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{C}(\text{O})\text{Me}\}-6-(\text{OMe})_3-2,3,4)\text{Br}(\text{bpy})]$ <sup>[42]</sup> con XyNC, de un modo análogo al empleado para **16c** y **16c'**. La reacción de **16c\*** con TlOTf da también una isoindolinona (**22\***, rendimiento: 68%):

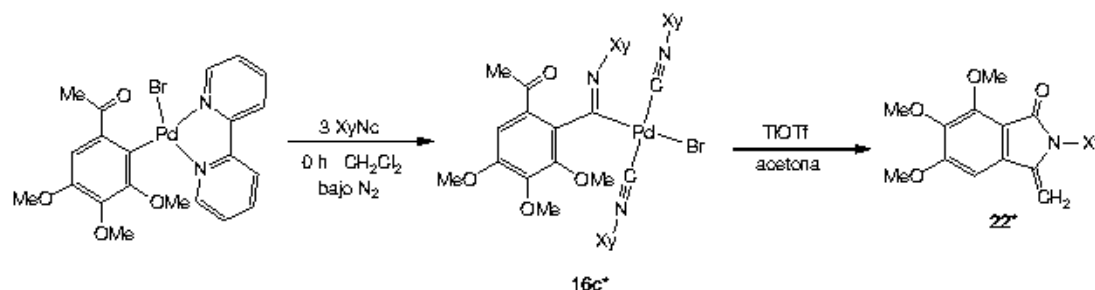


Figura IV.12.  
Formación de **16c\*** y **22\***.

Se ha intentado preparar **22** por reacción de *orto*-bromoacetofenona y XyNC catalizada por **16c** (10%, acetona a t.a. ó DMF a 90°C, Tl<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) o por [Pd(dba)<sub>2</sub>] (10%, DMF, 90°C, TlOTf) pero sin éxito, ya que no se detectó la formación de **22** ni de ningún otro producto de interés.

Un resultado curioso se produce cuando la reacción de **16c'** con TlOTf se lleva a cabo en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sin destilar, ya que entonces se forma la mezcla de productos que se indica en la Figura IV.13. Como puede observarse, en algunos de ellos aparece un grupo etóxido que debe proceder del EtOH presente en el  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  comercial (hasta un 0,1%). Esta susceptibilidad a la presencia de EtOH diferencia a **16c'** de **16c**, cuya reacción con TlOTf para dar **22** no se ve afectada por él.

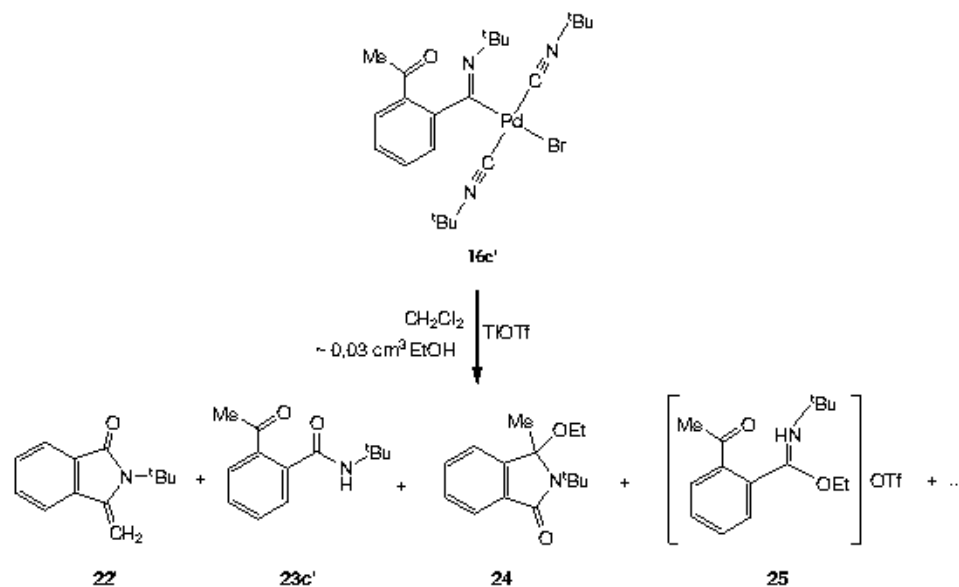


Figura IV.13.  
Productos adicionales a **22'** que se forman en la reacción de **16c'** con TlOTf y EtOH.

La proporción en que se forman todos estos productos depende de la cantidad de EtOH que haya en el medio. Si el  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se destila doblemente, primero sobre  $\text{P}_2\text{O}_5$  y luego sobre  $\text{CaCO}_3$ , se consigue eliminar todo el EtOH y sólo se forma **22'**. Si a ese  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  destilado se le añade una gota de EtOH en la reacción, el resultado es un 17% de **22'**, un 32% de **23c'** y un 24% de **24**, más un aceite amarillo formado por **25** y otro producto que no se ha podido identificar, pero que parece ser el resultado de la polimerización del  ${}^t\text{BuNC}$ . Si se adicionan cantidades mayores ( $1 \text{ cm}^3$  de EtOH en  $15 \text{ cm}^3$  de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), o si se emplea el EtOH como disolvente, se forma una mezcla de otros productos entre los que únicamente se ha podido identificar **23c'**.

La reacción de **16d** (*orto*-cianofenilcomplejo) con TlOTf da una mezcla de productos que no se han podido identificar. Lo mismo ocurre con **16a** (*orto*-vinilfenilcomplejo), aunque si en este último caso se burbujea CO por la reacción es posible aislar la amida **23a** (Figura IV.14). Sorprendentemente, ésta no se forma en ausencia de CO, aunque en su lugar se burbujee  $\text{N}_2$  ó  $\text{H}_2$ , o se añadan unas gotas de agua destilada.

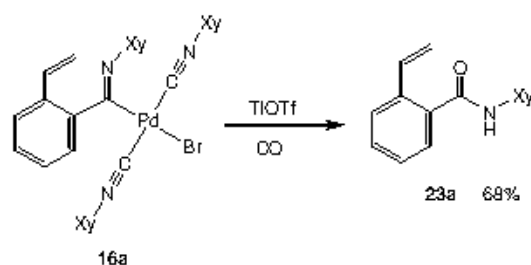


Figura IV.14.

Obtención de **23a** por descomposición de **16a** en presencia de CO.

Por el contrario, en la reacción similar a partir de **16a'** (con o sin CO) se obtiene de forma inesperada *orto*-cianoestireno (**26**), con un rendimiento del 39%:

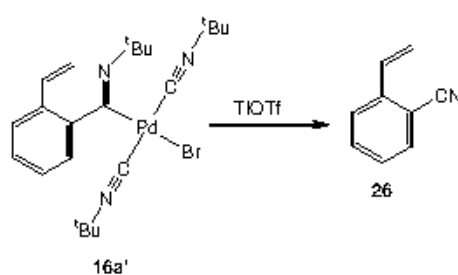


Figura IV.15.

Formación de *orto*-cianoestireno, **26**, a partir de **16a'**.

La presencia de CO no influye en la reactividad de **16c** con TlOTf, que sigue dando lugar a **22**.

Por otra parte, la reacción de **17** con TlOTf produce también la descomposición del complejo. En este caso se forman dos tautómeros, **27** y **27'** (Figura IV.16), que no se pueden separar por cromatografía en capa fina preparativa (forman una sola banda), pero sí por diferencia de solubilidad en Et<sub>2</sub>O. Ésta se debe probablemente a la formación de puentes de hidrógeno, que hacen que al llevar a sequedad una disolución de ambos compuestos en Et<sub>2</sub>O y readicionar el disolvente, el producto mayoritario no se redisuelva, pudiendo así ser aislado y caracterizado (véase el Capítulo VI, Parte Experimental). La proporción **27:27'** es de 2:3.

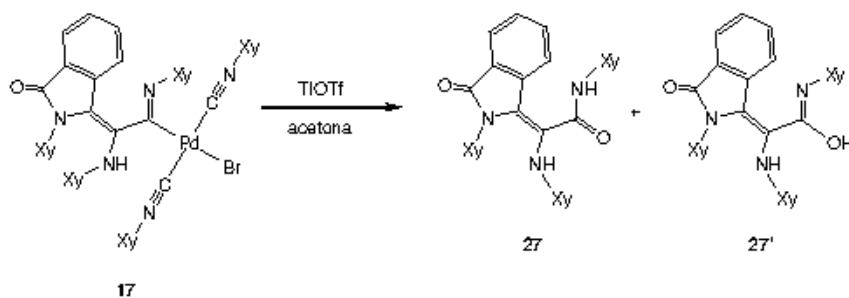


Figura IV.16.

Formación de los tautómeros **27** y **27'** a partir de **17**.

Una vez separados y en estado sólido, **27** y **27'** son estables y no se interconvierten entre sí. Sin embargo, **27'**, disuelto en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y calentado a reflujo durante 16h, se convierte completamente en **27**. En  $\text{CDCl}_3$ , **27** es estable durante días mientras que **27'** se transforma parcialmente en él, además de descomponerse un poco. Se ha observado también que la adición de un ácido no provoca la interconversión de los productos.

Cuando la misma reacción se lleva a cabo en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  comercial aparecen de nuevo especies imprevistas debido a la presencia de EtOH. Además de **27** y **27'** se forma un tercer producto, **28**, que es el análogo a **27'** con un grupo etóxido en vez de un hidróxido (Figura IV.17). La proporción de **28** depende de la cantidad de EtOH presente (el rendimiento oscila entre el 15 y el 40%), y se separa fácilmente de la mezcla **27+27'** por cromatografía en placa fina preparativa. Si se emplea  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  doblemente destilado y se añade una gota de EtOH a la reacción, el rendimiento de **28** es del 18% y el de **27+27'** del 58%, siendo la proporción **27:27'** de 2:1.

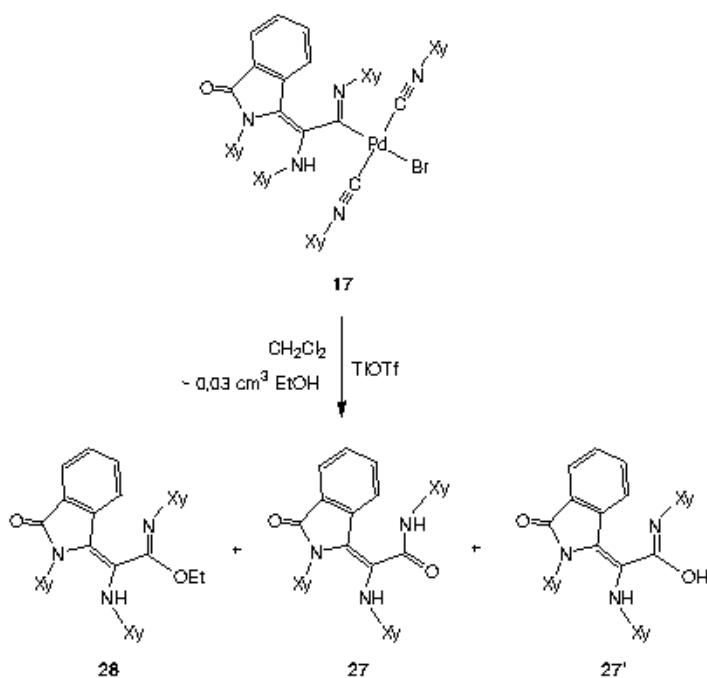


Figura IV.17.

Formación de **28**, además de **27** y **27'**, debido a la presencia de EtOH en la reacción de **17** con TlOTf.

Los otros complejos triinsertados (**19c** y **19d**) no se descomponen al reaccionar con TlOTf, sino que se produce la sustitución del bromo por triflato, formándose los complejos estables **20c** y **20d** (Figura IV.8).

### IV.2.3. Reacciones con CO.

Las reacciones con CO de los aril-complejos descritos en el Capítulo I y en la Sección IV.2.1 del presente no han dado lugar a nuevos complejos resultado de la inserción del CO en el enlace carbono-paladio. Por lo general, se recupera el producto de partida o, si la reacción se lleva a cabo en presencia de TlOTf, se produce descomposición y se forman mezclas complejas. Únicamente en los dos casos que se describen a continuación ha sido posible aislar e identificar un producto mayoritario.

Cuando **1c** y **2c** reaccionan con CO y TlOTf en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sin destilar se forma **29**, debido a la presencia de EtOH en el disolvente (véase la pág. 109). El resultado es el mismo si se emplea CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> destilado y se adiciona una gota de EtOH.

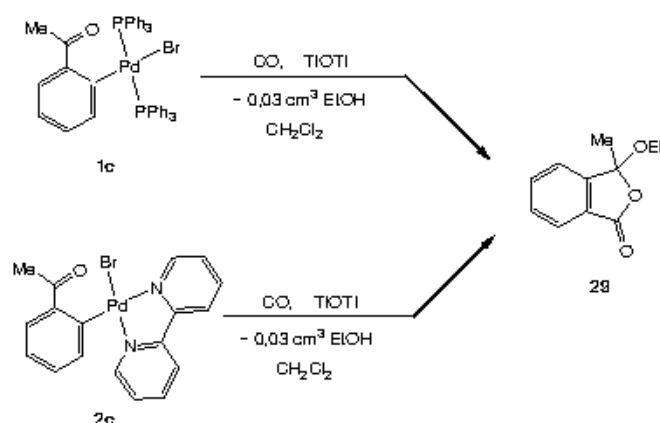


Figura IV.18.  
Formación de **29** por reacción de **1c** ó **2c** con CO y TlOTf en presencia de EtOH.

En ausencia de EtOH (empleando CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> destilado o acetona), se forman mezclas de productos, que en el caso de **2c** no han podido ser identificados. Con **1c**, sin embargo, sí se ha aislado como producto mayoritario 3-metilenftalida, **30** (rendimiento: 32%).

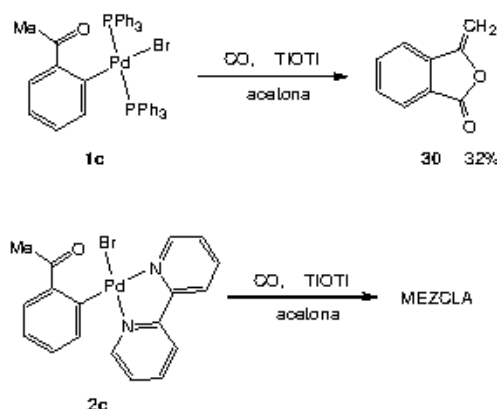


Figura IV.19.  
Formación de **30** por reacción de **1c** con CO y TlOTf en ausencia de EtOH, y de mezclas en la misma reacción con **2c**.

### IV.3. DISCUSIÓN.

Como se ha comentado en la introducción, la inserción de un isocianuro en el enlace carbono-paladio es un proceso bien conocido,<sup>[7,26-28]</sup> si bien la mayor parte de los estudios que se han realizado sobre este tema se han llevado a cabo en complejos con fosfinas,<sup>[9,23,27,31,34,43]</sup> y sólo unos pocos en derivados con bpy.<sup>[25,44]</sup>

Los resultados obtenidos con **2c** y **2d** (Figura IV.8) están en la línea de los publicados por Delis y colaboradores:<sup>[25]</sup> monoinserción sin desplazamiento de la bpy cuando se emplea un equivalente de XyNC (**15c,d**), y con desplazamiento por dos isocianuros si la reacción se lleva a cabo en proporción 1:3 (**16c,d**). Sin embargo, cuando se trabaja en proporción 1:2 hay diferencias de comportamiento entre **2c,d**, que dan lugar a **15c,d** (aunque un poco impurificados), y los metilcomplejos de Delis *et al.*, en los que hay desplazamiento de la bpy.<sup>[25]</sup> También hay diferencias entre **2c,d** y los *orto*-aminofenilcomplejos de paladio estudiados por otros miembros de nuestro grupo de investigación, en los que siempre se desplaza la bpy, aún cuando la reacción se lleve a cabo en proporción 1:1.<sup>[44]</sup>

En cuanto a los complejos con fosfinas, es normal que se produzcan inserciones múltiples, habiéndose descrito complejos triinsertados de paladio similares a **19c,d**.<sup>[22,23]</sup> También se conocen ejemplos de triinserciones con otros metales (y sin fosfinas) como manganeso,<sup>[45,46]</sup> hierro<sup>[47]</sup> y níquel.<sup>[48-50]</sup> Numerosas investigaciones indican que la inserción de varios isocianuros en el enlace carbono-paladio tiene lugar paso a paso:<sup>[23]</sup>

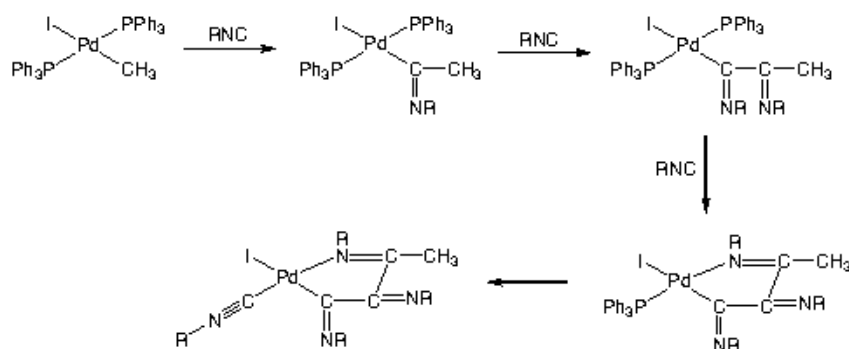


Figura IV.20.  
Inserción de isocianuros paso a paso en el enlace carbono-paladio.

El que se produzca mono, di o triinserción depende de factores tanto electrónicos como estéricos, que todavía no han sido claramente determinados. Así, se ha observado que el complejo *trans*-[PdIMe(PPh<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] reacciona con ciclohexilisocianuro en proporción 1:1, 1:2 y 1:3, formándose respectivamente los productos mono-, di- y triinsertados, y sin embargo no reacciona con XyNC.<sup>[22]</sup> Por el contrario, los complejos *trans*-[PdIMe(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] y *trans*-[PdBrPh(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] sí que reaccionan con XyNC ó 2,4,6-mesitilisocianuro dando productos triinsertados, incluso cuando se trabaja en proporción

1:1. Con  $2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NC}$  no hay reacción y con *para*-nitrofenilisocianuro en proporción 1:1 se produce únicamente una monoinsertión.<sup>[23]</sup> Llama la atención el hecho de que en todas estas reacciones no se tomaron precauciones contra la presencia de oxígeno, mientras que para obtener los complejos del tipo **16** y **19** a partir de **1a,c,d** y **3c,d** es necesario trabajar en atmósfera de  $\text{N}_2$  (Figura IV.8).

La estructura de quelato de cinco miembros de los complejos triinsertados **19c** y **19d** les confiere una gran estabilidad y los hace muy poco reactivos. Por ello, aunque haya exceso de isocianuro en el medio no se producen más inserciones. En las reacciones con monóxido de carbono o alquinos, y en presencia de  $\text{TfOTf}$ , ocurre únicamente la sustitución del bromo por triflato, sin alteración del anillo quelato, formándose **20c** y **20d** (Figura IV.8).

El resultado de la adición oxidante de los *orto*-bromoarenos  $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrY}$  sobre  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$  en presencia de  $\text{XyNC}$  depende de la naturaleza del grupo Y:

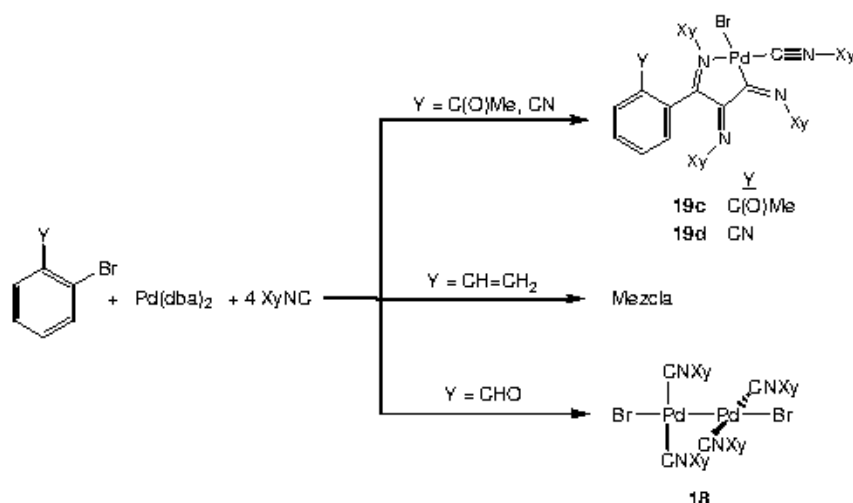


Figura IV.21.

Adición oxidante de  $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrY}$  sobre  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$  en presencia de  $\text{XyNC}$ .

Cuando  $\text{Y} = \text{NH}_2$ , otros miembros de nuestro grupo de investigación han obtenido un complejo ciclopaladiado con una molécula de isocianuro insertada y otra coordinada:<sup>[44]</sup>

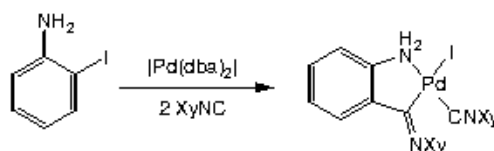


Figura IV.22.

Adición oxidante de *orto*-iodoanilina sobre  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$  en presencia de  $\text{XyNC}$ .

El dímero de Pd<sup>I</sup> **18** había sido preparado previamente por reacción de [Pd<sub>2</sub>(μ-Br)<sub>2</sub>(P<sup>t</sup>Bu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] con XyNC:<sup>[51,52]</sup>

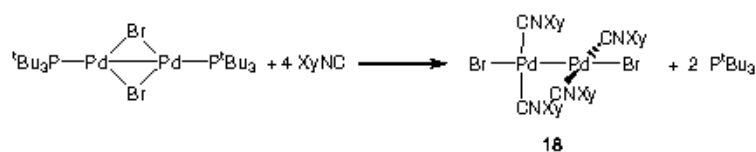


Figura IV.23.  
Obtención del dímero de Pd<sup>I</sup> **18**.

Compuestos similares habían sido también obtenidos por reacción de isocianuros con [Pd(dba)<sub>2</sub>] y [PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>],<sup>[53,54]</sup> aunque el primer procedimiento de síntesis fue la reacción de comproporción entre [Pd(<sup>t</sup>BuNC)<sub>4</sub>] y [PdX<sub>2</sub>(<sup>t</sup>BuNC)<sub>4</sub>].<sup>[55]</sup> Estos productos constituyen la unidad más simple para estudiar las interacciones paladio-paladio, de gran importancia en el empleo de complejos polinucleares como catalizadores.<sup>[56]</sup> A pesar de contener iones d<sup>9</sup>, estos dímeros son diamagnéticos debido al enlace intermetálico. Se han preparado también complejos de este tipo con diisocianuros puente:<sup>[57]</sup>

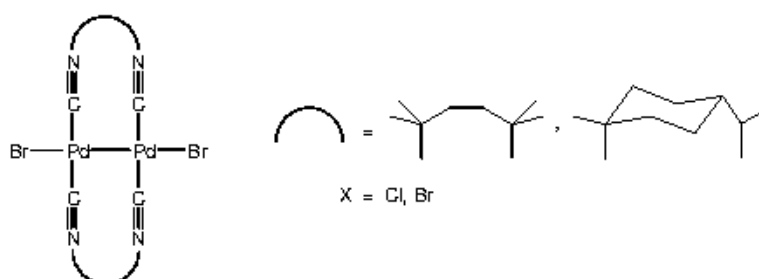


Figura IV.24.  
Dímeros de Pd<sup>I</sup> con diisocianuros puente.

Para la formación de **17** a partir de **2b** proponemos el mecanismo de la Figura IV.25. Primero tendría lugar la triinserción del isocianuro y el desplazamiento de la bpy, seguido del ataque del nitrógeno del primer isocianuro insertado al carbono carbonílico, la desprotonación del grupo formilo y la protonación del nitrógeno de otro de los isocianuros insertados. La fuerza motriz de este proceso sería la estabilidad del producto final. Con el ligando *orto*-acetilfenilo (reacción con **2c**), no se puede producir la migración final de hidrógeno, por lo que el ataque al carbonilo por parte del nitrógeno del isocianuro insertado más próximo no conduce a ningún producto estable. En su lugar se prefiere la coordinación de este nitrógeno al paladio para formar el quelato de cinco miembros **19c**.

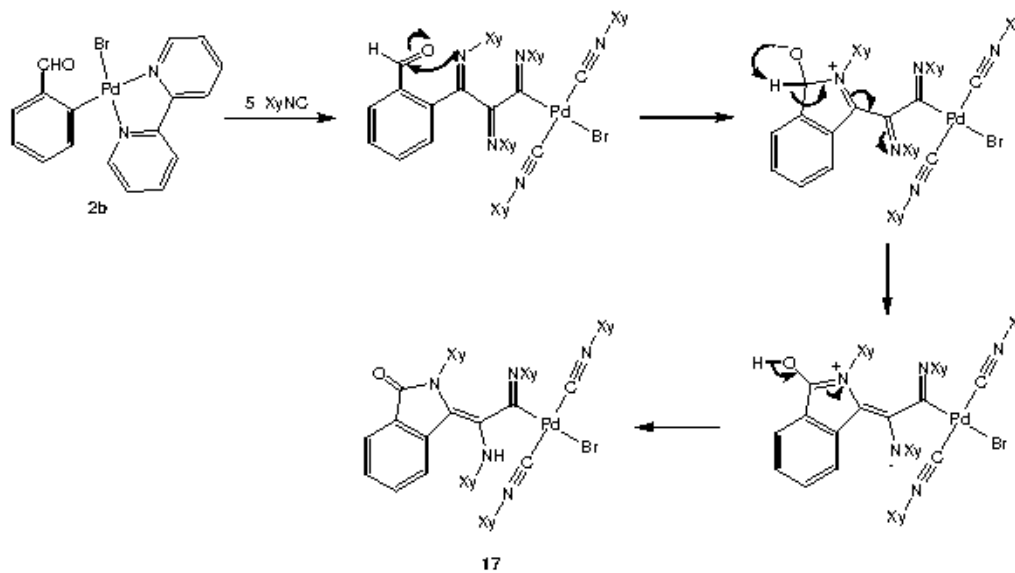


Figura IV.25.  
Mecanismo propuesto para la Formación de 17.

Como se ha comentado, la mayoría de los complejos descritos se descomponen al reaccionar con TfOTf. En algunas de estas reacciones se han aislado productos orgánicos mayoritarios, cuya formación se debe por lo general a la sustitución del fragmento metálico por un grupo OH, tomado de la humedad presente en el disolvente ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  o acetona). Tal como se esquematiza en la Figura IV.26, al producirse la sustitución del ligando bromo por triflato, de carácter más lábil y electroceptor, el carbono imínico unido a paladio aumentaría su electrofilia, haciéndose susceptible a un ataque nucleofílico por parte del agua presente en el medio:

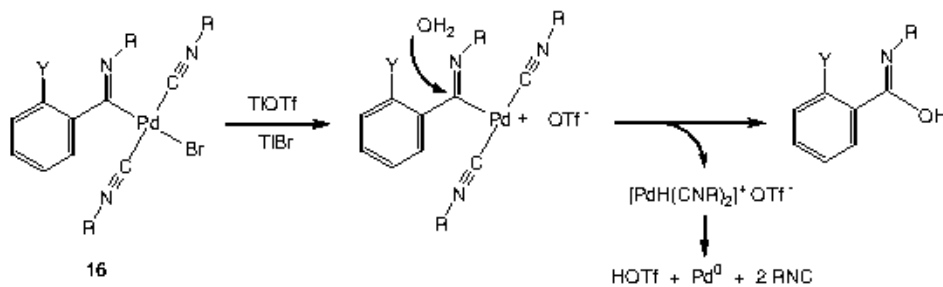


Figura IV.26.  
Primer paso propuesto para la formación de productos orgánicos en la reacción de los complejos tipo 16 con TfOTf.

Esta sustitución iría seguida de transformaciones tales como una simple tautomería, como en **23a** (Figura IV.27), o una interacción con el grupo Y, como en **22** y **22'** (Figura IV.28). Como subproductos se obtendrán TIBr, HOTf,  $\text{Pd}^0$  y 2 RNC, que no se indicarán en los siguientes esquemas.

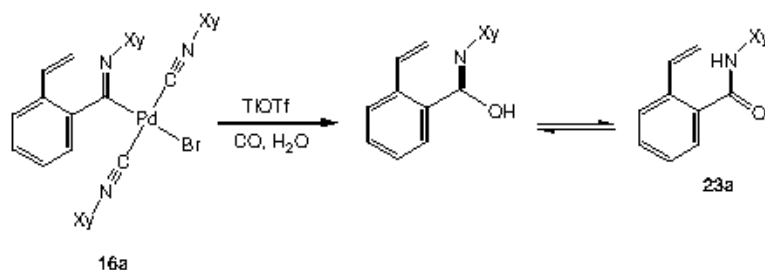


Figura IV.27.  
Formación de 23a.

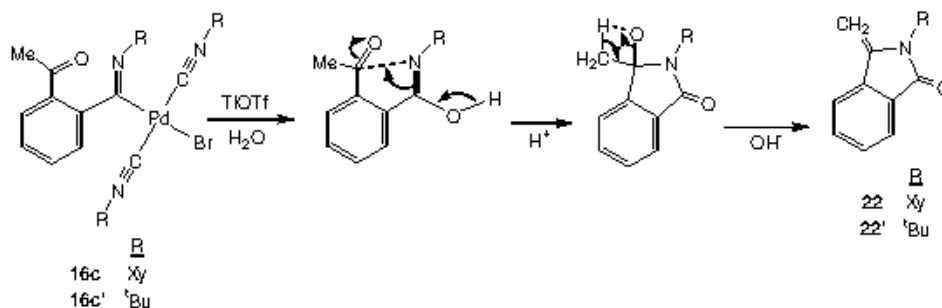


Figura IV.28.  
Formación de 22 y 22'.

Resulta difícil explicar por qué es necesaria la presencia de CO para la formación de 23a. Si en su lugar se burbujea  $N_2$  ó  $H_2$ , o se adicionan unas gotas de agua destilada, se generan mezclas complejas. Tal vez el CO dé lugar a un carbonilo catiónico que facilite el ataque del agua. En su ausencia la reacción transcurriría por otros caminos.

El complejo 16a' se preparó con el objetivo de comparar su reactividad con la de 16a. Sin embargo, como se ha comentado en la pág. 107, contiene una impureza que no se ha podido eliminar. Cuando se hace reaccionar con TlOTf, el producto mayoritario no es una amida similar a 23a, sino *orto*-cianoestireno (26, Figura IV.29), cuyos espectros de RMN de  $^1H$  y  $^{13}C$  coinciden con los que se encuentran en la bibliografía.<sup>[58]</sup> Este comportamiento inesperado podría ser debido a la impureza presente en 16a'.

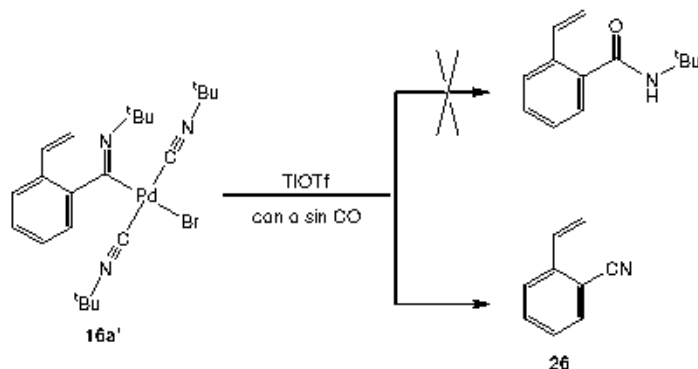


Figura IV.29.  
Reacción de 16a' con TlOTf. No se forma una amida similar a 23a, sino *orto*-cianoestireno.

**22** y **22'** pertenecen a un grupo de compuestos llamados isoindolinonas (ftalamidinas). Éstas han atraído un interés considerable por su actividad farmacológica, especialmente las que tienen un sustituyente alquilideno en la posición 3.<sup>[59-66]</sup> Además, varios alcaloides naturales (neuvamina,<sup>[59,60]</sup> lennoxamina,<sup>[59,61]</sup> pictonamina<sup>[67]</sup>) o moléculas con actividad antitumoral<sup>[68]</sup> contienen en su estructura un fragmento isoindolinona. Sin embargo, los métodos de síntesis de 3-alquilidenisoindolin-1-onas son escasos.<sup>[69-73]</sup> En ellos no se emplean isonitrilos.

La formación de **22** y **22'** a partir de **16a** y **16a'**, puede explicarse mediante dos mecanismos distintos: el ya comentado de hidrólisis seguida de una interacción con el acetilo (Figura IV.32. A) y otro más complejo que consistiría en una transposición del grupo metilo (Figura IV.32. B).

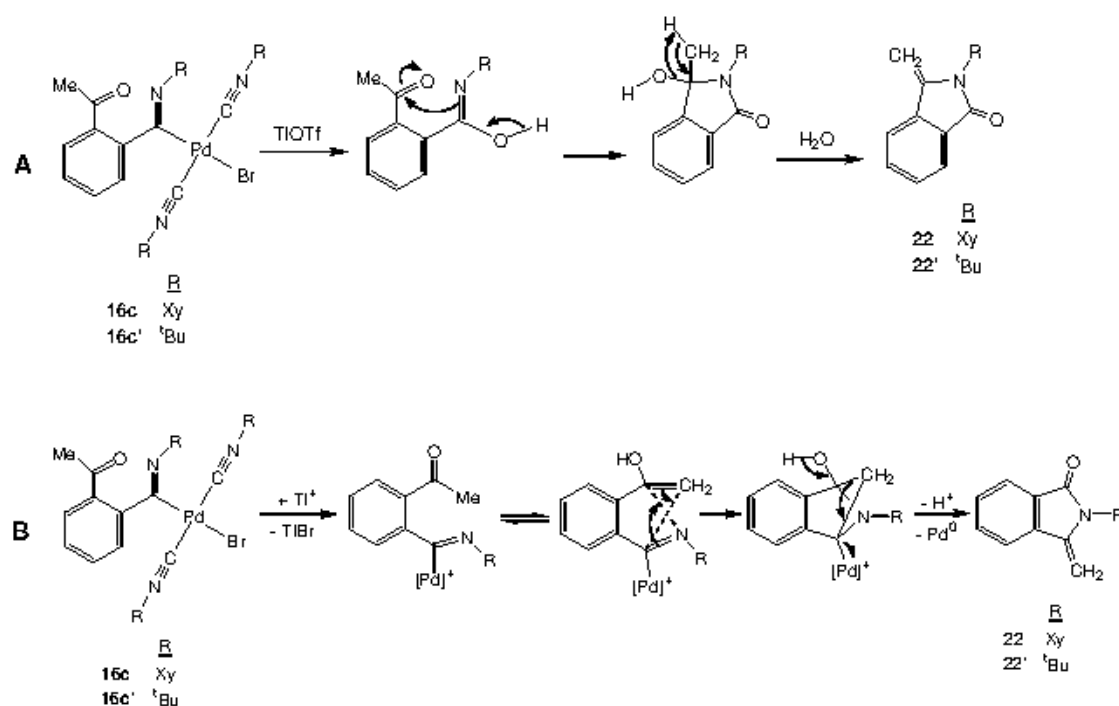


Figura IV.32.

Dos posibles mecanismos para la Formación de **22** y **22'** a partir de **16a**, **a'**.  
 A: hidrólisis seguida de interacción con el acetilo. B: transposición del grupo metilo.

Con el fin de descartar uno de ellos, se preparó el complejo **16c\***, análogo a **16c** pero con tres grupos metoxilo en el ligando arilo. En su reacción con TiOTf se obtiene la isoindolinona **22\***, cuya estructura ha sido resuelta por difracción de rayos X (Figura IV.59). La posición de los metoxilos en este producto descartaría el mecanismo de transposición de metilo (B) y estaría de acuerdo con el mecanismo de hidrólisis (A):

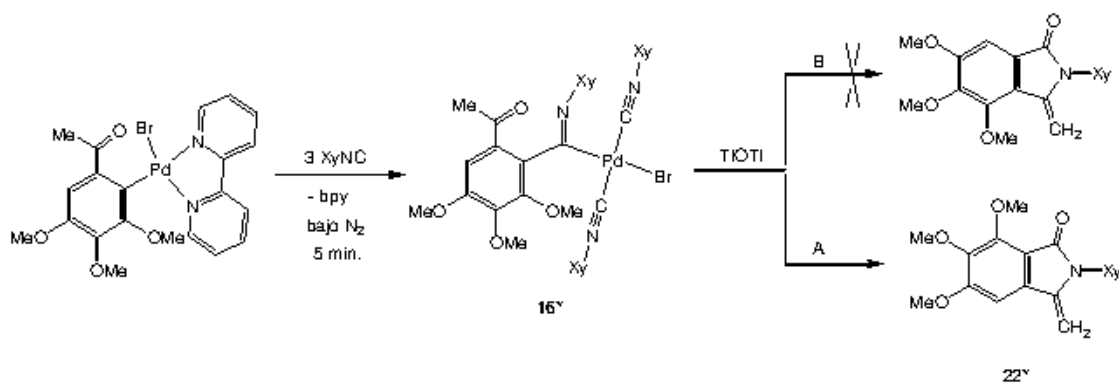


Figura IV.33.

Obtención de **16c\*** a partir de  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{C}(\text{O})\text{Me}\}-6-(\text{OMe})_3-2,3,4)\text{Br}(\text{bpy})]$  y de **22c\*** a partir de **16c\***.  
Ruta A: hidrólisis. Ruta B: transposición del grupo metilo.

La reacción de  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{C}(\text{O})\text{Me}\}-6-(\text{OMe})_3-2,3,4)\text{Br}(\text{bpy})]$ <sup>[42]</sup> con  $\text{XyNC}$  para obtener **16c\*** debe hacerse bajo  $\text{N}_2$  y sólo durante unos minutos. En caso contrario se forma el dímero de  $\text{Pd}^{\text{I}}$ , **18**. Este problema no se presentaba en la síntesis de **16c,c'** a partir de **2c**. El fragmento  $\text{C}_6\text{H}_4\{\text{C}(\text{O})\text{Me}\}-5-(\text{OMe})_3-1,2,3$  está presente en moléculas orgánicas de interés farmacéutico.<sup>[74-76]</sup>

La formación de **27** y **27'** por reacción de **17** con  $\text{TlOTf}$  también sería consecuencia de un proceso de hidrólisis. A diferencia de **23a** (Figura IV.27), aquí pueden aislarse los dos tautómeros:

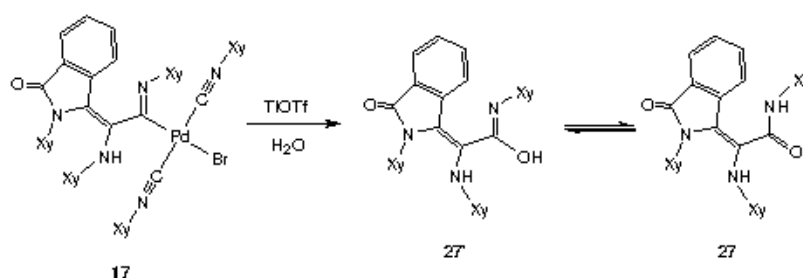


Figura IV.34.

Formación de **27** y **27'** a partir de **17**.

Si en el medio de reacción hay  $\text{EtOH}$  se forma además **28** (Figura IV.17), que sería consecuencia del ataque nucleofílico al carbono imínico de **17** por parte del  $\text{EtOH}$  en vez del agua.

Como ya se comentó, la presencia de  $\text{EtOH}$  también influye en la reacción de **16c'** con  $\text{TlOTf}$ , en la que además de **22'** se obtienen en esas condiciones los compuestos **23c'**, **24** y **25**. Este último aparece mezclado con un aceite amarillo del que no se ha podido separar, y que no ha podido ser caracterizado, pero que parece ser resultado de la polimerización del isocianuro.

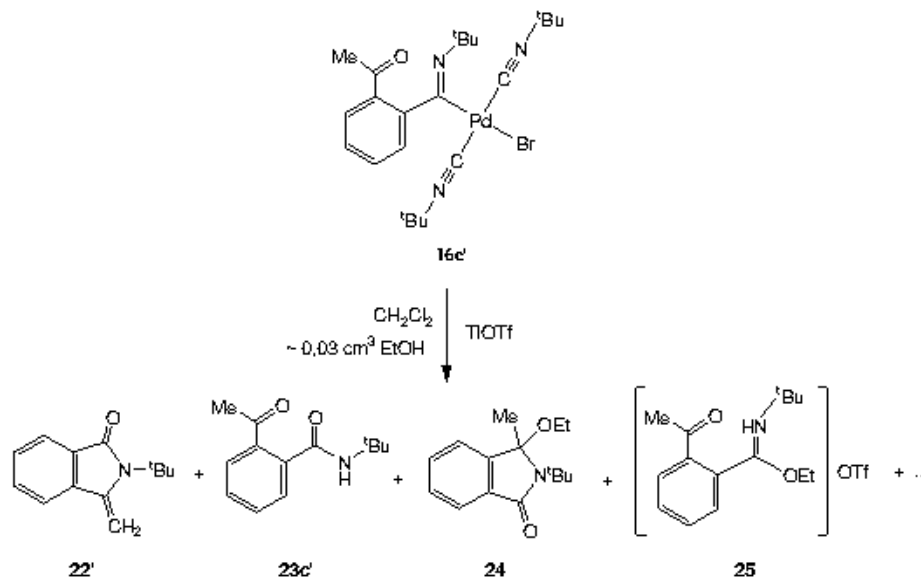


Figura IV.35.  
Reacción de de **16c'** con TlOTf en presencia de EtOH.

La formación de **23c'** se explicaría por el mismo mecanismo de hidrólisis-tautomería descrito en la Figura IV.27 para **23a**. Este proceso de hidrólisis-tautomería conducente a **23c'** estaría en competencia con el de hidrólisis-ciclación con pérdida de H<sub>2</sub>O que daría lugar a **22'** (Figura IV.28), y que sería el único operante en ausencia de EtOH.

El compuesto **24** sería resultado del ataque nucleofílico al carbono imínico del complejo de partida por parte de un grupo EtO<sup>-</sup> en vez de un OH<sup>-</sup> (al igual que **28**). A continuación, se produciría la adición del enlace C-OEt al grupo carbonilo, y una isomerización para formar la lactama **24**, como se indica en la Figura IV.37.

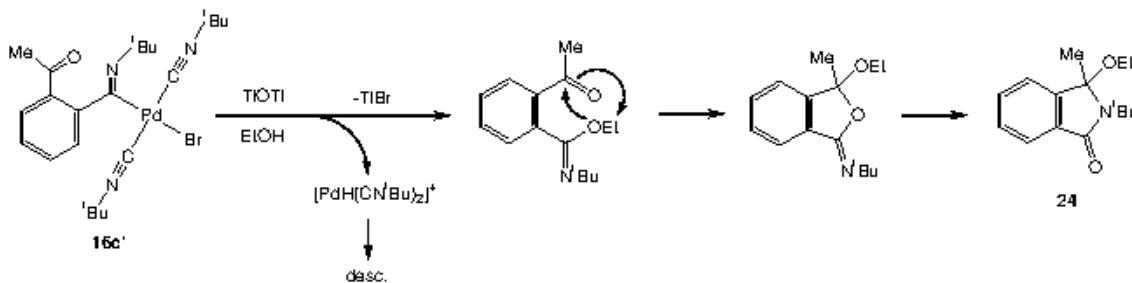


Figura IV.37.  
Mecanismo propuesto para la Formación de **24**.

Si en vez del ataque nucleofílico del grupo EtO<sup>-</sup> al carbonilo se produce la protonación del intermedio **A**, se obtendría **25** (Figura IV.38). Aunque este producto aparece mezclado con otro que no ha podido ser caracterizado, y del que no se ha podido separar, su estructura ha podido ser deducida a partir de los espectros de RMN de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C de la mezcla (véase el Capítulo VI, Parte Experimental).

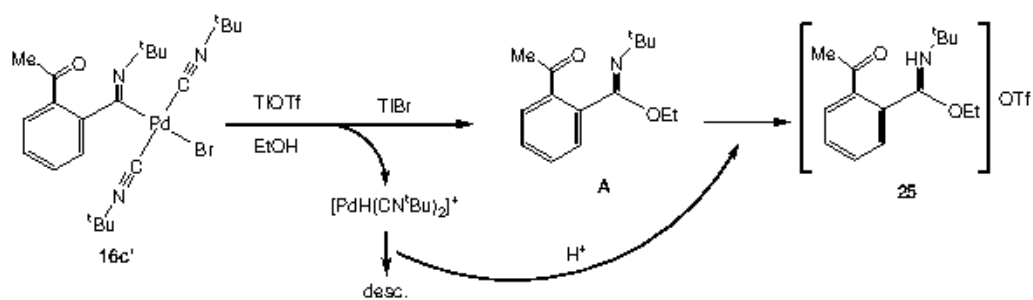


Figura IV.38.  
Mecanismo propuesto para la Formación de 25.

Para **29**, resultado de la reacción de **2c** ó **1c** con CO y TlOTf en presencia de EtOH, se ha propuesto una estructura análoga a la de **24**, con un O ocupando la posición del N<sup>t</sup>Bu. Su mecanismo de formación también sería similar, con la diferencia de que aquí el primer paso consistiría en la inserción de una molécula de CO en el enlace carbono-paladio. A continuación se produciría el ataque del grupo EtO<sup>-</sup> al carbonilo, ciclándose así la molécula. Finalmente, **30** sería asimismo el resultado de la inserción de CO en el enlace carbono-paladio de **1c**, seguida en este caso de hidrólisis y ciclación con pérdida de H<sub>2</sub>O, motivada por el ataque nucleofílico intramolecular del grupo OH al carbono del aceto.

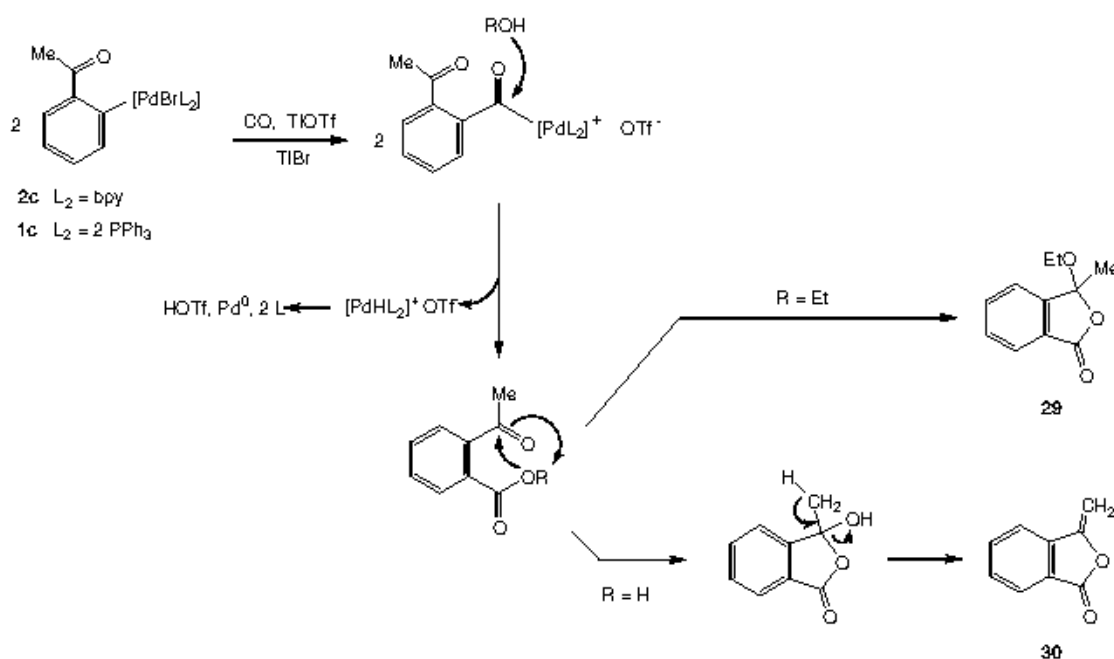


Figura IV.39.  
Mecanismo propuesto para la Formación de 29 y 30.

El compuesto **30** es una 3-alkilidenftalida, un importante grupo de compuestos tanto naturales como sintéticos, que ha sido muy estudiado por su amplio rango de actividad biológica (poseen efecto antiarrítmico, antiespasmódico y sedativo, y son agentes herbicidas, insecticidas y citotóxicos), así como porque son intermedios en la

síntesis de varios medicamentos y compuestos naturales.<sup>[77,78]</sup> Por este motivo, se han desarrollado muchos métodos orgánicos para su obtención.<sup>[77,78]</sup> También se han publicado síntesis catalizadas por paladio. En concreto, **30** ha sido preparado por ciclación carbonilativa de *orto*-bromoacetofenona (catalizador:  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ , rendimiento: 83%),<sup>[79]</sup> y de *orto*-trifiloxiacetofenona (catalizador:  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ , *dppp* y  $\text{Et}_3\text{N}$ ; rendimiento: 94%),<sup>[80]</sup> así como por heteroanulación del ácido *orto*-iodobenzoico y acetileno (catalizador:  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $\text{CuI}$  y  $\text{Et}_3\text{N}$ ; rendimiento: 27%).<sup>[81,82]</sup>

## IV.4. CARACTERIZACIÓN.

### IV.4.1. Análisis elemental y espectrometría de masas.

Se han obtenido análisis elementales satisfactorios de todos los nuevos compuestos descritos en este capítulo, con las siguientes excepciones:

No hemos podido obtener análisis elementales correctos para **15c,d** (el porcentaje de C es respectivamente 2 y 2,5 puntos inferior al esperado), aunque las estructuras de estos complejos están confirmadas por sus espectros de IR y RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  en el caso de **15c**, y por difracción de rayos X en el de **15d** (Figura IV.52), del que no se han podido medir los espectros de RMN debido a su escasa solubilidad en los disolventes orgánicos comunes (los cristales para los estudios de difracción de rayos X se obtuvieron directamente del filtrado de la reacción).

El complejo **16a'** contiene una impureza que no se ha podido eliminar completamente, sin embargo, su espectro de masas  $\text{FAB}^+$  muestra las señales esperadas a  $m/z$  458 ( $\text{M}^+-\text{Br}$ ) y 375 ( $\text{M}^+-\text{Br}-\text{XyNC}$ ). El espectro de alta resolución de la primera de ellas coincide con la fórmula propuesta.

El porcentaje de carbono encontrado en el análisis elemental de **17** es 1,5 puntos más bajo que el teórico, pero su estructura está confirmada por RMN y difracción de rayos X (Figura IV.62). En el espectro de masas se observan los picos resultantes de la pérdida de dos isocianuros y bromo ( $m/z$  604, 15%) y de dos isocianuros, bromo y paladio ( $m/z$  404, 100%). No se puede purificar por cromatografía porque se descompone.

El compuesto **24** es un producto aceitoso que se ha caracterizado por RMN. En su espectro de masas  $\text{FAB}^+$  aparece el pico correspondiente al ión molecular ( $m/z$  247).

Puesto que el compuesto **25** no ha podido ser separado de otro producto (probablemente un polímero de  $^1\text{BuNC}$ ), la asignación de su estructura se basa en los espectros de RMN, IR y GC/MS de la mezcla.

Los espectros de masas por impacto electrónico de los tautómeros **27** y **27'** son idénticos. Finalmente, en el espectro de masas FAB<sup>+</sup> de **29** aparece el ion molecular con  $m/z$  192. La presencia en el espectro de masas por impacto electrónico de picos intensos a  $m/z$  386 ( $M^+ + 2$ ) y 385 ( $M^+ + 1$ ) debe ser atribuida a dimerización dentro del espectrómetro.

#### IV.4.2. Espectroscopia infrarroja.

En los complejos con isonitrilos coordinados la frecuencia de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  se encuentra en la región de 2176-2196  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que la banda de tensión  $\nu(\text{C}=\text{N})$  de los isonitrilos insertados aparece entre 1606 y 1660  $\text{cm}^{-1}$ . Los *orto*-cianofenilcomplejos **15d**, **16d**, **19d** y **20d** presentan además la frecuencia de tensión  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  entre 2214 y 2226  $\text{cm}^{-1}$ .

La banda  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de los *orto*-acetilfenilcomplejos **15c**, **16c,c'**, **19c** y **20c** se encuentra entre 1634 y 1698  $\text{cm}^{-1}$ . En los otros dos complejos con un grupo carbonilo (**16c\*** y **17**) las frecuencias  $\nu(\text{C}=\text{O})$  son 1704 y 1702  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente.

Las absorciones a 1308 y 1316  $\text{cm}^{-1}$  en **20c** y **20d** (respectivamente) podrían ser debidas a la banda  $\nu(\text{S}=\text{O})$  del triflato covalente<sup>[83]</sup> (en los triflatos aniónicos, como **21a**, esta banda aparece en torno a 1270  $\text{cm}^{-1}$ ).

En cuanto a los compuestos orgánicos, la frecuencia de tensión  $\nu(\text{C}=\text{O})$  de las amidas **22**, **22'**, **22\***, **23a**, **23c'**, **27**, **27'** y **28** está entre 1650 y 1794  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que en los ésteres **29** y **30** se encuentra a 1770 y 1784  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, valores que coinciden con los esperados.<sup>[84]</sup> Las bandas  $\nu(\text{N}-\text{H})$  en **23a**, **23c'**, **27**, **27'** y **28** y  $\nu(\text{O}-\text{H})$  en **27'** aparecen en la región 3280-3420  $\text{cm}^{-1}$ . En la mezcla de **25** + otro producto, la  $\nu(\text{N}-\text{H})$  de **25** es de 3420  $\text{cm}^{-1}$ .

#### IV.4.3. Resonancia Magnética Nuclear.

Los metilos de los grupos Xy y <sup>t</sup>Bu dan señales intensas en los espectros de RMN de <sup>1</sup>H, lo que facilita la determinación estructural de los productos.

En los complejos con un isocianuro insertado y dos coordinados (**16a,c,d**, **16a',c',c\*** y **21a**) hay una señal de metilo correspondiente al isocianuro insertado y otra, cuya integral es el doble, correspondiente a los dos coordinados, que son equivalentes entre sí. La existencia de un solo pico para cada tipo de XyNC indica que hay rotación libre en torno al enlace N-Xy.

Por el contrario, en **19c,d** y sus derivados **20c,d** este giro sí que está impedido en tres de los cuatro grupos XyNC, que presentan señales distintas para sus metilos. Es de

suponer que estos grupos son los tres que están insertados en el enlace carbono-paladio, y que experimentan una aglomeración estérica mayor que el isocianuro coordinado, como puede apreciarse en las estructuras cristalinas correspondientes (Figuras IV.55, 56 y 57). Sin embargo, en **17** (también un producto de triple inserción), así como en sus derivados orgánicos **27**, **27'** y **28**, el giro en torno al enlace N-Xy es libre en todos los grupos XyNC (cada uno da una sola señal de metilo). En sus estructuras cristalinas (Figuras IV.62, 63 y 64) puede verse que la dificultad para el giro es en estos productos considerablemente menor que en **19c,d** y **20c,d**.

Comparando los espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de los complejos **15c**, **16c**, **16c'**, **16d** y **18**, así como del fenilisocianuro y la benciliden-fenilamina,<sup>[85]</sup> se pueden asignar tentativamente algunas de las señales de los grupos RNC:

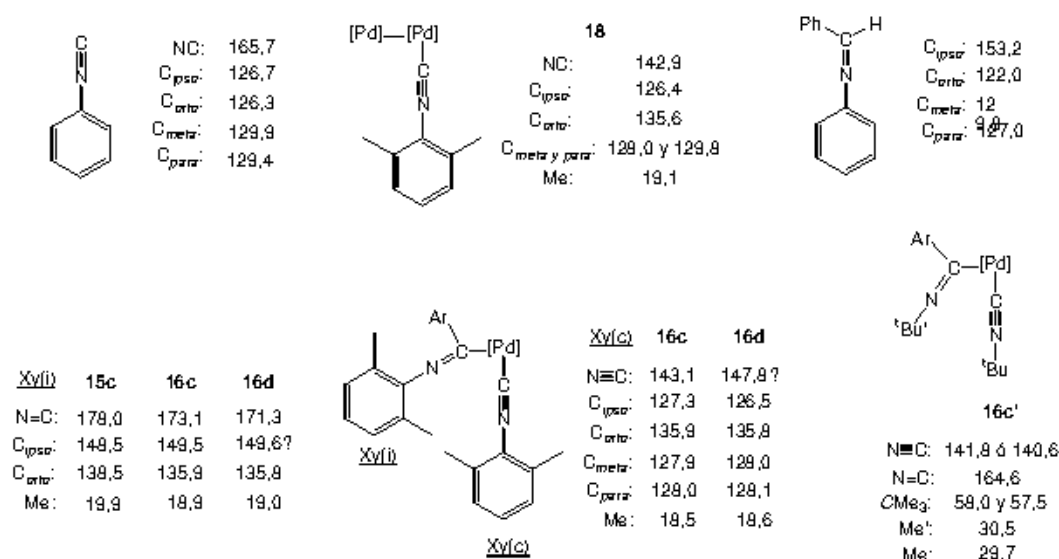


Figura IV.41.  
Desplazamientos químicos de  $^{13}\text{C}$  de **15c**, **16c**, **16c'**, **16d** y **18**.

El espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del dímero de Pd<sup>I</sup> **18** coincide con el encontrado en la bibliografía.<sup>[52]</sup> El singlete intenso a 2,52 ppm permite identificarlo fácilmente.

En los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de los *orto*-vinilfenilcomplejos **16a**, **16a'**, **21a** y **23a** son características las señales de los protones vinílicos, según se comentó en el apartado I.5.1.2 (pág. 29):

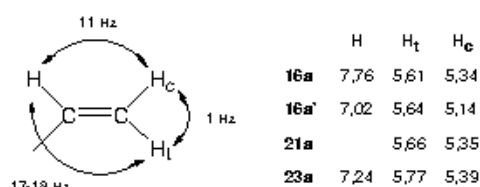


Figura IV.42.  
Desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento de los protones del grupo vinilo en **16a,a'**, **21a** y **23a**.

Los dos protones inequivalentes del grupo metileno de las isoindolinonas **22**, **22'** y **22\*** también dan señales fácilmente identificables, acoplándose entre sí con  ${}^2J_{\text{HH}} = 2$  Hz:

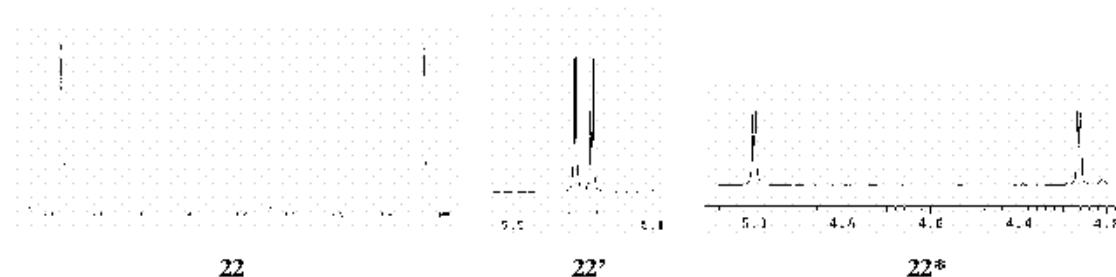


Figura IV.43.  
Ampliación de las señales del grupo metileno en los espectros de RMN de  ${}^1\text{H}$  de **22**, **22'** y **22\***.

El producto orgánico **29** es un líquido a temperatura ambiente. Como las dos mitades de la molécula son equivalentes, dan lugar a las mismas señales en los espectros de RMN, que no reflejan por tanto su estructura dimérica. Sí que se puede apreciar en el espectro de  ${}^1\text{H}$  el carácter diastereotópico de los protones del grupo  $\text{CH}_2$ , que forman un sistema AB. Como además están acoplados con el metilo adyacente, resultan los dos dobletes de cuadrupletes que se reproducen en la Figura IV.44. Este carácter diastereotópico indica que en la molécula hay un centro quiral, condición que cumple la estructura propuesta. El espectro de RMN de  ${}^{13}\text{C}$  también concuerda con esta estructura (la señal a 168,0 ppm coincide con el desplazamiento químico esperado para un aril éster).<sup>[86]</sup>

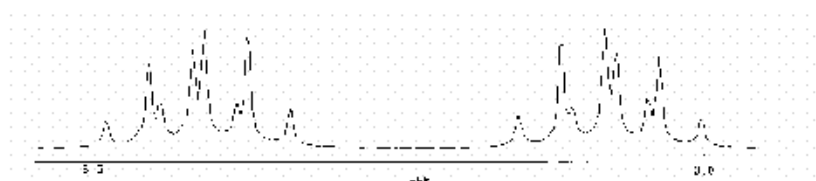


Figura IV.44.  
Ampliación de la zona del espectro de RMN de  ${}^1\text{H}$  de **29** correspondiente al grupo  $\text{CH}_2$ .

Con el fin de confirmar su estructura, se midió el espectro HMBC de **29**, en las mismas condiciones que las comentadas para **11c** y **13c** (véase la pág. 78). En este caso no se observa el acoplamiento a cuatro enlaces entre el carbono carbonílico y los protones metílicos, debido a la poca intensidad de la señal del carbono. Sin embargo, todos los demás acoplamientos confirman la estructura propuesta y además permiten asignar las señales de los grupos CH:

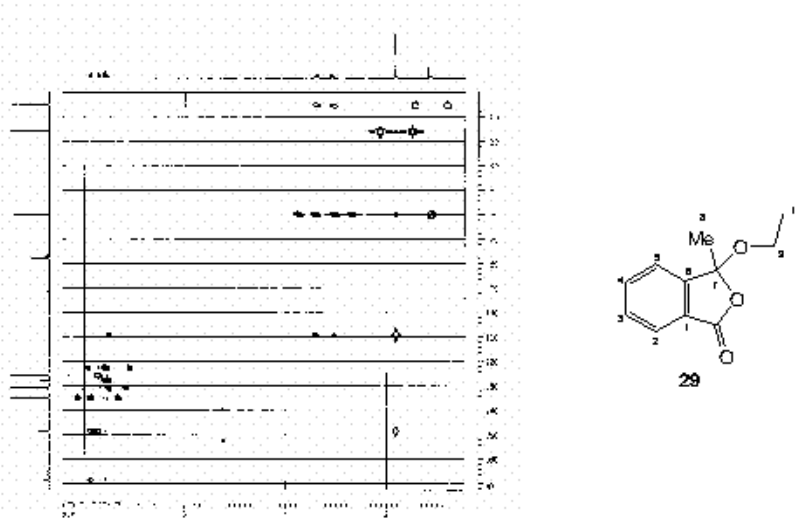


Figura IV.45.  
Espectro HMBC de **29**.

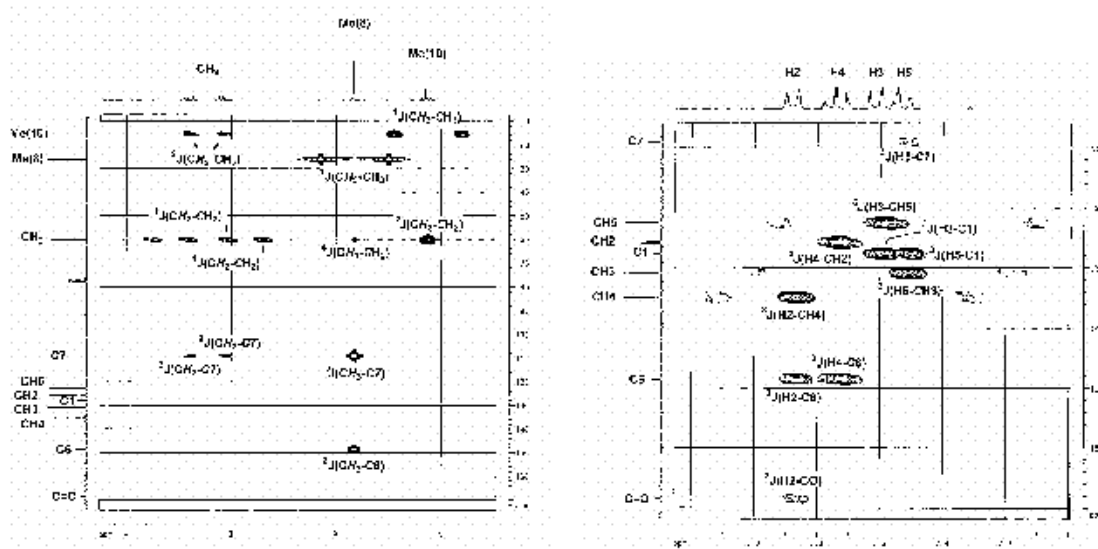


Figura IV.46.  
Amplificaciones del espectro HMBC de **29**.

A **24** se le ha asignado una estructura análoga a **29**, en la que la posición del CO estaría ocupada por el grupo  $^t\text{BuNC}$ , y que concuerda con sus espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ . En el primero puede verse también el sistema AB de los protones metilénicos, acoplados con el metilo:

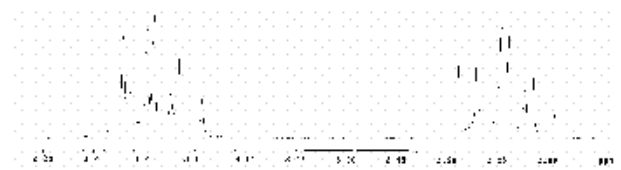


Figura IV.47.  
Ampliación de la zona del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  de **24** correspondiente al grupo  $\text{CH}_2$ .

El espectro HMBC de **24** también se corresponde con la estructura propuesta:

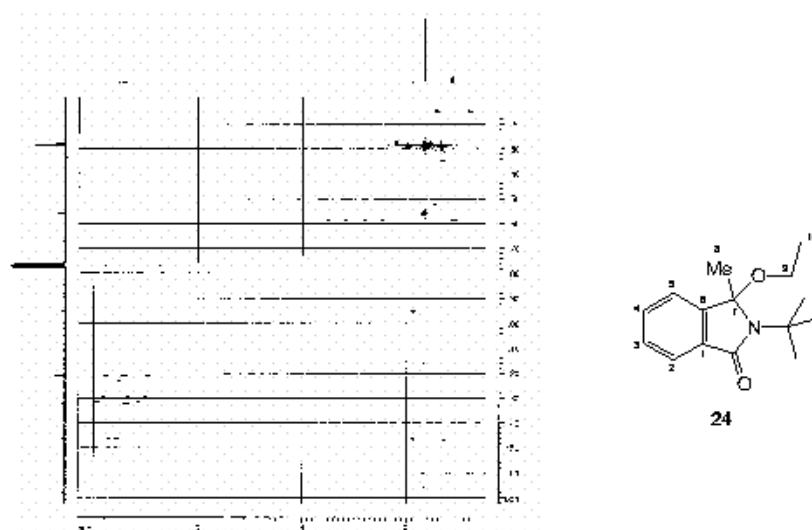


Figura IV.48.  
Espectro HMBC de 24.

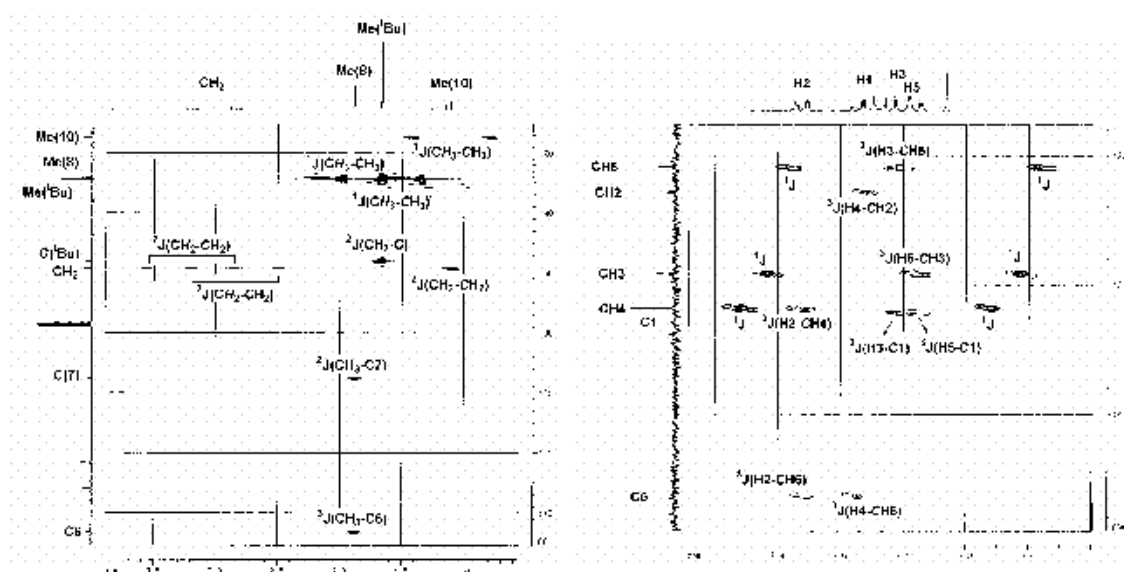


Figura IV.49.  
Amplificaciones del espectro HMBC de 24.

Los espectros de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de **30** coinciden con los que se encuentran en la literatura.<sup>[82]</sup> Nosotros hemos asignado todas las señales mediante espectros HMBC y COSY:

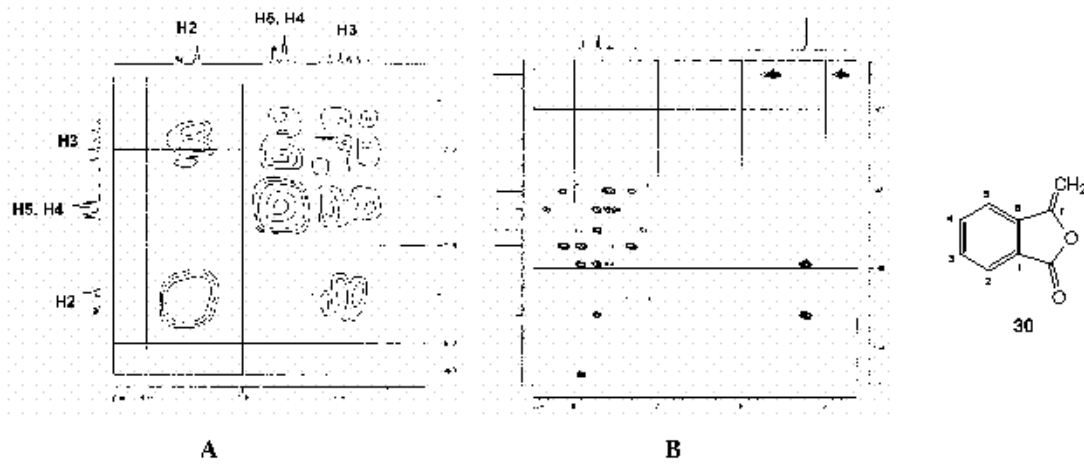


Figura IV.50.  
A. Sección del COSY de 30. B. Espectro HMBC de 30.

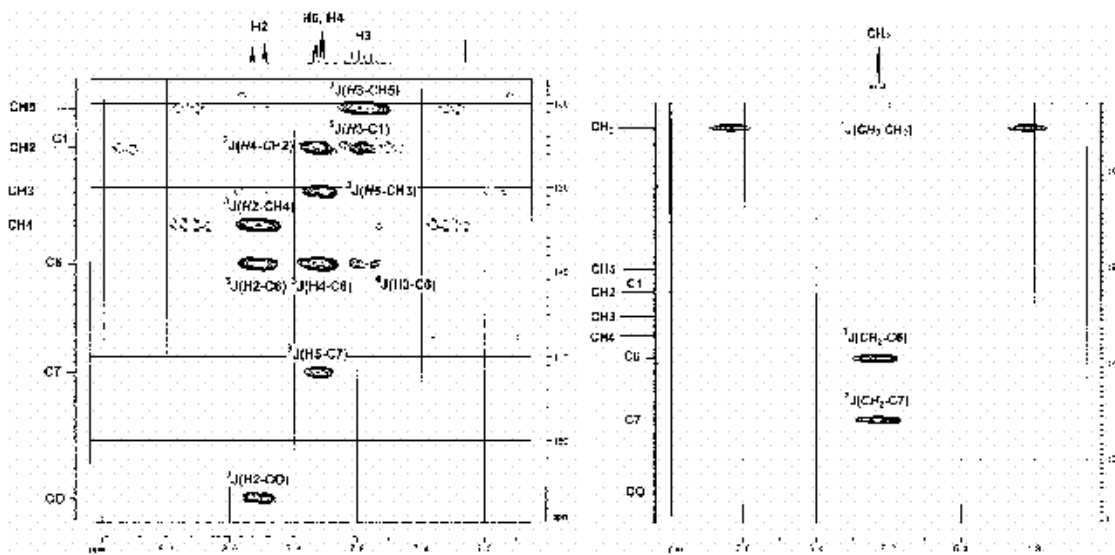


Figura IV.51.  
Ampliaciones del espectro HMBC de 30.

#### IV.4.4. Difracción de rayos X.

Se han resuelto las estructuras cristalinas de algunos de los complejos descritos en este capítulo, tanto monoinserados (**15d**, **16d**, **21a**), como triinsertados (**17**, **19c**, **20c**, **20d**). También se han obtenido las de algunos de los compuestos orgánicos (**22**, **22\***, **23a**, **23c'**, **27**, **28** y **30**) y la del dímero de Pd<sup>I</sup> **18**.

El paladio presenta en todos los casos un entorno plano-cuadrado. Como era de esperar, los isocianuros coordinados al metal tienen todos una estructura lineal, con ángulos C-N-C<sub>xy</sub> comprendidos entre 172 y 179°, y longitudes de enlace C≡N en torno a 1,150 Å. La estructura de los isocianuros insertados es angular, con ángulos C-N-C<sub>xy</sub> entre 120 y 128° y longitudes de enlace C=N entre 1,25 y 1,29 Å.

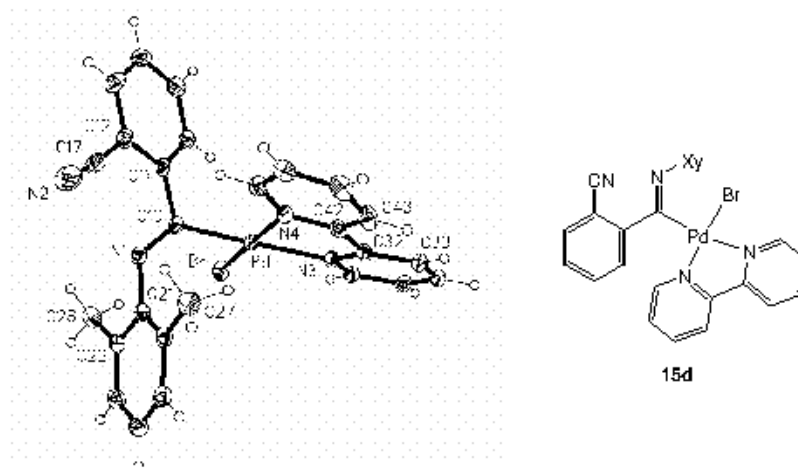


Figura IV.52.  
Estructura cristalina de 15d.

<b>Pd-Br</b>	2,4259(3)	<b>C(10)-Pd-N(4)</b>	94,95(8)
<b>Pd-N(3)</b>	2,1441(17)	<b>C(10)-Pd-N(3)</b>	173,30(7)
<b>Pd-N(4)</b>	2,0655(18)	<b>N(4)-Pd-N(3)</b>	78,44(7)
<b>Pd-C(10)</b>	1,988(2)	<b>C(10)-Pd-Br</b>	89,15(6)
<b>N(1)-C(10)</b>	1,265(3)	<b>N(4)-Pd-Br</b>	175,29(5)
<b>N(1)-C(21)</b>	1,418(3)	<b>N(3)-Pd-Br</b>	97,50(5)
<b>C(10)-C(11)</b>	1,499(3)	<b>C(10)-N(1)-C(21)</b>	126,33(19)
<b>N(2)-C(17)</b>	1,146(3)	<b>N(2)-C(17)-C(12)</b>	172,6(3)

Tabla 1.1.  
Selección de longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) de 15d.

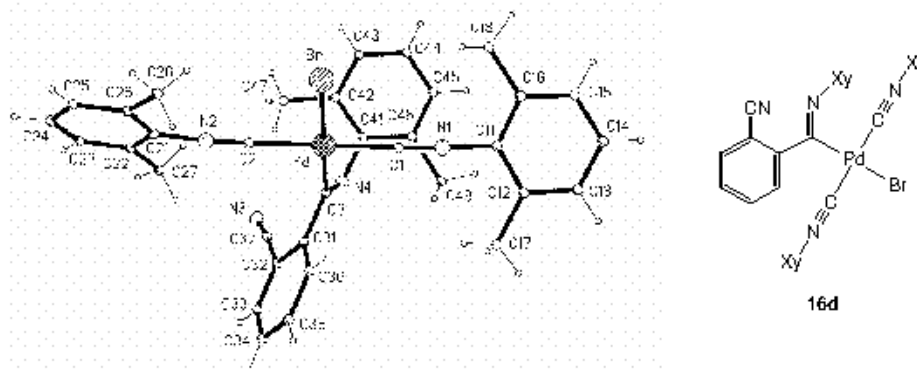


Figura IV.53.  
Estructura cristalina de 16d.

<b>Pd-Br</b>	2,5333(5)	<b>C(1)-Pd-C(2)</b>	178,41(13)
<b>Pd-C(1)</b>	1,969(3)	<b>C(1)-Pd-C(3)</b>	90,36(12)
<b>Pd-C(2)</b>	1,984(3)	<b>C(2)-Pd-C(3)</b>	88,14(12)
<b>Pd-C(3)</b>	2,035(3)	<b>C(1)-Pd-Br</b>	89,53(8)
<b>C(1)-N(1)</b>	1,146(4)	<b>C(2)-Pd-Br</b>	91,98(8)
<b>C(2)-N(2)</b>	1,146(4)	<b>C(3)-Pd-Br</b>	179,61(10)
<b>C(3)-N(4)</b>	1,267(4)	<b>C(11)-N(1)-C(1)</b>	178,2(3)
<b>C(37)-N(3)</b>	1,140(4)	<b>C(21)-N(2)-C(2)</b>	172,1(3)
		<b>C(41)-N(4)-C(3)</b>	121,9(3)
		<b>N(3)-C(37)-C(32)</b>	174,6(3)

Tabla 1.2.  
Selección de longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) de 16d.

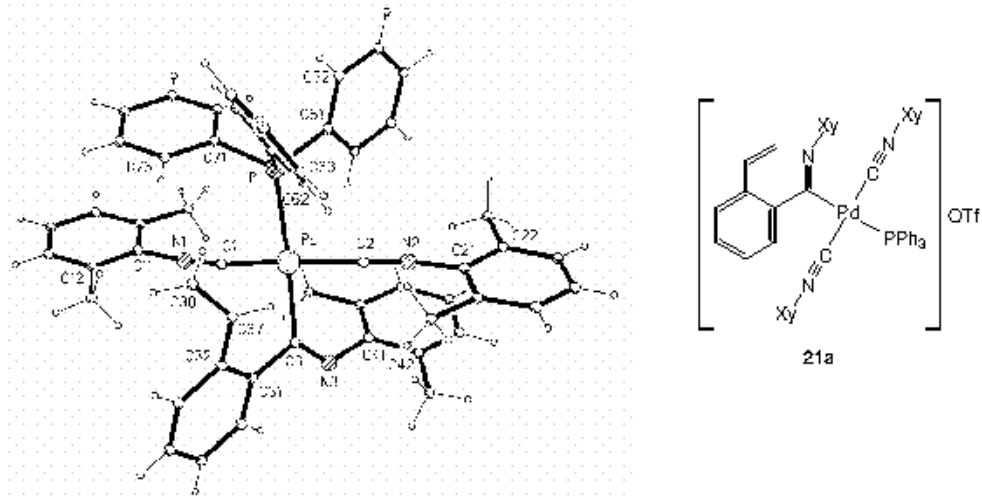


Figura IV.54.  
Estructura cristalina de **21a**.

Pd-P	2,3991(5)	C(1)-Pd-C(2)	169,67(7)
Pd-C(1)	1,9875(18)	C(1)-Pd-C(3)	87,40(7)
Pd-C(2)	1,9893(17)	C(2)-Pd-C(3)	88,57(7)
Pd-C(3)	2,0726(18)	C(1)-Pd-P	91,10(5)
C(1)-N(1)	1,151(2)	C(2)-Pd-P	93,53(5)
C(2)-N(2)	1,151(2)	C(3)-Pd-P	175,91(5)
C(3)-N(3)	1,259(2)	C(11)-N(1)-C(1)	171,89(18)
C(37)-C(38)	1,331(3)	C(21)-N(2)-C(2)	172,96(18)
		C(41)-N(3)-C(3)	126,64(16)
		C(38)-C(37)-C(32)	125,0(2)

Tabla I.3.  
Selección de longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) de **21a**.

En **19c**, **20c** y **20d**, el grupo tris-imino, formado por inserción de tres moléculas de  $XyNC$  en el enlace paladio-carbono, actúa como un ligando bidentado, coordinándose al paladio a través de un átomo de carbono y uno de nitrógeno. El anillo Pd-C-C-C-N tiene una conformación de sobre. Se han publicado otras dos estructuras similares de complejos de paladio,<sup>[23,87]</sup> a las que se unen una de níquel<sup>[50]</sup> y otra de manganeso.<sup>[46]</sup> El ángulo de torsión N(4)-C(40)-C(30)-N(3) en **19c** y **20c** es de  $60,7^\circ$  y en **20d** de  $53,9^\circ$ , valores mayores que los encontrados en las estructuras de paladio publicadas ( $36^\circ$ <sup>[23]</sup> y  $43^\circ$ <sup>[87]</sup>). Se ha sugerido que esta torsión representa el primer paso en la formación de la estructura helicoidal en la polimerización asimétrica de isocianuros mediada por paladio.<sup>[23]</sup> Las distancias de enlace Pd-C(50), Pd-C(40) y Pd-N(2) son similares en los tres complejos.

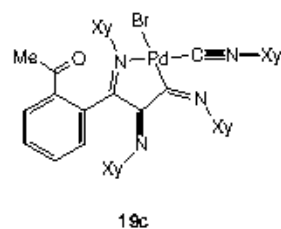
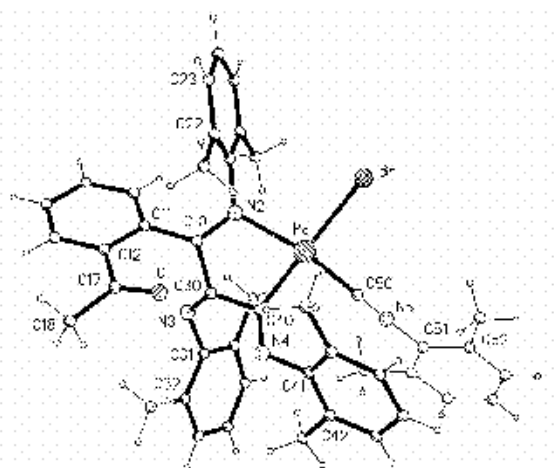


Figura IV.55.  
Estructura cristalina de 19c.

<b>Pd-Br</b>	2,5390(2)	<b>C(50)-Pd-C(40)</b>	90,54(6)
<b>Pd-C(50)</b>	1,9327(16)	<b>C(40)-Pd-N(2)</b>	80,72(5)
<b>Pd-C(40)</b>	1,9936(15)	<b>C(50)-Pd-Br</b>	89,47(4)
<b>Pd-N(2)</b>	2,1243(12)	<b>C(50)-Pd-N(2)</b>	166,75(6)
<b>O-C(17)</b>	1,217(2)	<b>C(40)-Pd-Br</b>	174,19(4)
<b>N(2)-C(10)</b>	1,2908(19)	<b>N(2)-Pd-Br</b>	100,23(3)
<b>N(3)-C(30)</b>	1,2704(19)	<b>C(10)-N(2)-C(21)</b>	120,62(13)
<b>N(4)-C(40)</b>	1,2624(19)	<b>C(30)-N(3)-C(31)</b>	121,78(13)
<b>N(5)-C(50)</b>	1,150(2)	<b>C(40)-N(4)-C(41)</b>	122,88(13)
<b>N(4)-C(40)-C(30)-N(3)</b>	60,7	<b>C(50)-N(5)-C(51)</b>	177,04(16)

Tabla 1.4.  
Selección de longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) de 19c.

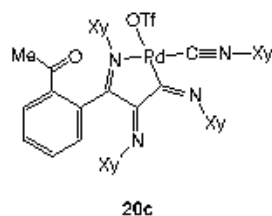
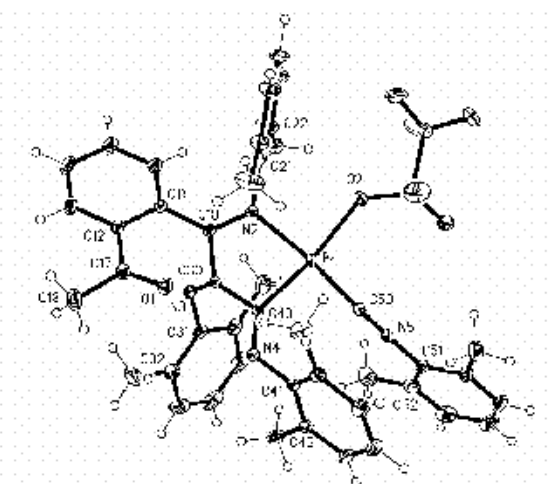


Figura IV.56.  
Estructura cristalina 20c.

<b>Pd-O(2)</b>	2,1678(15)	<b>C(50)-Pd-C(40)</b>	92,71(8)
<b>Pd-C(50)</b>	1,959(2)	<b>C(40)-Pd-N(2)</b>	81,56(7)
<b>Pd-C(40)</b>	1,9772(19)	<b>C(50)-Pd-O(2)</b>	94,25(8)
<b>Pd-N(2)</b>	2,0935(16)	<b>C(50)-Pd-N(2)</b>	173,13(7)
<b>O(1)-C(17)</b>	1,221(3)	<b>C(40)-Pd-O(2)</b>	171,54(7)

N(2)-C(10)	1,283(3)	N(2)-Pd-O(2)	91,16(6)
N(3)-C(30)	1,268(3)	C(10)-N(2)-C(21)	123,98(17)
N(4)-C(40)	1,252(2)	C(30)-N(3)-C(31)	121,28(18)
N(5)-C(50)	1,147(3)	C(40)-N(4)-C(41)	123,52(18)
N(4)-C(40)-C(30)-N(3)	60,7	C(50)-N(5)-C(51)	178,1(2)

Tabla 1.5.  
Selección de longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) de **20c**.

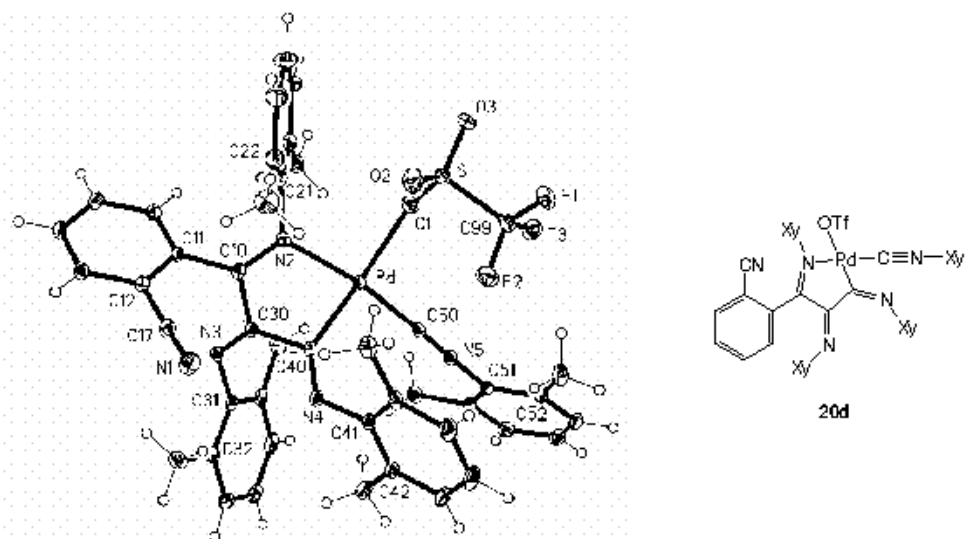


Figura IV.57.  
Estructura cristalina de **20d**.

Pd-O(1)	2,189(15)	C(50)-Pd-C(40)	90,62(7)
Pd-C(50)	1,9619(19)	C(40)-Pd-N(2)	81,01(7)
Pd-C(40)	1,9681(18)	C(50)-Pd-O(1)	95,32(7)
Pd-N(2)	2,1086(15)	C(40)-Pd-O(1)	172,06(7)
N(1)-C(17)	1,144(3)	N(2)-Pd-O(1)	93,81(6)
N(2)-C(10)	1,291(2)	C(10)-N(2)-C(21)	122,84(16)
N(3)-C(30)	1,268(2)	C(30)-N(3)-C(31)	120,53(15)
N(4)-C(40)	1,255(2)	C(40)-N(4)-C(41)	125,34(16)
N(5)-C(50)	1,154(2)	C(50)-N(5)-C(51)	176,12(19)
N(4)-C(40)-C(30)-N(3)	53,9		

Tabla 1.6.  
Selección de longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) de **20d**.

Las estructuras de **22** y **22\*** muestran una disposición casi plana de los átomos del anillo de la isoindolinona, el oxígeno y el carbono metilénico. Este plano forma un ángulo con el del grupo xililo de 88° en **22** y 79° en **22\***. Las distancias y los ángulos de enlace son similares a los de otras 3-alkylideneisoindolin-1-onas.<sup>[72,88,89]</sup>

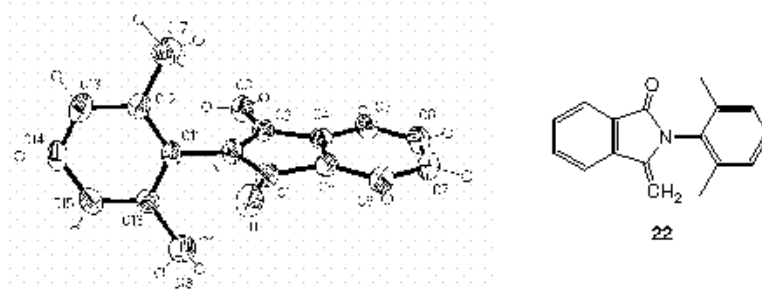


Figura IV.58.  
Estructura cristalina de **22**.

O-C(1)	1,2152(16)	C(1)-N-C(11)	124,89(11)
C(1)-N	1,3853(17)	C(2)-N-C(11)	122,62(10)
C(1)-C(9)	1,4862(18)	O-C(1)-N	125,25(12)
C(2)-C(3)	1,3260(19)	C(1)-N-C(2)	112,35(11)
C(2)-N	1,4173(16)	C(9)-C(1)-O	129,50(13)
C(2)-C(4)	1,4698(19)	C(3)-C(2)-C(4)	129,61(13)
N-C(11)	1,4355(16)	C(3)-C(2)-N	125,06(12)
		N-C(1)-C(9)	105,25(11)
		N-C(2)-C(4)	105,33(11)

Tabla 1.7.  
Selección de longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) de **22**.

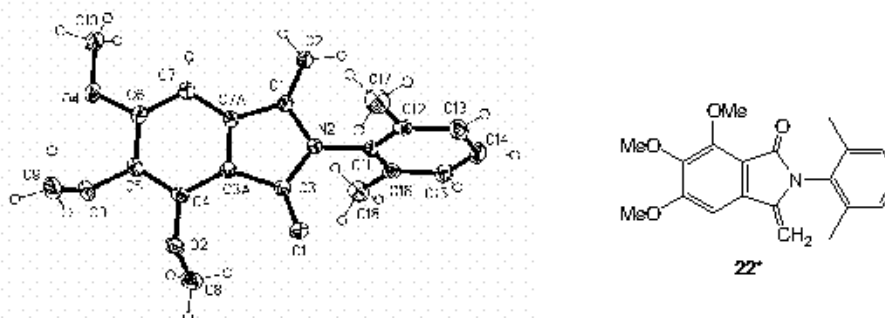


Figura IV.59.  
Estructura cristalina de **22\***.

O(1)-C(3)	1,2214(14)	C(3)-N(2)-C(11)	123,35(10)
C(3)-N(2)	1,3853(15)	C(1)-N(2)-C(11)	124,18(9)
C(3)-C(3A)	1,4760(16)	O(1)-C(3)-N(2)	124,34(11)
C(1)-C(2)	1,3283(17)	C(3)-N(2)-C(1)	112,26(10)
C(1)-N(2)	1,4171(15)	C(3A)-C(3)-O(1)	130,20(11)
C(1)-C(7A)	1,4713(17)	C(2)-C(1)-C(7A)	129,36(11)
N(2)-C(11)	1,4352(15)	C(2)-C(1)-N(2)	125,51(11)
		N(2)-C(3)-C(3A)	105,46(10)
		N(2)-C(1)-C(7A)	105,13(10)

Tabla 1.8.  
Selección de longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) de **22\***.

En **23a**, las moléculas se encuentran conectadas entre sí formando hileras, a través de enlaces de hidrógeno intermoleculares N-H...O=C. Las distancias y ángulos de enlace se incluyen en la Tabla IV.9. Curiosamente, esto no ocurre en el compuesto similar **23c'**.

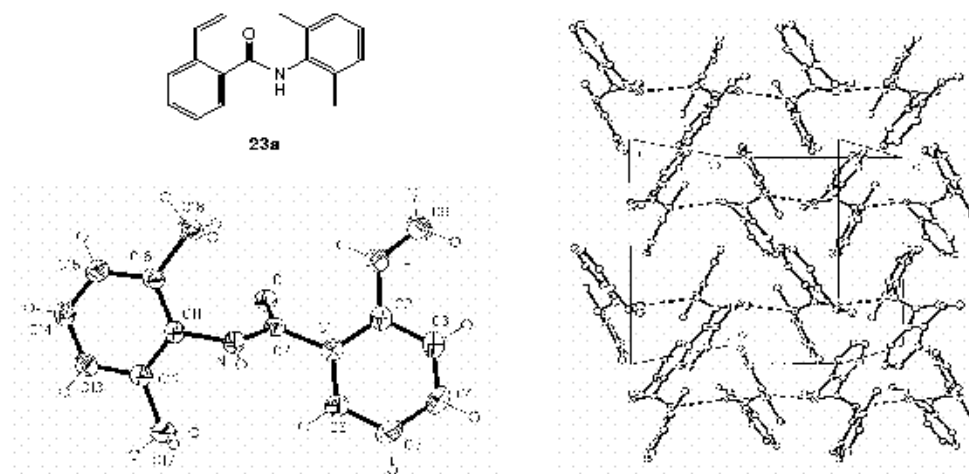


Figura IV.60.  
Estructura cristalina de **23a**.

C(7)-O	1,2348(15)	O-C(7)-N	122,63(12)
C(7)-N	1,3472(17)	O-C(7)-C(1)	121,73(12)
C(1)-C(7)	1,4989(18)	N-C(7)-C(1)	115,56(11)
C(11)-N	1,4381(17)	C(7)-N-C(11)	122,68(11)
C(8)-C(9)	1,319(2)	C(9)-C(8)-C(2)	126,23(14)
N-H	0,887(15)	N-H...O	175,9(13)
H...O	1,999(16)		
N-H...O	2,8839(16)		

Tabla I.9.  
Selección de longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) de **23a**.

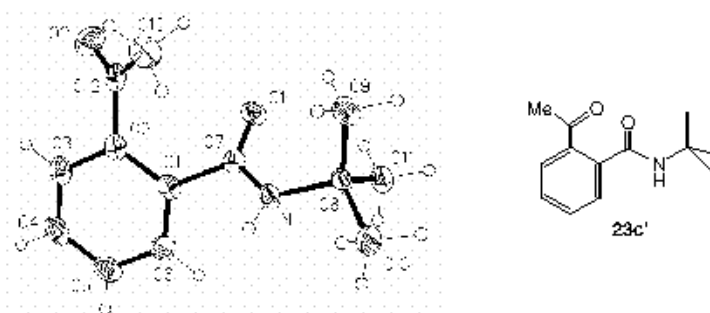


Figura IV.61.  
Estructura cristalina de **23c'**.

C(7)-O(1)	1,2400(16)	O(1)-C(7)-N	124,33(13)
C(7)-N	1,3354(17)	O(1)-C(7)-C(1)	120,11(12)
C(1)-C(7)	1,5033(19)	N-C(7)-C(1)	115,54(12)
C(8)-N	1,4804(17)	C(7)-N-C(8)	124,97(12)
C(12)-O(2)	1,2178(18)	O(2)-C(12)-C(2)	119,03(14)

Tabla I.10.  
Selección de longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) de **23c'**.

El complejo **17** y sus derivados orgánicos **27** y **28** contienen un anillo de 3-alkilidenoisoindolin-1-ona análogo al de **22** y **22\***. La disposición del anillo es también planar y la distancia C=C del grupo alquilideno es en **17**, **27** y **28** algo mayor que en **22** y **22\*** (~1,36 Å en los primeros y ~1,33 Å en los segundos).

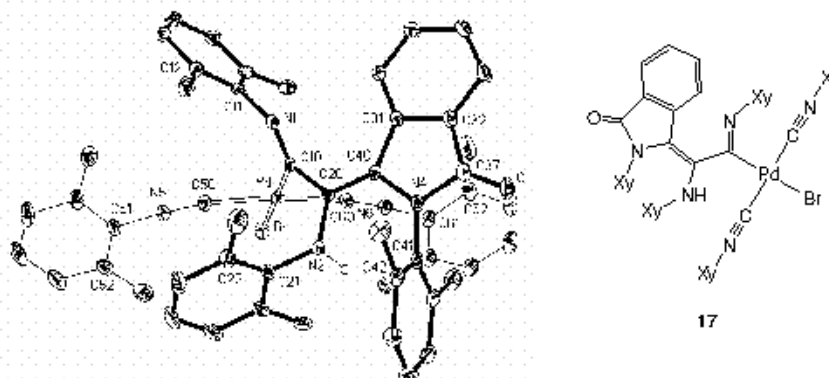


Figura IV.62.  
Estructura cristalina de **17**.

Pd-Br	2,5288(4)	C(50)-Pd-C(60)	173,50(12)
Pd-C(50)	1,986(3)	C(50)-Pd-C(10)	93,09(11)
Pd-C(60)	1,999(3)	C(60)-Pd-C(10)	90,64(11)
Pd-C(10)	2,031(3)	C(50)-Pd-Br	88,25(9)
O-C(37)	1,220(3)	C(60)-Pd-Br	88,30(8)
C(20)-C(40)	1,368(4)	C(10)-Pd-Br	176,82(7)
N(4)-C(40)	1,439(3)	C(37)-N(4)-C(40)	112,3(2)
N(4)-C(37)	1,384(4)	C(40)-N(4)-C(41)	127,9(2)
N(1)-C(10)	1,267(3)	C(10)-N(1)-C(11)	127,9(3)
N(2)-C(20)	1,378(3)	C(20)-N(2)-C(21)	125,8(2)
N(5)-C(50)	1,150(4)	C(50)-N(5)-C(51)	174,5(3)
N(6)-C(60)	1,151(4)	C(60)-N(6)-C(61)	173,7(3)

Tabla I.11.  
Selección de longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) de **17**.

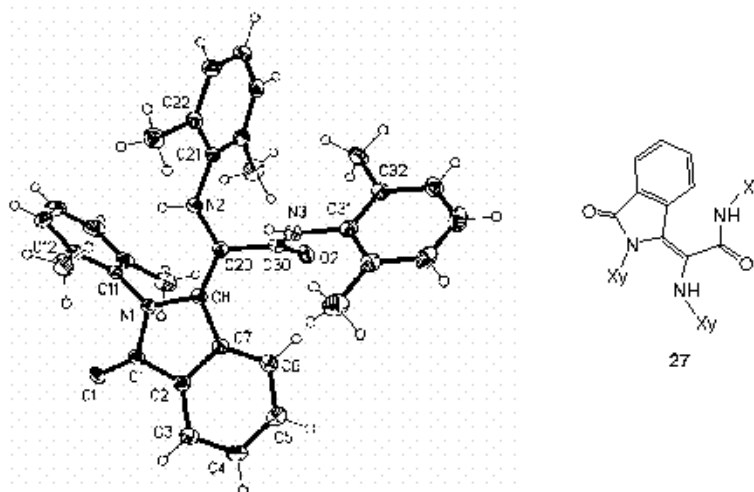


Figura IV.63.  
Estructura cristalina de **27**.

C(1)-O(1)	1,234(2)	C(1)-N(1)-C(11)	120,86(17)
C(8)-C(20)	1,357(3)	C(8)-N(1)-C(11)	126,79(16)
N(1)-C(1)	1,379(3)	C(2)-C(1)-N(1)	106,00(17)
N(1)-C(8)	1,438(2)	C(1)-N(1)-C(8)	111,79(17)
C(20)-N(2)	1,372(3)	N(1)-C(8)-C(7)	105,17(17)
C(30)-N(3)	1,358(3)	C(30)-N(3)-C(31)	123,47(18)
C(30)-O(2)	1,224(2)	C(20)-N(2)-C(21)	128,62(19)
C(20)-C(30)	1,519(3)		

Tabla I.12.  
Selección de longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) de 27.

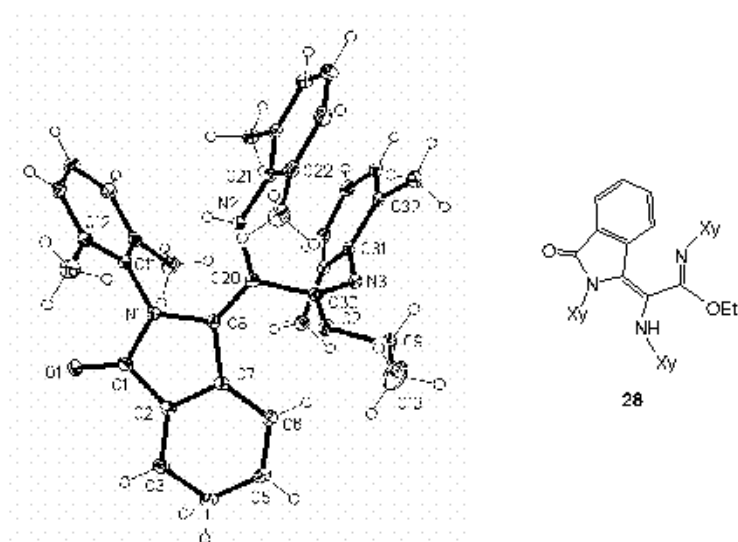


Figura IV.64.  
Estructura cristalina de 28. Se omiten los hidrógenos para mayor claridad.

C(1)-O(1)	1,222(2)	C(1)-N(1)-C(11)	119,33(14)
C(8)-C(20)	1,358(2)	C(8)-N(1)-C(11)	128,07(13)
N(1)-C(1)	1,390(2)	C(2)-C(1)-N(1)	105,89(14)
N(1)-C(8)	1,440(2)	C(1)-N(1)-C(8)	111,84(13)
C(20)-N(2)	1,386(2)	N(1)-C(8)-C(7)	104,53(13)
C(30)-N(3)	1,265(2)	C(30)-N(3)-C(31)	125,65(15)
C(30)-O(2)	1,352(2)	C(20)-N(2)-C(21)	129,05(15)
C(20)-C(30)	1,514(2)		

Tabla I.13.  
Selección de longitudes de enlace (Å) y ángulos (°) de 28.

Aunque la 3-metilenftalida **30** ya había sido descrita, su estructura cristalina, que se muestra a continuación, no había sido resuelta hasta ahora.

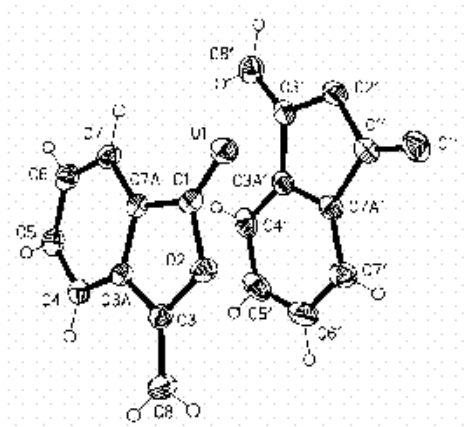
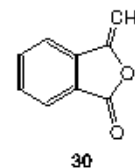


Figura IV.65.  
Estructura cristalina de **30**.

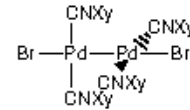
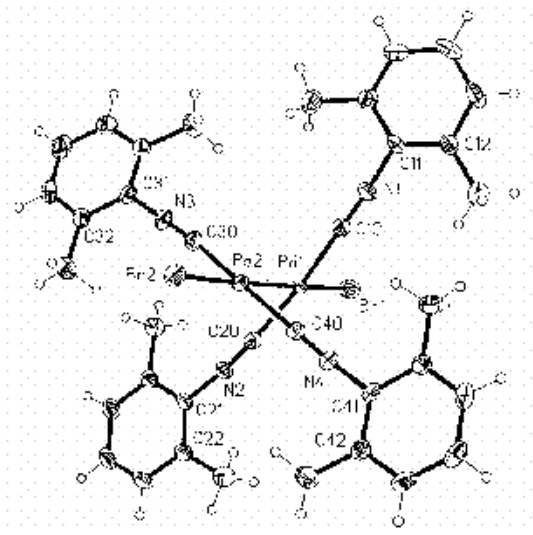


C(1)-O(1)	1,202(2)	O(1)-C(1)-O(2)	121,18(14)
C(1)-O(2)	1,3804(19)	O(1)-C(1)-C(7A)	131,40(15)
O(2)-C(3)	1,4027(19)	C(1)-O(2)-C(3)	109,98(12)
C(3)-C(8)	1,323(2)	C(8)-C(3)-O(2)	121,57(14)
C(3)-C(3A)	1,463(2)	C(8)-C(3)-C(3A)	131,00(15)
C(1)-C(7A)	1,472(2)	C(7A)-C(1)-O(2)	107,41(13)
		C(3A)-C(3)-O(2)	107,43(13)

Tabla I.14.  
Selección de enlace (Å) y ángulos (°) de **30**.

Tampoco se había publicado la del dímero de Pd<sup>I</sup> **18**, aunque sí que se conocen las de los compuestos análogos con otros grupos R: [Pd<sub>2</sub>I<sub>2</sub>(CNMe)<sub>4</sub>]<sup>[90]</sup> y [Pd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(CN<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>].<sup>[54]</sup> La distancia de enlace Pd-Pd en **18** [2,5269(3) Å] es similar a las de estos compuestos [2,533(1) Å y 2,532(2) Å respectivamente] y también a las de [(MeCN)<sub>6</sub>Pd<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> [2,5310(9) Å]<sup>[91]</sup> y [Pd<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CN<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>](OTf)<sub>2</sub> [2,55596(7) Å],<sup>[44,91]</sup> los únicos otros dímeros de Pd<sup>I</sup> sin puentes de los que se han resuelto las estructuras cristalinas. Estos valores son menores que el encontrado en el paladio metálico [2,751 Å]<sup>[92]</sup> y en los complejos de Pd<sup>I</sup> con ligandos puentes (oscilan entre 2,57 Å en [Pd<sub>2</sub>(μ-π-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(AlCl<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[93]</sup> y 2,697 Å en [Pd<sub>2</sub>(μ-CO)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>).<sup>[94]</sup> Es interesante mencionar que el dímero (6-metil-2-oxipiridina)dipaladio(II) tiene una distancia corta similar Pd...Pd [2,556(1) Å], pero de no enlace.<sup>[95]</sup>

La coordinación en torno a cada paladio en **18** es planar y el ángulo diedro entre los dos planos de coordinación es de 84° (85,3° en [Pd<sub>2</sub>I<sub>2</sub>(CNMe)<sub>4</sub>]<sup>[90]</sup> y 82,7° en [Pd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(CN<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]).<sup>[54]</sup> La unidad Br-Pd-Pd-Br es casi lineal.



18

Figura IV.66.  
Estructura cristalina de 18.

<b>Pd(1)-Pd(2)</b>	2,5269(3)	<b>C(20)-Pd(1)-C(10)</b>	170,78(8)
<b>Pd(1)-Br(1)</b>	2,5193(3)	<b>C(20)-Pd(1)-Br(1)</b>	97,02(6)
<b>Pd(1)-C(10)</b>	1,966(2)	<b>C(10)-Pd(1)-Br(1)</b>	91,89(6)
<b>Pd(1)-C(20)</b>	1,957(2)	<b>C(20)-Pd(1)-Pd(2)</b>	80,62(6)
<b>Pd(2)-Br(2)</b>	2,5294(3)	<b>C(10)-Pd(1)-Pd(2)</b>	90,36(6)
<b>Pd(2)-C(30)</b>	1,963(2)	<b>Br(1)-Pd(1)-Pd(2)</b>	176,382(9)
<b>Pd(2)-C(40)</b>	1,956(9)	<b>C(40)-Pd(2)-C(30)</b>	170,07(8)
<b>N(1)-C(10)</b>	1,153(2)	<b>C(40)-Pd(2)-Pd(1)</b>	83,23(6)
<b>N(2)-C(20)</b>	1,151(2)	<b>C(30)-Pd(2)-Pd(1)</b>	87,33(6)
<b>N(3)-C(30)</b>	1,155(2)	<b>C(40)-Pd(2)-Br(2)</b>	98,41(6)
<b>N(4)-C(40)</b>	1,161(2)	<b>C(30)-Pd(2)-Br(2)</b>	91,12(6)
		<b>Pd(1)-Pd(2)-Br(2)</b>	177,803(9)
		<b>C(10)-N(1)-C(11)</b>	171,8(2)
		<b>C(20)-N(2)-C(21)</b>	172,3(2)
		<b>C(30)-N(3)-C(31)</b>	178,8(2)
		<b>C(40)-N(4)-C(41)</b>	172,9(2)

Tabla I.15.  
Selección de enlace (Å) y ángulos (°) de 18.

## IV.5. BIBLIOGRAFÍA.

1. P. M. Trechel. *Adv. Organomet. Chem.* **1973**, *11*, 21.
2. F. A. Cotton y G. Wilkinson. "Advanced Inorganic Chemistry" 5th ed. pp 255-259 y 1141. J. Wiley & Sons, New York, 1989.
3. C. Elschenbroich y A. Salzer. "Organometallics, A concise Introduction". V. C. H. Weinheim (Alemania), pp. 240-241, Weinheim, New York, 1992.
4. T. Tanase, T. Fukushima, T. Nomura, Y. Yamamoto y K. Kobayashi. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 32.
5. P. M. Maitlis, P. Espinet y M. J. H. Russel, en "Comprehensive Organometallic Chemistry", pp. 247 y 275-277, Vol. 6. Pergamon, Oxford, 1982.
6. P. M. Maitlis, P. Espinet y M. J. H. Russel, en "Comprehensive Organometallic Chemistry", pp. 280-284", Vol. 6. Pergamon, Oxford, 1982.
7. J. Dupont y M. Pfeffer. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3193.
8. Y. Kayaki, I. Shimizu y A. Yamamoto. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 917.
9. Y. J. Kim, S. W. Song, S. C. Lee, S. W. Lee, K. Osakada y T. Yamamoto. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1775.
10. R. F. Heck. "Palladium Reagents in Organic Synthesis". Academic Press, New York, 1985.
11. J. Tsuji. "Palladium Reagents and Catalysts". John Wiley, Chichester, U. K., 1995.
12. Y. Yamamoto. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 433.
13. E. Negishi, C. Coperet, S. M. Ma, T. Mita, T. Sugihara y J. M. Tour. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5904.
14. K. J. Cavell. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *155*, 209.
15. A. Yamamoto. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 337.
16. J. H. Groen, B. J. de Jong, J. M. Ernsting, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Vrieze, W. J. J. Smeets y A. L. Spek. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *537*, 3.
17. E. J. Kuhlmann y J. J. Alexander. *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 195.
18. J. Vicente, J. A. Abad, A. D. Frankland y M. C. Ramírez de Arellano. *Chem. Commun.* **1997**, 959.
19. J. Vicente, J. A. Abad, A. D. Frankland y M. C. Ramírez de Arellano. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3067.
20. P. M. Maitlis, P. Espinet y M. J. H. Russel en "Comprehensive Organometallic Chemistry", pp. 284-292, Vol. 6. Pergamon, Oxford, 1982.
21. J. Vicente, J. A. Abad, K. F. Shaw, J. Gil-Rubio, M. C. Ramírez de Arellano y P. G. Jones. *Organometallics* **1997**, *16*, 4557.
22. Y. Yamamoto y H. Yamakazi. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 438.
23. Y. Yamamoto, T. Tanase, T. Yanai, T. Asano y K. Kobayashi. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *456*, 287.
24. P. Veyra y C. Floriani. *Organometallics* **1993**, *12*, 4899.
25. J. G. P. Delis, P. G. Aubel, K. Vrieze, P. Vanleeuwen, N. Veldman, A. L. Spek y F. J. R. Vaneer. *Organometallics* **1997**, *16*, 2948.
26. Y. Yamamoto y H. Yamazaki. *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *41*, 229.
27. B. Crociani, M. Sala, A. Polo y G. Bombieri. *Organometallics* **1986**, *5*, 1369.
28. R. Usón, J. Fornies, P. Espinet, L. Pueyo y E. Lalinde. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *299*, 251.
29. S. Otsuka y K. Ataka. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 327.
30. K. Onitsuka, T. Joh y S. Takahashi. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *464*, 247.
31. P. Veyra, C. Floriani, A. Chiesivilla y C. Rizzoli. *Organometallics* **1993**, *12*, 4899.
32. J. P. Collman, H. L. S., J. R. Norton y R. G. Finke. "Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry". University Science Books., Mill Valley CA, 1987.
33. J. F. van Baar, J. M. Klerks, P. Overbosch, D. J. Stufkens y K. Vrieze. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *112*, 95.
34. K. Onitsuka, H. Ogawa, T. Joh, S. Takahashi, Y. Yamamoto y H. Yamazaki. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1531.
35. A. Yamamoto. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1027.

36. Y. Ito, T. Miyake, S. Hatano, R. Shima, T. Ohara y M. Suginome. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11880.
37. F. Takei, K. Yanai, K. Onitsuka y Takahashi. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 983.
38. Y. Yamamoto y H. Yamazaki. *Synthesis* **1976**, 750.
39. K. Gehrig, A. J. Klaus y P. Rys. *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 2603.
40. R. D. O'Sullivan y A. W. Parkins. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1165.
41. A. Albinati, P. S. Pregosin y R. Rüedi. *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 2046.
42. J. Vicente, J. A. Abad, J. Gil-Rubio, P. G. Jones y E. Bembenek. *Organometallics* **1993**, *12*, 4151.
43. K. Onitsuka, K. Yanai, F. Takei, T. Joh y S. Takahashi. *Organometallics* **1994**, *13*, 3862.
44. J. Vicente, J. A. Abad, B. López-Peláez-de-Dios, E. Martínez-Viviente y P. G. Jones. Aceptado en *Organometallics* con pequeñas revisiones.
45. P. L. Motz, J. J. Alexander y M. H. Douglas. *Organometallics* **1989**, *8*, 2589.
46. T. M. Becker, J. J. Alexander, J. A. Krause-Bauer, J. L. Nauss y F. C. Wireko. *Organometallics* **1999**, *18*, 5594.
47. Y. Yamamoto y H. Yamakazi. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 211.
48. S. Otsuka, A. Nakamura y T. Yoshida. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7196.
49. S. Otsuka, A. Nakamura, T. Yoshida, M. Naruto y K. Ataka. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3180.
50. E. Carmona, J. M. Marrin, P. Palma y M. L. Poveda. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *377*, 157.
51. R. Vilar, D. M. P. Mingos y C. J. Cardin. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 4313.
52. V. Durà-Vilà, D. M. P. Mingos, R. Vilar, A. J. P. White y D. J. Williams. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 198.
53. M. F. Retting y P. M. Maitlis. *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 110.
54. Y. Yamamoto y H. Yamazaki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 1843.
55. S. Otsuka, Y. Tatsuno y K. Ataka. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6705.
56. T. H. I. Maugh. *Science* **1983**, *220*, 592.
57. D. Perreault, M. Drouin, A. Michel y P. D. Harvey. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2740.
58. T. Ishizone, K. Sugiyama, A. Hirao y S. Nakahama. *Macromolecules* **1993**, *26*, 3009.
59. E. Valencia, M. Shamma y V. Fajardo. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 599.
60. R. Alonso, L. Castedo y D. Domínguez. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 2925.
61. C. J. Moody y G. J. Warellow. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 6089.
62. F. Csende, Z. Szabo y G. Stajer. *Heterocycles* **1993**, *36*, 1809.
63. I. Takahashi, E. Hirano, T. Kawakami y H. Kitajima. *Heterocycles* **1996**, *43*, 2343.
64. J. Epszajn, R. Grzelak y A. Jozwiak. *Synthesis* **1996**, 1212.
65. S. M. Allin, C. J. Northfield, M. I. Page y A. M. Z. Slawin. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4905 y referencias allí citadas.
66. Z.-P. Zhuang, M.-P. Kung, M. Mu y H.-F. Kung. *J. Med. Chem.* **1998**, *41*, 157.
67. E. Valencia, V. Fajardo, S. Firdous, A. J. Freyer y M. Shamma. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 993.
68. E. C. Taylor, L. D. Jeninngs, Z. Mao, B. Hu, J.-G. Jun y P. Zhou. *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5392.
69. J. M. Thompson y R. C. Heck. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2667 y referencias allí citadas.
70. A. Couture, E. Deniau y P. Grandclaoudon. *Tetrahedron* **1992**, *53*, 10313.
71. D. L. Comins, S. P. Joseph y Y. M. Zhang. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 793 y referencias allí citadas.
72. S. Guha, A. K. Murkherjee, M. W. Khan y N. G. Kundu. *Acta Crystallogr., Sect. C* **1999**, *55*, 818 y referencias allí citadas.
73. N. G. Kundu, M. W. Khan y R. Mukhopadhyay. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 12361 y referencias allí citadas.
74. K. Tomioka, T. Ishiguro, H. Mizuguchi, N. Komeshima, K. Koga, G. Tsukogoshi, T. Tsuruo, T. Tashiro, S. Tanida y T. Kishi. *J. Med. Chem.* **1991**, *34*, 54 y referencias allí citadas.
75. J. H. Chan y B. Roth. *J. Med. Chem.* **1991**, *34*, 550 y referencias allí citadas.
76. I. Ringel, D. Jaffe, S. Alerhand, O. Boye, A. Muzafar y A. Brossi. *J. Med. Chem.* **1991**, *34*, 3334.
77. P. G. Ciattini, G. Mastropietro, E. Morera y G. Ortar. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3763 y referencias allí citadas.

78. N. G. Kundu, M. Pal y B. Nandi. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 561 y referencias allí citadas.
79. Y. Uozumi, E. Mori, M. Mori y M. Shibasaki. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 399, 93.
80. P. G. Ciattini, G. Mastropietro, E. Morera y G. Ortar. *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 3763.
81. N. G. Kundu y M. Pal. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 86.
82. N. G. Kundu, M. Pal y B. Nandi. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 561.
83. P. Burger y J. M. Baumeister. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 575, 214.
84. E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, A. Herrera and R. Martínez. "Determinación estructural de compuestos orgánicos". Pág. 293. Springer-Verlag Ibérica, Barcelona, 2000.
85. E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, A. Herrera and R. Martínez. "Determinación estructural de compuestos orgánicos". Pág. 124 y 126. Springer-Verlag Ibérica, Barcelona, 2000.
86. E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, A. Herrera and R. Martínez. "Determinación estructural de compuestos orgánicos". Pág. 139. Springer-Verlag Ibérica, Barcelona, 2000.
87. T. Tanase, T. Ohizumi, K. Kobayashi y Y. Yamamoto. *Organometallics* **1996**, 15, 3404.
88. M. W. Khan, S. Guha, A. K. Mukherjee y N. G. Kundu. *Acta Crystallogr. C* **1998**, 54, 119.
89. N. G. Kundu, M. W. Khan, S. Guha y A. K. Mukherjee. *Acta Crystallogr. C* **1999**, 55, 239.
90. N. M. Rutherford, M. M. Olmstead y A. L. Balch. *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2833.
91. S. Z. Goldberg y R. Eisenberg. *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 535.
92. J. Donohue. "The structures of the Elements". Pág. 216. Wiley, New York, 1974.
93. K. K. Cheung, R. J. Cross, K. P. Forrest, R. Wardle y M. J. Mercer. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 875.
94. A. C. Skapski y P. G. H. Troughton. *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2772.
95. W. Clegg, C. D. Garner y M. H. Al-Samman. *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1897.



## V. SÍNTESIS DEL PRIMER LIGANDO “PINCER” DERIVADO DEL FERROCENO

### V.1. Introducción.

Se denomina complejos “pincer” a aquéllos que contienen un esqueleto del tipo  $M\{E,C,E\}$  ( $E = N, P, S, O$ ) (Figura V.1 A). El carbono suele pertenecer a un grupo arílico, siendo la estructura más común la que se indica en la Figura V.1 B, con la posibilidad de sustituyentes adicionales en el anillo aromático o en los grupos metileno.

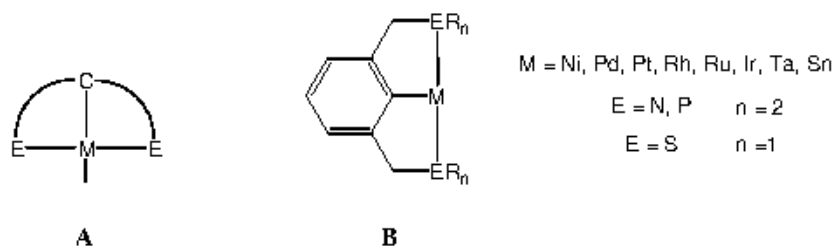


Figura V.1.

A: Estructura general de los complejos “pincer”. B: Estructura que poseen la mayoría de los complejos que se han descrito.

Existen numerosos compuestos de este tipo, sobre todo con ligandos PCP, NCN<sup>[1-3]</sup> y SCS.<sup>[4,5]</sup> Son más raros los ejemplos con ligandos OCO,<sup>[6]</sup> habiendo sido uno de ellos preparado en nuestro grupo de investigación.<sup>[7]</sup> También los hay con ligandos mixtos PCN.<sup>[8,9]</sup> En general, todos estos ligandos confieren al complejo propiedades interesantes, debido a su disposición geométrica restringida. Por ejemplo, son capaces de estabilizar geometrías y estados de oxidación poco comunes en el metal, tales como  $Ni^{III}$  o  $Pt^{IV}$ ,<sup>[10-12]</sup> así como complejos con ligandos débiles.<sup>[13]</sup>

Los complejos con ligandos PCP han sido extensamente estudiados desde que se publicaron los primeros en 1976,<sup>[14]</sup> habiéndose descrito ejemplos con rodio,<sup>[14,15]</sup> iridio,<sup>[14-16]</sup> rutenio,<sup>[17,18]</sup> níquel,<sup>[14,19-21]</sup> platino<sup>[14,19,20,22]</sup> y paladio.<sup>[14,19,20,22,23]</sup> En estos compuestos, la inserción del metal en el enlace carbono-hidrógeno del anillo se ve favorecida por las fosfinas adyacentes,<sup>[19]</sup> dando lugar a complejos muy estables con interesantes características. Por ejemplo, se han estudiado sus propiedades fotoquímicas<sup>[24,25]</sup> y su química supramolecular.<sup>[26,27]</sup> Además, el ligando tridentado inhibe procesos como la disociación de las fosfinas o la eliminación reductora del anillo aromático, permitiendo el estudio de reacciones que no serían posibles con fosfinas monodentadas.<sup>[28]</sup> Pero la principal característica de estos complejos es que actúan como catalizadores en importantes procesos, tales como activaciones de hidrocarburos,<sup>[29, 30]</sup> deshidrogenaciones,<sup>[31-33]</sup> reducción de  $CO_2$ <sup>[34]</sup> y, cuando el metal es paladio, reacciones

de Heck.<sup>[35,36]</sup> Incluso se han preparado variantes quirales de estos ligandos, que han sido empleadas en reacciones catalíticas de síntesis asimétrica. Así, por ejemplo, complejos de paladio con ligandos del tipo NCN con oxazolinas quirales catalizan la adición de  $\alpha$ -cianocarboxilatos a metilvinilcetonas, con excesos enantioméricos de hasta el 36%,<sup>[37]</sup> mientras que ligandos quirales PCP han sido empleados en reacciones aldólicas asimétricas catalizadas por paladio, con excesos enantioméricos de hasta el 71%.<sup>[38-40]</sup> En general, el ligando polidentado "pincer" envuelve al metal generando una cavidad bien definida estereoquímica y electrónicamente, que determina la naturaleza de las moléculas de reactivos y productos que pueden encajar en ella y, por tanto, el curso de las reacciones. Estas propiedades estéricas y electrónicas pueden graduarse variando el esqueleto del ligando, sus sustituyentes y los átomos dadores. En consecuencia, uno de los principales objetivos de la investigación actual en catálisis homogénea es el diseño y la síntesis de nuevos ligandos polidentados, cuyos complejos metálicos sean altamente activos y selectivos. Por ejemplo, se ha preparado un homólogo superior de los ligandos de la Figura V.1 B, derivado del cicloheptatrieno, y se ha estudiado la reactividad de sus complejos con iridio.<sup>[41]</sup>

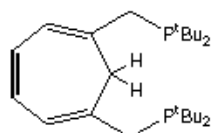


Figura V.2.  
Ligando "pincer" derivado del cicloheptatrieno.

Por otra parte, el ferroceno ha jugado desde su descubrimiento un papel muy importante en muchas áreas de la química sintética y de materiales, debido a su estabilidad y a la abundancia de métodos para su derivatización.<sup>[42]</sup> Por ejemplo, tienen una gran importancia en catálisis homogénea las fosfinas quirales derivadas del ferroceno, tales como los ligandos P,N y P,P de la Figura V.3.<sup>[43-46]</sup> Una característica importante de estos compuestos es que sus propiedades estéricas y electrónicas pueden ajustarse a las necesitadas mediante modificaciones en los sustituyentes.

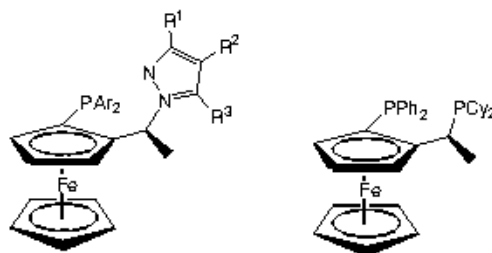


Figura V.3.  
Ejemplo de ligandos quelato quirales derivados del ferroceno.

Uno de los grupos de investigación que más ha contribuido al estudio de los complejos "pincer" es el del Prof. Gerard van Koten, en la Universidad de Utrecht.<sup>[1-3,10,12,17,36]</sup> Por otra parte, el grupo de Dr. John M. Brown, en el Dyson Perrins Laboratory (Universidad de Oxford) está dedicado también al diseño de nuevos tipos de ligandos y al estudio de la actividad de sus complejos en catálisis homogénea.<sup>[47-52]</sup> Durante una estancia de tres meses en este segundo grupo se llevó a cabo la síntesis del primer ligando "pincer" derivado del ferroceno, 1,3-bis[(di-*tert*butilfosfino)metil]ferroceno (**31**), que se presenta en este capítulo. Su química de la coordinación y catalítica está siendo estudiada actualmente en una colaboración entre ambos grupos.

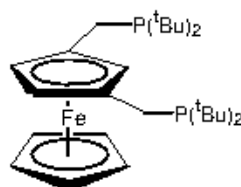


Figura V.4.  
1,3-bis[(di-*tert*butilfosfino)metil]ferroceno (**31**).

## V.2. Síntesis de 1,3-bis[(di-*tert*butilfosfino)metil]ferroceno (**31**).

Existe una gran escasez de métodos de preparación de ferrocenos 1,3-disustituídos. En general, cabría pensar en dos aproximaciones distintas al problema:

- A. Sustitución en un anillo ciclopentadienilo de un ferroceno.
- B. Sustitución de un anillo completo del ferroceno por un ciclopentadieno 1,3-disustituído.

En la aproximación **A**, resulta muy difícil aislar a escala preparativa ferrocenos 1,3-disustituídos libres de contaminación por otros regioisómeros. Así, cuando se acetila el ferroceno con exceso de AcOCl y AlCl<sub>3</sub> se forman dos diacetilferrocenos isómeros: 1,1'-diacetilferroceno y 1,2-diacetilferroceno.<sup>[53]</sup> Por otro lado, la acetilación del monoetilferroceno con un equivalente de AcOCl y AlCl<sub>3</sub> da lugar a tres acetiletilferrocenos isómeros: 1-acetil-1'-etilferroceno, 1-acetil-2-etilferroceno y 1-acetil-3-etilferroceno, cuya separación cromatográfica presenta serias dificultades.<sup>[53,54]</sup> De hecho, sólo Hisatome *et al.* comunican la separación del isómero 1,3, que es el predominante, mediante cromatografía empleando una columna grande.<sup>[55]</sup> Este producto puede ser oxidado a 1,3-diacetilferroceno con MnO<sub>2</sub> (¡la reacción dura 17 días!)<sup>[54,55]</sup> y luego transformado en otros 1,3-derivados, entre ellos, 1,3-bis(hidroximetil)ferroceno y 1,3-bis(bromometil)ferroceno:<sup>[55]</sup>

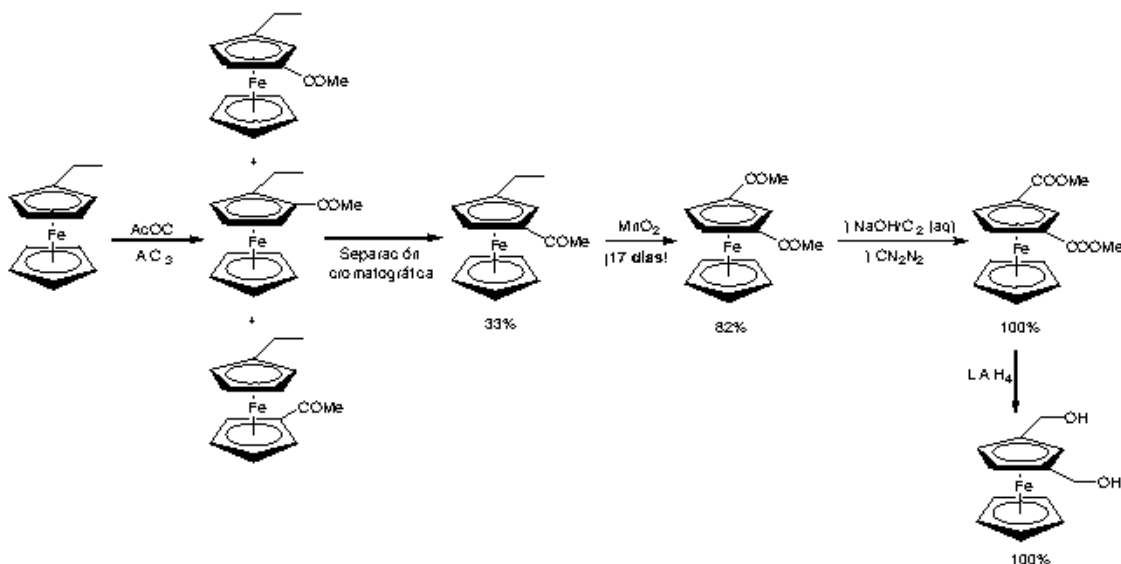


Figura V.5.

Preparación de 1,3-dihidroxi metilferroceno a partir de etilferroceno, a través de varios pasos, que incluyen una separación cromatográfica de tres isómeros y una oxidación con  $\text{MnO}_2$  que requiere 17 días.<sup>[55]</sup>

En cuanto a la aproximación **B** (Figura V.6), uno de los anillos ciclopentadienilo del ferroceno puede ser sustituido por un areno, por ejemplo *p*-xileno, y a continuación éste ser desplazado por un derivado de ciclopentadieno 1,3-disustituido, por ejemplo, 2-(etoxicarbonil)-6-(dimetilamino)pentafulveno. Así se forma el 1-(etoxicarbonil)-3-(formil)ferroceno,<sup>[56,57]</sup> que puede ser transformado en otros productos, entre ellos el 1,3-bis[(di-*tert*butilfosfino)metil]ferroceno buscado (**31**). Puede verse que uno de los intermedios es el 1,3-dihidroxi metilferroceno, al que también se llegaba por la ruta **A**. Sin embargo, la incertidumbre sobre la eficacia de la etapa de separación cromatográfica, así como el largo tiempo necesario para la oxidación con  $\text{MnO}_2$  en **A**, llevaron a elegir la ruta **B** para la preparación de **31**.

En el paso **a** se prepara el metilsulfato de dimetilaminometoxicarbenio (**I**), por reacción de *N,N*-dimetilformamida con sulfato de dimetilo, según un procedimiento descrito por Bredereck en 1961.<sup>[58]</sup> A continuación se hace reaccionar **I** con  $\text{NaCp}$  y  $\text{Et}_2\text{CO}_3$ , en *thf* seco y en atmósfera de  $\text{Ar}$  (paso **b**), formándose una mezcla de los 1 y 2-(etoxicarbonil)-6-(dimetilamino)pentafulvenos, ambos a su vez como mezclas de isómeros *Z/E*. Los dos productos se separan por cromatografía en columna, siendo el rendimiento del 2-(etoxicarbonil)-6-(dimetilamino)pentafulveno (**II**) del 20%.<sup>[57]</sup>

Por otra parte, por reacción de ferroceno y *p*-xileno, en presencia de  $\text{AlCl}_3$  y  $\text{Al}$ , seguida de la sustitución del anión  $[\text{AlCl}_4]^-$  por  $[\text{BF}_4]^-$ , se obtiene el tetrafluorborato de *p*-xileno-ciclopentadienil-hierro,  $[\text{CpFe}(p\text{-xileno})]^+[\text{BF}_4]^-$  (**III**), con un rendimiento del 38% (paso **c**).<sup>[59-61]</sup>

La sustitución del ligando *p*-xileno de **III** por el pentafulveno **II** (paso **d**) mediante una reacción fotoquímica, y la posterior hidrólisis con  $\text{NaOH}$  en  $\text{EtOH}$ , conducen al 1-(etoxicarbonil)-3-(formil)ferroceno (**IV**).<sup>[57,62]</sup> Si se emplea una proporción **III:II** de

1:1,25 el rendimiento es el mismo que si la proporción es de 1:1,5 (como en la referencia 5), mientras que en proporción 1:1 la reacción no va bien. En cualquier caso, los rendimientos obtenidos son sensiblemente menores que el que estaba descrito (37% frente a 80%),<sup>[57]</sup> tal vez debido a diferencias en la fuente de irradiación utilizada. Se han descrito reacciones similares en condiciones termolíticas, que requieren temperaturas mucho mayores (130-150°C).<sup>[63]</sup>

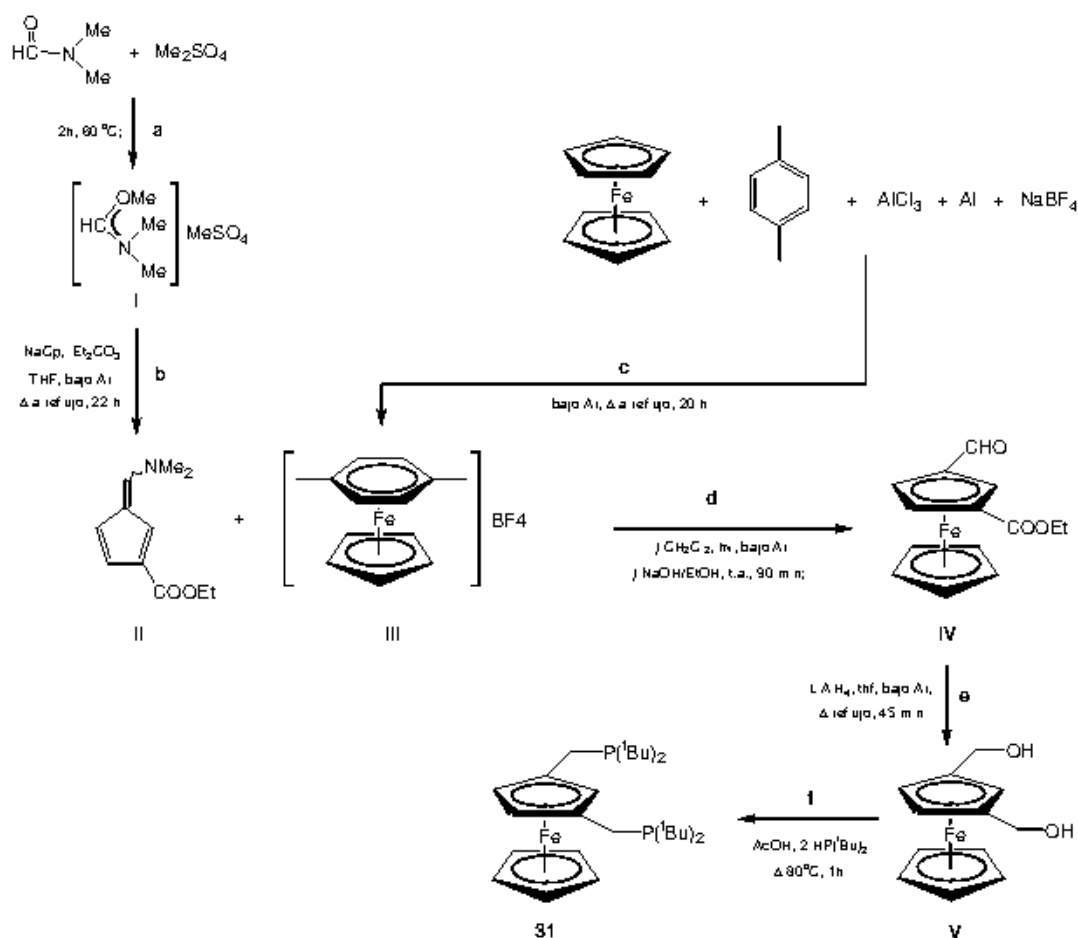


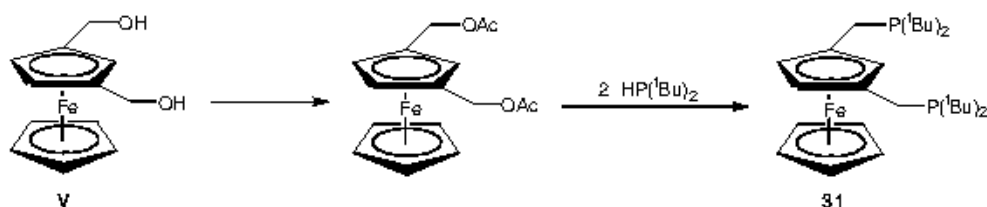
Figura V.6.

Pasos seguidos para la síntesis de 1,3-bis[[di-terributilfosfino)metil]ferroceno, 31.

El siguiente paso en la secuencia de reacciones (paso e) es la reducción de IV a 1,3-dihidroximetilferroceno (V), que había sido preparado ya por Hisatome *et al.* siguiendo la ruta A (Figura V.5).<sup>[55]</sup> Se han publicado reducciones de ésteres de ácidos ferrocenocarboxílicos a hidroximetilferrocenos con LiAlH<sub>4</sub>, en THF o Et<sub>2</sub>O como disolventes,<sup>[55,64,65]</sup> mientras que en las reducciones de formilferrocenos a hidroximetilferrocenos se emplea NaBH<sub>4</sub>, o también LiAlH<sub>4</sub>.<sup>[66-68]</sup> En este caso, se decidió llevar a cabo primero unos ensayos con LiBH<sub>4</sub>,<sup>[69]</sup> un reactivo más suave y menos peligroso que el LiAlH<sub>4</sub>. Sin embargo, se encontró que al emplear un equivalente de LiBH<sub>4</sub> se reduce únicamente la función aldehído, mientras que con más equivalentes se forma V, pero también gran cantidad del dimetilferroceno. Por ello se recurrió finalmente

al  $\text{LiAlH}_4$ , encontrando que hay que emplear tres equivalentes para que en 45 minutos **IV** se reduzca a **V** de forma selectiva.

El último paso (**f**) consiste en la transformación del diol **V** en 1,3-bis[(di-*tert*-butilfosfino)-metil]ferroceno (**31**). Para ello se intentó primero obtener un intermedio diacetato, que por reacción con  $\text{HP}(\text{}^t\text{Bu})_2$  daría la difosfina **31**:



Transformación del 1,3-dihidroxi metilferroceno (**V**) en 1,3-bis[(di-*tert*-butilfosfino)metil]ferroceno (**31**), a través de un intermedio diacetato.

El método más común para la transformación de alcoholes primarios en acetatos es la reacción con  $\text{Ac}_2\text{O}$  en piridina (la adición de dimetilaminopiridina, DMAP, hace que esta reacción sea más rápida). Aunque existen ejemplos en los que este método se ha aplicado a derivados del ferroceno,<sup>[70,71]</sup> en el caso de **V** no se produjo transformación alguna sino que se obtuvo de nuevo el producto de partida. Otras opciones, que también han sido empleadas con ferrocenos, usan acetato de vinilo (en presencia de lipasa)<sup>[72-75]</sup> o ácido acético.<sup>[76]</sup> Se decidió intentar esta última alternativa, resultando que se forma el diacetato (según puede verse por RMN), pero que es difícil aislarlo, por lo que finalmente se recurrió a generarlo *in situ*, añadiendo la fosfina a la reacción pocos minutos después del  $\text{AcOH}$ , y obteniéndose así **31** con un rendimiento del 62%.

### V.3. Caracterización.

El ligando ha sido caracterizado mediante un espectro de masas de alta resolución y por RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ . En estos últimos espectros se observa que hay dos tipos de grupos  $^t\text{Bu}$ . Puesto que la molécula posee un plano de simetría que hace equivalentes a las dos fosfinas, son los dos grupos  $^t\text{Bu}$  situados en cada una de ellas los que son diferentes entre sí, ya que uno de ellos estará orientado hacia el núcleo de hierro mientras que el otro no. Esta inequivalencia se manifiesta tanto en el espectro de  $^1\text{H}$ , donde hay dos dobletes, a 1,10 y 1,11 ppm ( $^3J_{\text{HP}} = 11$  Hz) como en el de  $^{13}\text{C}$ , donde hay dos señales para los carbonos cuaternarios  $\text{CMe}_3$  (31,8 y 31,7 ppm, d,  $^1J_{\text{CP}} = 22$  Hz) y otras dos para los metilos (30,1 y 30,2 ppm, d,  $^2J_{\text{CP}} = 13$  Hz).

Los resultados descritos en este capítulo han sido enviados a *Chemical Communications* para su publicación.<sup>[77]</sup>

#### V. 4. Bibliografía.

1. D. M. Grove, G. van Koten, J. N. Louwen, J. G. Noltes, A. L. Spek y H. J. C. Ubbels. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6609.
2. M. C. Lagunas, R. A. Gossage, A. L. Spek y G. Vankoten. *Organometallics*, **1998**, *17*, 731.
3. P. Steenwinkel, H. Kooijman, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, D. M. Grove y G. Van Koten. *Organometallics*, **1998**, *17*, 5411.
4. J. Dupont y M. Pfeffer. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3193.
5. G. R. Giesbretch, G. S. Hanan, J. E. Kickham y S. J. Loeb. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3286.
6. M. Mehring, M. Schurmann y K. Jurkschat. *Organometallics*, **1998**, *17*, 1227.
7. J. Vicente, A. Arcas, M. A. Blasco, J. Lozano y M. C. Ramírez de Arellano. *Organometallics*, **1998**, *17*, 5374.
8. M. D. Fryzuk y K. Joshi. *Organometallics*, **1989**, *8*, 722.
9. M. Gandelman, A. Vigalok, L. J. W. Shimon y D. Milstein. *Organometallics*, **1997**, *16*, 3981.
10. D. M. Grove, G. van Koten, R. Zoet, N. W. Murall y A. J. Welch. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1379.
11. G. Van Koten, J. Terheijden, J. A. M. Van Beek, I. C. M. Wehman-Ooyevaar, F. Muller y C. H. Stam. *Organometallics*, **1990**, *9*, 903.
12. M. H. P. Rietveld, D. M. Grove y G. van Koten. *New J. Chem.* **1997**, *21*, 751.
13. A. Vigalok, Y. Ben-David y D. Milstein. *Organometallics*, **1996**, *15*, 1839.
14. C. J. Moulton y B. L. Shaw. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020.
15. A. R. Kennedy, R. J. Cross y K. W. Muir. *Inorg. Chim. Acta.* **1995**, *231*, 207.
16. B. Rybtchinski, Y. Bendavid y D. Milstein. *Organometallics*, **1997**, *16*, 3786.
17. T. Karlen, P. Dani, D. M. Grove, P. Steenwinkel y G. van Koten. *Organometallics*, **1996**, *15*, 5687.
18. D. G. Gusev, M. Madott, F. M. Dolgushin, K. A. Lyssenko y M. Y. Antipin. *Organometallics*, **2000**, *19*, 1734.
19. H. Rimml y M. Venanzi. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *259*, C6.
20. H. Rimml y M. Venanzi. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *260*, C52.
21. A. R. Kennedy, R. J. Cross y K. W. Muir. *Inorg. Chim. Acta.* **1995**, *231*, 195.
22. R. J. Cross, A. R. Kennedy y K. W. Muir. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *487*, 227.
23. H. B. Kraatz y D. Milstein. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *488*, 223.
24. J. P. Collin, M. Beley, J. P. Sauvage y F. Barigelletti. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *186*, 91.
25. T. Karlen, A. Ludi, H. U. Gudel y H. Riesen. *Inorg. Chem.* **1992**, *30*, 2250.
26. A. F. Williams, C. Piguat y G. Bernardelli. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *30*, 1490.
27. S. J. Loeb y G. K. H. Shimizu. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1395.
28. W. D. Cotter, L. Barbour, K. L. McNamara, R. Hechter y R. J. Lachicotte. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11016.
29. S. Nemah, C. Jensen, E. Binamira-Soriaga y W. C. Kaska. *Organometallics*, **1983**, *2*, 1442.
30. B. Rybtchinski, A. Vigalok, Y. Ben-David y D. Milstein. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12406.
31. M. Gupta, C. Hagen, R. J. Flesher, W. C. Kaska y C. M. Jensen. *Chem. Commun.* **1996**, 2083.
32. D. W. Lee, W. C. Kaska y C. M. Jensen. *Organometallics*, **1998**, *17*, 1.
33. C. M. Jensen. *Chem. Commun.* **1999**, 2443.
34. W. C. Kaska, S. Nemah, A. Shirazi y S. Potuznik. *Organometallics*, **1988**, *7*, 13.
35. M. Ohff, A. Ohff, M. E. van der Boom y D. Milstein. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11687.
36. I. P. Beletskaya, A. V. Chuchurjukin, H. P. Dijkstra, G. P. M. van Klink y G. van Koten. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1075.
37. M. A. Stark y C. J. Richards. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5881.
38. F. Gorla, A. Togni, L. M. Venanzi, A. Albinati y F. Lianza. *Organometallics*, **1994**, *13*, 1607.
39. J. M. Longmire y X. M. Zhang. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1725.
40. J. M. Longmire, X. M. Zhang y M. Y. Shang. *Organometallics*, **1998**, *17*, 4374.

41. S. Nemeh, R. J. Flesher, K. Gierling, C. Maichlemosmer, H. A. Mayer y W. C. Kaska. *Organometallics*, **1998**, *17*, 2003.
42. A. Togni y T. Hayashi. "Ferrocenes. Homogeneous Catalysis. Organic Synthesis. Materials Science". VCH, Weinheim, 1995.
43. H. C. L. Abbenhuis, A. Togni, B. Müller, A. Albinati, U. Burckhardt y V. Gramlich. *Organometallics*, **1994**, *13*, 4481.
44. A. Togni, C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert y A. Tijani. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4062.
45. U. Burckhardt, L. Hintermann, A. Schnyder y A. Togni. *Organometallics*, **1995**, *14*, 5415.
46. P. E. Blöchl y A. Togni. *Organometallics*, **1996**, *15*, 4125.
47. J. M. Valk, G. A. Whitlock, T. P. Layzell y J. M. Brown. *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 2593.
48. U. Berens, J. M. Brown, J. M. Long y R. Selke. *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 285.
49. J. M. Brown y J. C. P. Laing. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 435.
50. T. D. W. Claridge, J. M. Long, J. M. Brown, D. Hibbs y M. B. Hursthouse. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4035.
51. E. Fernandez, K. Maeda, M. W. Hooper y J. M. Brown. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1840.
52. D. Carmichael, H. Doucet y J. M. Brown. *Chem. Commun.* **1999**, 261.
53. M. Rosenblum y R. B. Woodward. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5443.
54. A. N. Nesmeyanov, E. V. Leonova, N. S. Kochetkova, A. I. Malkova y A. G. Makarovskaya. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *96*, 275.
55. M. Hisatome, O. Tachikawa, M. Sasho y K. Yamakawa. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *217*, C17.
56. W. E. Lindsell y L. Xinxin. *J. Chem. Research (S)* **1998**, 462, *J. Chem. Research (M)* 0423.
57. P. Bickert, B. Hildebrandt y K. Hafner. *Organometallics*, **1984**, *3*, 653.
58. H. Bredereck, F. Effenberg y G. Simchen. *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 493.
59. A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau y I. N. Bolesova. *Dokl. Akad. Nauk. SSR* **1963**, *149*, 615 (267 en la traducción inglesa).
60. A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau y I. N. Bolesova. *Tetrahedron Lett.* **1963**, *25*, 1725.
61. I. U. Khand, P. L. Pauson y W. E. Watts. *J. Chem. Soc. C* **1968**, 2257.
62. T. P. Gill y K. R. Mann. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3007.
63. C. C. Lee, U. S. Gill, M. Iqbal, C. I. Azogu y R. G. Sutherland. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *231*, 151.
64. K. Pagel, A. Werner y W. Friedrichsen. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *481*, 109.
65. S. Kaluz y S. Toma. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1987**, *52*, 2717.
66. G. Ifime, J.-C. Daran, E. Manoury y G. G. A. Balavoine. *Organometallics*, **1996**, *15*, 4808.
67. C. Zou y M. S. Wrighton. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7578.
68. B. Misterkiewicz, R. Dabard y H. Patin. *Tetrahedron* **1985**, *41*, 1685.
69. H. C. Brown, S. Narasimhan y Y. M. Choi. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 4702.
70. R. Sihler, U. Werz y H.-A. Brune. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *368*, 213.
71. *Gazz. Chim. Ital.* **1987**, *117*, 75.
72. Y.-F. Wang, J.-J. Lalonde, M. Momongan, D. E. Bergbreiter y C.-H. Wong. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7200.
73. *Gazz. Chim. Ital.* **1997**, *127*, 5.
74. J. A. S. Howell, K. Humpries, P. McArdle, D. Cunningham, G. Nicolosi, A. Patti y M. A. Walsh. *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 1027.
75. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1999**, *74*, 501.
76. C. S. Combs, C. I. Ashmore, A. F. Bridges, C. R. Swanson y W. D. Stephens. *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 4301.
37. E. Martínez-Viviente, E. J. Farrington, B. S. Williams, G. van Koten y J. M. Brown. Enviado a *Chem. Commun.*

## VI. PARTE EXPERIMENTAL

### VI.1. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

#### VI.1.1. Análisis elemental.

Los análisis elementales de C, H, N y S se han llevado a cabo en un microanalizador Carlo Erba modelo 1106.

#### VI.1.2. Determinación de puntos de fusión.

Los puntos de fusión han sido medidos en un aparato Reichert, constituido por un microscopio con una placa calefactora de temperatura regulable acoplada al portamuestras. En contacto con la placa calefactora hay un termómetro que permite conocer la temperatura de la muestra mientras que se aumenta gradualmente.

#### VI.1.3. Medidas de conductividad.

La determinación de las conductividades molares se ha realizado sobre disoluciones de los productos en acetona, con concentraciones en torno a  $5 \cdot 10^{-4}$  M y empleando un conductímetro CRISON micro CM 2200. En estas condiciones, W. J. Geary<sup>[1]</sup> da los siguientes valores de referencia:

Electrolito	$\Lambda_M$ ( $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ )
1:1	100-140
2:1	160-200
3:1	270

#### VI.1.4. Espectrometría de masas.

Los espectros de masas se han medido en un espectrómetro VG-Autospec 8000 utilizando alcohol 3-nitrobenfílico como matriz.

### VI.1.5. Espectroscopia infrarroja (IR).

Cuando no se indica lo contrario, los espectros infrarrojos han sido registrados en estado sólido, suspendiendo el compuesto en nujol (absorciones principales a 2960-2840, 1455 y 1370  $\text{cm}^{-1}$ ), entre dos láminas de polietileno (absorciones a 728 y 718  $\text{cm}^{-1}$ ). Para los espectros en disolución se ha empleado diclorometano como disolvente y se ha introducido la muestra en una ventana de CsI. En todos los casos se ha utilizado un espectrofotómetro Perkin-Elmer 16F PC, FT-IR.

### VI.1.6. Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN).

Cuando no se especifican otras condiciones, los espectros de RMN se han obtenido a temperatura ambiente a partir de disoluciones de los productos en cloroformo deuterado secado sobre tamiz molecular. En los espectros de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  y  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se han utilizado como referencias  $\text{SiMe}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  respectivamente. Para estas medidas se han utilizado los espectrofotómetros Varian Unity-300, Bruker AC-200 y Bruker Avance-200. Los espectros NOE-Diff de **11c**, **13c**, **14f'** y **14f-f\*** se han medido en el Varian Unity-300, empleando disoluciones desoxigenadas de las muestras.

Los experimentos de RMN bidimensionales se han llevado a cabo empleando secuencias de pulsos standard. Así, en un espectrofotómetro Bruker DPX-300 se midieron experimentos COSY y correlaciones  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$  a un enlace (HMQC) y de largo alcance (HMBC) de **2b**, **b'**, **c**, **d** y **d'** así como espectros NOESY sensibles a la fase de **2b**, **b'**, **d** y **d'**. En el Bruker Avance-200 se midieron los experimentos DQF-COSY de **30** y HMBC de **11c**, **13c**, **24**, **29** y **30**, empleando secuencias de pulsos con gradientes.

Los valores de las integrales de las señales de RMN de  $^1\text{H}$  han sido utilizados para determinar la proporción de los componentes de las mezclas.

### VI.1.7. Difracción de rayos X.

Las estructuras cristalinas de **1b**, **4c''**, **9d**, **10c**, **14e**, **14f'**, **15d**, **16d**, **17**, **18**, **19c**, **20c**, **20d**, **21a**, **22**, **22\***, **23a**, **23c'**, **27**, **28** y **30** han sido resueltas por el Prof. Dr. Peter G. Jones en el Instituto de Química Inorgánica y Analítica de la Universidad Técnica de Braunschweig, en la República Federal de Alemania, utilizando difractómetros Siemens R3 ó Stoe STADI-4 con radiación  $\text{Mo-K}\alpha$ . Las estructuras cristalinas de **1a**, **2b** y **2d** han sido resueltas por la Dra. Maria del Carmen Ramírez de Arellano, en el Servicio de Instrumentación Científica de la Universidad de Murcia, utilizando un difractómetro Siemens R3.

## VI.2. PRODUCTOS DE PARTIDA, DISOLVENTES Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

Los productos de partida comerciales han sido utilizados sin previa purificación.

Los complejos  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ ,<sup>[2,3]</sup>  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$ <sup>[4]</sup> y  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{C}(\text{O})\text{Me}\}-6-(\text{OMe})_3-2,3,4)\text{Cl}(\text{bpy})]$ <sup>[5]</sup> han sido preparados siguiendo métodos descritos en la bibliografía.

El  $\text{TiOTf}$  se obtiene por reacción de  $\text{Ti}_2\text{CO}_3$  con  $\text{HOTf}$  en relación molar 1:2 en agua. El producto se aísla por evaporación del agua y se purifica por recristalización de acetona/éter etílico.

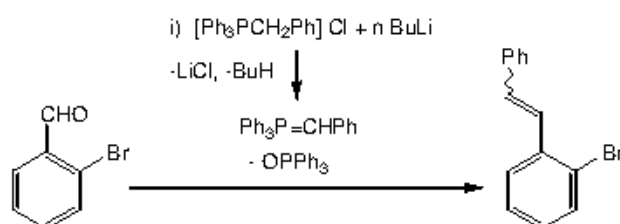
Salvo que se especifiquen otras condiciones, las reacciones se han llevado a cabo a temperatura ambiente y sin utilizar atmósfera inerte. Los productos obtenidos han sido lavados con  $\text{Et}_2\text{O}$  y secados en corriente de aire.

Cuando no se indica lo contrario, los disolventes  $\text{Et}_2\text{O}$ , hexano, acetona y  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se han utilizado sin destilación previa, habiendo sido adquiridos con calidad de síntesis en fuentes comerciales. En las reacciones en que se ha utilizado algún disolvente destilado, el soporte empleado para la destilación ha sido:

Diclorometano:	i) $\text{P}_2\text{O}_5$ , ii) $\text{Na}_2\text{CO}_3$
Acetona:	$\text{KMnO}_4$
THF:	$\text{Na}$ /benzofenona

Las separaciones cromatográficas se han realizado mediante la técnica de placa fina preparativa, empleando placas preparadas manualmente con gel de sílice 60 A.C.C 70-200  $\mu\text{m}$ . En el caso de compuestos incoloros se ha añadido aproximadamente un 5% de gel de sílice 60 GF<sub>254</sub> como indicador fluorescente, y las bandas se han localizado con ayuda de luz ultravioleta de 254 y 365 nm.

### Síntesis de *E*- y *Z*-*o*- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CHPh})\text{Br}$ .



Se adiciona  $\text{MeLi}$  ( $7,9 \text{ cm}^3$ ,  $12,65 \text{ mmol}$ ) sobre una suspensión de  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Ph}]\text{Cl}$  ( $4919 \text{ mg}$ ,  $12,65 \text{ mmol}$ ) en  $45 \text{ cm}^3$  de thf recién destilado y bajo  $\text{N}_2$ . La suspensión resultante, de color rojo, se agita durante 10 minutos y a continuación

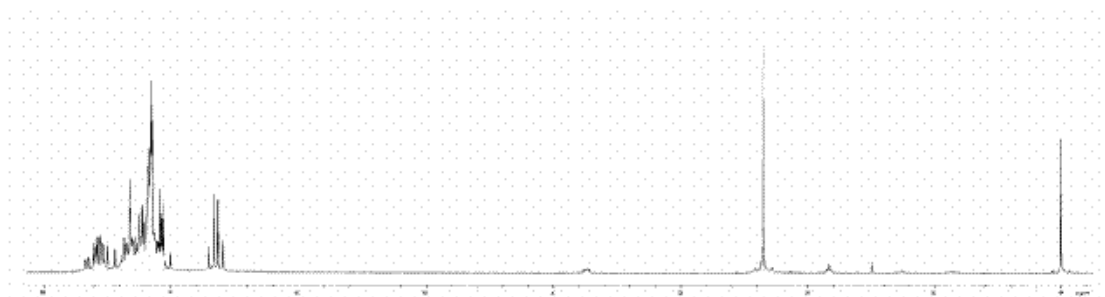
se adiciona *orto*-bromobenzaldehído (1,3 cm<sup>3</sup>, 11 mmol), lo que produce un aclaramiento del color. Tras 20 h. de agitación, a t.a. y bajo N<sub>2</sub>, se evapora el thf, se adiciona pentano (40 cm<sup>3</sup>) y H<sub>2</sub>O (15 cm<sup>3</sup>) y se agita durante 30 minutos al aire. A continuación se separan las dos fases: la orgánica se guarda y la acuosa se extrae varias veces con pentano (2x15 cm<sup>3</sup>), uniendo estas fracciones a la orgánica inicial. La disolución resultante se seca con MgSO<sub>4</sub> y se filtra. Por evaporación del pentano se obtiene *orto*-bromoestilbena como un líquido de color amarillo pálido. Rendimiento: 2508 mg, 88 %.

**Datos de R.M.N. δ(ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

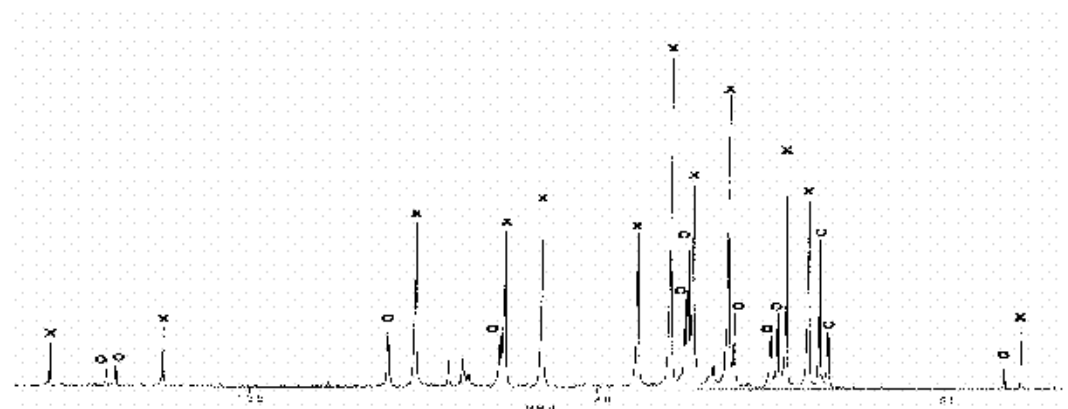
Los datos de RMN de este compuesto coinciden con los que se encuentran en la bibliografía (en la primera referencia los datos de los isómeros *E* y *Z* están intercambiados).<sup>[6,7]</sup>

<sup>1</sup>H (300 MHz): 7,67-7,00 (varios m, H aromáticos + -CH=CHPh *E*), 6,65 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 12, -CH=CHPh *Z*).

<sup>13</sup>C (50 MHz): 137,9 (C, *Z*), 137,1 y 136,9 (C, *E*), 136,3 (C, *Z*), 133,0 (CH, *E*), 132,6 (CH, *Z*), 131,4 (CH, *E*), 131,3, 130,8 129,4 y 128,9 (CH, *Z*), 128,8 y 128,7 (CH, *E*), 128,6 y 128,1 (CH, *Z*), 128,0, 127,5 y 127,4 (CH, *E*), 127,3 y 126,9 (CH, *Z*), 126,8 y 126,7 (CH, *E*), 124,1 (C, *E*), 123,9 (C, *Z*).

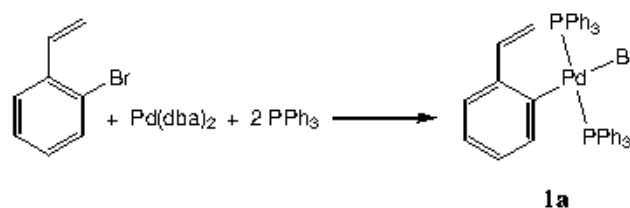


Espectro de <sup>1</sup>H-RMN del *orto*-bromoestilbena (mezcla *E* + *Z*)



Espectro de <sup>13</sup>C-RMN del *orto*-bromoestilbena. Las cruces señalan el isómero *E* y los círculos el *Z*.

## VI.3. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LOS PRODUCTOS.

*trans*-[PdBr{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH=CH<sub>2</sub>)-2}(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**1a**)

A una suspensión de [Pd(dba)<sub>2</sub>] (150 mg, 0,26 mmol) y PPh<sub>3</sub> (137 mg, 0,52 mmol) en tolueno desoxigenado (15 cm<sup>3</sup>) y bajo N<sub>2</sub>, se le adiciona *ortho*-bromoestireno en exceso del 50% (0,051 cm<sup>3</sup>, 0,39 mmol). La mezcla se calienta rápidamente y se mantiene 10 minutos a ebullición, produciéndose un cambio de color de rojo a amarillo. A continuación se evapora el tolueno y el residuo se extrae con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 cm<sup>3</sup>) y se filtra sobre SO<sub>4</sub>Mg. El filtrado, de color amarillo, se lleva a sequedad y por adición de Et<sub>2</sub>O (15 cm<sup>3</sup>) precipita **1a**, como un sólido de color amarillo. Rendimiento: 158 mg, 75%.

**Datos de R.M.N. δ(ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

<sup>1</sup>H (300 MHz): 7,8-7,15 (varios m, 30H, PPh<sub>3</sub>), 6,97 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 17, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 11, 1H, CH=CH<sub>2</sub>), 6,91-6,86 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6,47-6,42 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6,28-6,23 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 5,20 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 17, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 1, 1H, CH=CH<sub>2</sub> H *trans* a H), 4,84 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 11, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 1, 1H, CH=CH<sub>2</sub> H *cis* a H).

<sup>13</sup>C (50 MHz): 158,3 (t, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 3, C-Pd), 142,0 (t, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 3, C-CH=CH<sub>2</sub>), 141,1 (t, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 2, CH=CH<sub>2</sub>), 135,6 (t, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 5, C6 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 134,7 (t, J<sub>PC</sub> = 6, C<sub>ortho</sub> PPh<sub>3</sub>), 131,3 (t, J<sub>PC</sub> = 23, C<sub>ipso</sub> PPh<sub>3</sub>) 129,7 (s, C<sub>para</sub> PPh<sub>3</sub>), 127,7 (t, J<sub>PC</sub> = 5, C<sub>meta</sub> PPh<sub>3</sub>), 126,7, 126,1 y 122,7 (s, CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 111,6 (s, CH<sub>2</sub>).

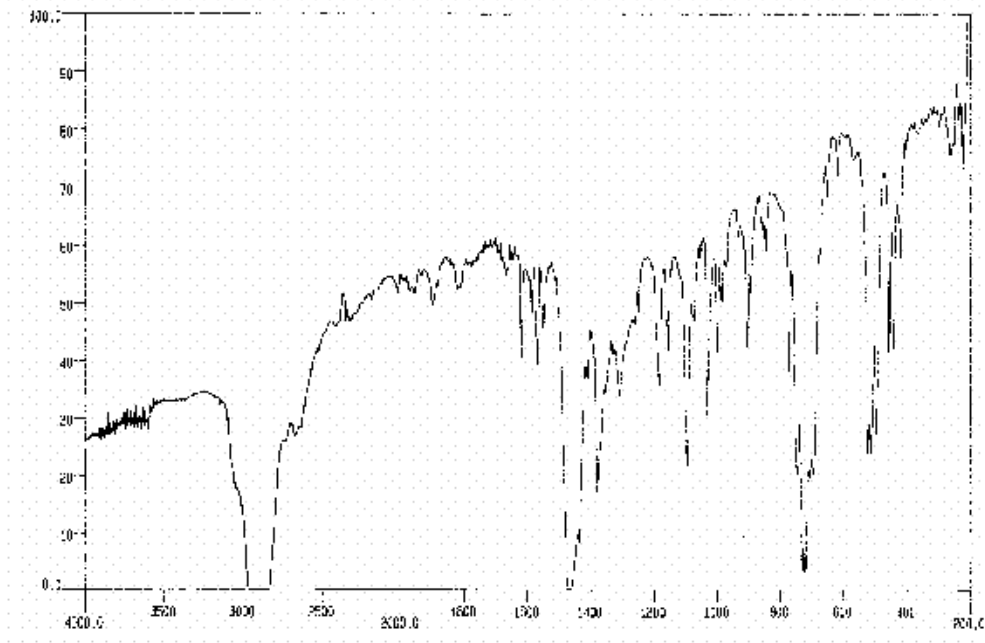
<sup>31</sup>P (121 MHz): 22,9 (s).

**Análisis elemental (%):** C: 64,93 H: 4,50  
C<sub>44</sub>H<sub>37</sub>BrP<sub>2</sub>Pd requiere: C: 64,92 H: 4,58

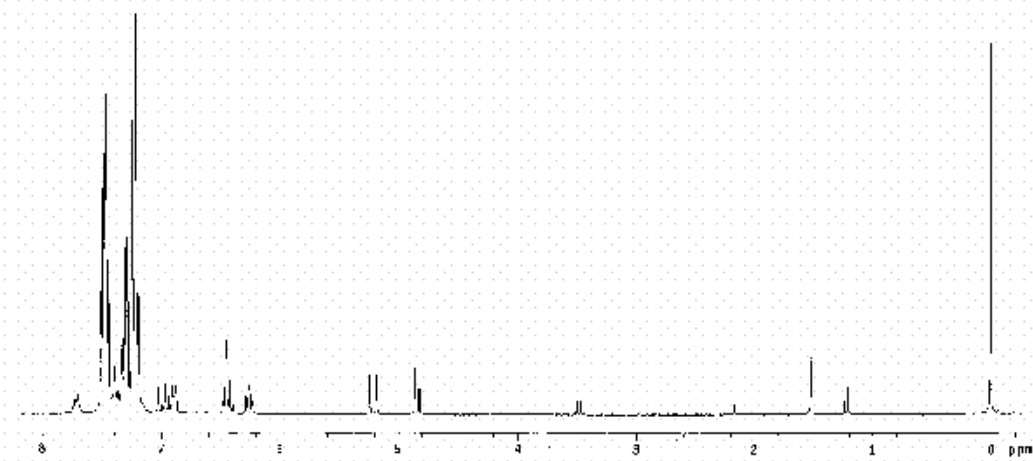
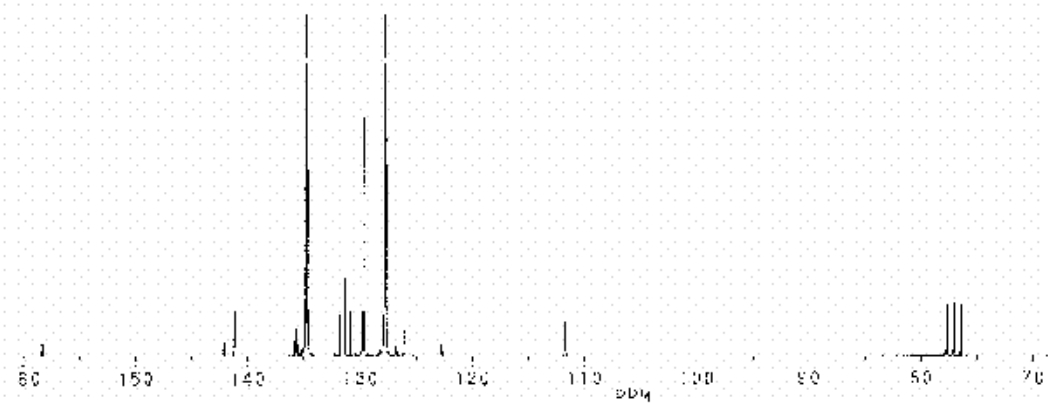
**Punto de fusión:** 115 °C (desc.)

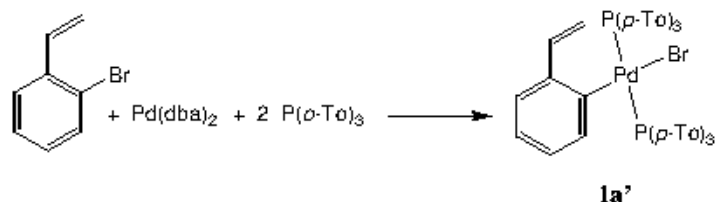
**Solubilidad:** Es soluble en acetona y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Insoluble en Et<sub>2</sub>O y hexano.

**Rayos X:** Se obtuvieron monocristales por difusión lenta de hexano en una disolución del compuesto en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



Espectro de IR de 1a

Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 1aEspectro de <sup>13</sup>C-RMN de 1a

***trans*-[PdBr{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH=CH<sub>2</sub>)-2}{P(*p*-Tol)<sub>3</sub>}] (1a')**

A una suspensión de "[Pd(dba)<sub>2</sub>]" (150 mg, 0,26 mmol) y P(*p*-Tol)<sub>3</sub> (159 mg, 0,52 mmol) en tolueno desoxigenado (15 cm<sup>3</sup>) y bajo N<sub>2</sub>, se le adiciona *ortho*-bromoestireno en exceso del 50% (0,051 cm<sup>3</sup>, 0,39 mmol). La mezcla se calienta rápidamente y se mantiene 10 minutos a ebullición, produciéndose un cambio de color de rojo a marrón. A continuación se evapora el tolueno y el residuo se extrae con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 cm<sup>3</sup>) y se filtra sobre SO<sub>4</sub>Mg. El filtrado se lleva a sequedad y por adición de Et<sub>2</sub>O (15 cm<sup>3</sup>) precipita **1a'**, como un sólido de color marrón claro. Rendimiento: 160 mg, 68%.

**Datos de R.M.N. δ(ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

<sup>1</sup>H (300 MHz): 7,8-6,8 (varios m, 26H), 6,41 (m, J = 4, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6,22 (m, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 5,20 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 17, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 1, 1H, CH=CH<sub>2</sub>, H *trans* a H), 4,81 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 11, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 1, 1H, CH=CH<sub>2</sub> H *cis* a H), 2,30 (s, 18H, Me).

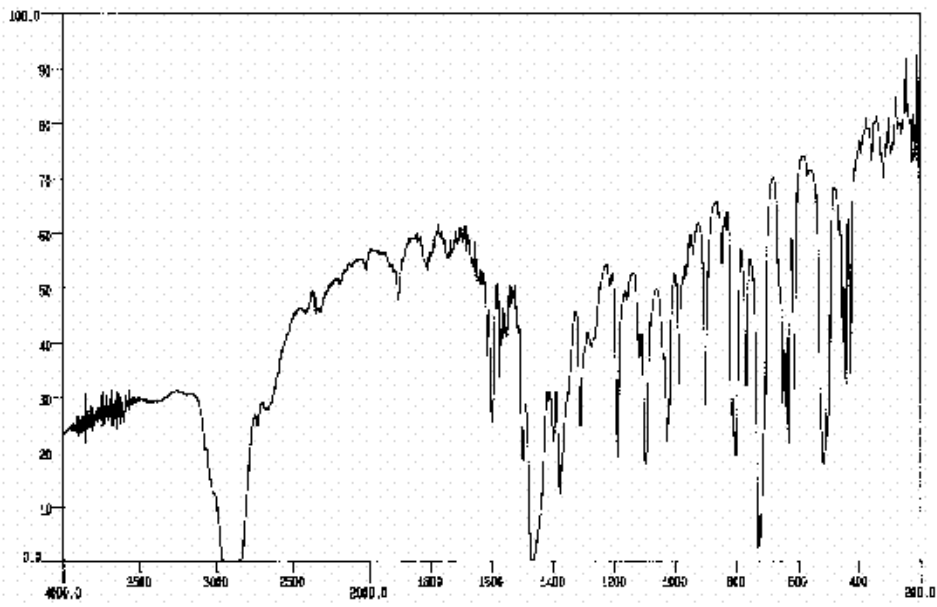
<sup>13</sup>C (50 MHz): 158,9 (t, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 3, C-Pd), 142,0 (t, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 3, C-CH=CH<sub>2</sub>), 141,4 (t, <sup>4</sup>J<sub>PC</sub> = 2, CH=CH<sub>2</sub>), 139,5 (s, C<sub>para</sub> P(*p*-Tol)<sub>3</sub>), 135,6 (t, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 5, C6 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 134,6 (t, J<sub>PC</sub> = 6, C<sub>ortho</sub> P(*p*-Tol)<sub>3</sub>), 128,4 (t, J<sub>PC</sub> = 5, C<sub>meta</sub> P(*p*-Tol)<sub>3</sub>), 128,4 (t, J<sub>PC</sub> = 24, C<sub>ipso</sub> P(*p*-Tol)<sub>3</sub>), 126,5, 125,8 y 122,2 (s, CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 111,3 (s, CH<sub>2</sub>), 21,4 (s, Me).

<sup>31</sup>P (121 MHz): 21,0 (s).

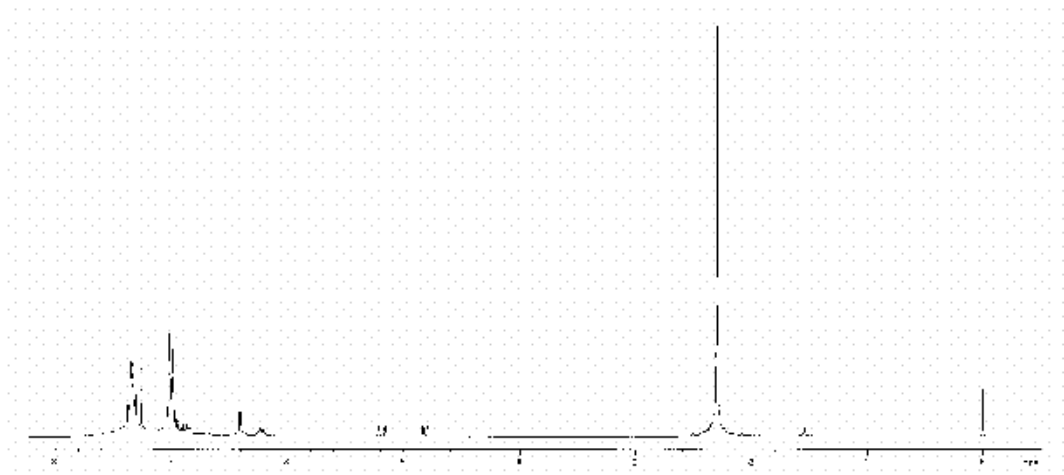
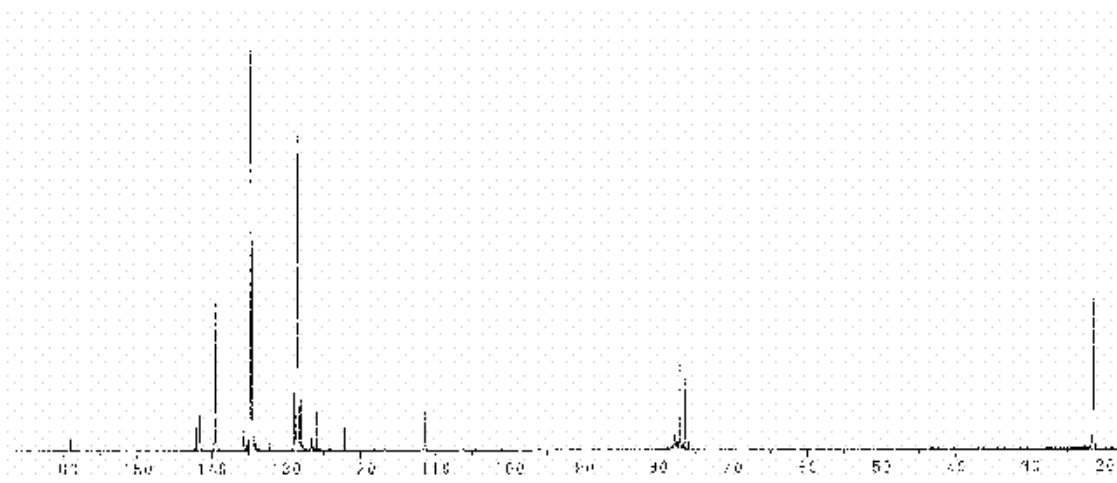
**Análisis elemental (%):** C: 66,70 H: 5,46  
C<sub>50</sub>H<sub>49</sub>BrP<sub>2</sub>Pd requiere: C: 66,86 H: 5,50

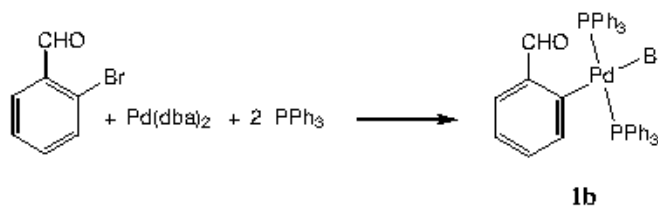
**Punto de fusión:** 138 °C (desc.)

**Solubilidad:** Es soluble en acetona y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Insoluble en Et<sub>2</sub>O y hexano.



Espectro de IR de 1a'

Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 1a'Espectro de <sup>13</sup>C-RMN de 1a'

***trans*-[PdBr{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CHO)-2}(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**1b**)**

A una suspensión de "[Pd(dba)<sub>2</sub>]" (150 mg, 0,26 mmol) y PPh<sub>3</sub> (137 mg, 0,52 mmol) en tolueno desoxigenado (15 cm<sup>3</sup>) y bajo N<sub>2</sub>, se le adiciona *ortho*-bromobenzaldehído en exceso del 50% (0,036 cm<sup>3</sup>, 0,39 mmol). La mezcla se calienta rápidamente y se mantiene 10 minutos a ebullición, produciéndose un cambio de color de rojo a amarillo. A continuación se evapora el tolueno y el residuo se extrae con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 cm<sup>3</sup>) y se filtra sobre SO<sub>4</sub>Mg. El filtrado, de color amarillo, se lleva a sequedad y por adición de Et<sub>2</sub>O (15 cm<sup>3</sup>) precipita **1b**, como un sólido de color amarillo pálido. Rendimiento: 168 mg, 79%.

**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{C}=\text{O})$ : Estado sólido (nujol): 1682, 1660, 1650 cm<sup>-1</sup>.  
Disolución (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1684 cm<sup>-1</sup>.

**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

<sup>1</sup>H (300 MHz): 9,69 (s, 1H, CHO), 7,55-6,58 (varios m, 34H).

<sup>13</sup>C (50 MHz): 194,5 (s, CHO), 168,5 (t, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 4, C-Pd), 140,1 (s, C-CHO), 135,1 (t, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 4, C6 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 134,5 (t, J<sub>PC</sub> = 6, C<sub>ortho</sub> PPh<sub>3</sub>), 133,0 y 131,1 (s, CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 130,7 (t, J<sub>PC</sub> = 23, C<sub>ipso</sub> PPh<sub>3</sub>), 129,8 (s, C<sub>para</sub> PPh<sub>3</sub>), 127,9 (t, J<sub>PC</sub> = 5, C<sub>meta</sub> PPh<sub>3</sub>), 122,5 (s, C4 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>).

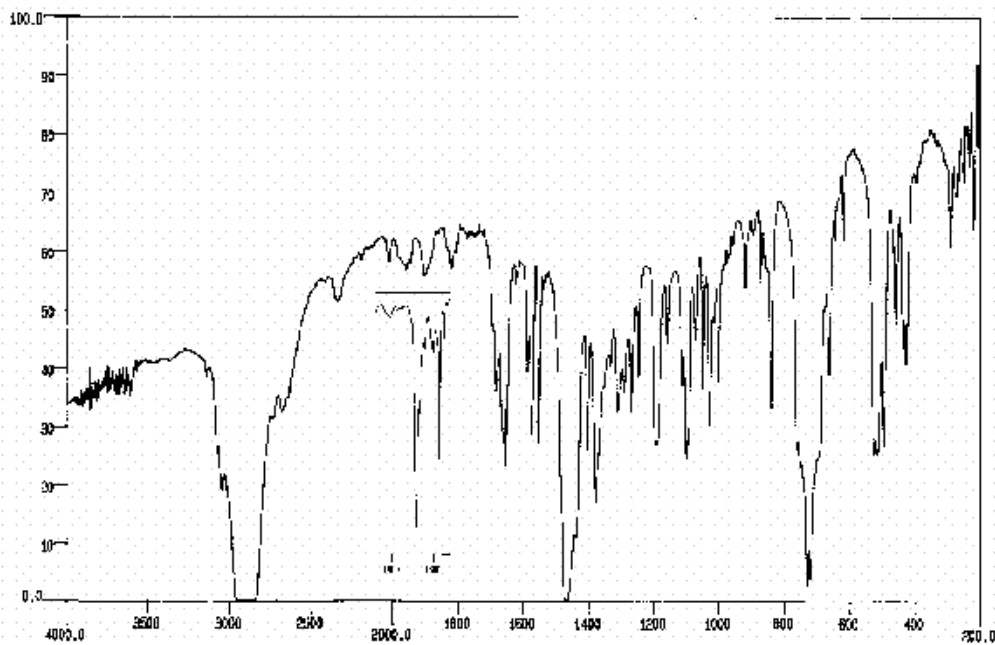
<sup>31</sup>P (121 MHz): 23,2 (s).

**Análisis elemental (%):** C: 63,22 H: 4,36  
C<sub>43</sub>H<sub>35</sub>BrOP<sub>2</sub>Pd requiere: C: 63,29 H: 4,32

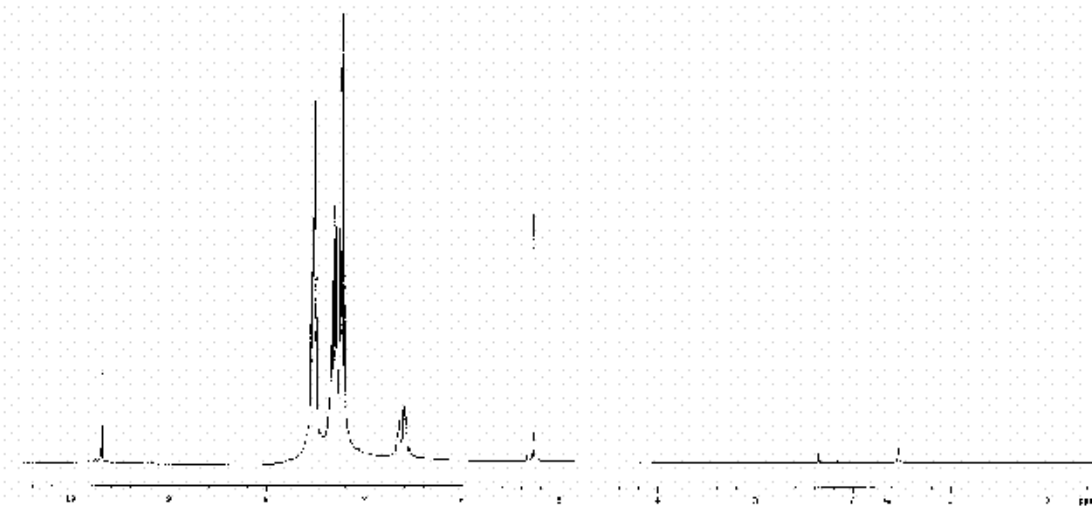
**Punto de fusión:** 184 °C (desc.).

**Solubilidad:** Es soluble en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, parcialmente soluble en acetona e insoluble en Et<sub>2</sub>O y hexano.

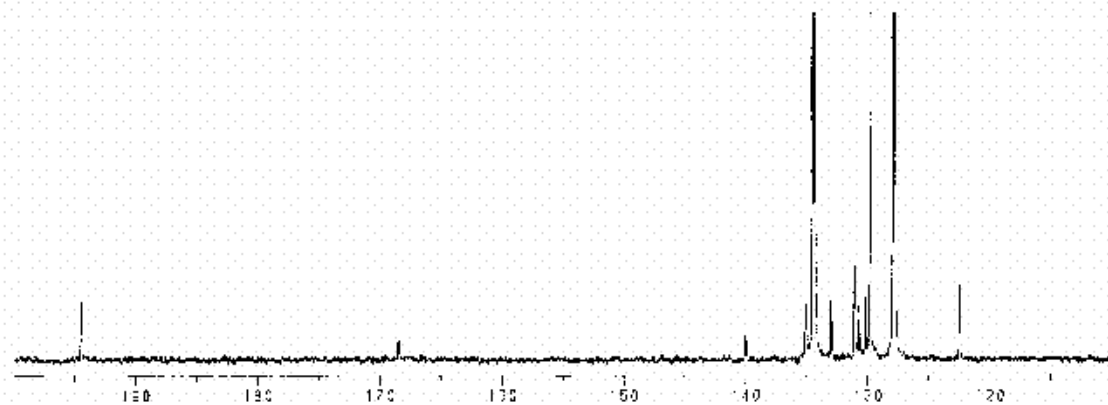
**Rayos X:** Se obtuvieron monocristales por difusión lenta de hexano en una disolución del compuesto en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



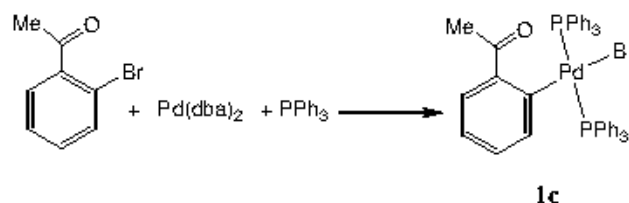
**Espectro de IR de 1b** (con una ampliación de la zona del espectro en disolución de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  comprendida entre 1600 y 1800  $\text{cm}^{-1}$ )



**Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de 1b**



**Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de 1b**

***trans*-[PdBr{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(C(O)Me)-2}(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (1c)**

A una suspensión de "[Pd(dba)<sub>2</sub>]" (200 mg, 0,35 mmol) y PPh<sub>3</sub> (184 mg, 0,70 mmol) en tolueno desoxigenado (20 cm<sup>3</sup>) y bajo N<sub>2</sub>, se le adiciona *ortho*-bromoacetofenona (0,071 cm<sup>3</sup>, 0,52 mmol). La suspensión se calienta lentamente y se mantiene 10 minutos a ebullición, produciéndose la desaparición del color rojo. Se evapora el tolueno y el residuo se extrae con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4x10 cm<sup>3</sup>) y se filtra sobre SO<sub>4</sub>Mg. El filtrado, de color amarillo, se lleva a sequedad, y por adición de Et<sub>2</sub>O (15 cm<sup>3</sup>) precipita **1c**, como un sólido de color amarillo. Rendimiento: 209 mg, 72%.

**Frecuencias IR:** ν(C=O): 1660 cm<sup>-1</sup>.

**Datos de R.M.N. δ(ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

<sup>1</sup>H (300 MHz): 7,60-7,17 (varios m, 31H), 6,76 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6,65 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6,57 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 1,76 (s, 3H, Me).

<sup>13</sup>C (50 MHz): 198,4 (s, CO), 165,7 (s, C-Pd), 141,0 (s, C-C(O)Me), 135,3 (s ancho, C6 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 134,7 (t, J<sub>PC</sub> = 5, C<sub>ortho</sub> PPh<sub>3</sub>), 133,2 (s, CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 131,3 (t, J<sub>PC</sub> = 22, C<sub>ipso</sub> PPh<sub>3</sub>), 129,5 (s, C<sub>para</sub> PPh<sub>3</sub>), 127,7 (s ancho, C<sub>meta</sub> PPh<sub>3</sub>), 121,8 (s, CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 26,8 (s, Me).

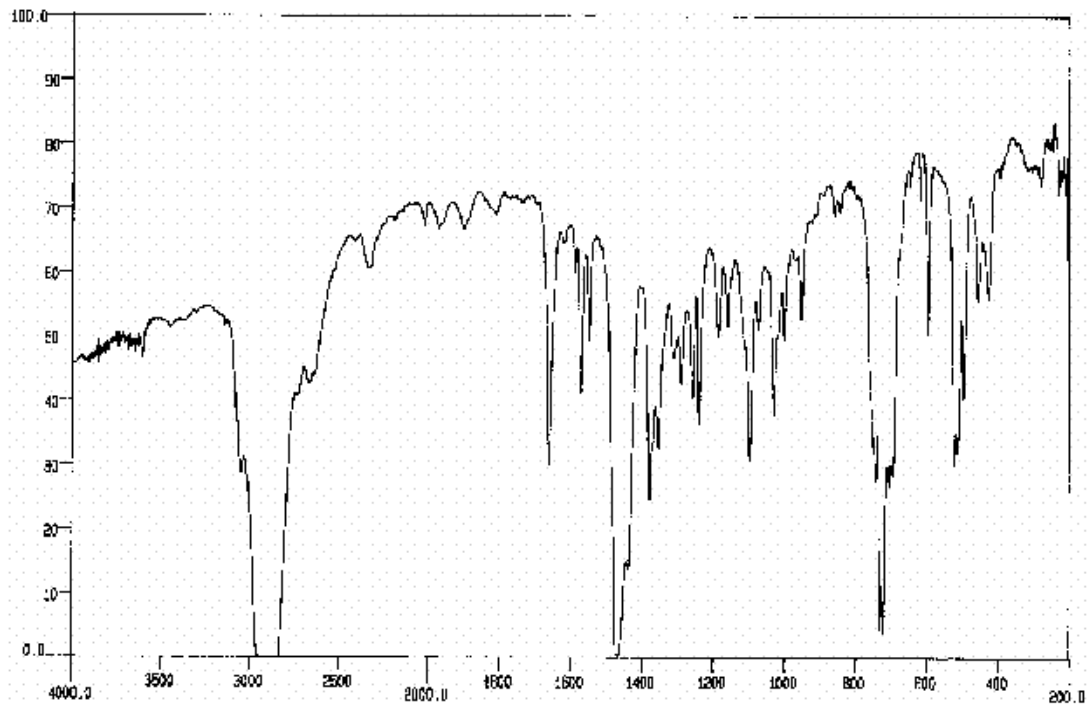
<sup>31</sup>P (121 MHz): 23,0 (s).

**Análisis elemental (%):** C: 63,40 H: 4,80

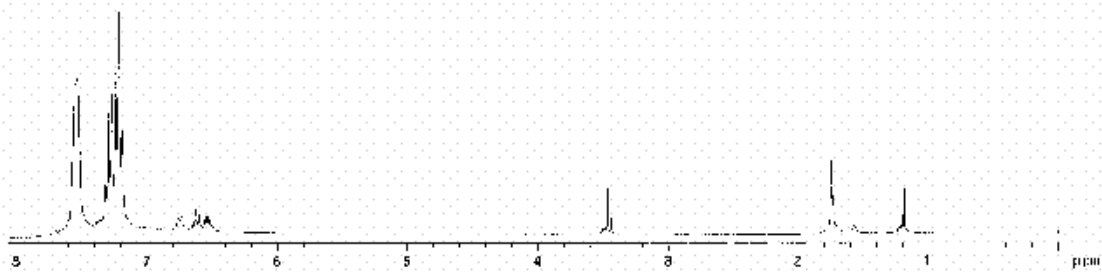
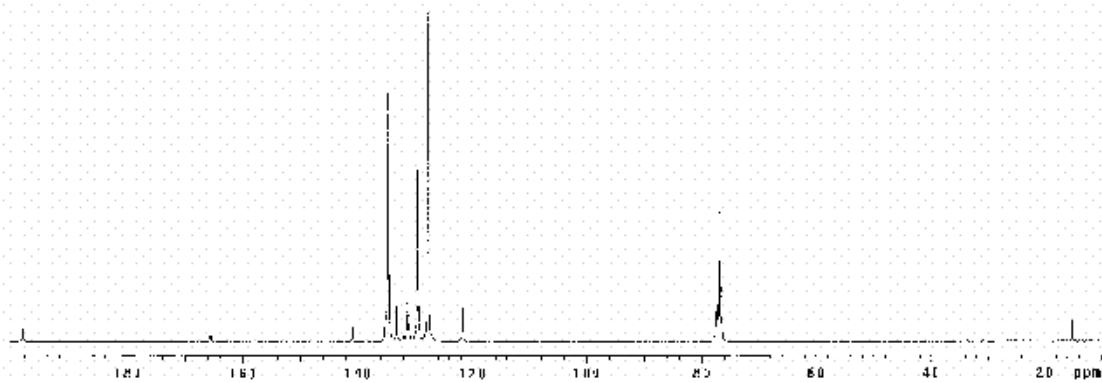
C<sub>44</sub>H<sub>37</sub>BrOP<sub>2</sub>Pd requiere: C: 63,67 H: 4,49

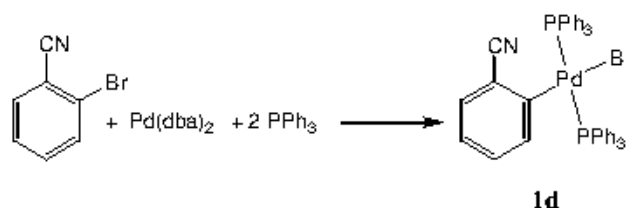
**Punto de fusión:** 285 °C (desc.)

**Solubilidad:** Es soluble en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, parcialmente soluble en acetona e insoluble en Et<sub>2</sub>O y hexano.



Espectro de IR de 1c

Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 1cEspectro de <sup>13</sup>C-RMN de 1c

***trans*-[PdBr{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CN)-2}(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (1d)**

A una suspensión de "[Pd(dba)<sub>2</sub>]" (150 mg, 0,26 mmol) y PPh<sub>3</sub> (137 mg, 0,52 mmol) en tolueno desoxigenado (15 cm<sup>3</sup>) y bajo N<sub>2</sub>, se le adiciona *ortho*-bromobenzonitrilo en exceso del 50% (71 mg, 0,39 mmol). La mezcla se calienta rápidamente y se mantiene 10 minutos a ebullición, produciéndose un cambio de color desde rojo a amarillo. A continuación se evapora el tolueno y el residuo se extrae con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 cm<sup>3</sup>) y se filtra sobre SO<sub>4</sub>Mg. El filtrado se lleva a sequedad y por adición de Et<sub>2</sub>O (15 cm<sup>3</sup>) precipita **1d**, como un sólido de color blanco. Rendimiento: 163 mg, 76%.

**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ : 2212 cm<sup>-1</sup>.

**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

<sup>1</sup>H (300 MHz): 7,7-7,1 (varios m, 31H), 6,61-6,55 (m, 1H), 6,41-6,39 (m, 2H).

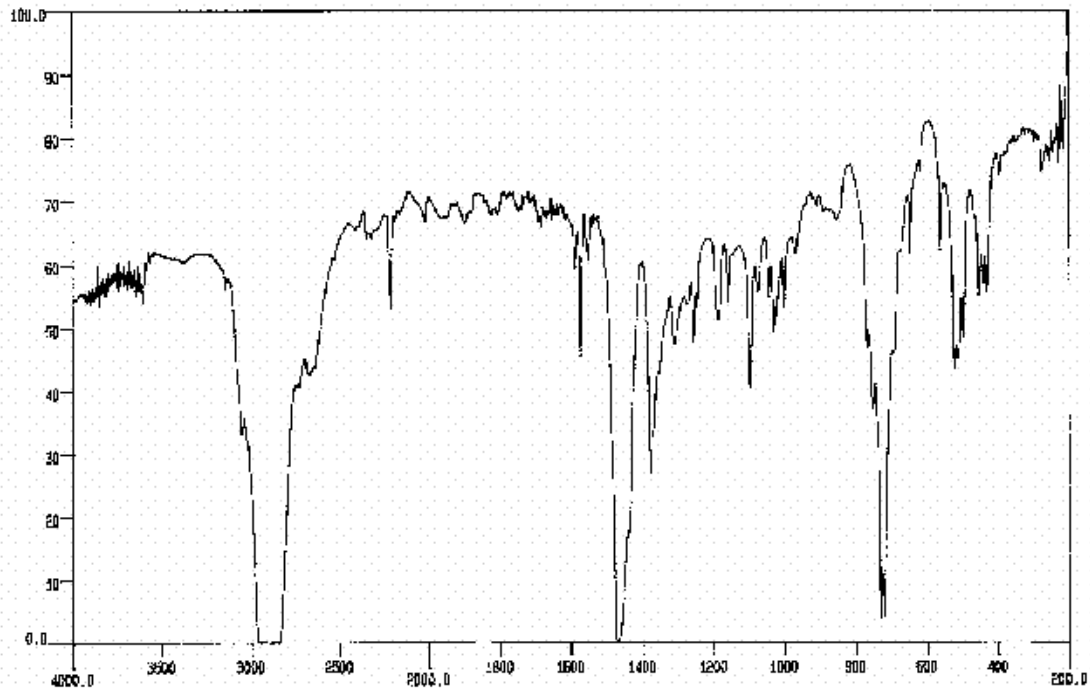
<sup>13</sup>C (75 MHz): 167,1 (t, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 5, C-Pd), 135,7 (t, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 4, C6 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 134,7 (t, J<sub>PC</sub> = 6, C<sub>ortho</sub> PPh<sub>3</sub>), 132,8 (s, CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 130,6 (t, J<sub>PC</sub> = 23, C<sub>ipso</sub> PPh<sub>3</sub>), 129,9 (s, C<sub>para</sub> PPh<sub>3</sub>), 129,7 (s, CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 127,9 (t, J<sub>PC</sub> = 5, C<sub>meta</sub> PPh<sub>3</sub>), 122,2 (s, C4 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 121,8 (s, CN), 120,3 (t, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 4, C-CN).

<sup>31</sup>P (121 MHz): 23,3 (s).

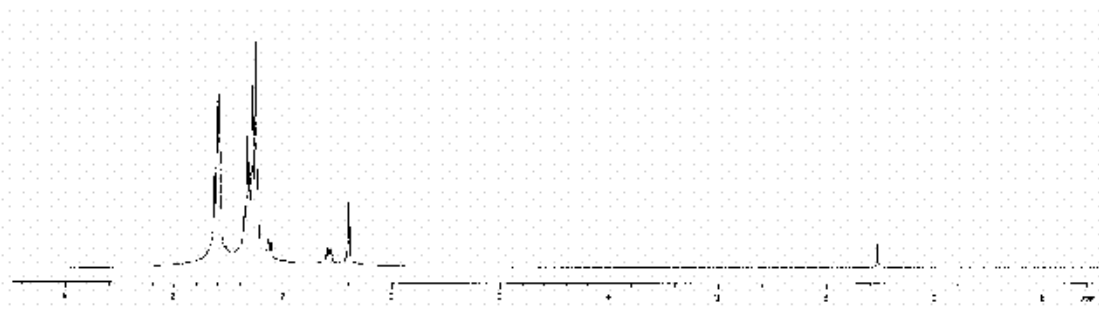
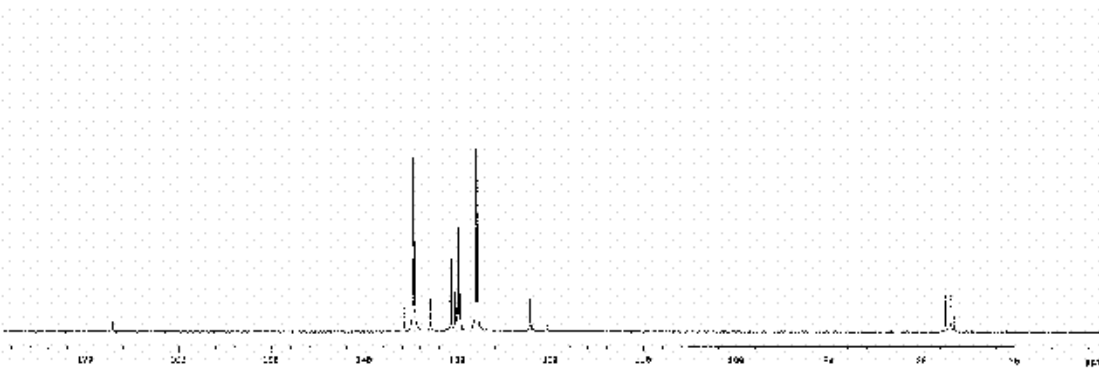
<b>Análisis elemental (%):</b>	C: 63,28	H: 4,36	N: 1,64
C <sub>43</sub> H <sub>34</sub> BrNP <sub>2</sub> Pd requiere:	C: 63,53	H: 4,22	N: 1,72

**Punto de fusión:** 215°C (desc.).

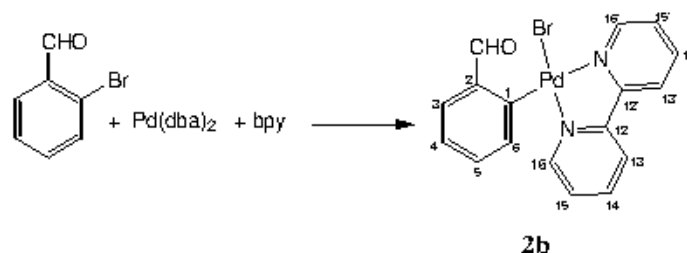
**Solubilidad:** Es soluble en acetona y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Insoluble en Et<sub>2</sub>O y hexano.



Espectro de IR de 1d

Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 1dEspectro de <sup>13</sup>C-RMN de 1d

**[PdBr{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CHO)-2}(bpy)] (2b)**



A una suspensión de "[Pd(dba)<sub>2</sub>]" (150 mg, 0,26 mmol) y bpy (41 mg, 0,26 mmol) en tolueno desoxigenado (15 cm<sup>3</sup>) y bajo N<sub>2</sub>, se le adiciona *orto*-bromobenzaldehído en exceso del 50% (0,045 cm<sup>3</sup>, 0,39 mmol). La suspensión se calienta lentamente durante 90 minutos hasta que a 90°C desaparece completamente el color rojo y se tiene una disolución de color naranja amarillento. A continuación se evapora el tolueno y el residuo se extrae con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4x10 cm<sup>3</sup>) y se filtra sobre SO<sub>4</sub>Mg. El filtrado, de color amarillo, se lleva a sequedad y por adición de Et<sub>2</sub>O (15 cm<sup>3</sup>) precipita **2b**, como un sólido de color amarillo. Rendimiento: 93 mg, 80%.

**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{C}=\text{O})$ : 1682 cm<sup>-1</sup>.

**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

**<sup>1</sup>H (200 MHz):** 11,09 (s, 1H, CHO), 9,42 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5, 1H, H16' bpy), 8,14-8,05 (varios m, 3H, H3, H13' y H14' bpy), 8,00 (td, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 4, 1H, H14 bpy), 7,78 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1, 2H, H3 y H6 arilo), 7,64-7,57 (m, 1H, H15' bpy), 7,52 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1, 1H, H16 bpy), 7,31-7,21 (m, 2H, H5 arilo y H15 bpy), 7,09 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7, 1H, H4 arilo).

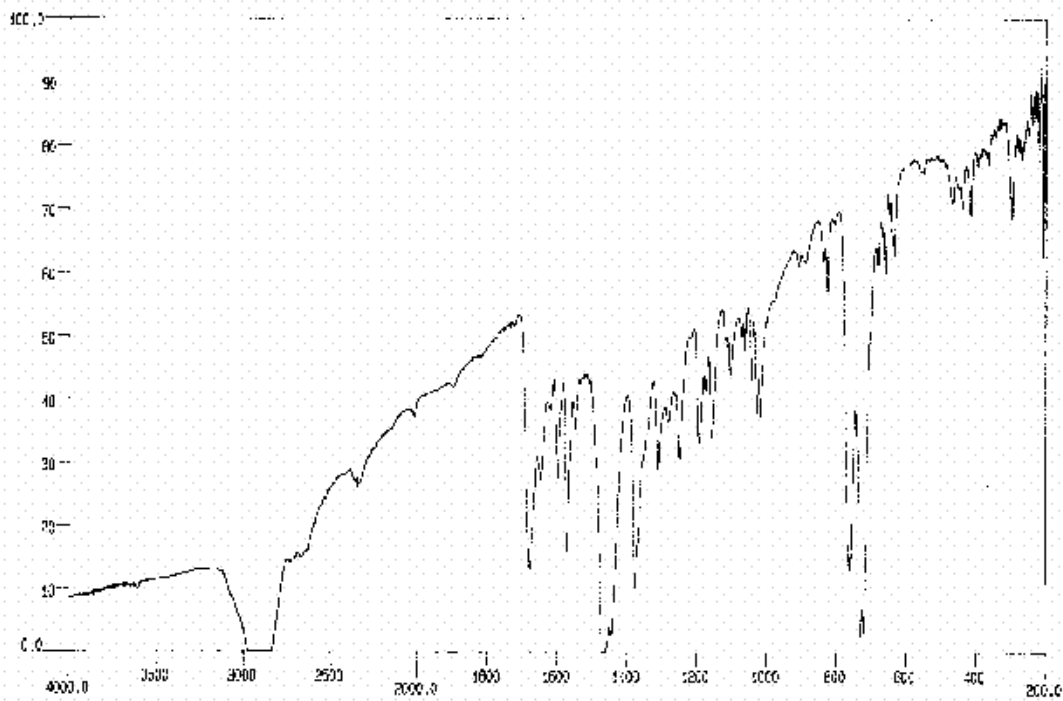
**<sup>13</sup>C (50 MHz):** 196,7 (s, CHO), 159,5 (s, C-Pd), 156,1 (s, C12 bpy), 153,4 (s, C12' bpy), 150,7 (s, C16 ó 16' bpy), 150,6 (s, C16' ó 16 bpy), 141,4 (s, C-CHO), 139,2 (s, C14' bpy), 139,1 (s, C14 bpy), 136,5 (s, C6 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 132,0 (s, C5 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 128,3 (s, C3 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 126,8 (s ancho, C15 y 15' bpy), 124,0 (s, C4 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 122,4 (s, C13 bpy), 121,7 (s, C13' bpy).

**Análisis elemental (%):** C: 45,74      H: 2,84      N: 6,10  
C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>BrN<sub>2</sub>OPd requiere: C: 45,62      H: 2,93      N: 6,26

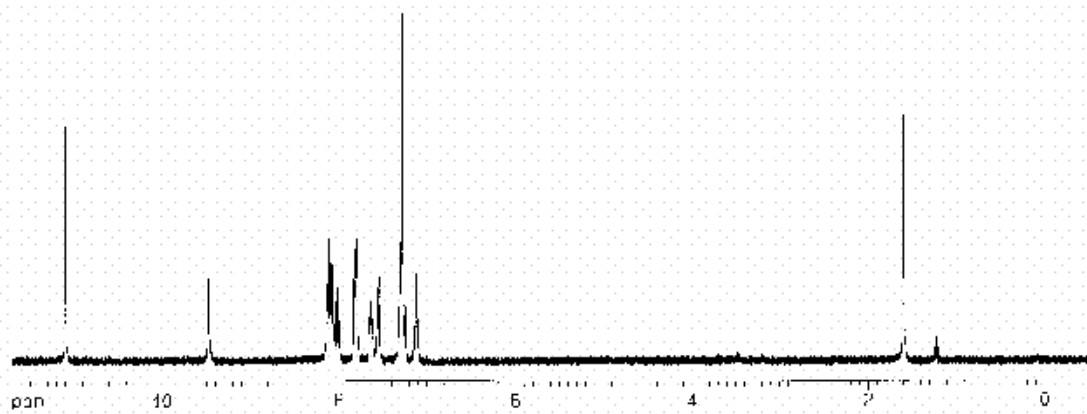
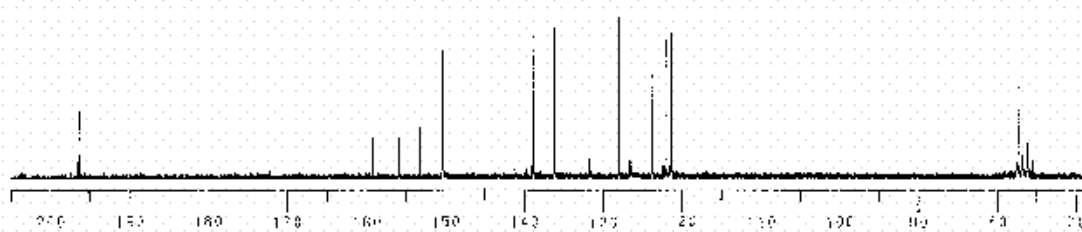
**Punto de fusión:** 190 °C (desc.).

**Solubilidad:** Es soluble en acetona y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Insoluble en Et<sub>2</sub>O y hexano.

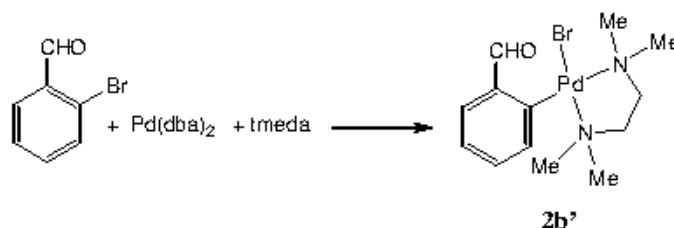
**Rayos X:** Se obtuvieron monocristales por difusión lenta de hexano en una disolución del compuesto en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



Espectro de IR de 2b

Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 2bEspectro de <sup>13</sup>C-RMN de 2b

[PdBr{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CHO)-2}(tmeda)] (2b')



A una suspensión de "[Pd(dba)<sub>2</sub>]" (150 mg, 0,26 mmol) y tmeda (0,039 cm<sup>3</sup>, 0,26 mmol) en tolueno desoxigenado (15 cm<sup>3</sup>) y bajo N<sub>2</sub>, se le adiciona *orto*-bromobenzaldehído en ligero exceso (0,036 cm<sup>3</sup>, 0,31 mmol). La suspensión se calienta lentamente durante 90 minutos, hasta que a 90°C desaparece completamente el color rojo y se tiene una disolución de color naranja amarillento. A continuación se evapora el tolueno y el residuo se extrae con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4x10 cm<sup>3</sup>) y se filtra sobre SO<sub>4</sub>Mg. El filtrado, de color amarillo, se lleva a sequedad y por adición de Et<sub>2</sub>O (15 cm<sup>3</sup>) precipita 2b', de color amarillo. Rendimiento: 76 mg, 72%.

**Frecuencias IR:** ν(C=O): 1682 cm<sup>-1</sup>.

**Datos de R.M.N. δ(ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

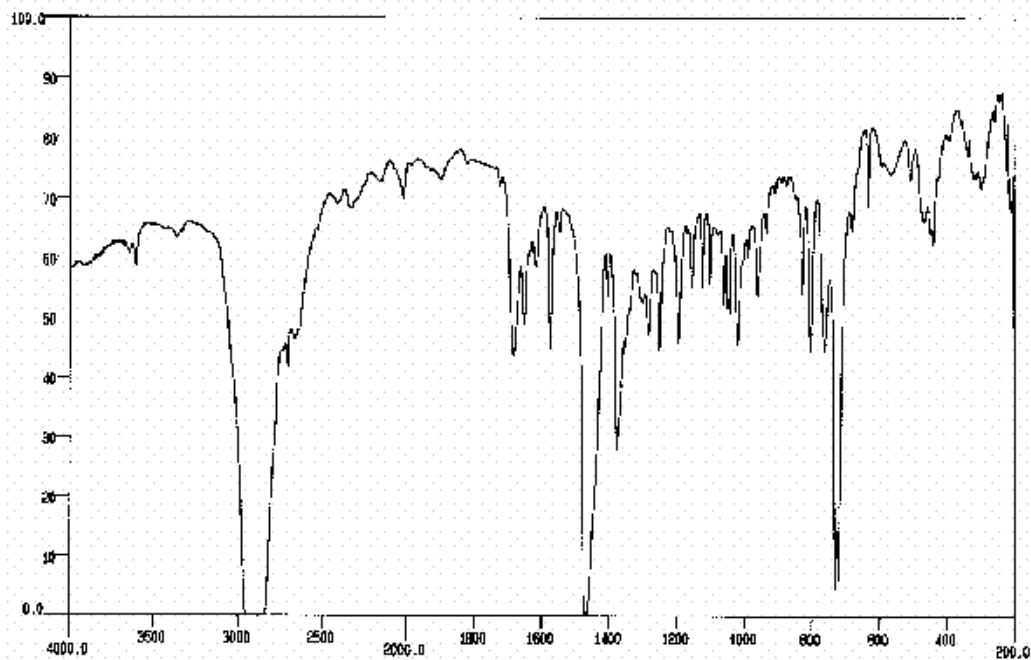
<sup>1</sup>H (200 MHz): 11,07 (s, 1H, CHO), 7,66 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2, 1H, H3), 7,61 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1, 1H, H6), 7,16 (td, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2, 1H, H5), 7,00 (t ancho, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7, 1H, H4), 3,0-2,3 (m, 4H, 2xCH<sub>2</sub>), 2,73, 2,70, 2,53 y 2,17 (s, 3H, Me).

<sup>13</sup>C (50 MHz): 197,0 (s, CHO), 159,0 (s, C-Pd), 141,7 (s, C-CHO), 136,1 (s, C6), 131,3 (s, C5), 128,9 (s, C3), 123,5 (s, C4), 62,7 y 58,4 (s, CH<sub>2</sub>), 51,7, 49,7, 49,2 y 48,0 (s, Me).

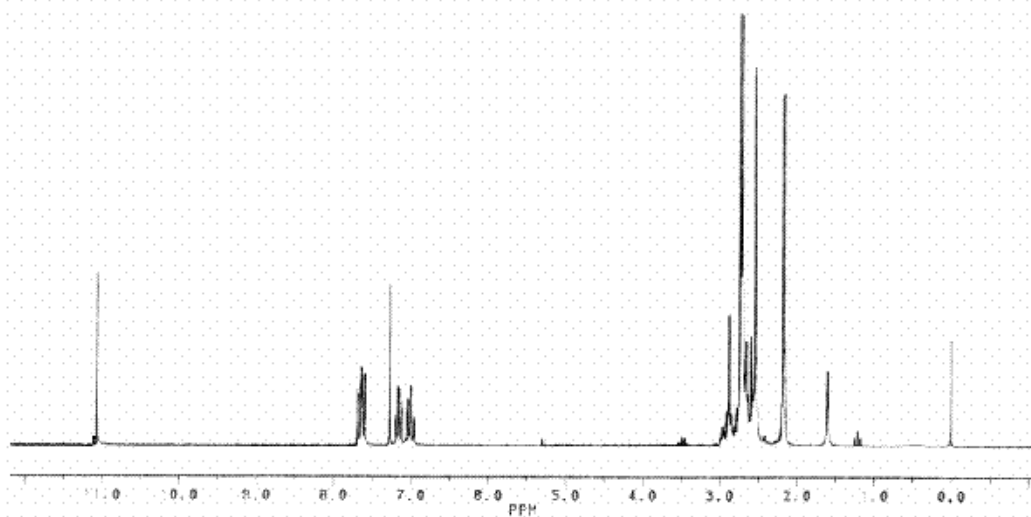
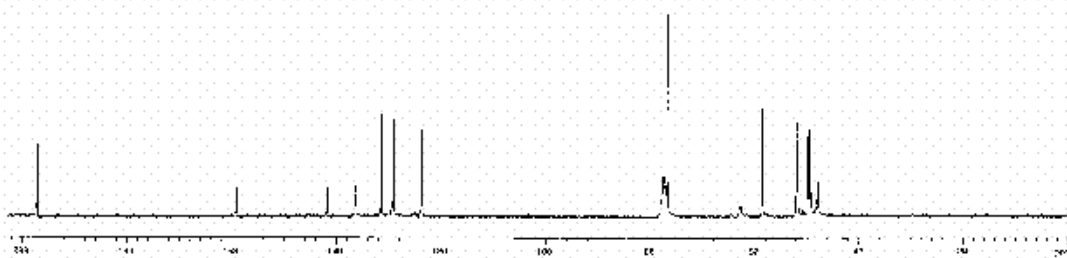
**Análisis elemental (%):** C: 38,51      H: 5,23      N: 6,89  
C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>BrN<sub>2</sub>OPd requiere: C: 38,31      H: 5,19      N: 6,87

**Punto de fusión:** 181 °C (desc.).

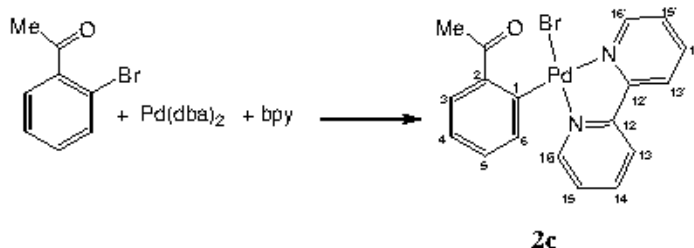
**Solubilidad:** Es soluble en acetona y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Insoluble en Et<sub>2</sub>O y hexano.



Espectro de IR de 2b'

Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 2b'Espectro de <sup>13</sup>C-RMN de 2b'

**[PdBr{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(C(O)Me)-2}(bpy)] (2c)**



A una suspensión de "[Pd(dba)<sub>2</sub>]" (300 mg, 0,51 mmol) y bpy (80 mg, 0,51 mmol) en tolueno desoxigenado (20 cm<sup>3</sup>) y bajo N<sub>2</sub>, se le adiciona *orto*-bromoacetofenona (0,101 cm<sup>3</sup>, 0,75 mmol). La suspensión se calienta lentamente durante 90 minutos, hasta que a 90°C el color cambia a marrón. Se evapora el tolueno y el residuo se extrae con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4x 10 cm<sup>3</sup>) y se filtra sobre SO<sub>4</sub>Mg. El filtrado, de color amarillo, se lleva a sequedad y por adición de Et<sub>2</sub>O (15 cm<sup>3</sup>) precipita **2c**, de color amarillo. Rendimiento: 180 mg, 75%.

**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{C}=\text{O})$ : 1660 cm<sup>-1</sup>.

**Datos de R.M.N.  $\delta(\text{ppm})$  (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

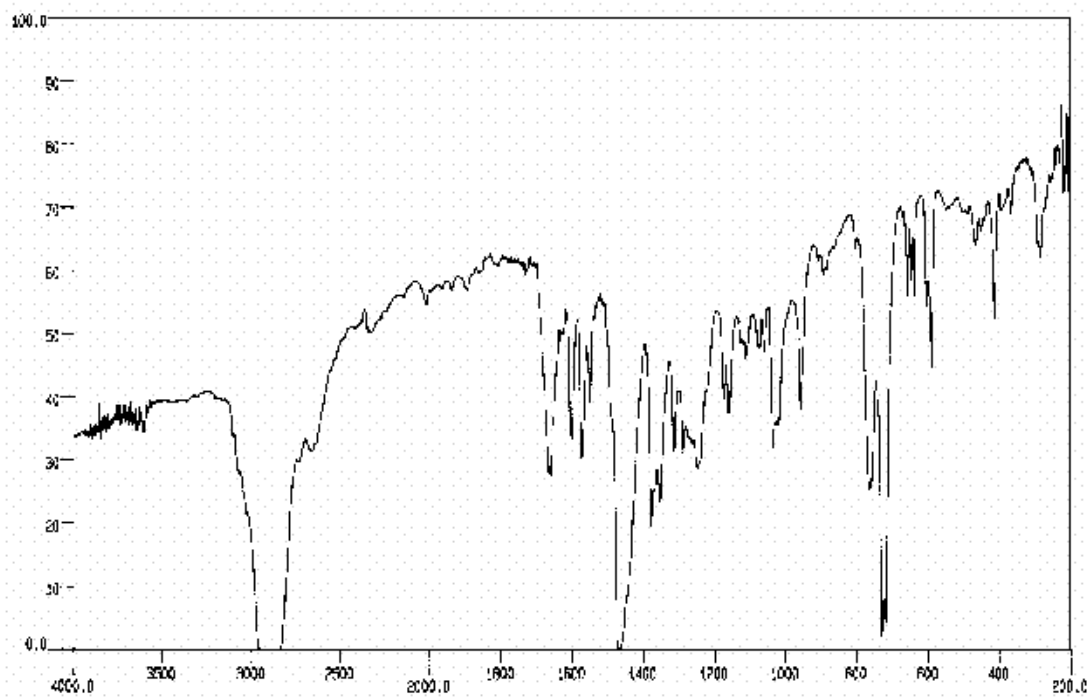
<sup>1</sup>H (300 MHz, -60°C): 9,45 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5, 1H, bpy), 8,14 (m, 3H), 8,05 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8, 1H), 7,83 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8, 2H), 7,63 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6, 1H), 7,57 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6, 1H), 7,35-7,23 (m, 2H), 7,13 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7, 1H), 2,86 (s, 3H, Me).

<sup>13</sup>C (50 MHz): 203,2 (s, CO), 152,7 (s, C-Pd), 150,9 (s ancho, C16 y 16' bpy), 144,4 (s, C-C(O)Me), 138,7 (s ancho, C14 y 14' bpy), 136,9 (s, C6 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 123,0 (s, C5 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 129,7 (s, C3 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 126,6 (s ancho, C15 y 15' bpy), 123,3 (s, C4 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 121,7 (s ancho, C13 y 13' bpy), 30,3 (s, Me).

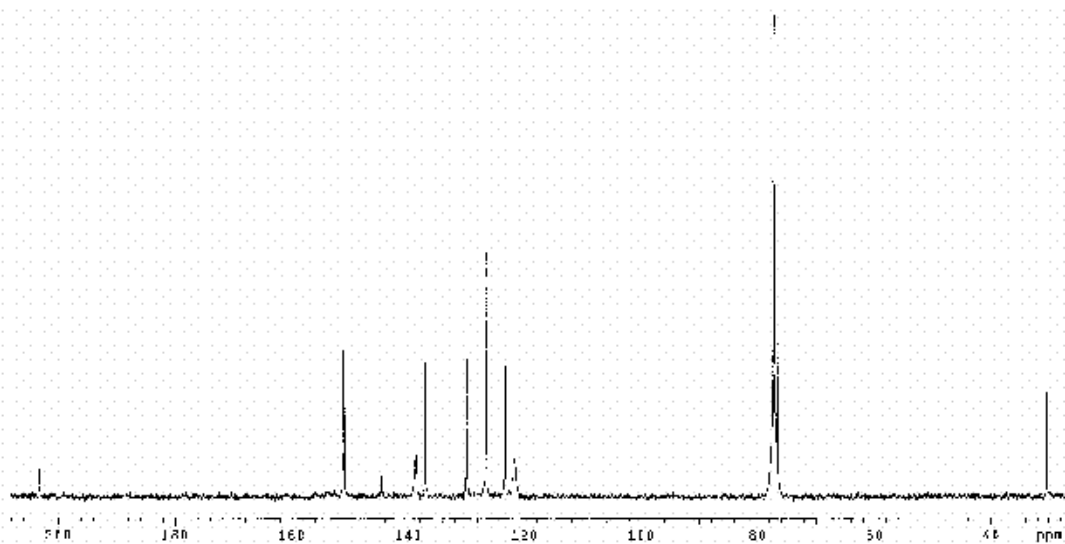
**Análisis elemental (%):** C: 46,68      H: 3,17      N: 5,90  
C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>BrN<sub>2</sub>OPd requiere: C: 46,83      H: 3,27      N: 6,07

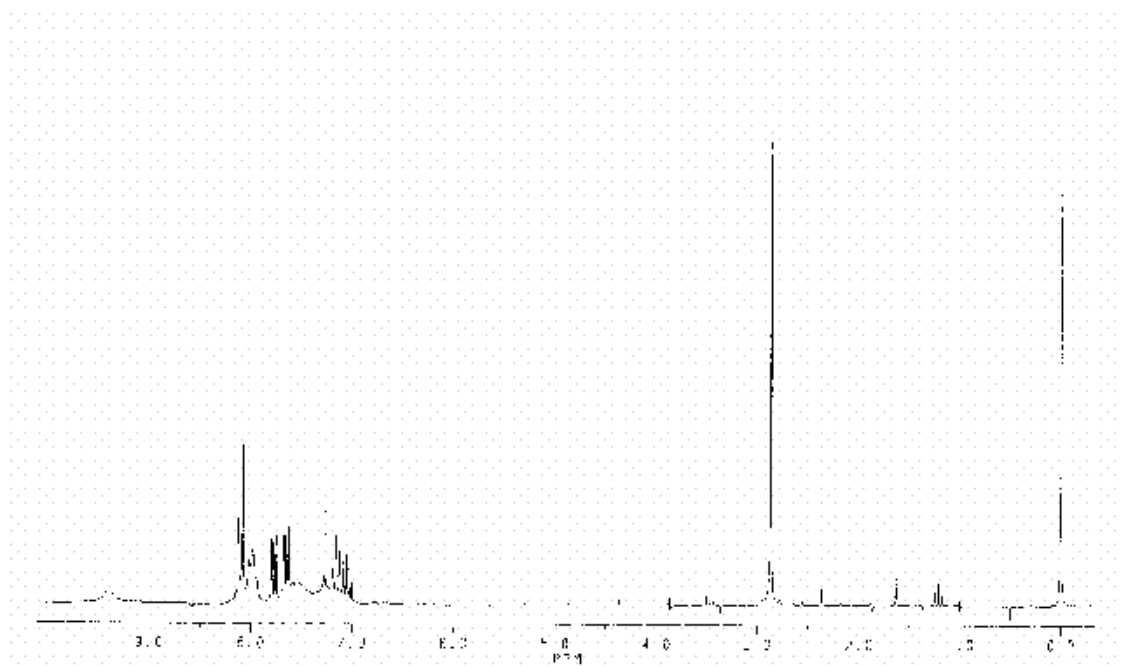
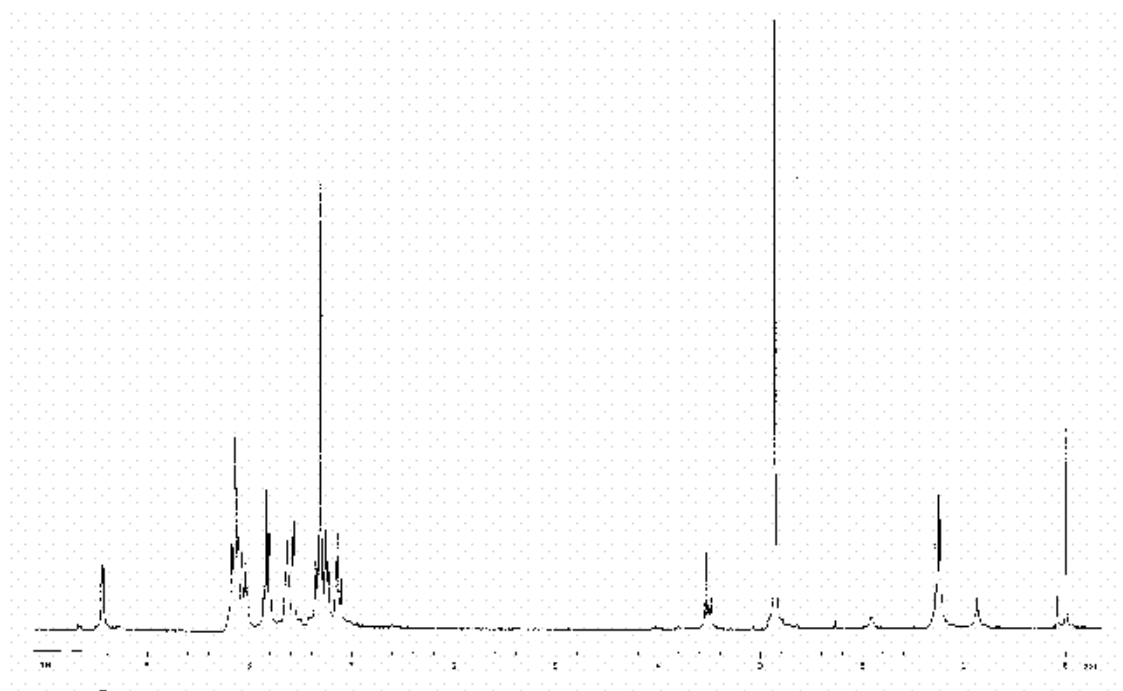
**Punto de fusión:** 210 °C

**Solubilidad:** Es soluble en acetona y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Insoluble en Et<sub>2</sub>O y hexano.

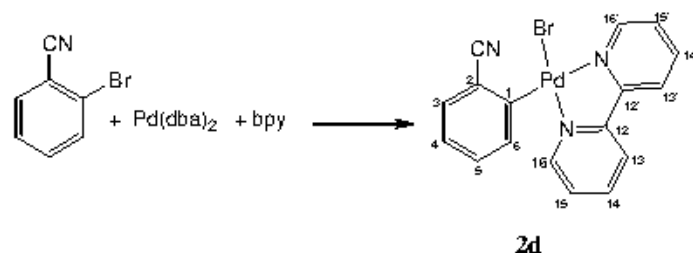


Espectro de IR de 2c

Espectro de <sup>13</sup>C-RMN de 2c a t.a.

Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de **2c** a t.a.Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de **2c** a  $-60\text{ }^\circ\text{C}$ .

**[PdBr{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CN)-2}(bpy)] (2d)**



A una suspensión de "[Pd(dba)<sub>2</sub>]" (150 mg, 0,26 mmol) y bpy (41 mg, 0,26 mmol) en tolueno desoxigenado (15 cm<sup>3</sup>) y bajo N<sub>2</sub>, se le adiciona *orto*-bromobenzonitrilo en exceso del 50% (71 mg, 0,39 mmol). La suspensión se calienta durante 30 minutos hasta que a 100°C cambia el color desde rojo hasta marrón verdoso. A continuación se evapora el tolueno y el residuo se extrae con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2x10 cm<sup>3</sup>) y se filtra sobre SO<sub>4</sub>Mg. El filtrado, de color naranja, se lleva a sequedad y por adición de Et<sub>2</sub>O (15 cm<sup>3</sup>) precipita **2d**, como un sólido de color amarillo. Rendimiento: 66 mg, 56%.

**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ : 2218 cm<sup>-1</sup>.

**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

**<sup>1</sup>H (200 MHz, d<sup>6</sup>-DMSO):** 9,16 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5, 1H, H6' bpy), 8,69-8,63 (m, 2H, H3 y H3' bpy), 8,30 (dt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1, 2H, H4 y 4' bpy), 7,84 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6, 1H, H5' bpy), 7,65 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6, 1H, H5 bpy), 7,55-7,51 (m, 3H, H3 arilo, H6 arilo y H6 bpy), 7,28 (dt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1, 1H, H5 arilo), 7,10 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7, 1H, H4 arilo).

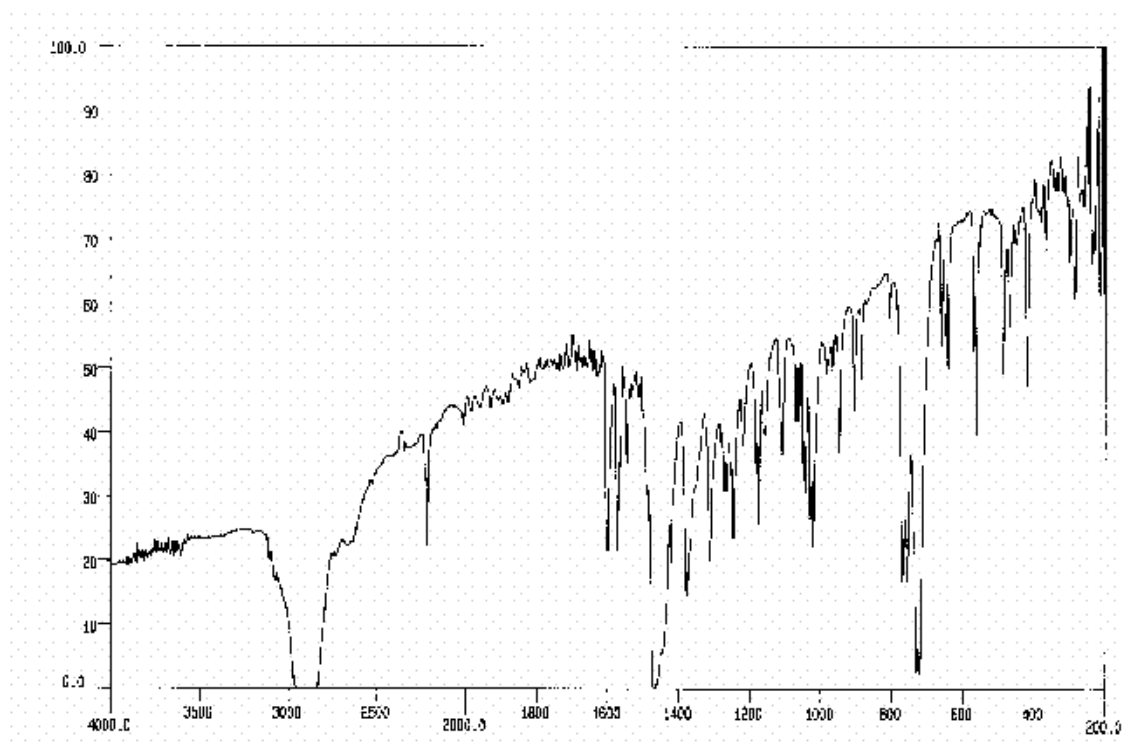
**<sup>13</sup>C (75 MHz, d<sup>6</sup>-DMSO):** 156,2 (s, C1 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 155,8 (s, C2 bpy), 153,7 (s, C2' bpy), 149,7 (s, C6 bpy), 149,4 (s, C6' bpy), 140,4 (s, 2C, C4 y 4' bpy), 137,3 (s, C6 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 132,4 (s, C3 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 130,2 (s, C5 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 127,7 (s, C5 bpy), 127,4 (s, C5' bpy), 124,0 (s, C3 bpy), 123,9 (s, C4 C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 123,2 (s, C3' bpy), 121,4 (s, CN), 118,9 (s, C-CN).

<b>Análisis elemental (%):</b>	C: 45,80	H: 2,45	N: 9,11
C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> BrN <sub>3</sub> Pd requiere:	C: 45,93	H: 2,72	N: 9,45

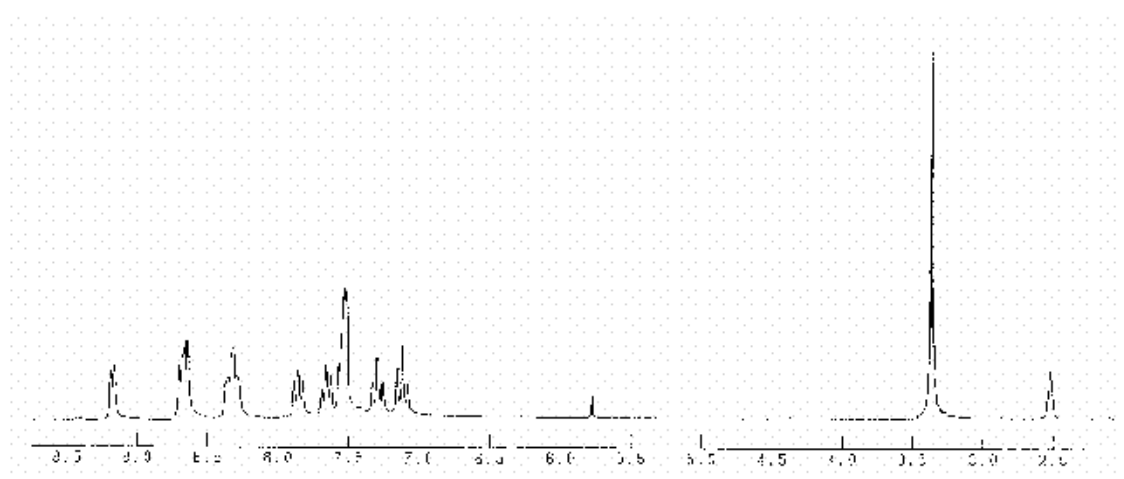
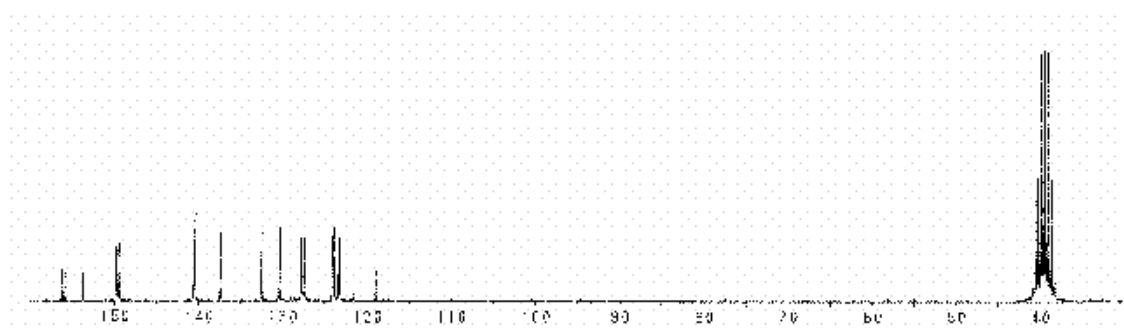
**Punto de fusión:** 175°C (desc.).

**Solubilidad:** Es soluble en acetona y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Insoluble en Et<sub>2</sub>O y hexano.

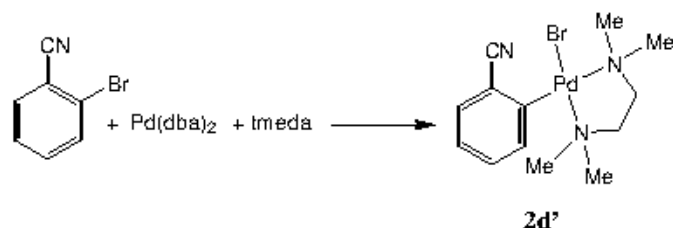
**Rayos X:** Se obtuvieron monocristales por difusión lenta de hexano en una disolución del compuesto en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



Espectro de IR de 2d

Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 2dEspectro de <sup>13</sup>C-RMN de 2d

**[PdBr{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CN)-2}(tmeda)] (2d')**



A una suspensión de "[Pd(dba)<sub>2</sub>]" (150 mg, 0,26 mmol) y tmeda (0,039 cm<sup>3</sup>, 0,26 mmol) en tolueno desoxigenado (15 cm<sup>3</sup>) y bajo N<sub>2</sub>, se le adiciona *ortho*-bromobenzonitrilo en ligero exceso (71 mg, 0,39 mmol). La suspensión se calienta lentamente hasta que hierve, produciéndose un cambio de color desde granate hasta marrón verdoso. Se mantiene la ebullición durante 10 minutos. A continuación se evapora el tolueno y el residuo se extrae con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4x10 cm<sup>3</sup>) y se filtra sobre SO<sub>4</sub>Mg. El filtrado, de color naranja, se lleva a sequedad y por adición de Et<sub>2</sub>O (15 cm<sup>3</sup>) precipita **2d'**, de color marrón claro. Rendimiento: 67 mg, 63%.

**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ : 2214 cm<sup>-1</sup>.

**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

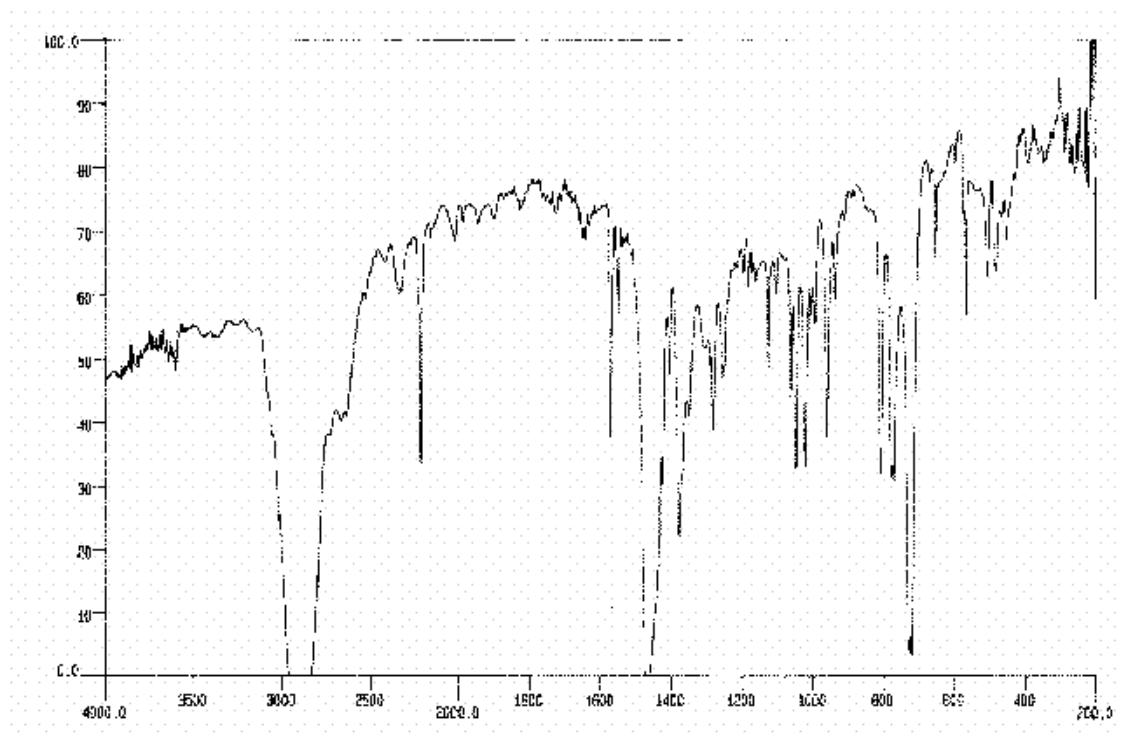
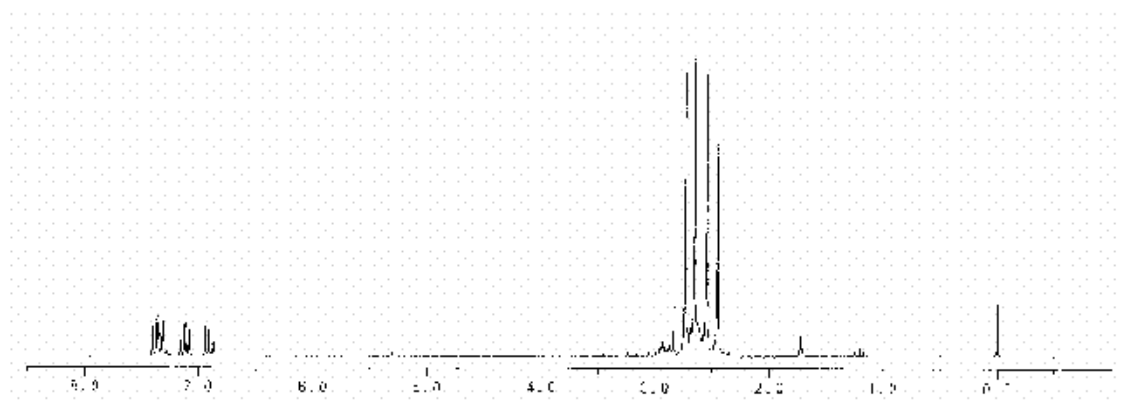
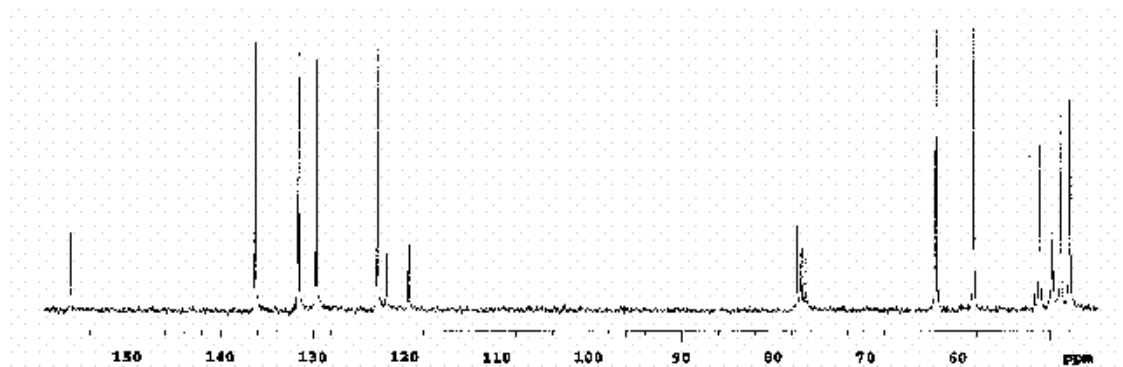
**<sup>1</sup>H (200 MHz):** 7,40 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1, 1H, H6), 7,34 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2, 1H, H3), 7,13 (td, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2, 1H, H5), 6,91 (td, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 8, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 1, 1H, H4), 3,0-2,3 (m, 4H, 2xCH<sub>2</sub>), 2,74, 2,66, 2,56 y 2,46 (s, 3H, Me).

**<sup>13</sup>C (75 MHz):** 156,0 (s, C-Pd), 136,3 (s, C6), 131,6 (s, C3), 129,7 (s, C5), 123,0 (s, C4), 122,0 (s, CN), 119,6 (s, C-CN), 62,4 y 58,3 (s, CH<sub>2</sub>), 51,1, 49,8, 48,9 y 47,9 (s, Me).

<b>Análisis elemental (%):</b>	C: 38,67	H: 4,84	N: 9,91
C <sub>13</sub> H <sub>20</sub> BrN <sub>3</sub> Pd requiere:	C: 38,59	H: 4,98	N: 10,38

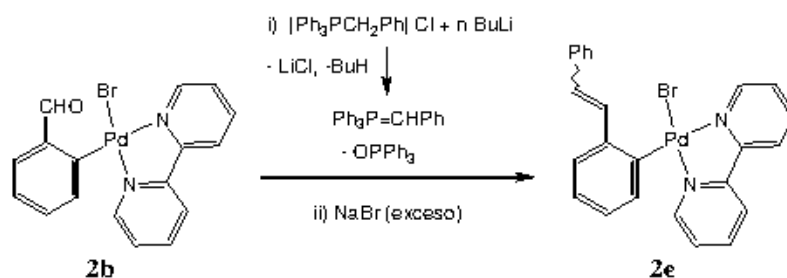
**Punto de fusión:** 141°C (desc.).

**Solubilidad:** Es soluble en acetona y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Insoluble en Et<sub>2</sub>O y hexano.

Espectro de IR de 2d<sup>7</sup>Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 2d<sup>7</sup>Espectro de <sup>13</sup>C-RMN de 2d<sup>7</sup>

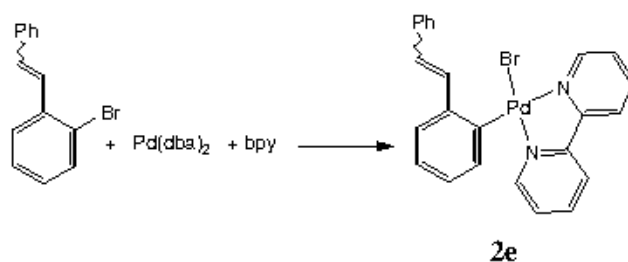
***E*- y *Z*-[PdBr{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH=CHPh)-2}(bpy)] (**2e**)**

Por reacción de Wittig sobre **5**:



Se adiciona BuLi (0,32 cm<sup>3</sup>, 0,51 mmol) sobre una suspensión de [Ph<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>Ph]Cl (198 mg, 0,51 mmol) en 15 cm<sup>3</sup> de thf recién destilado y bajo N<sub>2</sub>. La suspensión resultante, de color naranja intenso, se agita durante 10 minutos y a continuación se adiciona **2b** (200 mg, 0,44 mmol), lo que produce un aclaramiento del color. Tras 20 h. de agitación, a t.a. y bajo N<sub>2</sub>, se evapora el thf y el residuo se lava con Et<sub>2</sub>O (4x5 cm<sup>3</sup>), H<sub>2</sub>O (2x15 cm<sup>3</sup>) y se disuelve en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La disolución se agita con un gran exceso de NaBr durante 1 h y a continuación se seca con MgSO<sub>4</sub> y se filtra. El filtrado se lleva a sequedad y por adición de Et<sub>2</sub>O (15 cm<sup>3</sup>) precipita **2e**, de color amarillo. Rendimiento: 124 mg, 54 %. Proporción *E/Z*: 2,5:1

Por adición oxidante:



A una suspensión de "[Pd(dba)<sub>2</sub>]" (400 mg, 0,68 mmol) y bpy (110 mg, 0,68 mmol) en tolueno desoxigenado (20 cm<sup>3</sup>) y bajo N<sub>2</sub>, se le adiciona *ortho*-bromoestilbeno (543 mg, 2,1 mmol). La suspensión se calienta lentamente durante 1 h. hasta que a 100°C el color cambia a marrón. Se evapora el tolueno y el residuo se extrae con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4x10 cm<sup>3</sup>) y se filtra sobre SO<sub>4</sub>Mg. El filtrado, de color amarillo, se lleva a sequedad. El filtrado, de color naranja, se lleva a sequedad y por adición de Et<sub>2</sub>O (15 cm<sup>3</sup>) precipita **2e**, de color amarillo. El isómero mayoritario es el *Z*. Rendimiento: 183 mg, 50 %. Proporción *E/Z*: 1:1,7

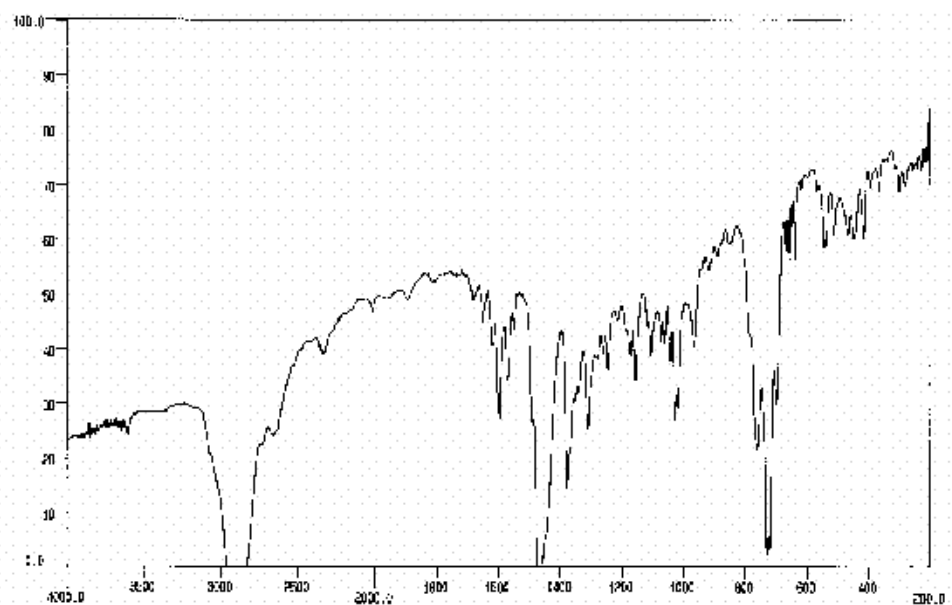
**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

$^1\text{H}$  (200MHz): 9,46-9,39 (m, bpy), 8,22 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 16$ ,  $-\text{CH}=\text{CHPh}$  E), 7,37 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 12$ ,  $-\text{CH}=\text{CHPh}$  Z), 8,04-6,74 (varios m), 6,40 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 12$ ,  $-\text{CH}=\text{CHPh}$  Z).

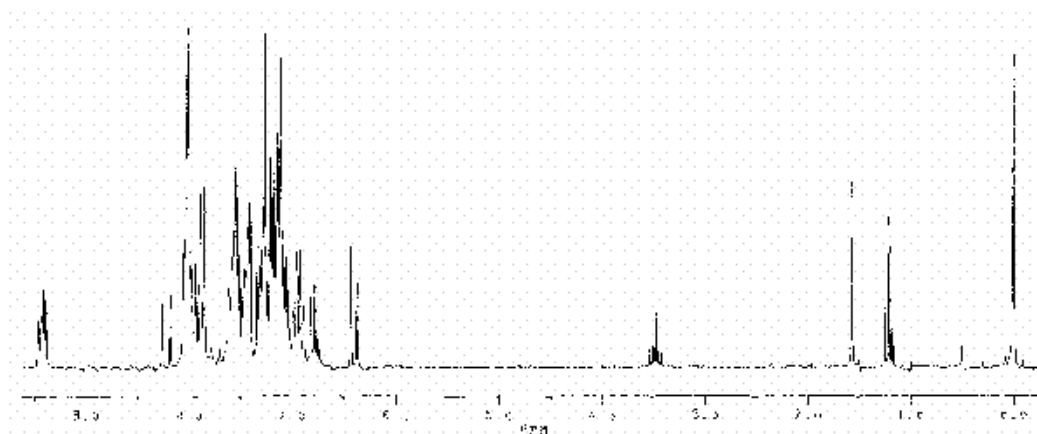
**Análisis elemental (%):** C: 55,48 H: 3,55 N: 5,10

$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{BrN}_2\text{Pd}$  requiere: C: 55,29 H: 3,67 N: 5,37

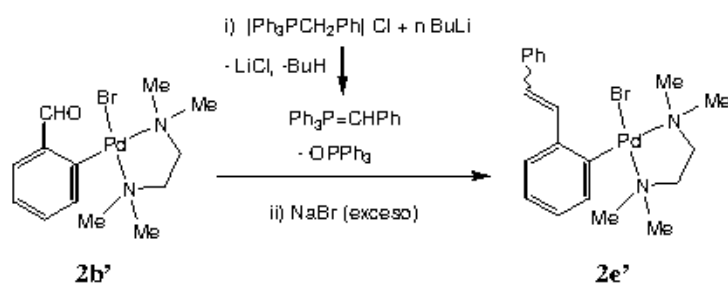
**Solubilidad:** Es soluble en acetona y  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Insoluble en  $\text{Et}_2\text{O}$  y hexano.



Espectro de IR de 2e



Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de 2e

***E*- y *Z*-[PdBr{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH=CHPh)-2}(tmeda)] (2e')**

Se adiciona BuLi (0,34 cm<sup>3</sup>, 0,55 mmol) sobre una suspensión de [Ph<sub>3</sub>PCH<sub>2</sub>Ph]Cl (214 mg, 0,55 mmol) en 15 cm<sup>3</sup> de thf recién destilado y bajo N<sub>2</sub>. La suspensión resultante, de color naranja intenso, se agita durante 10 minutos y a continuación se adiciona **2b'** (200 mg, 0,48 mmol), lo que produce un aclaramiento del color. Tras 20 h. de agitación, a t.a. y bajo N<sub>2</sub>, se evapora el thf y el residuo se lava con Et<sub>2</sub>O (4x5 cm<sup>3</sup>), H<sub>2</sub>O (2x15 cm<sup>3</sup>) y se disuelve en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20cm<sup>3</sup>). La disolución se agita con un gran exceso de NaBr durante 1 h y a continuación se seca con MgSO<sub>4</sub> y se filtra. El filtrado se lleva a sequedad y por adición de Et<sub>2</sub>O (15 cm<sup>3</sup>) precipita **2e'**, de color amarillo. Rendimiento: 203 mg, 87 %. Proporción *E/Z*: 9:1

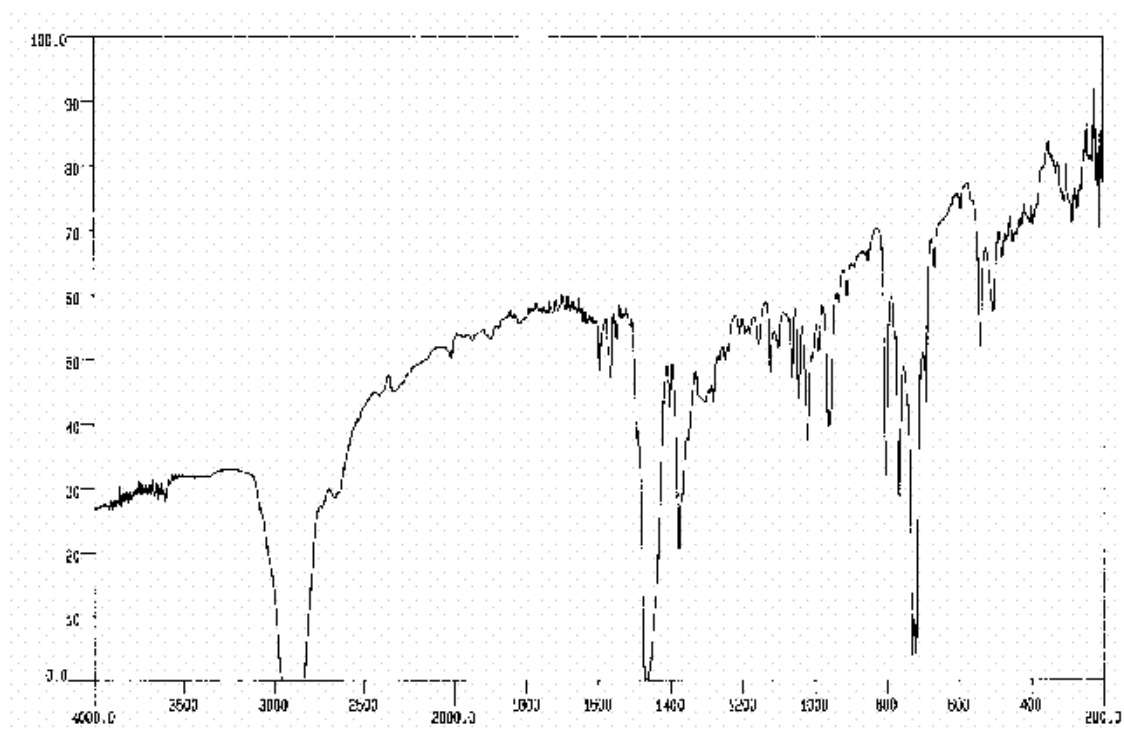
**Datos de R.M.N. δ(ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

<sup>1</sup>H (300 MHz): 8,38 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 16, -CH=CHPh *E*), 6,64-7,65 (varios m), 7,28 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 16, -CH=CHPh *E*), 6,52 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 12, -CH=CHPh *Z*), 2,81-2,39 (m, CH<sub>2</sub>), 2,81 (s, Me *Z*), 2,72 (s, Me *E*), 2,68 (s, Me *E*), 2,65 (s, Me *Z*), 2,58 (s, Me *Z*), 2,47 (s, Me *E*), 2,39 (s, Me *Z*), 2,15 (s, Me *E*).

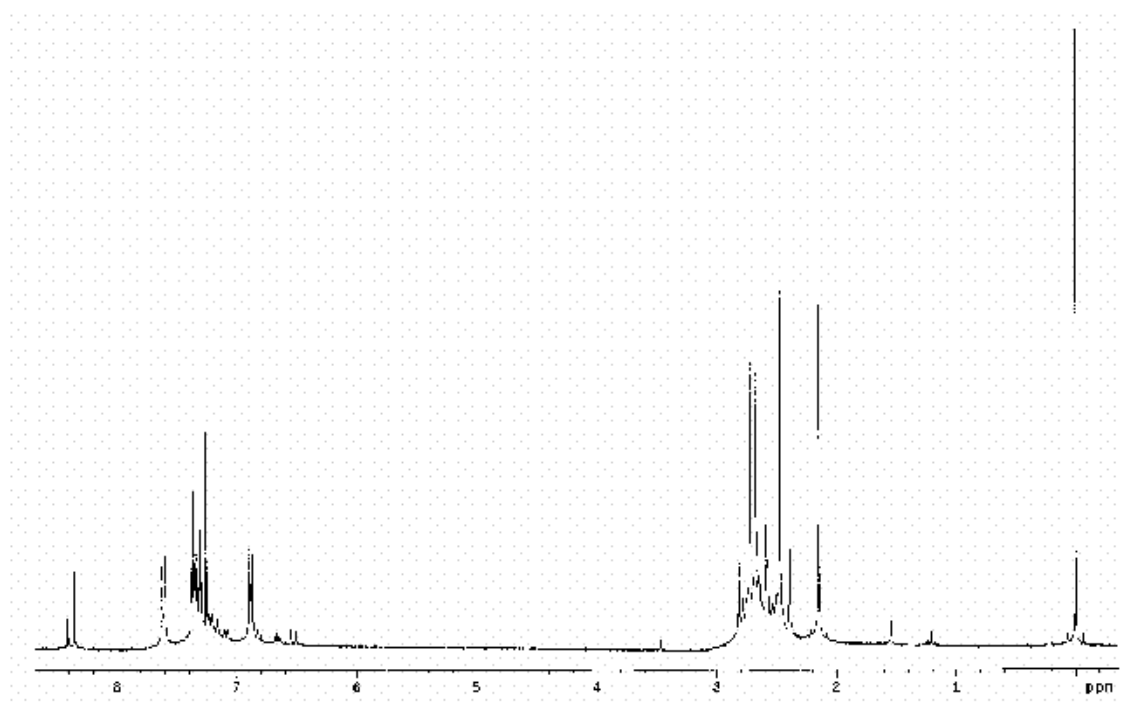
**Análisis elemental (%):** C: 49,87 H: 5,45 N: 5,98

C<sub>20</sub>H<sub>27</sub>BrN<sub>2</sub>Pd requiere: C: 49,86 H: 5,65 N: 5,81

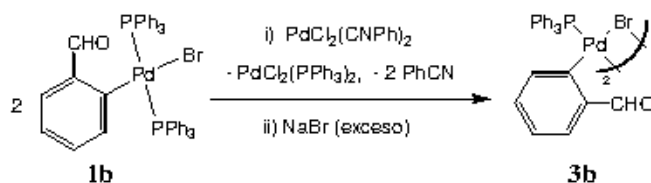
**Solubilidad:** Es soluble en acetona y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Insoluble en Et<sub>2</sub>O y hexano.



Espectro de IR de 2e'

Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 2e'

**[Pd( $\mu$ -Br){C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CHO)-2}(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (3b)**



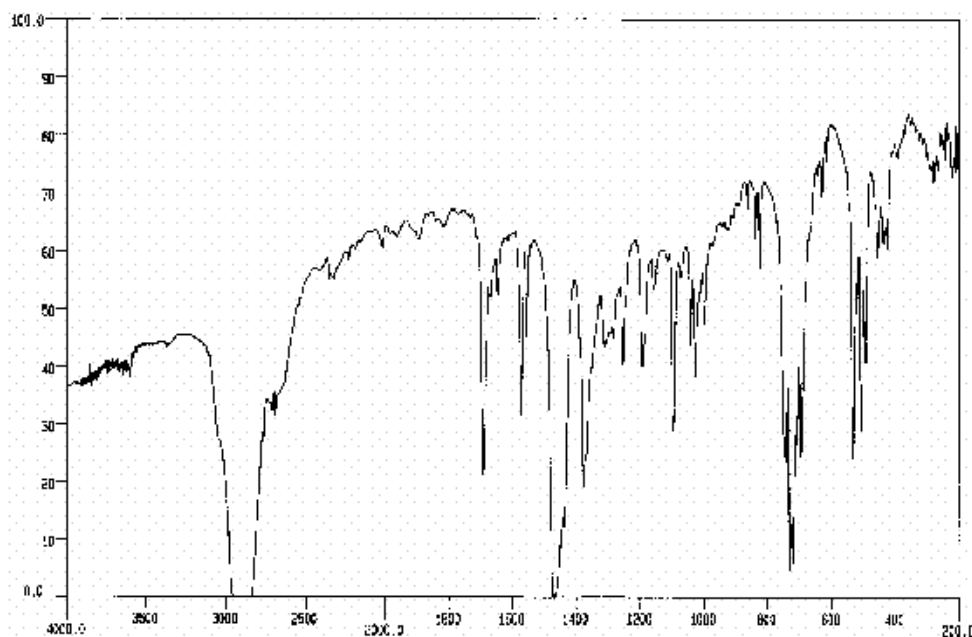
A una disolución de **1b** (200 mg, 0,25 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 cm<sup>3</sup>) se le adiciona [PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>](48 mg, 0,13 mmol). Se forma una suspensión amarilla que se agita durante 30 minutos a temperatura ambiente. A continuación se adiciona NaBr en gran exceso y se agita durante 10 minutos más. La suspensión se filtra sobre celita y se lava con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x5 cm<sup>3</sup>), resultando una disolución amarilla que se concentra hasta casi sequedad. Por adición de Et<sub>2</sub>O (15 cm<sup>3</sup>) precipita **3b**, de color amarillo. Rendimiento: 132 mg, 95 %.

**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{C=O})$ : 1692 cm<sup>-1</sup>.

**Análisis elemental (%):** C: 53,90 H: 3,34  
 (C<sub>25</sub>H<sub>20</sub>BrOPPd)<sub>2</sub> requiere: C: 54,23 H: 3,64

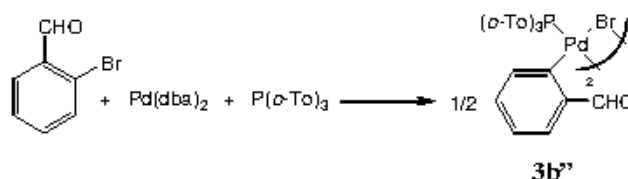
**Punto de fusión:** 212 °C (desc.)

**Solubilidad:** Una vez precipitado, el producto es muy poco soluble en acetona y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Por ello no se han podido realizar los espectros de RMN. Insoluble en Et<sub>2</sub>O y hexano.



**Espectro de IR de 3b**

**[Pd( $\mu$ -Br){C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CHO)-2}{P(*o*-Tol)<sub>3</sub>}]<sub>2</sub> (**3b''**)**



A una suspensión de "[Pd(dba)<sub>2</sub>]" (150 mg, 0,26 mmol) y P(*o*-Tol)<sub>3</sub> (79 mg, 0,26 mmol) en tolueno desoxigenado (20 cm<sup>3</sup>) y bajo N<sub>2</sub>, se le adiciona *orto*-bromobenzaldehído (0,045 cm<sup>3</sup>, 0,39 mmol). La suspensión se calienta lentamente durante 45 minutos, hasta que a aprox. 80 °C desaparece el color rojo. Se evapora el tolueno y el residuo se extrae con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4x10 cm<sup>3</sup>) y se filtra sobre SO<sub>4</sub>Mg. El filtrado, de color amarillo, se lleva a sequedad y por adición de Et<sub>2</sub>O (15 cm<sup>3</sup>), precipita **3b''**, de color amarillo. Rendimiento: 82 mg, 53%.

**Frecuencias IR:**  $\nu$ (C=O): 1682 cm<sup>-1</sup>.

**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

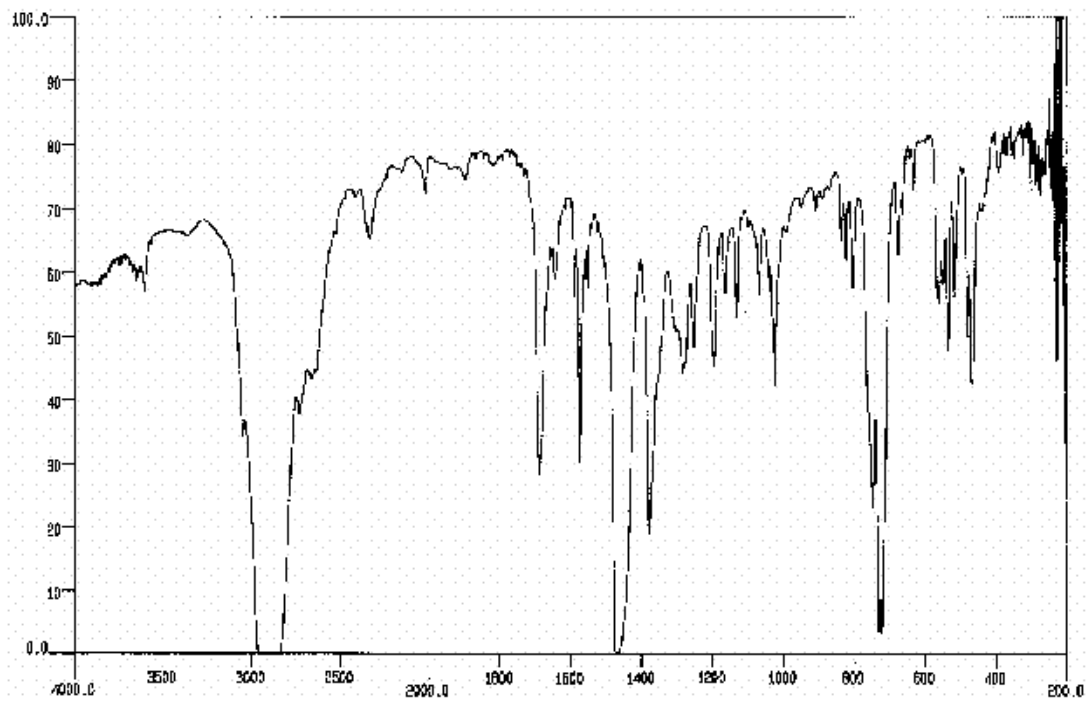
<sup>1</sup>H (300 MHz, -60°C): 11,60 (s ancho, 1H, CHO), 9,59 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 19, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7, 1H, H6 *o*-Tol *endo*), 7,9-6,5 (varios m, 15H), 3,61 (s, 3H, Me), 1,46 (s, 3H, Me), 0,91 (s, 3H, Me).

<sup>31</sup>P (121 MHz, -60°C): 27,8 (s).

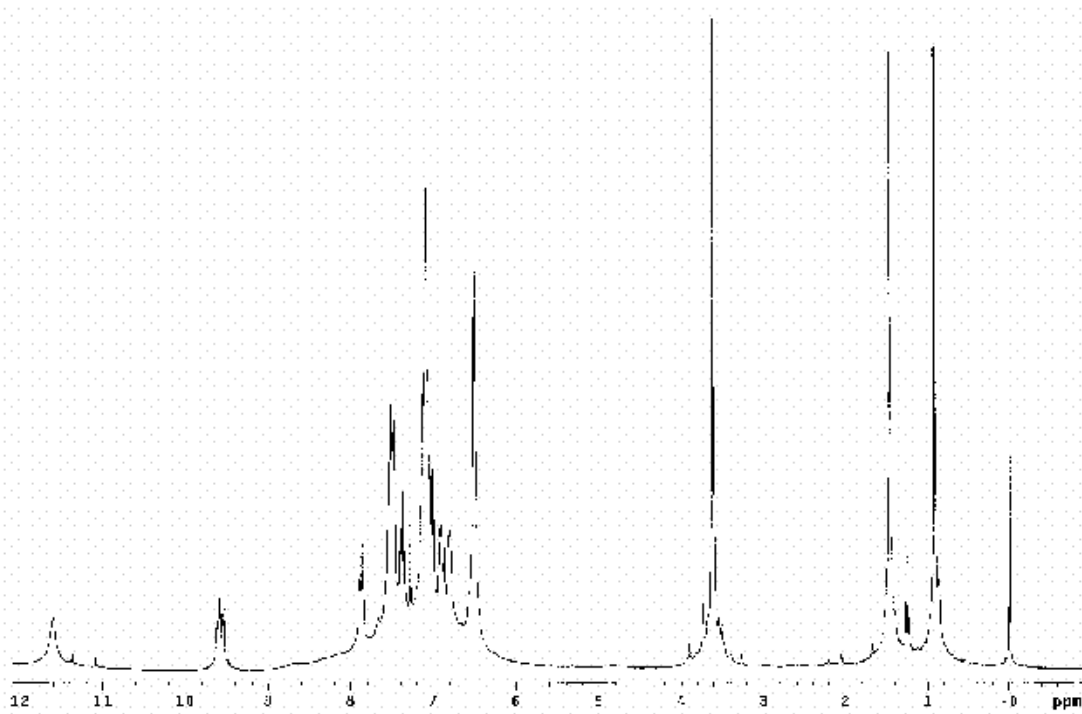
**Análisis elemental (%):** C: 56,54 H: 4,14  
(C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>BrOPPd)<sub>2</sub> requiere: C: 56,45 H: 4,40

**Punto de fusión:** 210 °C (desc.)

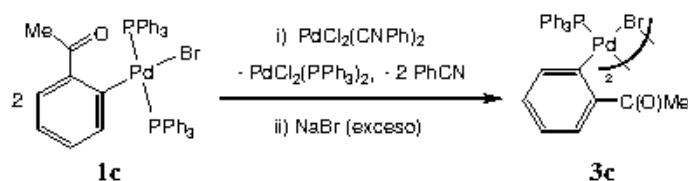
**Solubilidad:** Soluble en acetona y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Insoluble en Et<sub>2</sub>O y hexano.



Espectro de IR de 3b''

Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 3b''

**[Pd( $\mu$ -Br){C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(C(O)Me)-2}(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (3c)**



A una disolución de **1c** (350 mg, 0,42 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 cm<sup>3</sup>) se le adiciona [PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>] (81 mg, 0,21 mmol). Se forma una suspensión amarilla que se agita durante 30 minutos a temperatura ambiente. A continuación se le adiciona NaBr en gran exceso y se agita durante 10 minutos más. La suspensión se filtra sobre celita y se lava con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x5 cm<sup>3</sup>), obteniéndose una disolución amarilla que se concentra hasta un volumen de aprox. 1 cm<sup>3</sup>. Se lleva a cabo una cromatografía en capa fina preparativa, empleando como eluyente una mezcla hexano-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> en proporción 1:3. Se recoge la fracción inmóvil y se extrae de la sílice con acetona (30 cm<sup>3</sup>). La disolución amarilla resultante se agita con abundante MgSO<sub>4</sub> anhidro y se filtra. El filtrado se evapora a sequedad y por adición de Et<sub>2</sub>O (15 cm<sup>3</sup>) precipita **3c**, de color amarillo. Rendimiento: 197 mg, 83 %.

**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{C}=\text{O})$ : 1660 cm<sup>-1</sup>.

**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

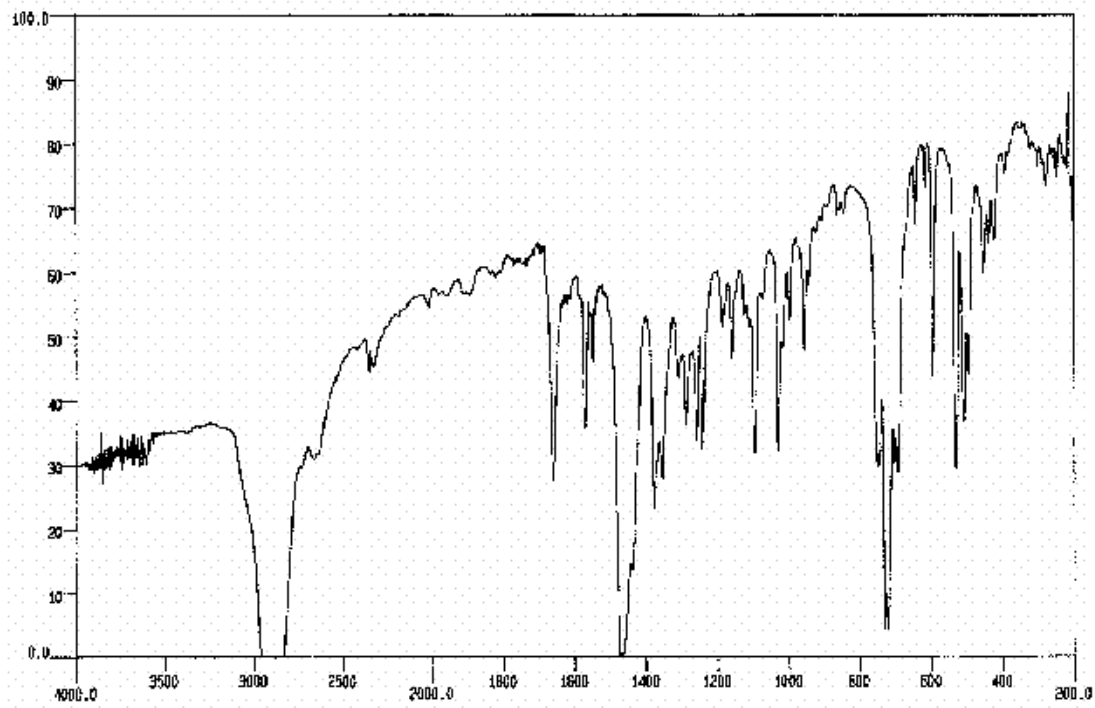
<sup>1</sup>H (300 MHz, -60°C): 7,8-7,2 (varios m, 16H), 7,08 (t, J<sub>HH</sub> = 7, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6,83 (t, J<sub>HH</sub> = 7, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 6,38 (t, J<sub>HH</sub> = 7, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 2,81 (s, 3H, Me).

<sup>31</sup>P (121 MHz, -60°C): 49,6 (s).

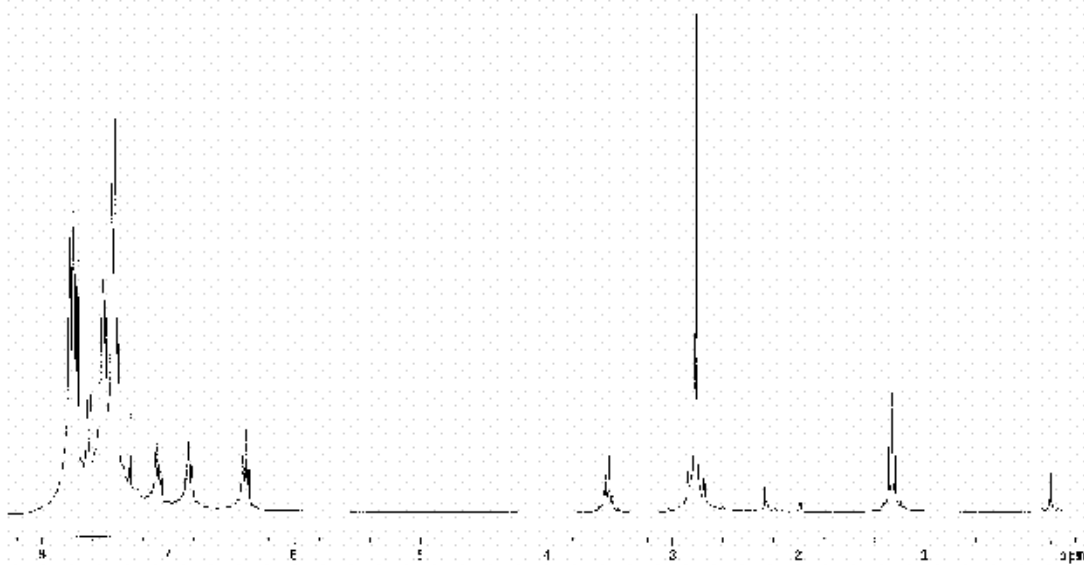
**Análisis elemental (%):** C: 55,01 H: 3,91  
(C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>BrOPPd)<sub>2</sub> requiere: C: 54,83 H: 3,96

**Punto de fusión:** 195 °C (desc.)

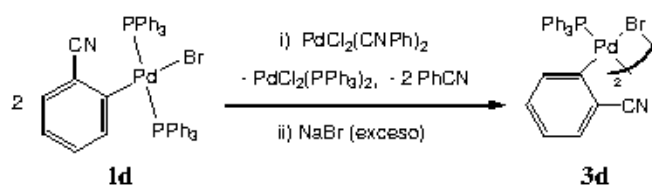
**Solubilidad:** Soluble en acetona y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Insoluble en Et<sub>2</sub>O y hexano.



Espectro de IR de 3c

Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 3c

**[Pd( $\mu$ -Br){C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CN)-2}(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (3d)**



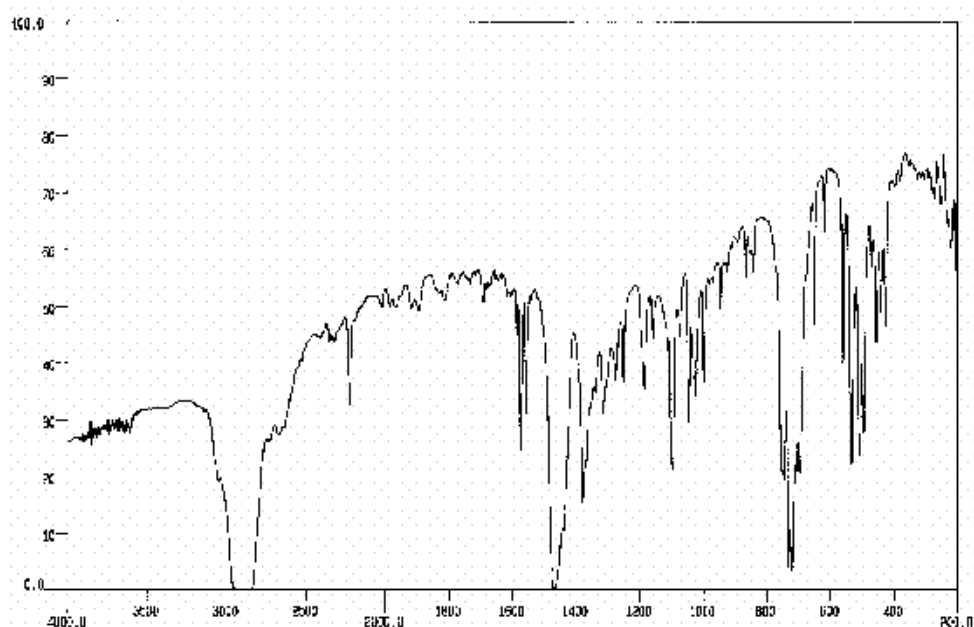
A una disolución de **1d** (200 mg, 0,25 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> destilado (15 cm<sup>3</sup>) se le adiciona [PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>] (47 mg, 0,12 mmol). Inmediatamente se produce un cambio de color de amarillo a rojo, pero a los pocos segundos se forma una suspensión amarilla que se agita durante 30 minutos a temperatura ambiente. A continuación se le adiciona NaBr en gran exceso y se agita durante 10 minutos más. Se filtra sobre celita y se lava con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3x5 cm<sup>3</sup>), resultando una disolución amarilla que se concentra hasta casi sequedad. Por adición de Et<sub>2</sub>O (15 cm<sup>3</sup>) precipita **3d**, de color amarillo. Rendimiento: 118 mg, 87 %.

**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ : 2220 cm<sup>-1</sup>.

**Análisis elemental (%):** C: 54,53      H: 3,48      N: 2,54  
(C<sub>25</sub>H<sub>19</sub>BrNPPd)<sub>2</sub> requiere: C: 54,17      H: 3,34      N: 2,55

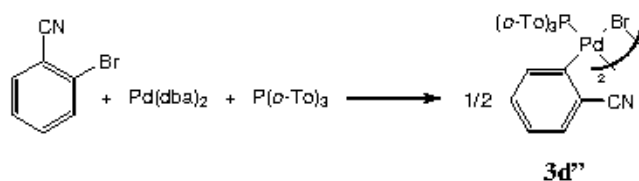
**Punto de fusión:** 228 °C (desc.)

**Solubilidad:** Una vez precipitado, el producto es muy poco soluble en acetona y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Por ello no se han podido realizar los espectros de RMN. Insoluble en Et<sub>2</sub>O y hexano.



Espectro de IR de **3d**

**[Pd( $\mu$ -Br){C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CN)-2}{P(*o*-Tol)<sub>3</sub>}]<sub>2</sub> (3d'')**



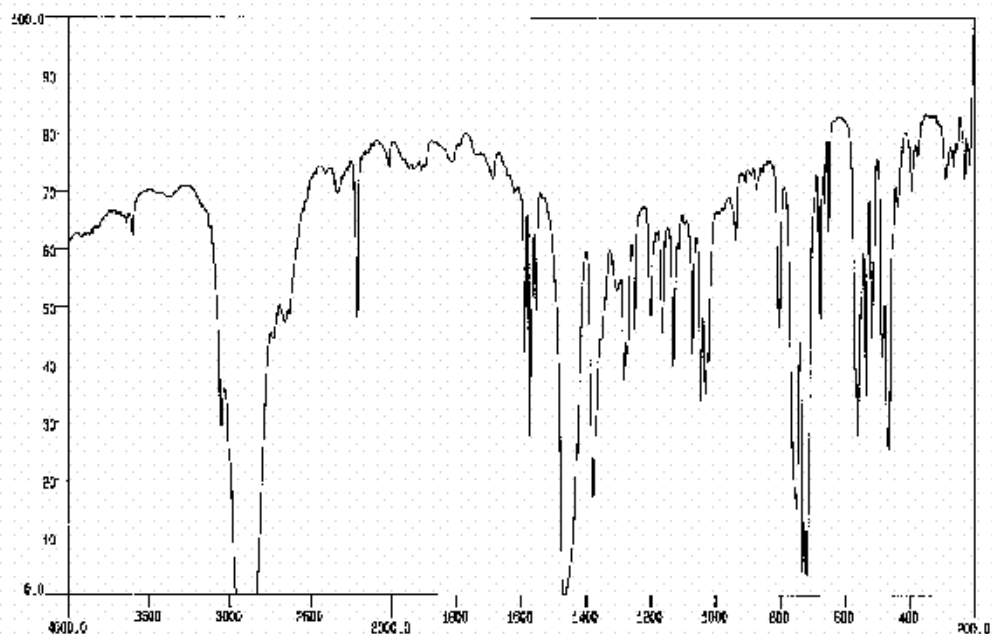
A una suspensión de "[Pd(dba)<sub>2</sub>]" (200 mg, 0,35 mmol) y P(*o*-Tol)<sub>3</sub> (107 mg, 0,35 mmol) en tolueno desoxigenado (20 cm<sup>3</sup>) y bajo N<sub>2</sub>, se le adiciona *ortho*-bromobenzonitrilo (95 mg, 0,52 mmol). La suspensión se calienta durante 25 minutos hasta que a aprox. 80 °C desaparece el color rojo. Se evapora el tolueno y el residuo se extrae con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4x10 cm<sup>3</sup>) y se filtra sobre SO<sub>4</sub>Mg. El filtrado, de color amarillo, se lleva a sequedad y por adición de Et<sub>2</sub>O (15 cm<sup>3</sup>) precipita 3d'', de color amarillo. Rendimiento: 47 mg, 23%.

**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ : 2214 cm<sup>-1</sup>.

**Análisis elemental (%):** C: 56,70      H: 4,55      N: 2,39  
 (C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>BrNPPd)<sub>2</sub> requiere: C: 56,73      H: 4,25      N: 2,36

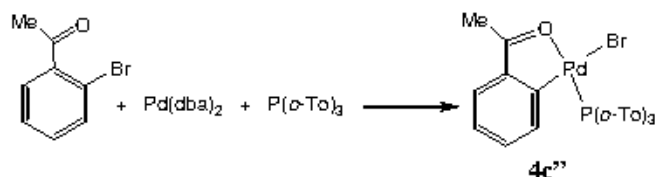
**Punto de fusión:** 300 °C (desc.)

**Solubilidad:** Una vez precipitado, el producto es muy poco soluble en acetona y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Por ello no se han podido realizar los espectros de RMN. Insoluble en Et<sub>2</sub>O y hexano.



**Espectro de IR de 3d''**

[PdBr{ $\kappa^2$ -C,O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(C(O)Me)-2}{P(*o*-Tol)<sub>3</sub>}] (**4c''**)



A una suspensión de "[Pd(dba)<sub>2</sub>]" (200 mg, 0,35 mmol) y P(*o*-Tol)<sub>3</sub> (107 mg, 0,35 mmol) en tolueno desoxigenado (20 cm<sup>3</sup>) y bajo N<sub>2</sub>, se le adiciona *orto*-bromoacetofenona (0,070 cm<sup>3</sup>, 0,52 mmol). La suspensión se calienta durante 20 minutos, hasta que a aprox. 70 °C desaparece el color rojo. Se evapora el tolueno y el residuo se extrae con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4x10 cm<sup>3</sup>) y se filtra sobre SO<sub>4</sub>Mg. El filtrado, de color amarillo, se lleva a sequedad y por adición de Et<sub>2</sub>O (15 cm<sup>3</sup>) precipita **4c''**, de color amarillo. Rendimiento: 120 mg, 72%.

**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{C}=\text{O})$ : 1586 cm<sup>-1</sup>.

**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

**<sup>1</sup>H (300 MHz):** 8,70 (dd, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 18, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8, 1H, H6 *o*-Tol *endo*), 7,5-7,1 (varios m, 11H), 6,98 (t, J<sub>HH</sub> = 7, 1H), 6,76 (t, J<sub>HH</sub> = 7, 1H), 6,49 (t, J<sub>HH</sub> = 7, 1H), 3,27 (s, 3H, Me), 2,71 (s, 3H, C(O)Me), 2,09 y 1,68 (s, 3H, Me).

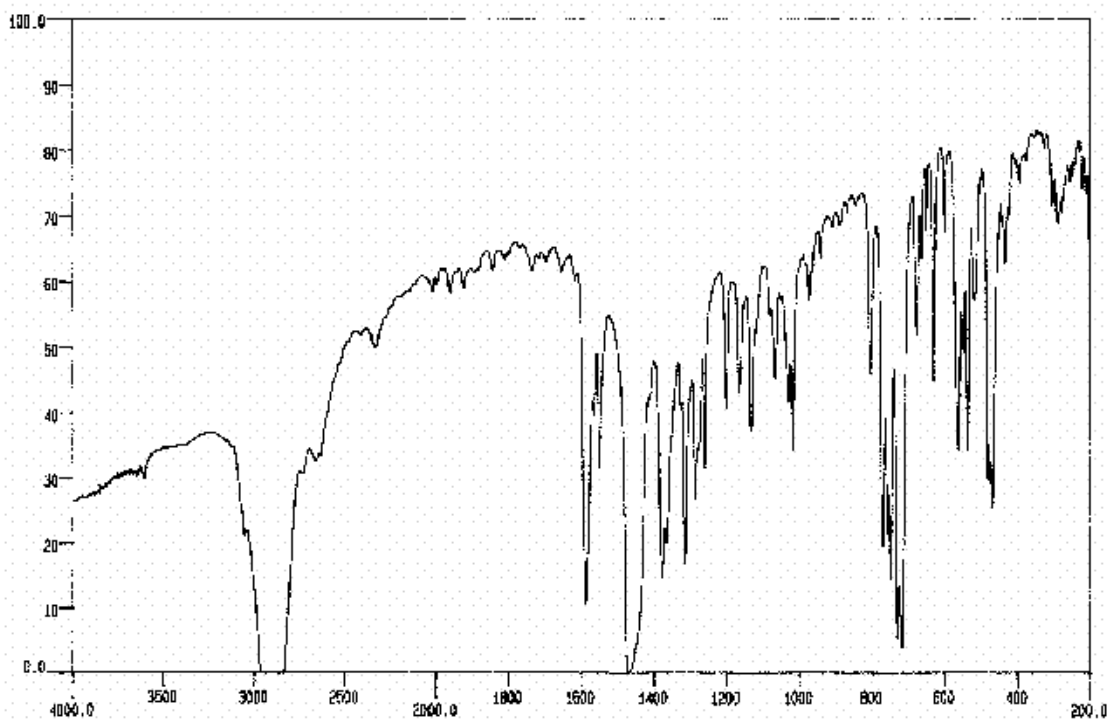
**<sup>31</sup>P (121 MHz):** 38,4 (s).

**Análisis elemental (%):** C: 57,14 H: 4,69  
C<sub>29</sub>H<sub>28</sub>BrOPPd requiere: C: 57,12 H: 4,63

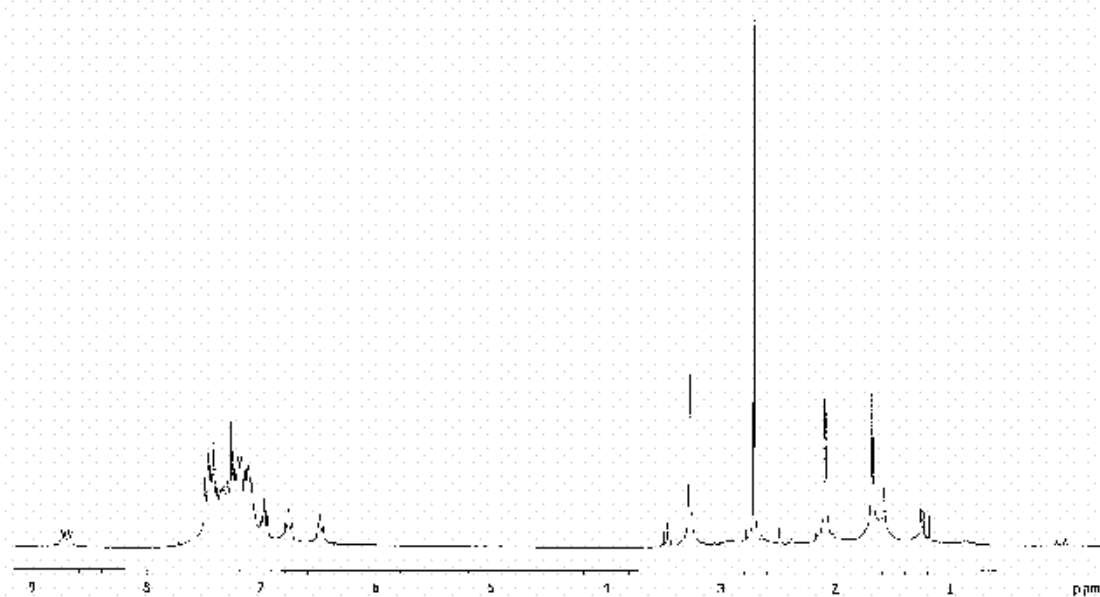
**Punto de fusión:** 205 °C (desc.).

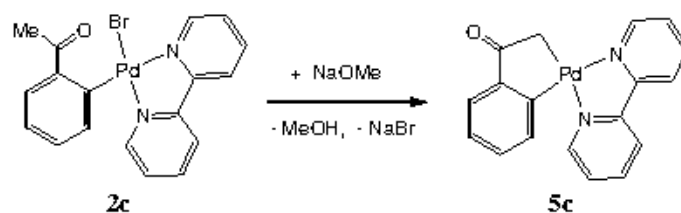
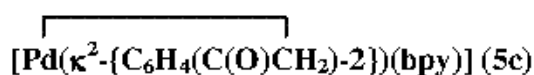
**Solubilidad:** Es soluble en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, parcialmente soluble en acetona e insoluble en Et<sub>2</sub>O y hexano.

**Rayos X:** Se obtuvieron monocristales por difusión lenta de hexano en una disolución del compuesto en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



Espectro de IR de 4c''

Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 4c''



A una suspensión de **2c** (80 mg, 0,18 mmol) en metanol (10 cm<sup>3</sup>) se le adiciona una disolución de NaOMe en MeOH (0,3 cm<sup>3</sup>, 0,26 mmol). La mezcla se deja agitar a t.a. durante 20h, sin que se produzca cambio importante de color. A continuación se evapora el disolvente y el residuo se disuelve en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 cm<sup>3</sup>) y se agita durante 15 minutos con MgSO<sub>4</sub> anhidro. Tras filtrar se obtiene una disolución amarilla de la que por evaporación del CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y adición de Et<sub>2</sub>O (15 cm<sup>3</sup>) precipita **5c**, de color amarillo. Rendimiento: 53 mg, 79 %.

**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{C}=\text{O})$ : 1644 cm<sup>-1</sup>.

**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

**<sup>1</sup>H (300 MHz):** 8,87-7,93 (varios m, 6H, bpy), 7,73 (d ancho, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7, 1H, H<sub>3</sub> ó H<sub>6</sub>), 7,58-7,55 (m, 1H, H<sub>6</sub> ó H<sub>3</sub>), 7,52-7,41 (varios m, 2H, bpy), 7,24-7,13 (m, 2H, H<sub>4</sub> y H<sub>5</sub>), 3,17 (s, 2H, CH<sub>2</sub>).

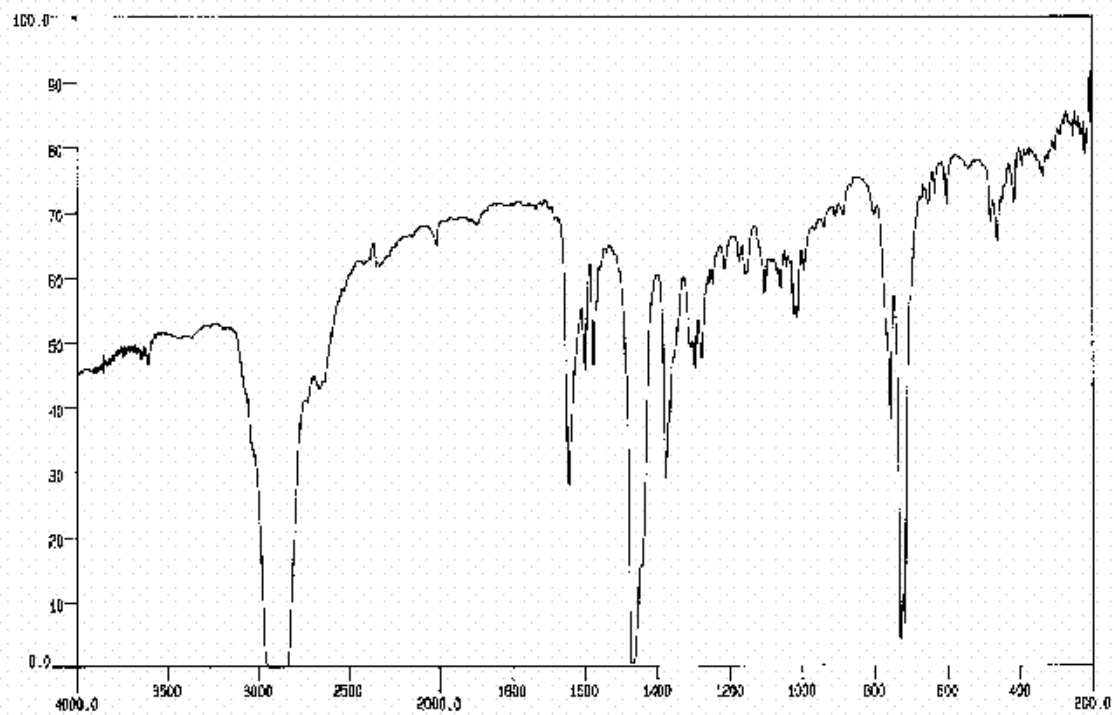
**<sup>13</sup>C (50 MHz):** 207,8 (CO), 155,8 (C-Pd), 154,8 (2C, C-2 y 2' bpy), 150,8 (CH-6 ó 6' bpy), 149,9 (CH-6' ó 6 bpy), 148,7 (C-CO), 138,4 (2C, CH-4 y 4' bpy), 132,7 (o-CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 128,7 (CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 126,1 (CH-5 ó 5' bpy), 125,9 (CH-5' ó 5 bpy), 124,0, 123,9, 122,5 y 122,3 (CH), 44,4 (CH<sub>2</sub>).

**Análisis elemental (%):** C: 56,49      H: 3,68      N: 7,48

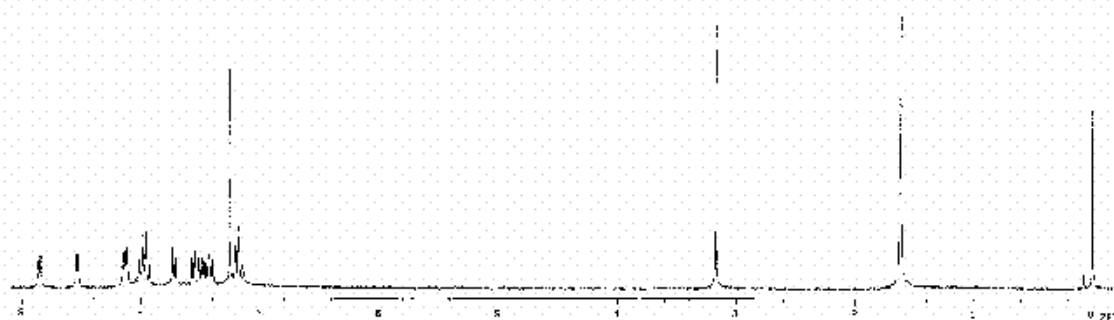
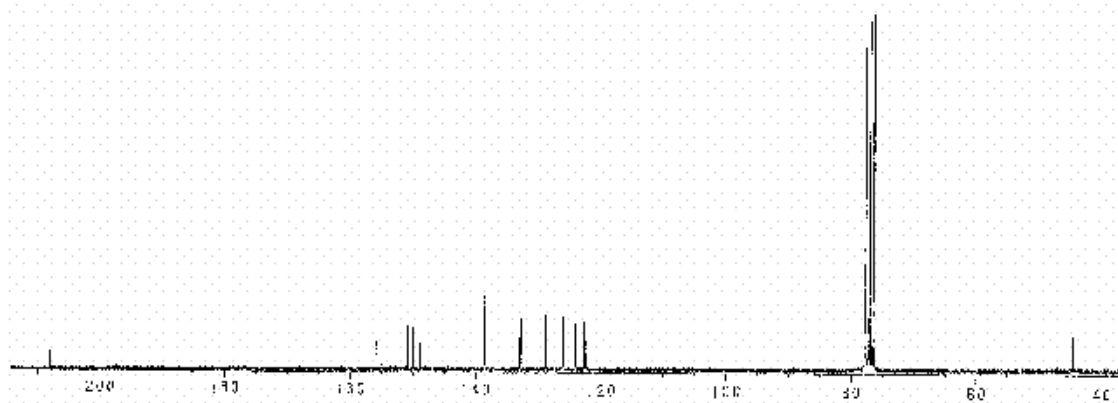
C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>OPd requiere: C: 56,79      H: 3,71      N: 7,36

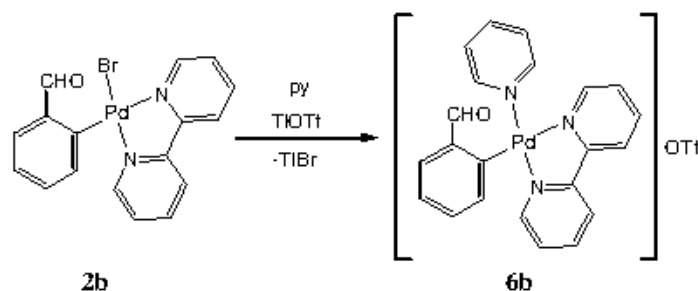
**Punto de fusión:** 155 °C.

**Solubilidad:** Soluble en acetona y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Insoluble en Et<sub>2</sub>O y hexano.



Espectro de IR de 5c

Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 5cEspectro de <sup>13</sup>C-RMN de 5c

**Pd{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CHO)-2}(bpy)(py)]OTf (6b)**

A una disolución de **2b** (1000 mg, 2,23 mmol) en 30 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se le adiciona piridina (0,2 cm<sup>3</sup>, 2,46 mmol) y TfOTf (789 mg, 2,23 mmol). La suspensión resultante se agita durante 16 h a temperatura ambiente y a continuación se filtra sobre celita, obteniéndose una disolución amarilla que se lleva a sequedad. Por adición de Et<sub>2</sub>O (15 cm<sup>3</sup>) precipita **6b**, como un sólido amarillo. Rendimiento: 1262 mg, 95%.

**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{C}=\text{O})$ : 1692 cm<sup>-1</sup>  $\nu(\text{S}=\text{O})$ : 1030, 1276 cm<sup>-1</sup>.

**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

**<sup>1</sup>H (300 MHz):** 10,36 (s, 1H, CHO) 8,85 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5, 2H), 8,52 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8, 2H), 8,18-8,15 (m, 2H), 7,94-7,90 (m, 2H), 7,70-7,22 (m, 9H).

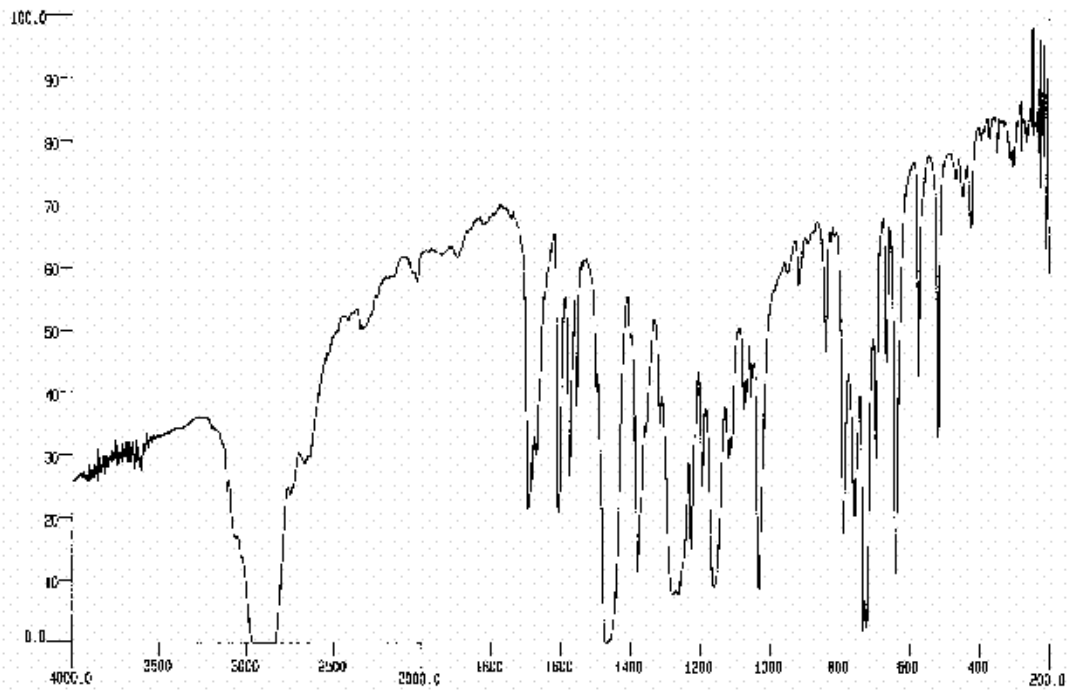
**<sup>13</sup>C (50 MHz):** 194,8 (CHO), 159,1 (C), 156,5 (C), 153,7 (C), 152,0 (CH), 151,1 (CH), 147,6 (CH), 141,0 (C), 140,9 (CH), 140,8 (CH), 139,6 (CH), 135,0 (CH), 134,8 (CH), 133,4 (CH), 127,8 (CH), 127,1 (CH), 127,0 (CH), 125,3 (CH), 124,1 (CH), 123,8 (CH) 120,8 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 319, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), .

**Análisis elemental (%):** C: 46,62 H: 3,47 N: 6,72 S: 5,18  
 C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>F<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>PdS requiere: C: 46,36 H: 3,04 N: 7,05 S: 5,38

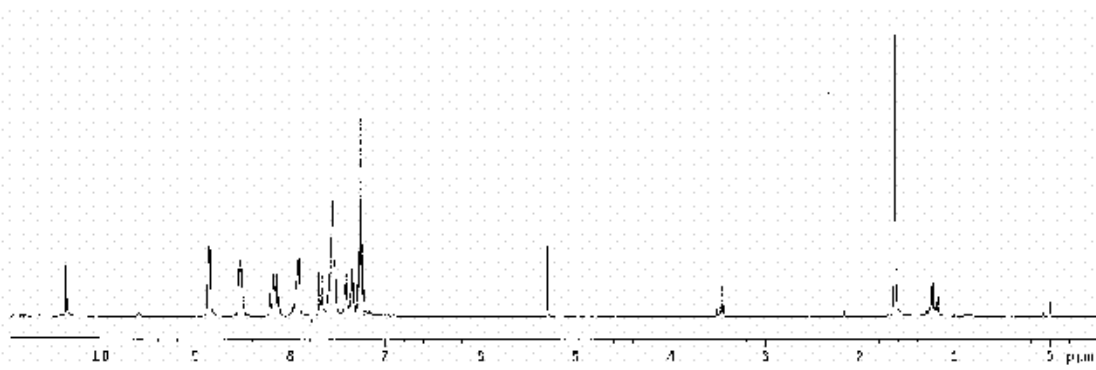
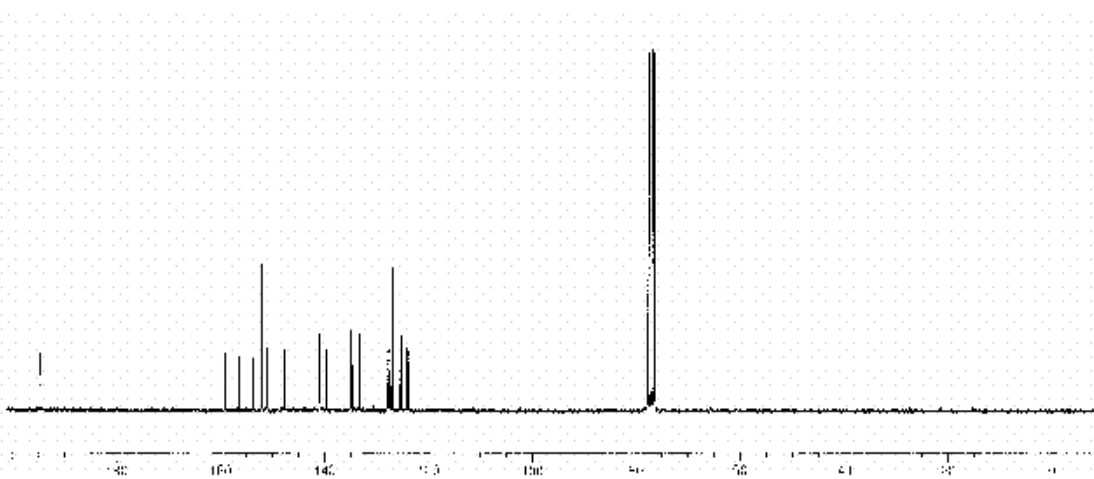
**Conductividad:** 142 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>.

**Punto de fusión:** 96-98 °C.

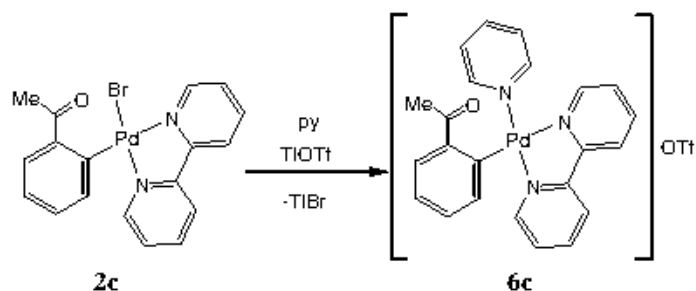
**Solubilidad:** Soluble en acetona y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Insoluble en Et<sub>2</sub>O y hexano.



Espectro de IR de 6b

Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 6bEspectro de <sup>13</sup>C-RMN de 6b

**[Pd{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(C(O)Me)-2}(bpy)(py)]OTf (6c)**



A una disolución de **2c** (150 mg, 0,32 mmol) en 15 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se le adiciona piridina (0,026 cm<sup>3</sup>, 0,32 mmol) y TfOTf (113 mg, 0,32 mmol). La suspensión resultante se agita durante 16 h a temperatura ambiente y a continuación se filtra sobre celita, obteniéndose una disolución amarilla que se lleva a sequedad. Por adición de Et<sub>2</sub>O (15 cm<sup>3</sup>) precipita **6c**, como un sólido amarillo. Rendimiento: 179 mg, 92%.

**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{C}=\text{O})$ : 1658 cm<sup>-1</sup>  $\nu(\text{S}=\text{O})$ : 1030, 1268 cm<sup>-1</sup>.

**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

**<sup>1</sup>H (300 MHz, t.a.):** 8,81-8,79 (m, 2H, *o*-H py), 8,29 (d ancho, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8, 2H, H3 y H3' bpy), 8,08 (t ancho, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8, 2H, H4 y H4' bpy), 7,86 (tt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2, 1H, *p*-H py), 7,69 (d ancho, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7, 2H, H3 y H6 arilo), 7,46-7,41 (m, 2H, *m*-H py), 7,23 (t ancho, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7,10 (td, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 2,54 (s, 3H, Me).

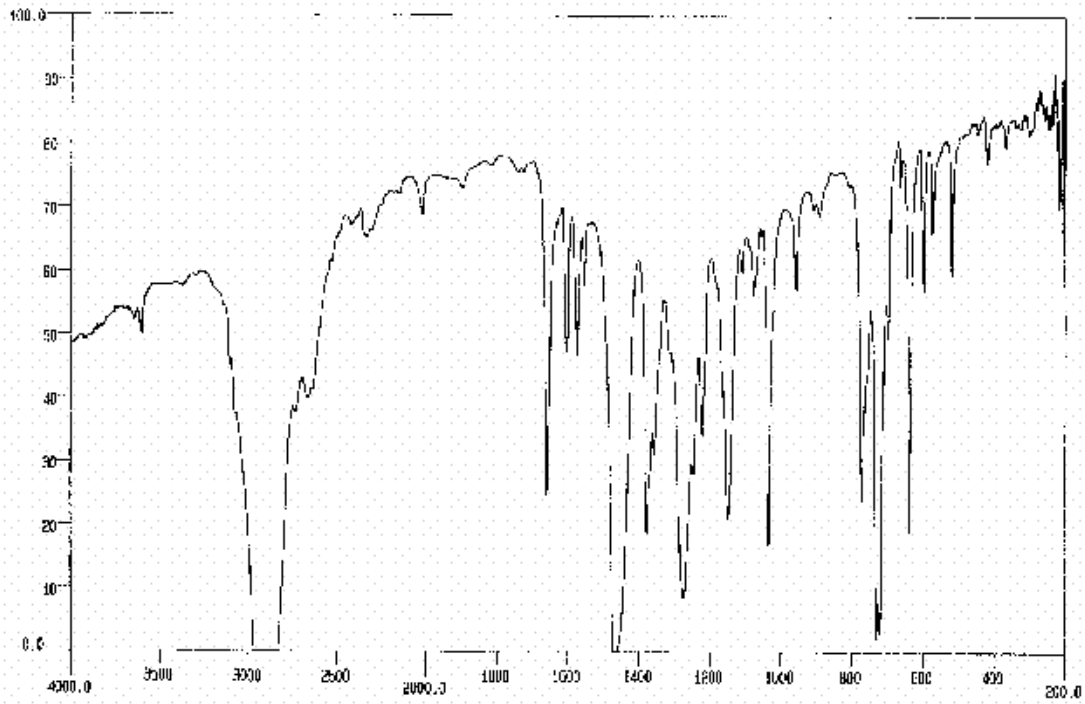
**<sup>1</sup>H (300 MHz, -60°C):** 8,97-8,91 (m, 2H), 8,61 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8, 2H), 8,29-8,18 (m, 2H), 8,02 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8, 1H), 7,92 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7, 2H), 7,65 (t ancho, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7, 1H), 7,60-7,55 (m, 2H), 7,45 (d, J<sub>HH</sub> = 4, 1H), 7,4-7,3 (m, 3H), 7,23 (t, 1H), 2,73 (s, 3H, Me).

**Análisis elemental (%):** C: 46,79      H: 3,18      N: 6,89      S: 5,07  
 C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>F<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>PdS requiere: C: 47,26      H: 3,31      N: 6,89      S: 5,26

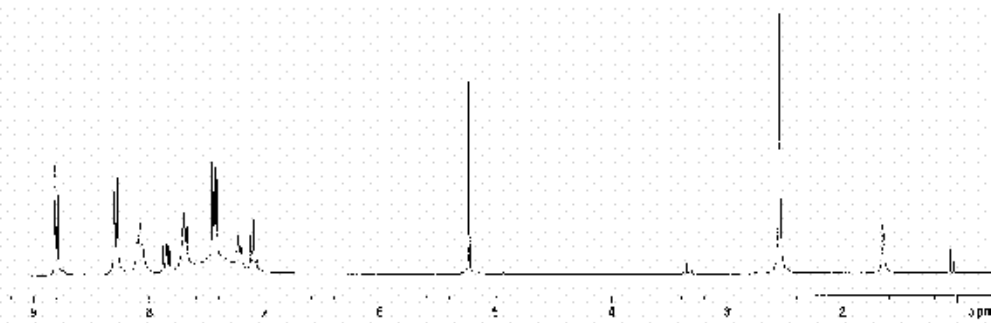
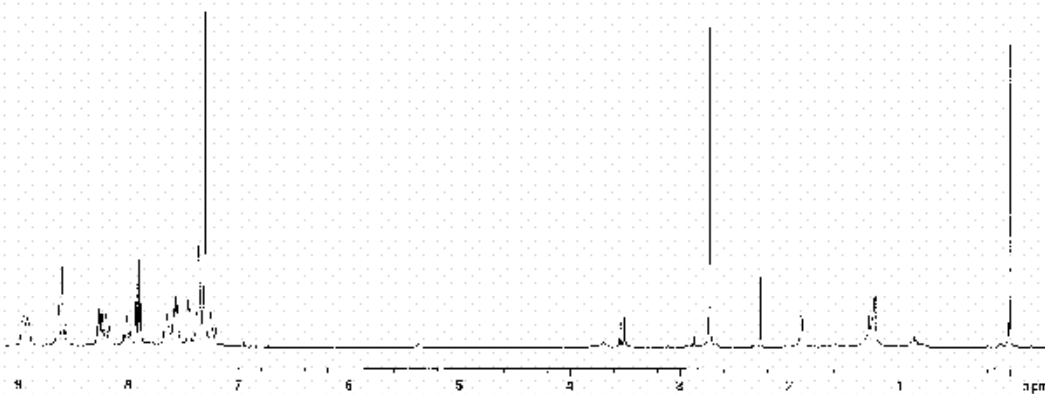
**Conductividad:** 150 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>.

**Punto de fusión:** 158-160 °C (desc.).

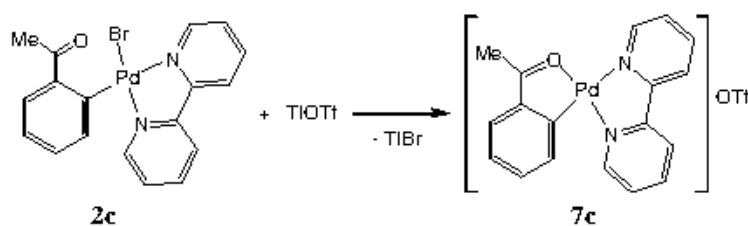
**Solubilidad:** Soluble en acetona y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Insoluble en Et<sub>2</sub>O y hexano.



Espectro de IR de 6c

Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 6c a t.a.Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 6c a -60°C

[Pd( $\kappa^2$ -C,O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(C(O)Me)-2)(bpy)]OTf (7c)



A una disolución de **2c** (60 mg, 0,13 mmol) en acetona (17 cm<sup>3</sup>) se le adiciona TfOTf (46 mg, 0,13 mmol). Inmediatamente se forma un precipitado blanco. Al cabo de 1h se filtra la suspensión sobre celita, obteniéndose una disolución amarilla que se lleva a sequedad. Por adición de Et<sub>2</sub>O (15 cm<sup>3</sup>) precipita **7c**, de color amarillo. Rendimiento: 60 mg, 87%.

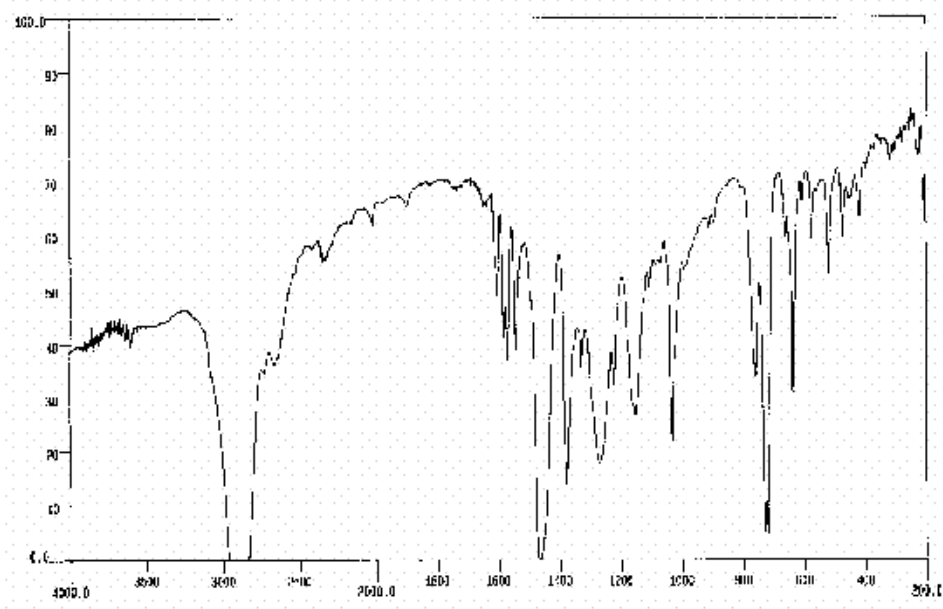
**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{C=O})$ : 1582 cm<sup>-1</sup>  $\nu(\text{S=O})$ : 1030, 1272 cm<sup>-1</sup>

**Análisis elemental (%):** C: 42,68 H: 2,95 N: 5,29 S: 5,82  
 C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PdS requiere: C: 42,99 H: 2,85 N: 5,28 S: 6,04

**Conductividad:** 150  $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ .

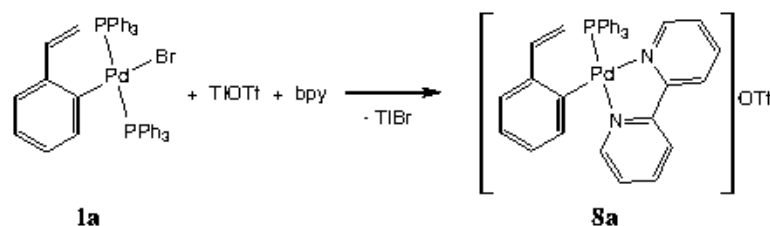
**Punto de fusión:** 172 °C (desc.).

**Solubilidad:** Una vez precipitado, el producto es muy poco soluble en acetona y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Por ello no se han podido realizar los espectros de RMN. Insoluble en Et<sub>2</sub>O y hexano.



Espectro de IR de **7c**

**[Pd{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH=CH<sub>2</sub>)-2}(bpy)(PPh<sub>3</sub>)]OTf (8a)**



A una disolución de **1a** (150 mg, 0,18 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 cm<sup>3</sup>) se le adiciona TfOTf (65 mg, 0,18 mmol). El color cambia de amarillo a naranja. A continuación se adiciona bpy (29 mg, 0,18 mmol), sin que se produzca cambio de color, y se deja agitar toda una noche. Al día siguiente el color vuelve a ser amarillo. La mezcla de reacción se filtra sobre celita, y la disolución obtenida se lleva a sequedad. Por adición de Et<sub>2</sub>O (15 cm<sup>3</sup>) precipita **8a**, de color amarillo. Rendimiento: 124 mg, 87%.

**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{S=O})$ : 1030, 1276 cm<sup>-1</sup>.

**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

**<sup>1</sup>H (300 MHz):** 8,79 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8, 1H, bpy), 8,24-8,14 (m, 1H), 7,72-6,72 (varios m, 26H), 5,46 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 18, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 1, 1H, CH=CH<sub>2</sub> H *trans* a H), 5,04 (dd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 11, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 1, CH=CH<sub>2</sub> H *cis* H).

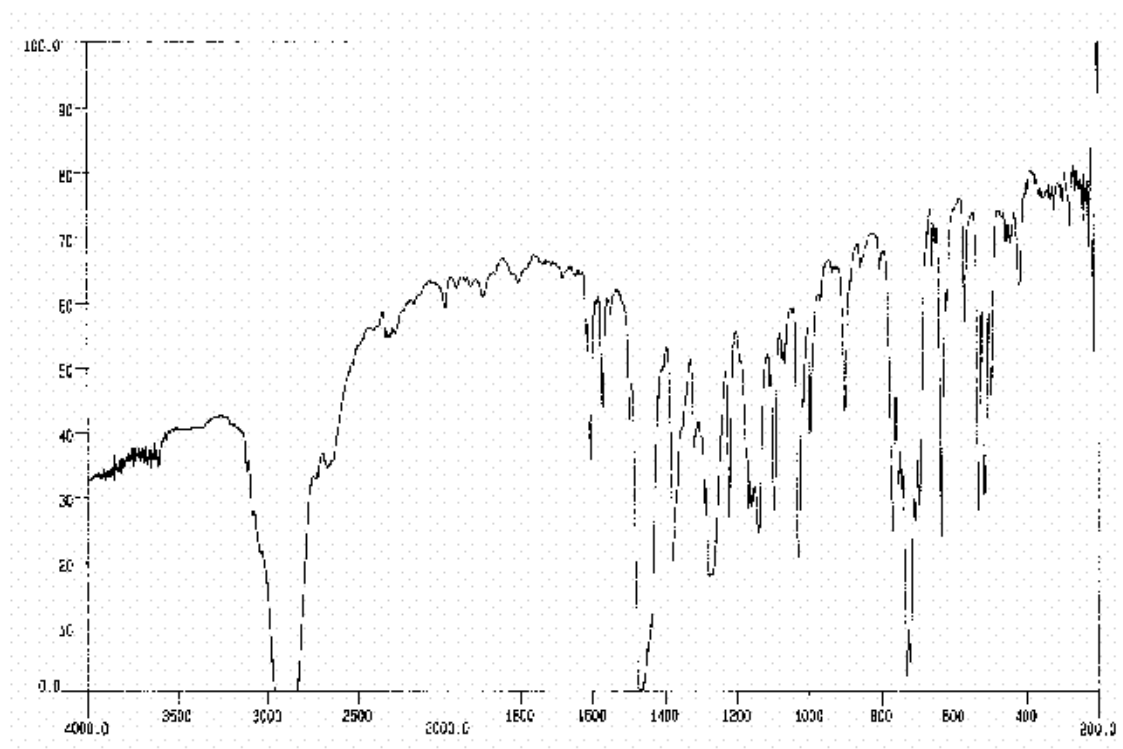
**<sup>31</sup>P (121 MHz):** 32,6 (s).

<b>Análisis elemental (%):</b>	C: 57,25	H: 3,81	N: 3,46	S: 3,89
C <sub>37</sub> H <sub>30</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> PPdO <sub>3</sub> S requiere:	C: 57,19	H: 3,89	N: 3,60	S: 4,13

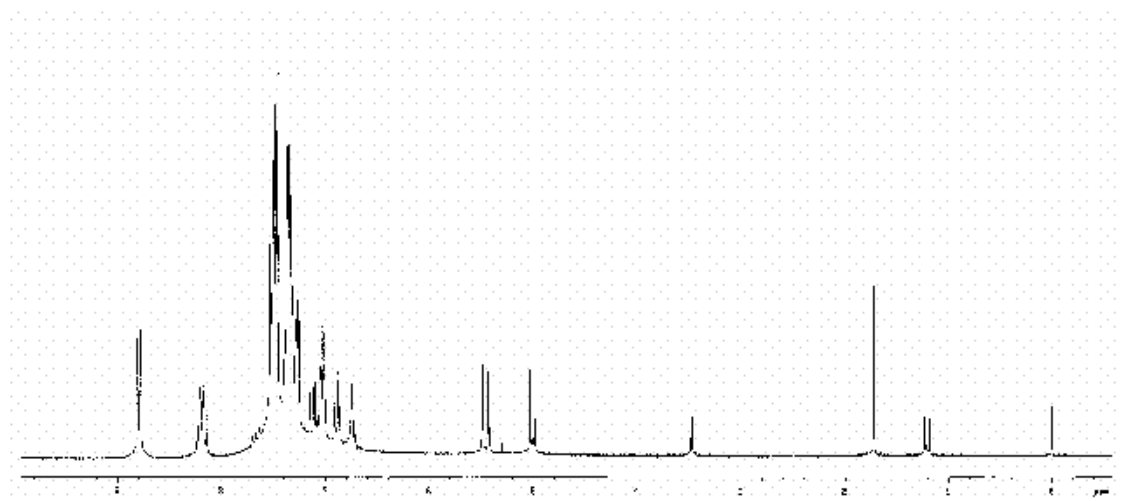
**Conductividad:** 116 Ω<sup>-1</sup>cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>.

**Punto de fusión:** 156 °C (desc.).

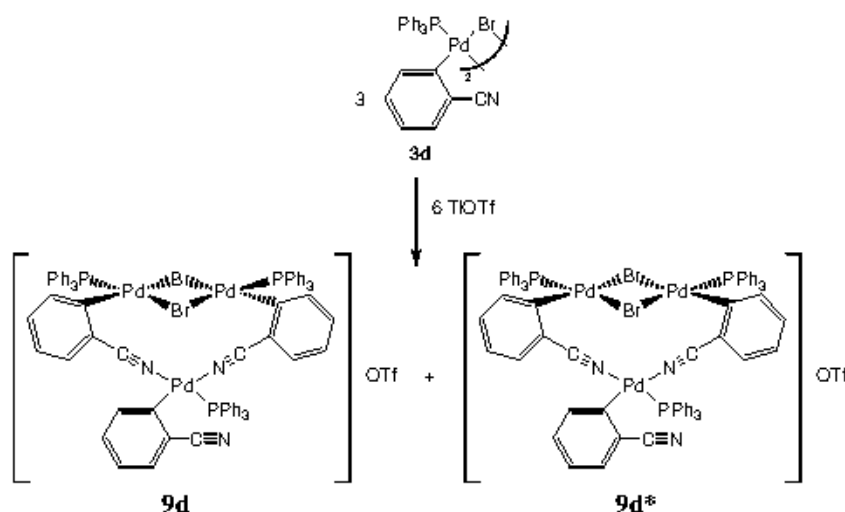
**Solubilidad:** Es soluble en acetona y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Insoluble en Et<sub>2</sub>O y hexano.



Espectro de IR de 8a

Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 8a

*cis*- y *trans*-[Pd{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CN)-2}[η<sup>2</sup>-[Pd(μ-Br){C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CN)-2}(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](PPh<sub>3</sub>)OTf (9d,d\*)



A una disolución de **3d** (100 mg, 0,18 mmol) en 15 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> destilado se le adiciona TlOTf (64 mg, 0,18 mmol). La suspensión resultante se agita durante 40 minutos a temperatura ambiente y a continuación se filtra sobre celita, obteniéndose una disolución amarilla. Por evaporación del CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y adición de Et<sub>2</sub>O (15 cm<sup>3</sup>) se obtiene **9d,d\***, como un sólido amarillo, que se recrystaliza de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano. Rendimiento: 79 mg, 76%.

**Frecuencias IR:** ν(C≡N): 2248 cm<sup>-1</sup>, ν(S=O): 1032, 1278 cm<sup>-1</sup>.

**Datos de R.M.N. δ(ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

<sup>1</sup>H (300 MHz): 7,65-6,47 (varios m, 57H), 6,08 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8, 1H), 5,68 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8, 2H).

<sup>31</sup>P (121 MHz): 31,8 y 31,6 (sistema AB <sup>4</sup>J<sub>PP</sub> = 5), 31,8 y 31,0 (sistema AB <sup>4</sup>J<sub>PP</sub> = 5), 28,3 (s), 28,8 (s).

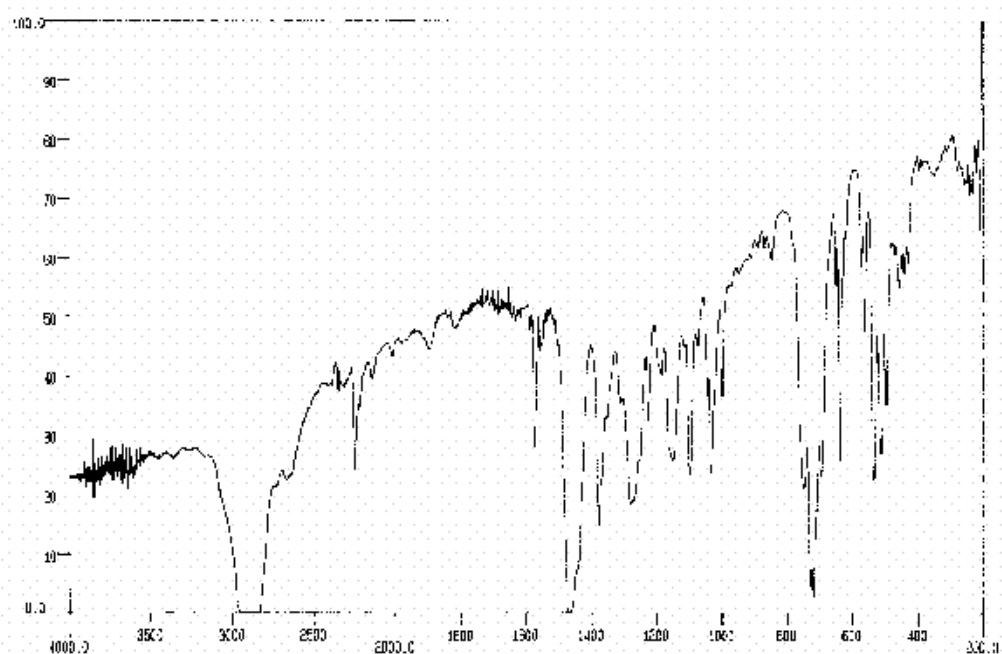
<b>Análisis elemental (%):</b>	C: 52,76	H: 3,34	N: 2,48	S: 1,57
C <sub>76</sub> H <sub>57</sub> Br <sub>2</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> P <sub>3</sub> PdS requiere:	C: 53,03	H: 3,34	N: 2,44	S: 1,86

**Conductividad:** 117 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>.

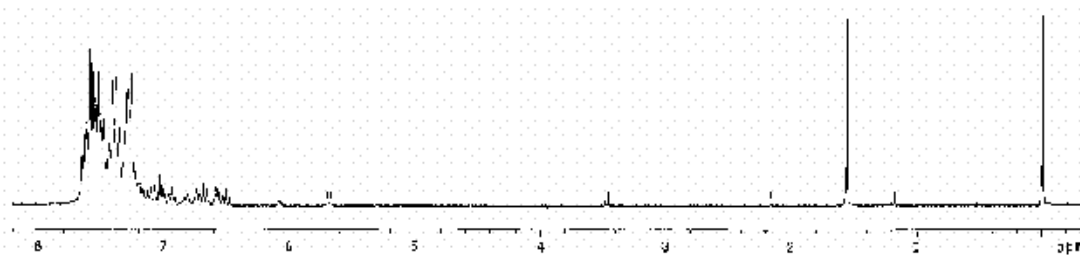
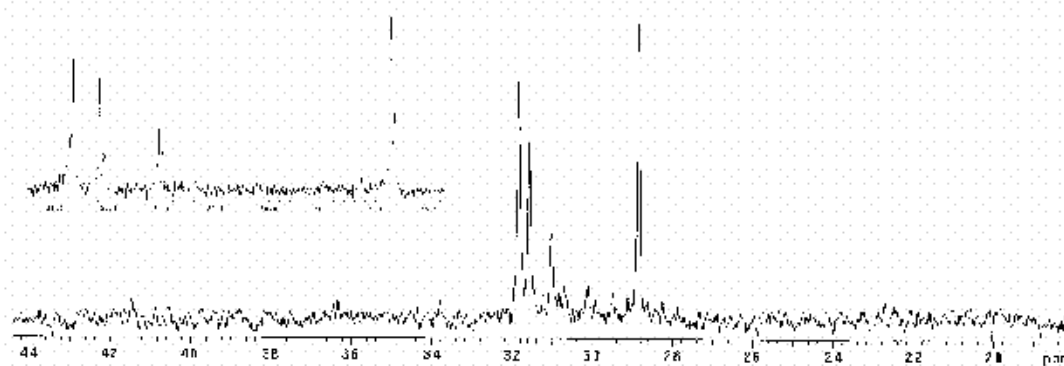
**Punto de fusión:** 148-150 °C (desc.).

**Solubilidad:** Soluble en acetona y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Insoluble en Et<sub>2</sub>O y hexano.

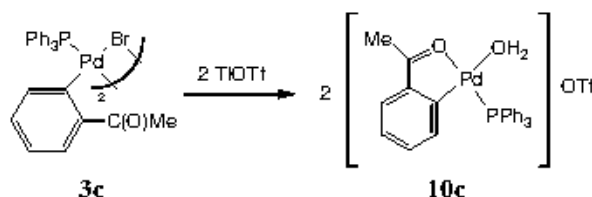
**Rayos X:** Se obtuvieron monocristales por difusión lenta de hexano en una disolución del compuesto en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



Espectro de IR de 9d,d\*

Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 9d,d\*Espectro de <sup>31</sup>P-RMN de 9d,d\*

**[Pd( $\kappa^2$ -C,O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(C(O)Me)-2)(PPh<sub>3</sub>)(OH<sub>2</sub>)]OTf (10c)**



A una disolución de **3c** (250 mg, 0,22 mmol) en 15 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se le adiciona TfOTf (311 mg, 0,44 mmol). La suspensión resultante toma un color marrón claro, y se agita durante 1 h a temperatura ambiente. A continuación se filtra sobre celita, obteniéndose una disolución marrón que se lleva a sequedad. Por adición de Et<sub>2</sub>O (15 cm<sup>3</sup>) precipita **10c**, como un sólido marrón claro. Rendimiento: 220 mg, 77%.

**Frecuencias IR:**  $\nu$ (O-H): 3386 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$ (C=O): 1582 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$ (S=O): 1030, 1274 cm<sup>-1</sup>.

**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

**<sup>1</sup>H (300 MHz):** 7,72-7,66 (m, 6H), 7,53-7,38 (m, 10H), 7,04 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8, 1H), 6,75 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7, 1H), 6,33 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8, 1H), 2,73 (s, 3H, Me), 1,82 (s, 2H, H<sub>2</sub>O).

**<sup>31</sup>P (121 MHz):** 46.1

**<sup>13</sup>C (50 MHz):** 216,6 (CO), 154,62 (C-Pd), 147,9 (C-C(O)Me), 138,0 (d, J<sub>PC</sub> = 10, CH<sub>6</sub> C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 135,0 (d, J<sub>PC</sub> = 12, *orto* CH PPh<sub>3</sub>), 134,7 (s, CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 132,0 (d, J<sub>PC</sub> = 26, *ipso* C PPh<sub>3</sub>), 131,8 (s, *para* CH PPh<sub>3</sub>), 128,8 (d, J<sub>PC</sub> = 11, *meta* CH PPh<sub>3</sub>), 127,5 (s, CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 126,3 (q, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 318, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), 125,3 (s, CH C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 120,0 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 318, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), 24,8 (s, Me).

**Análisis elemental (%):** C: 49,70 H: 3,64 S: 5,27

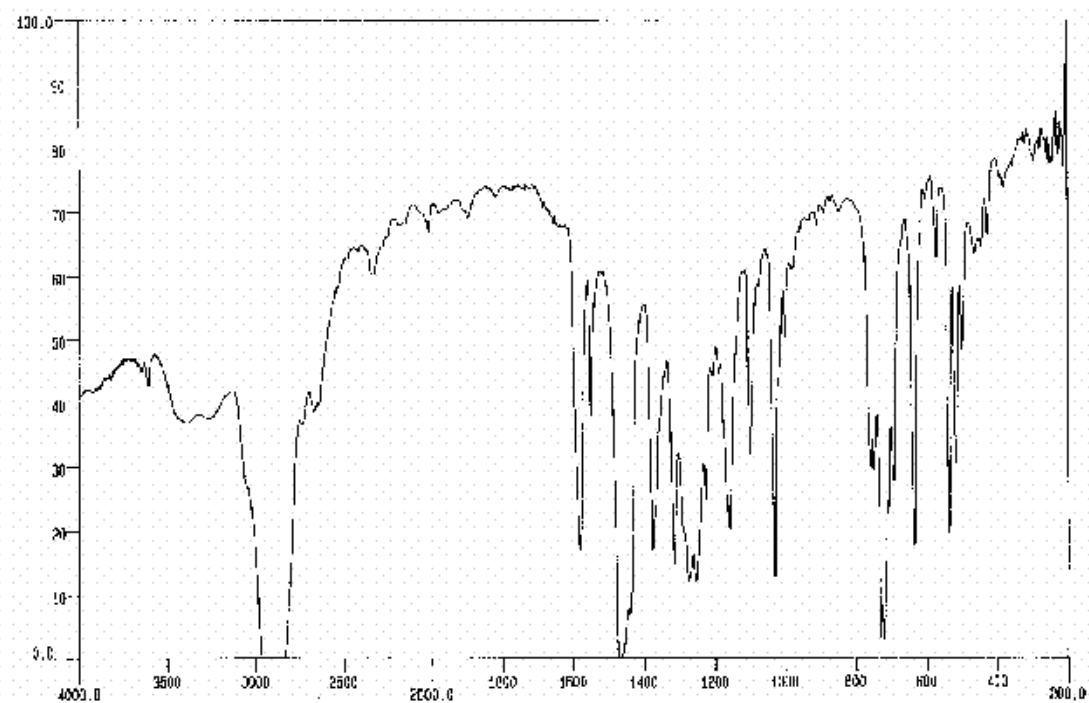
C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>F<sub>3</sub>O<sub>5</sub>PPdS requiere: C: 49,51 H: 3,69 S: 4,90

**Conductividad:** 123  $\Omega^{-1}$  cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>.

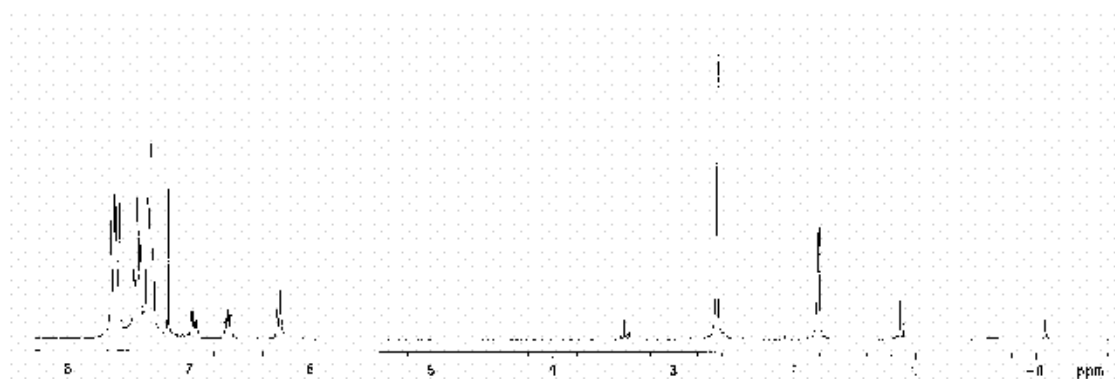
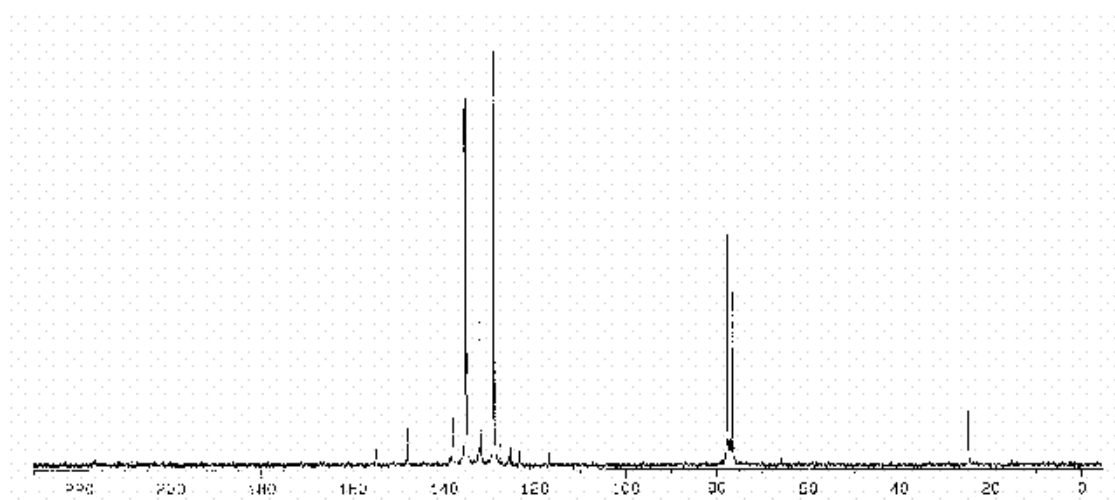
**Punto de fusión:** 128-130 °C (se desc.).

**Solubilidad:** Soluble en acetona y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Insoluble en Et<sub>2</sub>O y hexano.

**Rayos X:** Se obtuvieron monocristales por difusión lenta de hexano en una disolución del compuesto en acetona.

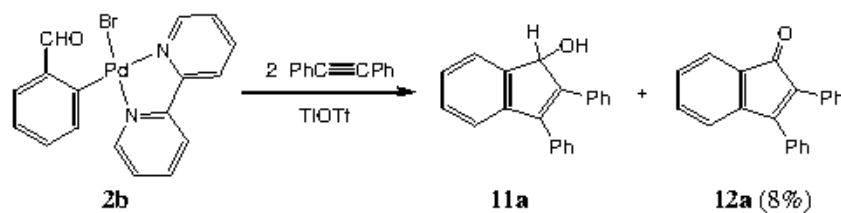


Espectro de IR de 10c

Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 10cEspectro de <sup>13</sup>C-RMN de 10c

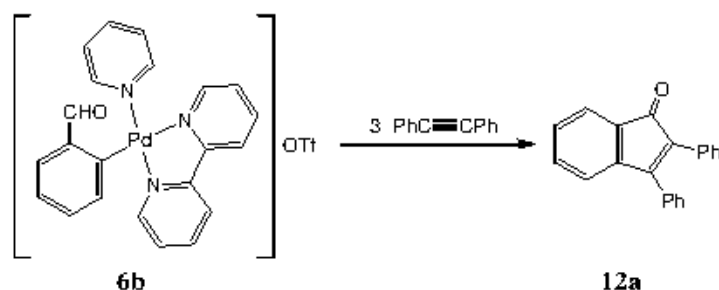
## 1*H*-2,3-difenilinden-1-ol (**11a**) y 2,3-difenilinden-1-ona (**12a**)

### Procedimiento 1.



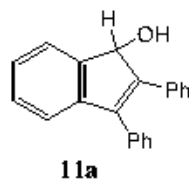
A una disolución de **2b** (889 mg, 1,99 mmol) en 15 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se le adiciona PhC≡CPh (709 mg, 3,97 mmol) y TlOTf (702 mg, 1,99 mmol). La suspensión resultante se agita durante 16 h a temperatura ambiente y a continuación se filtra sobre celita, obteniéndose una disolución roja que se concentra y se cromatografía en una placa fina preparativa, usando como eluyente una mezcla 1:2 de Et<sub>2</sub>O-hexano. Se recogen por separado las bandas con R<sub>f</sub>=0,46 (incolora) y R<sub>f</sub>=0,71 (naranja). Los productos se extraen con acetona (30 cm<sup>3</sup>) y las disoluciones resultantes se agitan con MgSO<sub>4</sub> anhidro durante 4 h. y se filtran. Por evaporación de la acetona se obtiene **12a** de la banda con R<sub>f</sub>=0,71, como un sólido rojo (rendimiento: 46 mg, 8%), y **11a** de la banda con R<sub>f</sub>=0,46, como un sólido blanquecino que se purifica lavándolo con hexano (20 cm<sup>3</sup>) (rendimiento: 293 mg, 52%).

### Procedimiento 2.



A una suspensión de **6b** (150 mg, 0,24 mmol) en 10 cm<sup>3</sup> de 1,2-dicloroetano se le adiciona PhC≡CPh (134 mg, 0,75 mmol) y la suspensión resultante, de color naranja, se calienta a 90°C en un tubo Carius durante 20 h., cambiando el color a marrón oscuro y observándose descomposición a Pd<sup>0</sup>. La mezcla de reacción se filtra sobre celita y el filtrado, de color rojo oscuro se concentra y se cromatografía en una placa fina preparativa, usando como eluyente una mezcla 1:2 de Et<sub>2</sub>O-hexano. Se recoge la banda con R<sub>f</sub>=0,73, de color naranja, y el producto se extrae con acetona (30 cm<sup>3</sup>). La disolución resultante se agita con MgSO<sub>4</sub> anhidro, se filtra y por evaporación

de la acetona se obtiene **12a**, como un sólido rojo. Rendimiento: 56mg, 83%. No se detecta la formación de **11a**.



**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{O-H})$ : 3456  $\text{cm}^{-1}$ .

**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

**$^1\text{H}$  (300 MHz):** 7,61 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6$ , 1H, CH), 7,42-7,12 (m, 13H, CH), 5,64 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8$ , 1H, CHOH), 1,90 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8$ , 1H, OH).

**$^{13}\text{C}$  (75 MHz):** 144,3 (C), 143,9 (C), 143,8 (C), 139,7 (C), 134,7 (C), 134,0 (C), 129,2 (CH), 129,1 (CH), 128,8 (CH), 128,7 (CH), 128,3 (CH), 127,8 (CH), 127,3 (CH), 126,3 (CH), 123,7 (CH), 120,6 (CH), 77,3 (CHOH).

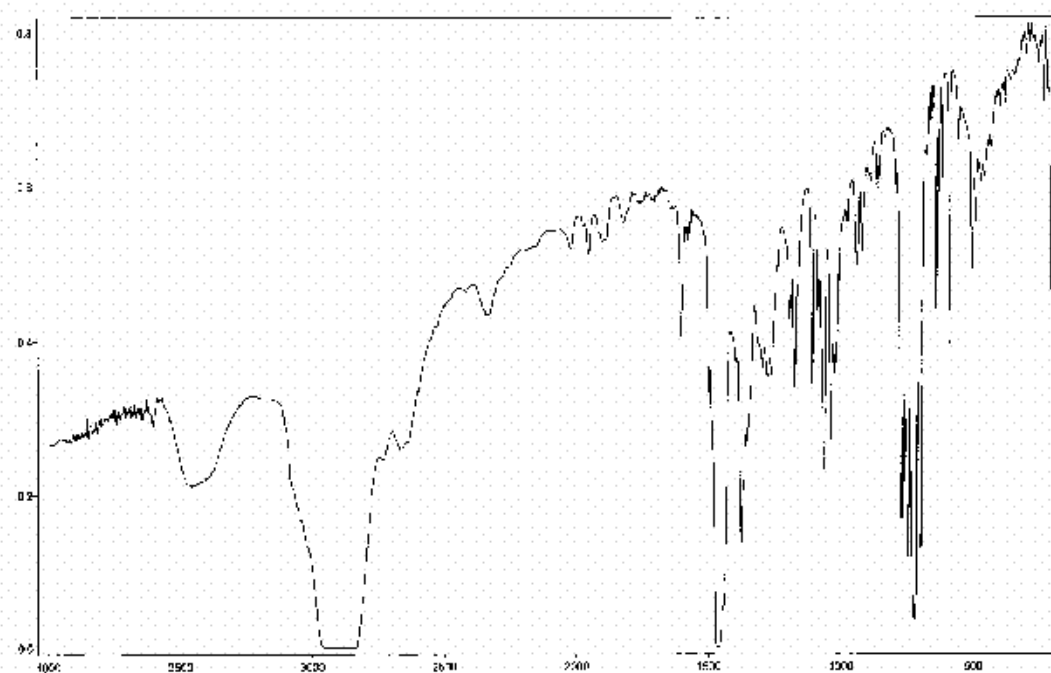
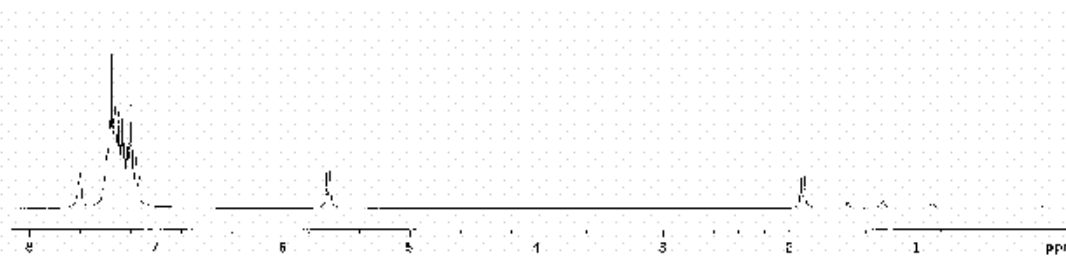
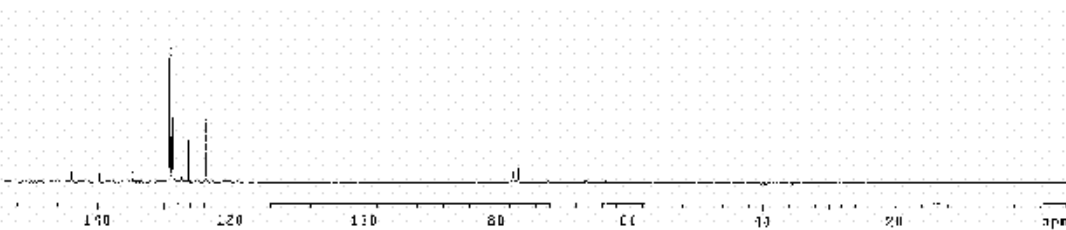
**Análisis elemental (%):** C: 88,70 H: 5,67

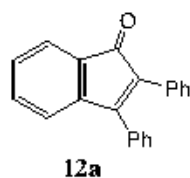
$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}$  requiere: C: 88,40 H: 5,53

**Espectro de masas EI m/z (abundancia relativa):** 285 ( $\text{M}^+ + 1$ , 32), 284 ( $\text{M}^+$ , 100), 267 (13), 265 (27), 207 ( $\text{M}^+ - 77$ , 24), 206 (34), 178 (68), 176 (23), 165 (21).

**Punto de fusión:** 124 °C (desc.)

**Solubilidad:** Soluble en acetona,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , y  $\text{Et}_2\text{O}$ . Ligeramente soluble en hexano.

**Espectro de IR de 11a****Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 11a****Espectro de <sup>13</sup>C-RMN de 11a**

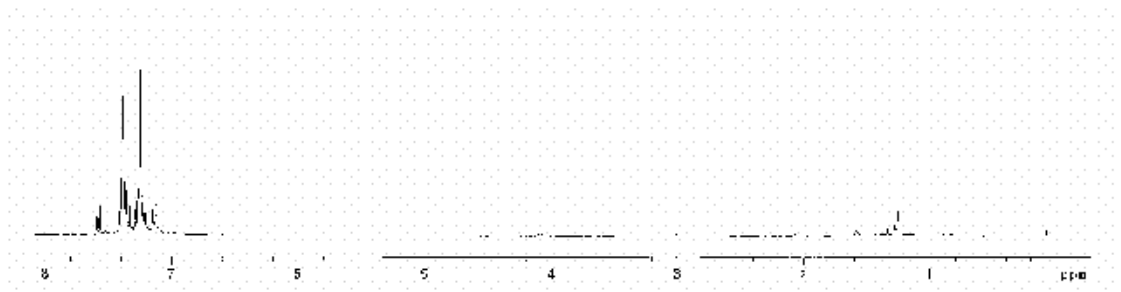


**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

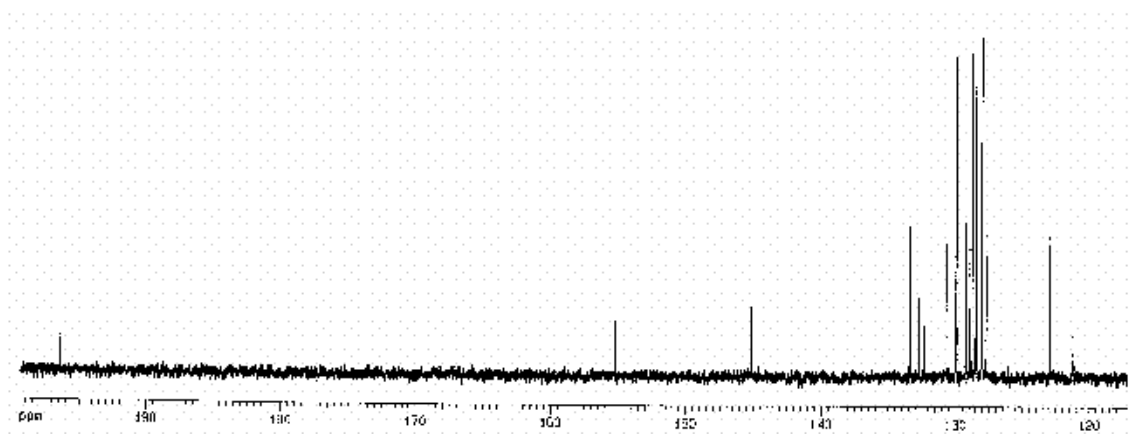
Coinciden con los que se encuentran en la bibliografía.<sup>[8]</sup>

$^1\text{H}$  (300 MHz): 7,59 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7$ , 1H), 7,41-7,28 (m, 12H), 7,15 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7$ , 1H).

$^{13}\text{C}$  (75 MHz): 196,4 (CO), 155,3 y 145,3 (C), 133,4 (CH), 132,8, 132,4 y 130,8 (C), 130,0, 129,3, 128,9, 128,8, 128,5, 128,0, 127,7, 123,0 y 121,2 (CH).



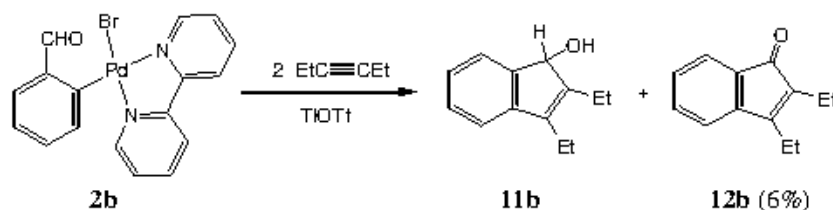
Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de 12a



Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de 12a

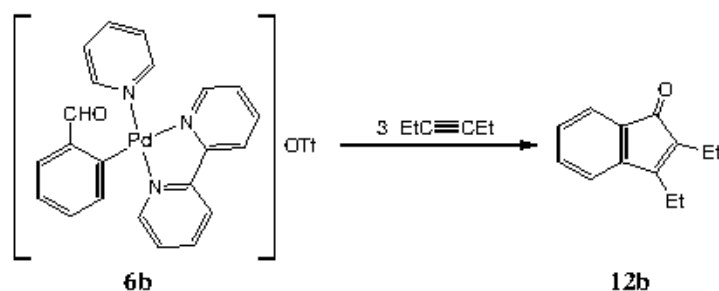
## 1*H*-2,3-dietilinden-1-ol (**11b**) y 2,3-dietilinden-1-ona (**12b**)

### Procedimiento 1.



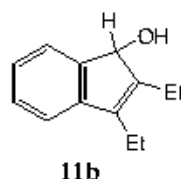
A una disolución de **2b** (800 mg, 1,78 mmol) en 15 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se le adiciona EtC≡CEt (0,404 cm<sup>3</sup>, 3,56 mmol) y TlOTf (632 mg, 1,78 mmol). La suspensión resultante se agita durante 16 h a temperatura ambiente y a continuación se filtra sobre celita, obteniéndose una disolución roja que se concentra y se cromatografía en una placa fina preparativa, usando como eluyente una mezcla 1:2 de Et<sub>2</sub>O-hexano. Se recogen por separado las bandas con R<sub>f</sub>=0,61 (incolora) y R<sub>f</sub>=0,86 (amarilla). Los productos se extraen con acetona (30 cm<sup>3</sup>), y las disoluciones resultantes se agitan con MgSO<sub>4</sub> anhidro durante 4 h. y se filtran. Por evaporación de la acetona se obtiene **12b**, de la banda con R<sub>f</sub>=0,86, como un líquido amarillo (rendimiento: 20 mg, 6%), y **11b**, de la banda con R<sub>f</sub>=0,61, como un sólido blanquecino, que se purifica lavándolo con hexano (20 cm<sup>3</sup>) (rendimiento: 191 mg, 57%).

### Procedimiento 2.



A una suspensión de **6b** (150 mg, 0,24 mmol) en 10 cm<sup>3</sup> de 1,2-dicloroetano se le adiciona EtC≡CEt (85 μl, 0,75 mmol) y la suspensión resultante, de color naranja, se calienta a 90°C en un tubo Carius durante 20h cambiando el color a marrón oscuro y observándose descomposición a Pd<sup>0</sup>. La mezcla de reacción se filtra sobre celita y el filtrado, de color rojo oscuro se concentra y se cromatografía en una placa fina preparativa, usando como eluyente una mezcla 1:2 de Et<sub>2</sub>O-hexano. Se recoge la banda con R<sub>f</sub>=0,85, de color amarillo, y el producto se extrae con acetona (30 cm<sup>3</sup>). La disolución resultante se agita con MgSO<sub>4</sub> anhidro, se filtra y por evaporación de la

acetona se obtiene **12b**, como un líquido amarillo. Rendimiento: 42mg, 94%. No se detecta formación de **11b**.



**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{O-H})$ :  $3204 \text{ cm}^{-1}$ .

**Datos de R.M.N.  $\delta(\text{ppm})$  (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

**$^1\text{H}$  (300 MHz):** 7,43 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7$ , 1H, CH), 7,24 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7$ , 1H, CH), 7,14-7,09 (m, 2H, CH), 4,94 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8$ , 1H, CHOH), 2,53- 2,31 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1,68 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8$ , 1H, OH), 1,14 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 8 \text{ Hz}$ , 6H, Me).

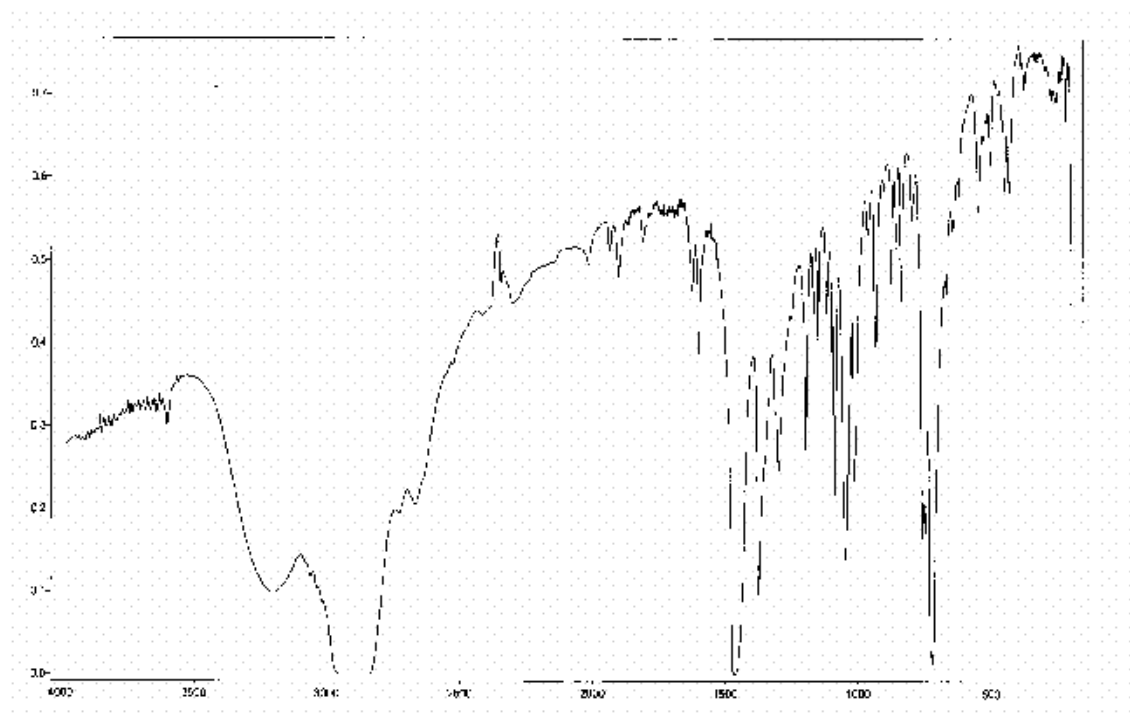
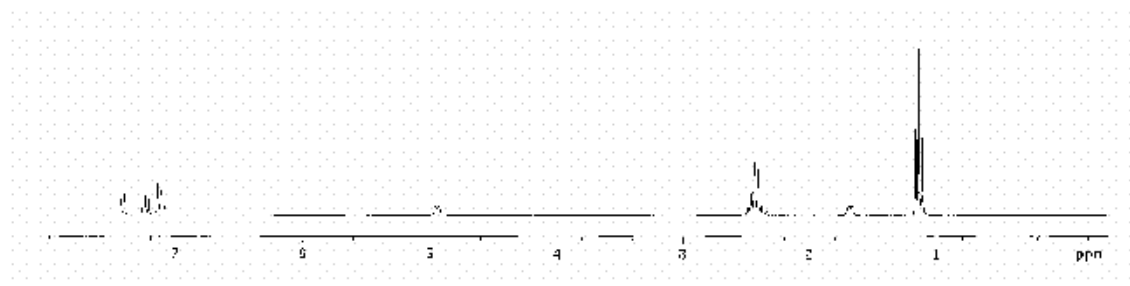
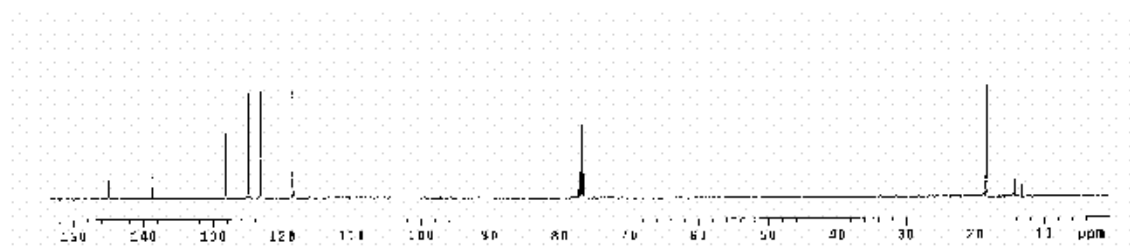
**$^{13}\text{C}$  (75 MHz):** 145,8 (C), 145,0 (C), 143,9 (C), 138,7 (C), 128,2 (CH), 124,9 (CH), 123,1 (CH), 118,5 (CH), 76,8 (CHOH), 18,6 ( $\text{CH}_2$ ), 18,2 ( $\text{CH}_2$ ), 14,3 (Me), 13,3 (Me).

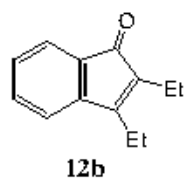
**Análisis elemental (%):** C: 82,94 H: 8,57  
 $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$  requiere: C: 82,90 H: 8,75

**Espectro de masas EI m/z (abundancia relativa):** 188 ( $\text{M}^+$ , 49), 173 ( $\text{M}^+-15$ , 40), 159 ( $\text{M}^+-29$ , 100), 144 (35), 141 (30), 139 (34), 115 (32), 71 (34), 70 (31), 57 (45).

**Punto de fusión:**  $66 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Solubilidad:** Soluble en acetona,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , y  $\text{Et}_2\text{O}$ . Ligeramente soluble en hexano.

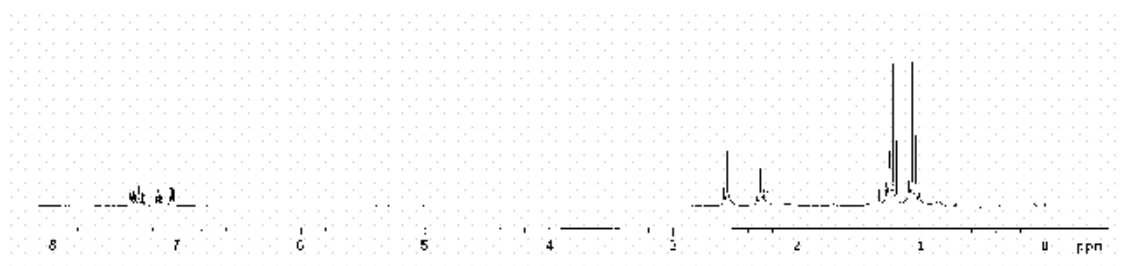
**Espectro de IR de 11b****Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 11b****Espectro de <sup>13</sup>C-RMN de 11b**



**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

Coinciden con los que se encuentran en la bibliografía.<sup>[9]</sup>

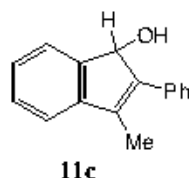
**$^1\text{H}$  (200 MHz):** 7,37 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7$  Hz, 1H, CH), 7,31 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7$  Hz, 1H, CH), 7,14 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7$  Hz, 1H, CH), 7,03 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7$  Hz, 1H, CH), 2,55 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2,28 (q,  $^3J_{\text{HH}} = 7$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1,23 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7$ , 3H, Me), 1,07 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7$ , 3H, Me).



**Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de 12b**



acetona se obtiene **12c**, como un aceite amarillo. Rendimiento: 33 mg, 62%. A  $R_f=0,35$  se encuentra una pequeña banda incolora, correspondiente al indenol, que se recoge también siguiendo el mismo procedimiento y de la que se obtienen 3 mg de **11c** (6%).



**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{O-H})$ :  $3242 \text{ cm}^{-1}$ .

**Datos de R.M.N.  $\delta(\text{ppm})$  (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

**$^1\text{H}$  (300 MHz):** 7,59-7,24 (varios m, 9H), 5,55 (d ancho,  $^3J_{\text{HH}} = 9$ , 1H, CHOH), 2,25 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 2$ , 3H, Me), 1,64 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 9$ , 1H, OH).

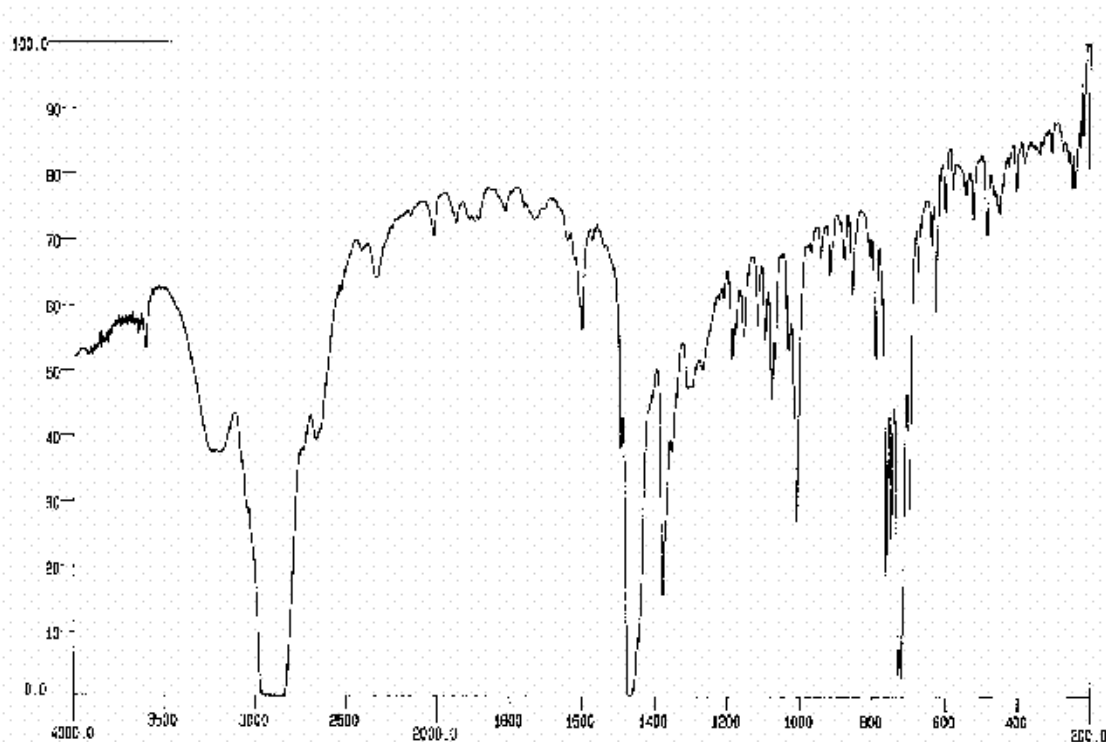
**$^{13}\text{C}$  (50 MHz):** 144,6, 144,2, 143,3, 135,5 y 134,9 (C), 128,9, 128,6, 128,5, 127,1, 126,1, 123,2 y 119,3 (CH), 77,3 (CHOH), 11,7 (Me).

**Análisis elemental (%):** C: 86,75 H: 6,61  
 $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}$  requiere: C: 86,40 H: 6,30

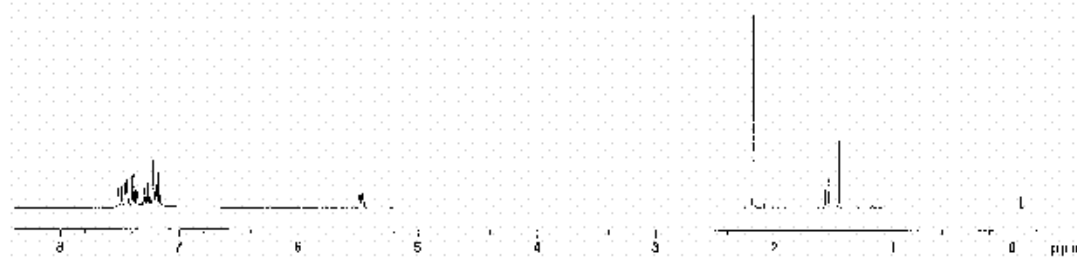
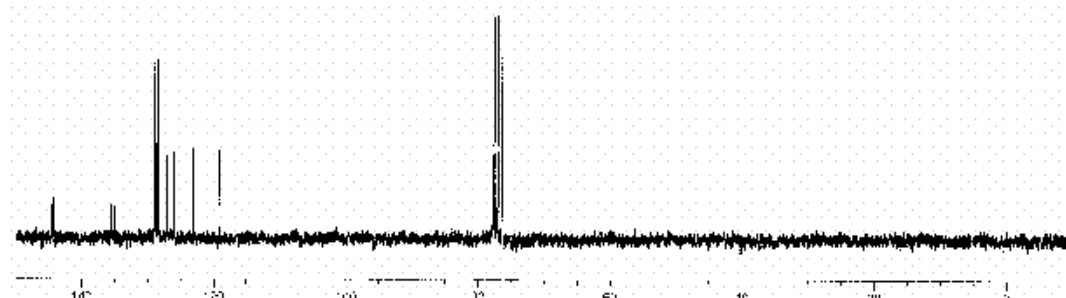
**Espectro de masas EI  $m/z$  (abundancia relativa):** 222 ( $\text{M}^+$ , 98), 207 ( $\text{M}^+-15$ , 96), 205 ( $\text{M}^+-17$ , 27), 204 (29), 203 (36), 202 (37), 191 (27), 189 (34), 178 (100), 176 (34), 165 (40), 152 (31), 145 ( $\text{M}^+-77$ , 33), 144 (49), 116 (35), 115 (45), 103 (32), 101 (34), 94 (27), 91 (34), 89 (44), 88 (27), 77 (35), 76 (31), 51 (28).

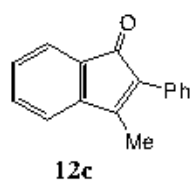
**Punto de fusión:**  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Solubilidad:** Soluble en acetona,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , y  $\text{Et}_2\text{O}$ . Ligeramente soluble en hexano.



Espectro de IR de 11c

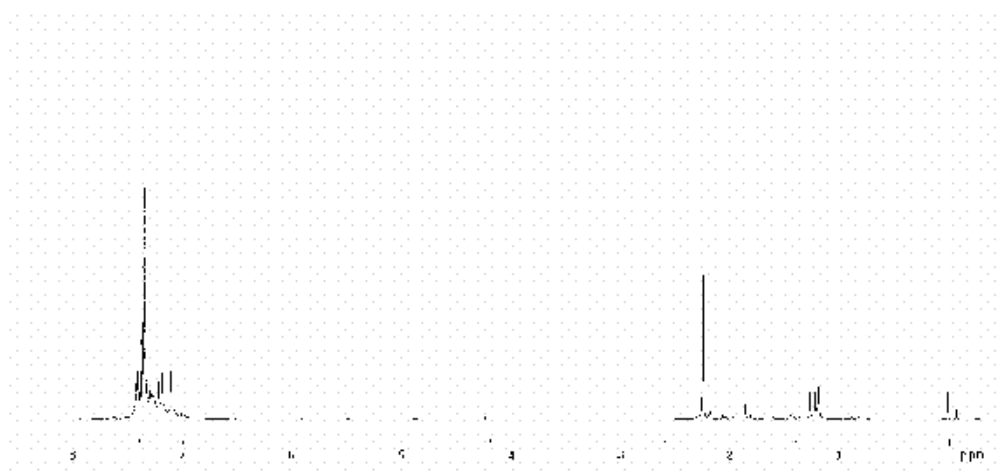
Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 11cEspectro de <sup>13</sup>C-RMN de 11c



**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

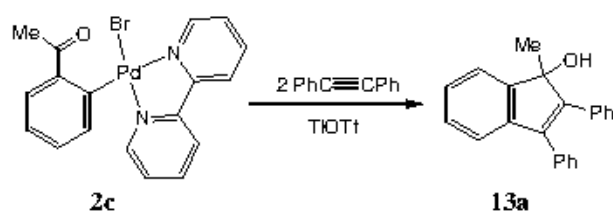
Coinciden con los que se encuentran en la bibliografía.<sup>[9]</sup>

**$^1\text{H}$  (300 MHz):** 7,5-7,0 (m, 9H), 2,25 (s, 3H, Me).



**Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de 12c**

### 1-Metil-2,3-difenil-1H-inden-1-ol (13a)

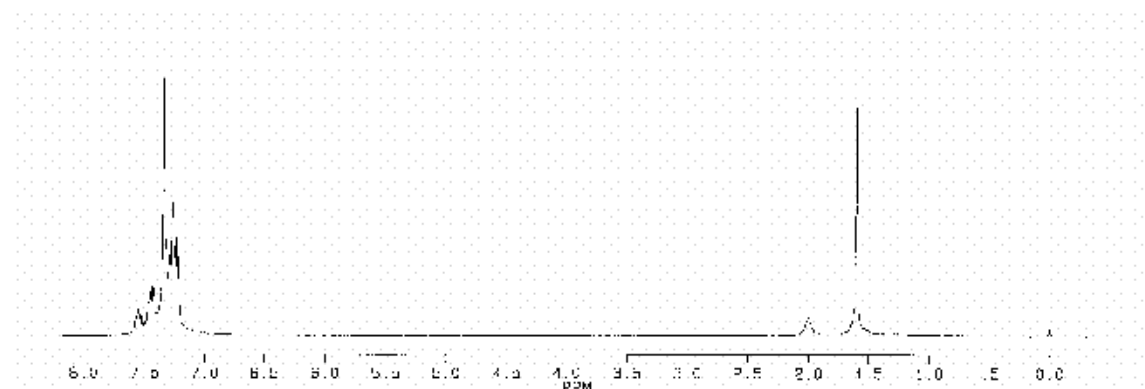


A una disolución de **2c** (200 mg, 0.44 mmol) en 15 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se le adiciona PhC≡CPh (157 mg, 0.88 mmol) y TlOTf (156 mg, 0.44 mmol). La suspensión resultante se agita durante 16 h a temperatura ambiente y a continuación se filtra sobre celita, obteniéndose una disolución amarilla que se concentra y se cromatografía en una placa fina preparativa, usando como eluyente una mezcla 1:2 de hexano-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Se recoge la banda con R<sub>f</sub>=0,21, que es incolora. El producto se extrae con acetona (30 cm<sup>3</sup>), se agita con MgSO<sub>4</sub> anhidro y se filtra. Por evaporación de la acetona se obtiene **13a**, como un sólido blanco. Rendimiento: 92 mg, 70 %.

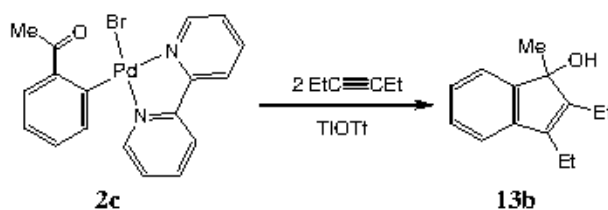
#### Datos de R.M.N. δ(ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):

Coinciden con los que se encuentran en la bibliografía.<sup>[10]</sup>

<sup>1</sup>H (200 MHz): 7,56-7,21 (varios m, 14H), 2,0 (s ancho, 1H, OH), 1,60 (s, 3H, Me).



Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de **13a**

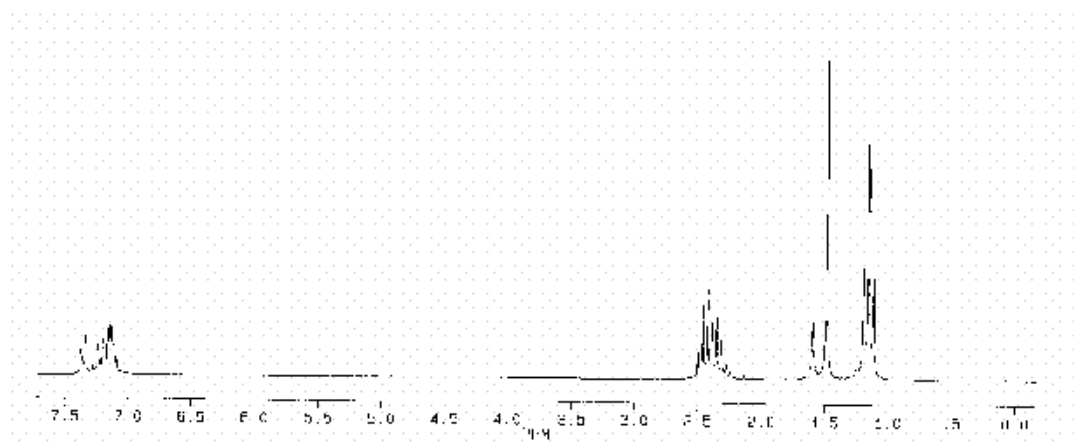
**1-Metil-2,3-dietil-1H-inden-1-ol (13b)**

A una disolución de **2c** (200 mg, 0,44 mmol) en 15 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se le adiciona EtC≡CEt (0,1 cm<sup>3</sup>, 0,88 mmol) y TlOTf (156 mg, 0,44 mmol). La suspensión resultante se agita durante 16 h a temperatura ambiente y a continuación se filtra sobre celita, obteniéndose una disolución naranja que se concentra y se cromatografía en una placa fina preparativa, usando como eluyente una mezcla 1:2 de hexano-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Se recoge la banda con R<sub>f</sub>=0,26, que es incolora. El producto se extrae con acetona (30 cm<sup>3</sup>), se agita con MgSO<sub>4</sub> anhidro y se filtra. Por evaporación de la acetona se obtiene **13b**, como un sólido blanco. Rendimiento: 60 mg, 67%.

**Datos de R.M.N. δ(ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

Coinciden con los que se encuentran en la bibliografía.<sup>[10]</sup>

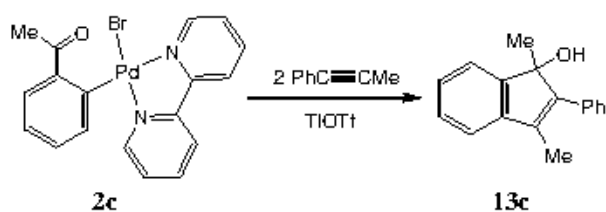
<sup>1</sup>H (200 MHz): 7,38-7,09 (varios m, 4H), 2,50-2,28 (m, 4H, 2xCH<sub>2</sub>Me), 1,60 (s, 1H, OH), 1,49 (s, 3H, Me-1), 1,16 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7, 6H, 2x CH<sub>2</sub>Me).



Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de **13b**

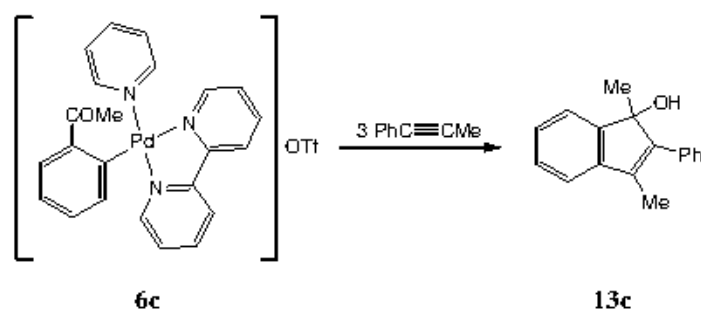
## 2-Fenil-1,3-dimetil-1H-inden-1-ol (13c)

### Procedimiento 1.



A una disolución de **2c** (200 mg, 0,44 mmol) en 15 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se le adiciona PhC≡CMe (0,109 cm<sup>3</sup>, 0,88 mmol) y TlOTf (156 mg, 0,44 mmol). La suspensión resultante se agita durante 16 h a temperatura ambiente y a continuación se filtra sobre celita, obteniéndose una disolución naranja que se concentra y se cromatografía en una placa fina preparativa, usando como eluyente una mezcla 1:2 de hexano-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Se recoge la banda con R<sub>f</sub>=0,32, que es incolora. El producto se extrae con acetona (30 cm<sup>3</sup>), se agita con MgSO<sub>4</sub> anhidro y se filtra. Por evaporación de la acetona se obtiene **13c**, como un sólido blanco. Rendimiento: 81 mg, 78%.

### Procedimiento 2.



A una suspensión de **6c** (150 mg, 0,24 mmol) en 10 cm<sup>3</sup> de 1,2-dicloroetano se le adiciona PhC≡CMe (91 μl, 0,72 mmol) y la suspensión resultante, de color naranja, se calienta a 90°C en un tubo Carius durante 20h cambiando el color a marrón oscuro y observándose descomposición a Pd<sup>0</sup>. La mezcla de reacción se filtra sobre celita y el filtrado, de color marrón se lleva a sequedad y se extrae con Et<sub>2</sub>O (20 cm<sup>3</sup>). La disolución resultante, de color marrón se cromatografía en una placa fina preparativa, usando como eluyente una mezcla 1:2 de hexano-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Se recoge la banda con R<sub>f</sub>=0,4, que es incolora pero que puede observarse con luz ultravioleta. El producto se extrae con acetona (30 cm<sup>3</sup>), se agita con MgSO<sub>4</sub> anhidro y se filtra. Por evaporación de la acetona se obtiene **13c**, como un sólido blanco. Rendimiento: 37mg, 65%.

**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{O-H})$ :  $3352\text{ cm}^{-1}$ .

**Datos de R.M.N.  $\delta(\text{ppm})$  (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

**$^1\text{H}$  (300 MHz):** 7,56-7,21 (varios m, 9H), 2,10 (s, 3H, Me-3), 1,81 (s, 1H, OH), 1,51 (s, 3H, Me-1).

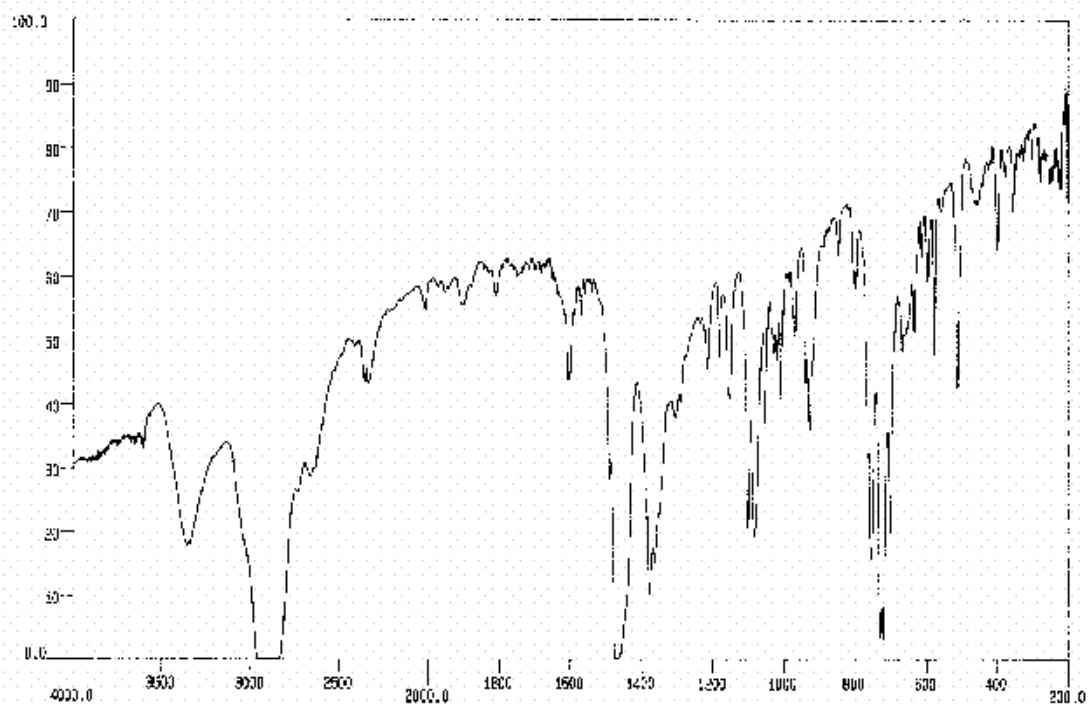
**$^{13}\text{C}$  (75 MHz):** 149,2, 146,5, 143,3, 135,2 y 134,3 (C), 129,1, 128,5, 128,2, 127,3, 126,4, 121,3 y 119,3 (CH), 83,1 (C-OH), 23,7 (Me-1), 11,5 (Me-3).

**Análisis elemental (%):** C: 86,01 H: 6,92  
 **$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}$  requiere:** C: 86,40 H: 6,82

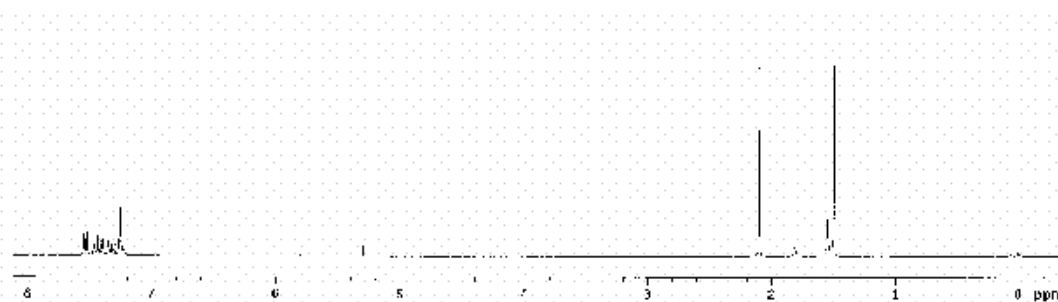
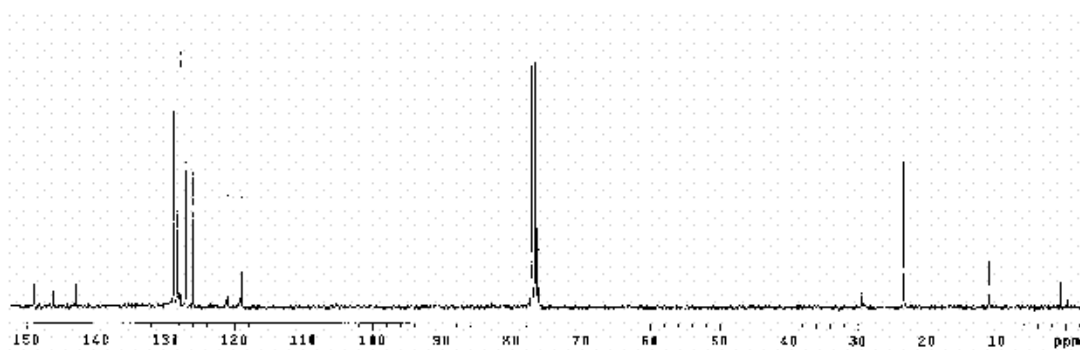
**Espectro de masas EI m/z (abundancia relativa):** 237 ( $\text{M}^+ + 1$ , 28), 236 ( $\text{M}^+$ , 90), 221 ( $\text{M}^+ - 15$ , 100), 219 ( $\text{M}^+ - 17$ , 16), 203 (40), 202 (42), 189 (32), 178 (60), 165 (38), 159 ( $\text{M}^+ - 77$ , 21), 158 (71), 115 (71), 91 (29), 77 (54).

**Punto de fusión:**  $115\text{ }^\circ\text{C}$ .

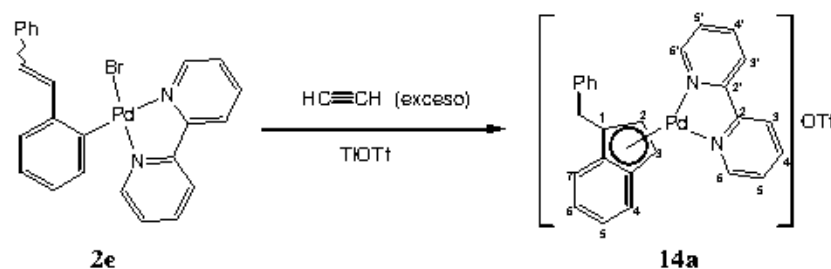
**Solubilidad:** Soluble en acetona,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , y  $\text{Et}_2\text{O}$ . Ligeramente soluble en hexano.



Espectro de IR de 13c

Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 13cEspectro de <sup>13</sup>C-RMN de 13c

**[Pd( $\eta$ -C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>Bz-1)(bpy)]OTf (**14a**)**



A una suspensión de **2e** (60 mg, 0,11 mmol) y TfOTf (41 mg, 0,11 mmol) en 10 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se le adicionan 10 cm<sup>3</sup> de una disolución saturada de HC≡CH en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La suspensión resultante es inicialmente amarilla, pero el color se oscurece rápidamente a marrón. Al cabo de 20 h se filtra sobre celita y la disolución resultante, de color rojo oscuro, se lleva a sequedad. Por adición de Et<sub>2</sub>O (15 cm<sup>3</sup>) precipita **14a**, de color marrón. Rendimiento: 56 mg, 83 %.

**Frecuencias IR:**  $\nu$ (S=O): 1030, 1270 cm<sup>-1</sup>.

**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

**<sup>1</sup>H (200 MHz):** 8,94-8,00 (varios m, 8H, bpy), 7,79-6,98 (varios m, 9H, H aromáticos), 6,84 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3, 1H, H-2 indenilo), 6,30 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3, 1H, H-3 indenilo), 3,63 y 3,48 (sistema AB, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 15, 2H, CH<sub>2</sub>Ph).

**<sup>13</sup>C (75 MHz):** 156,7 (CH-6 ó 6' bpy), 153,7 (C-2 ó 2' bpy), 152,6 (CH-6' ó 6 bpy), 152,0 (C-2' ó 2 bpy), 141,3 y 140,8 (CH-4 y 4' bpy), 137,0, 136,9 y 135,5 (C), 129,0 (CH), 128,5 (2C, CH), 128,2, 127,7, 127,4 y 127,4 (CH), 124,4 y 124,1 (CH-3 y 3' bpy), 119,0 y 117,0 (CH-5 y 6 indenilo), 112,6 (CH-2 indenilo), 96,5 (C-1 indenilo), 80,5 (CH-3 indenilo), 32,8 (CH<sub>2</sub>).

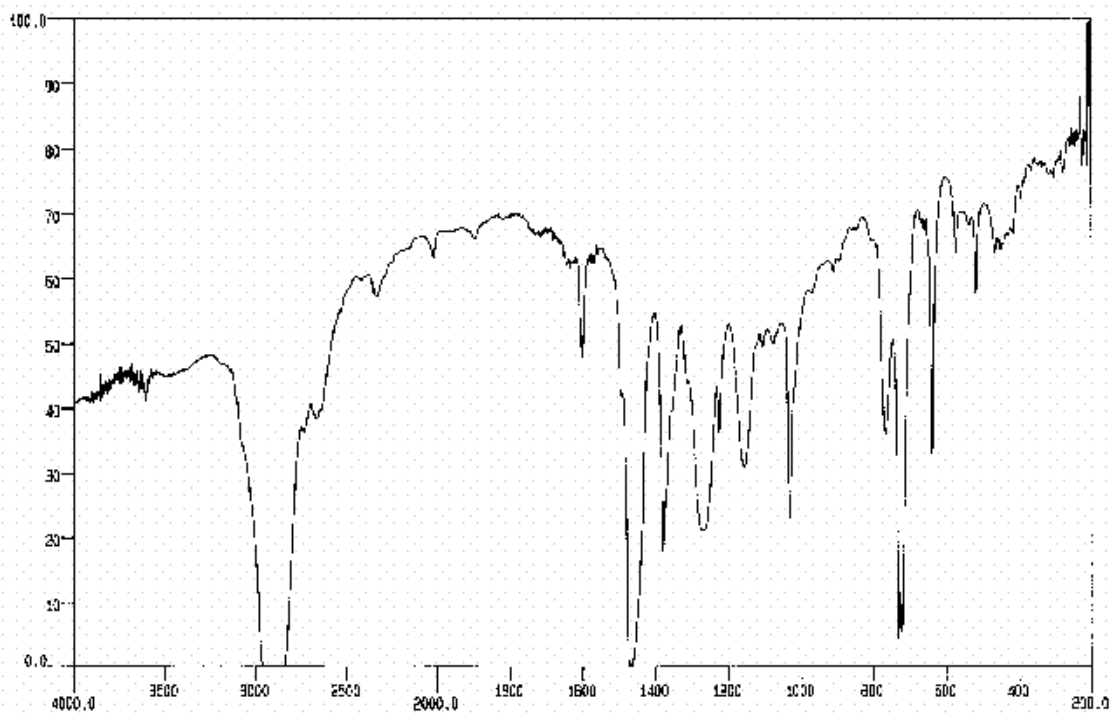
**Análisis elemental (%):** C: 51,62      H: 3,65      N: 4,53      S: 4,61  
 C<sub>27</sub>H<sub>21</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PdS requiere: C: 52,57      H: 3,43      N: 4,29      S: 4,91

**Conductividad:** 120  $\Omega^{-1}$  cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>.

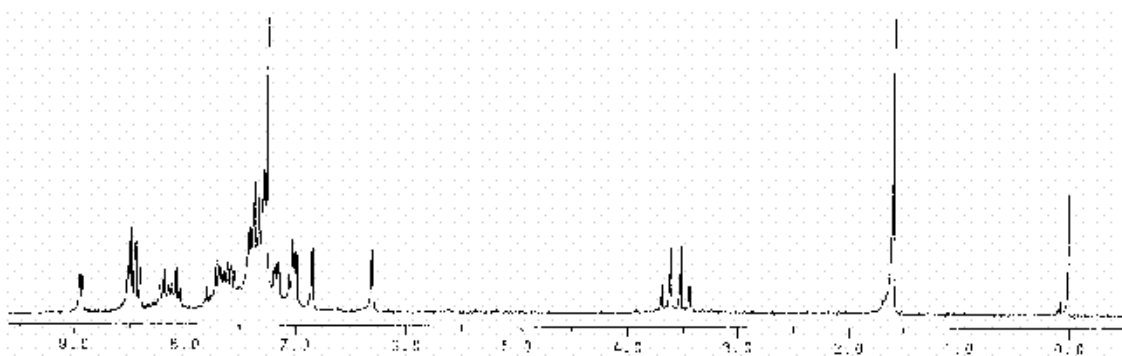
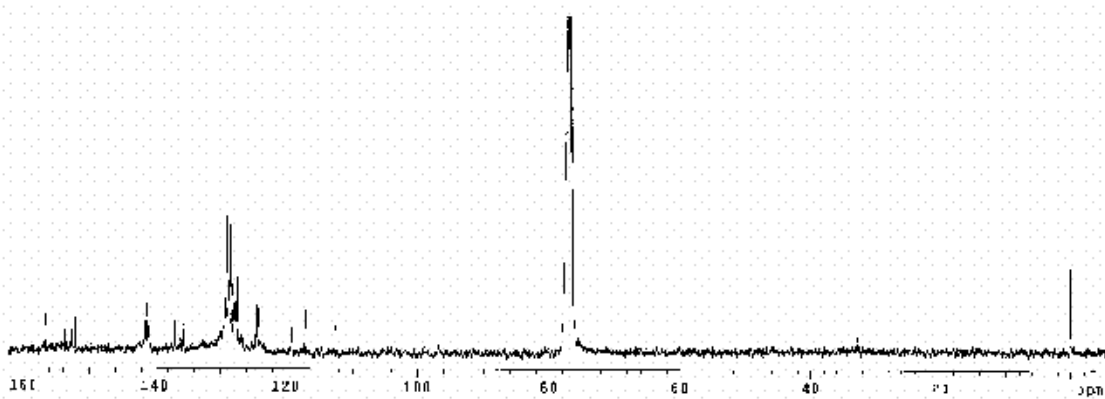
**Espectro de masas FAB<sup>+</sup> de alta resolución:** Calculado para C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>Pd: 465,0745 (32,4), 466,0755 (74,4), 467,0739 (100), 469,0744 (80,4), 471,0756 (37,3). Encontrado: 465,0733 (30,3), 466,0738 (73,2), 467,0734 (100), 469,0741 (75,8), 471,0753 (37,8).

**Punto de fusión:** 140 °C.

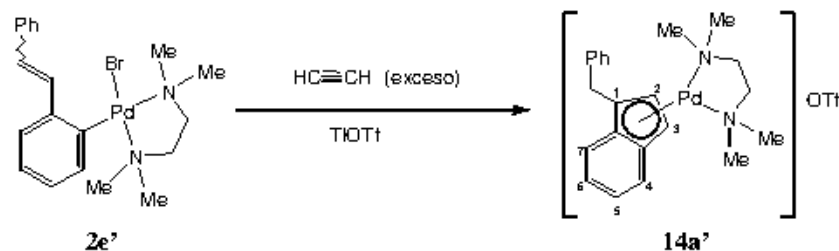
**Solubilidad:** Es soluble en acetona y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Insoluble en Et<sub>2</sub>O y hexano.



Espectro de IR de 14a

Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 14aEspectro de <sup>13</sup>C-RMN de 14a

**[Pd( $\eta$ -C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>Bz-1)(tmeda)]OTf (14a')**



A una suspensión de **2e'** (60 mg, 0,12 mmol) y TfOTf (44 mg, 0,12 mmol) en 10 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se le adicionan 10 cm<sup>3</sup> de una disolución saturada de HC≡CH en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La suspensión resultante es inicialmente amarilla, pero el color se oscurece rápidamente a marrón rojizo. Al cabo de 20 h se filtra sobre celita y la disolución resultante, de color marrón, se lleva a sequedad. Por adición de Et<sub>2</sub>O (15 cm<sup>3</sup>) precipita **14a'**, de color marrón rojizo. Rendimiento: 38 mg, 53%.

**Frecuencias IR:**  $\nu$ (S=O): 1030, 1270 cm<sup>-1</sup>.

**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

**<sup>1</sup>H (200 MHz):** 7,32-6,96 (varios m, 9H, H aromáticos), 6,90 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3, 1H, H-2 indenilo), 5,64 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3, 1H, H-3 indenilo), 3,31 y 3,24 (sistema AB, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 15, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 2,89-2,59 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2,89, 2,79, 2,70 y 2,59 (s, 3H, MeN).

**<sup>13</sup>C (75 MHz):** 136,7, 136,5 y 135,9 (C), 128,9, 128,2, 127,6, 127,5 y 127,1 (CH), 117,4 y 115,9 (CH-5 y 6 indenilo), 116,3 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 315, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), 112,3 (CH-2 indenilo), 94,2 (C-1 indenilo), 77,6 (CH-3 indenilo), 61,8 y 60,9 (NCH<sub>2</sub>), 53,9, 53,1, 51,9 y 51,7 (MeN). 32,9 (CH<sub>2</sub>Ph).

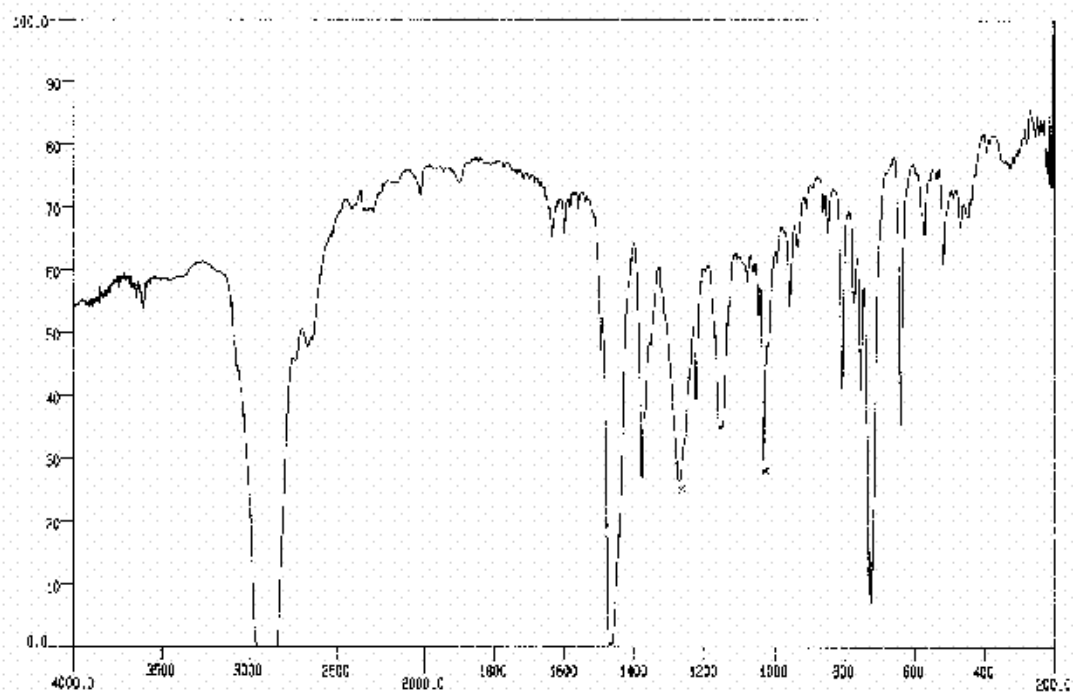
**Análisis elemental (%):**

C: 47,82	H: 5,26	N: 4,90	S: 5,70
C <sub>23</sub> H <sub>29</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PdS requiere:	C: 47,88	H: 5,07	N: 4,86
		S: 5,56	

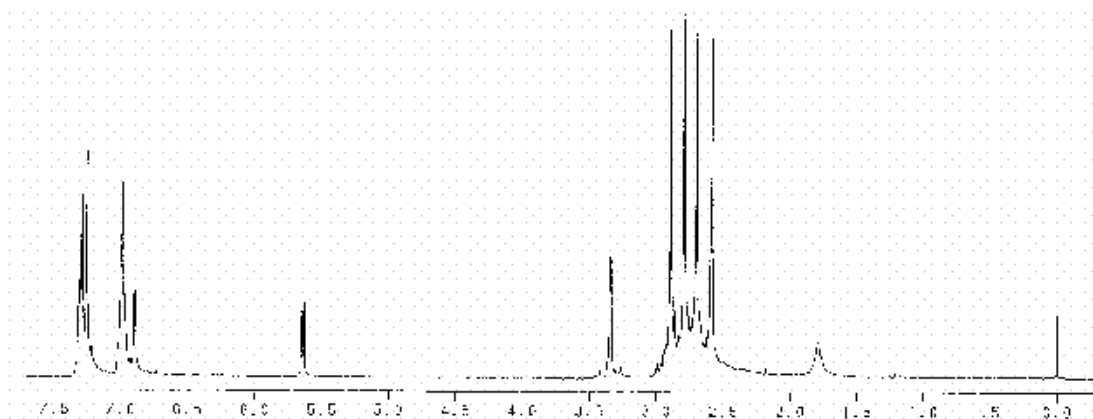
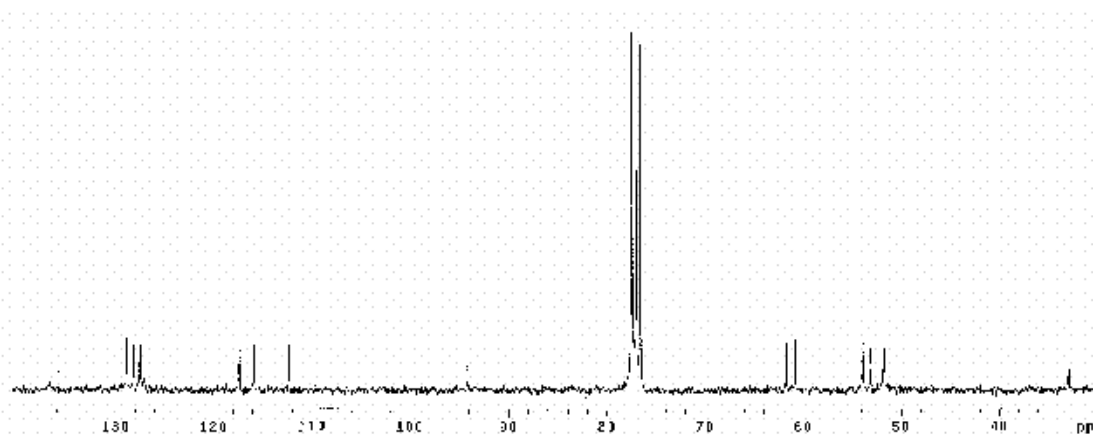
**Conductividad:** 141  $\Omega^{-1}$  cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>.

**Punto de fusión:** 130 °C

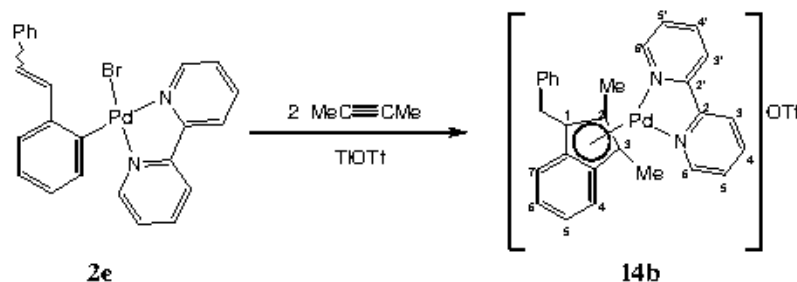
**Solubilidad:** Es soluble en acetona y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Insoluble en Et<sub>2</sub>O y hexano.



Espectro de IR de 14a'

Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 14a'Espectro de <sup>13</sup>C-RMN de 14a'

**[Pd( $\eta$ -C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>Bz-1-Me<sub>2</sub>-2,3)(bpy)]OTf (**14b**)**



A una suspensión de **2e** (60 mg, 0,11 mmol) y TfOTf (41 mg, 0,11 mmol) en 10 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se le adiciona MeC≡CMe (0,017 cm<sup>3</sup>, 0,22 mmol). La suspensión resultante es inicialmente amarilla, pero el color se oscurece rápidamente a marrón anaranjado. Al cabo de 20 h se filtra sobre celita y la disolución resultante, de color rojo se lleva a sequedad. Por adición de Et<sub>2</sub>O (15 cm<sup>3</sup>) precipita **14b**, de color marrón. Rendimiento: 52 mg, 73%.

**Frecuencias IR:**  $\nu$ (S=O): 1030, 1272 cm<sup>-1</sup>.

**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

**<sup>1</sup>H (200 MHz):** 8,6-7,6 (varios m, 8H, bpy), 7,38-6,94 (varios m, 9H, H aromáticos), 3,98 y 3,50 (sistema AB, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 15, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 2,41 (s, 3H, Me-2), 1,73 (s, 3H, Me-3).

**<sup>13</sup>C (50 MHz):** 153,0 (C-2 ó 2' bpy), 152,3 (2C, CH-6 y 6' bpy), 151,4 (C-2' ó 2 bpy), 141,1 (2C, CH-4 y 4' bpy), 137,3, 136,6 y 134,7 (C), 128,9, 128,3, 127,9, 127,7, 127,5 y 127,1 (CH), 126,5 (C-2 indenilo), 124,4 (2C, CH-3 y 3' bpy), 116,1 y 115,8 (CH-5 y 6 indenilo), 91,5 y 91,4 (C-1 y 3 indenilo), 31,1 (CH<sub>2</sub>Ph), 12,7 (Me-2), 10,5 (Me-3).

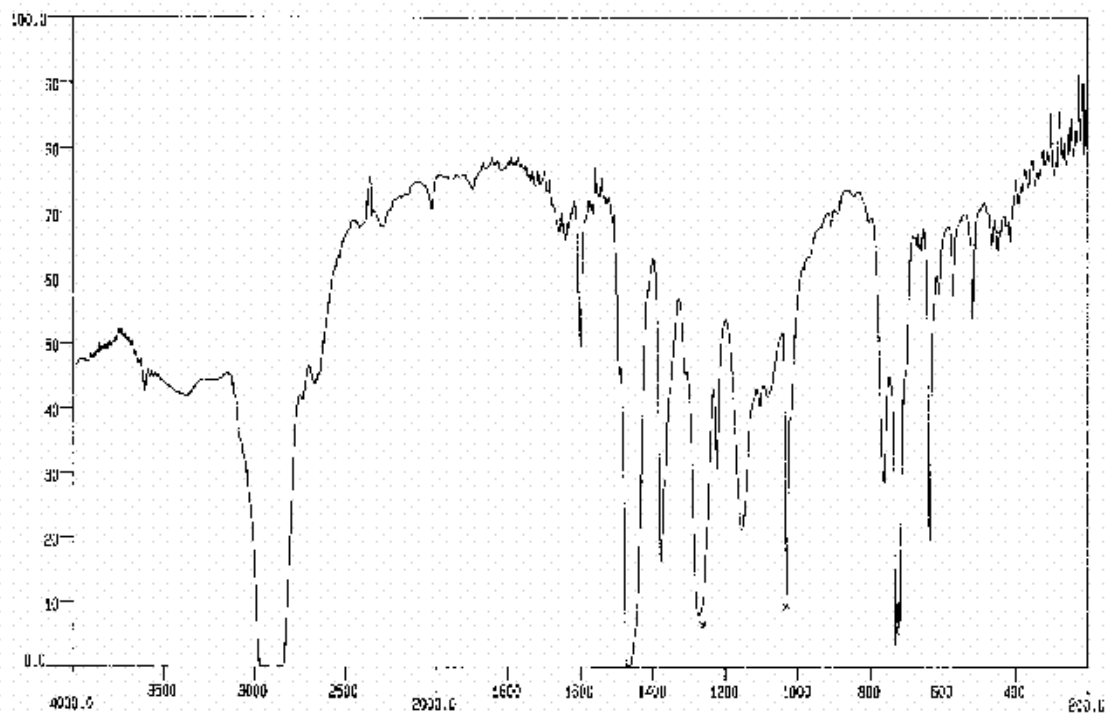
**Análisis elemental (%):** C: 53,29      H: 3,93      N: 4,37      S: 5,05  
C<sub>29</sub>H<sub>25</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PdS requiere: C: 54,00      H: 3,91      N: 4,34      S: 4,97

**Conductividad:** 123  $\Omega^{-1}$  cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>.

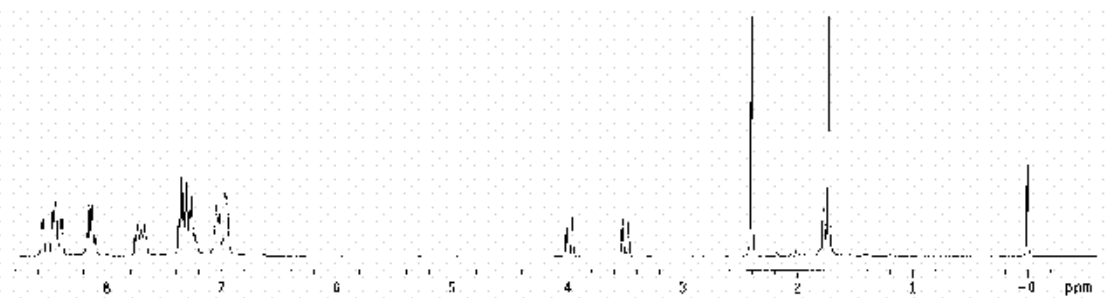
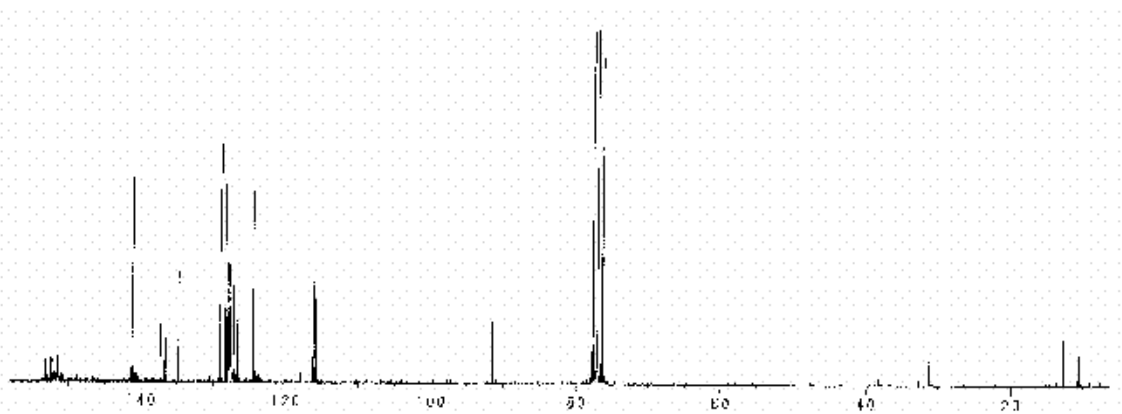
**Espectro de masas FAB<sup>+</sup> de alta resolución:** Calculado para C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>N<sub>2</sub>Pd: 493,1058 (31,9), 494,1068 (73,9), 495,1052 (100), 497,1057 (79,7), 499,1069 (37,2). Encontrado: 493,1073 (35,4), 494,1086 (69,0), 495,1078 (100), 497,1075 (83,6), 499,1082 (35,9).

**Punto de fusión:** 132 °C.

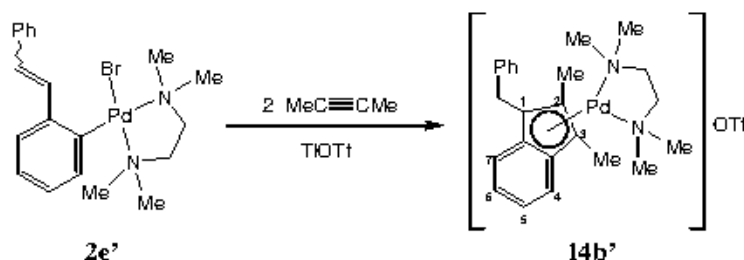
**Solubilidad:** Es soluble en acetona y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Insoluble en Et<sub>2</sub>O y hexano.



Espectro de IR de 14b

Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 14bEspectro de <sup>13</sup>C-RMN de 14b

[Pd( $\eta$ -C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>Bz-1-Me<sub>2</sub>-2,3)(tmeda)]OTf (**14b'**)



A una suspensión de **2e'** (60 mg, 0,12 mmol) y TfOTf (44 mg, 0,12 mmol) en 10 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se le adiciona MeC≡CMe (0,018 cm<sup>3</sup>, 0,24 mmol). La suspensión resultante es inicialmente amarilla, pero el color se oscurece rápidamente a marrón verdoso. Al cabo de 20 h se filtra sobre celita y la disolución resultante, de color rojo, se lleva a sequedad. Por adición de Et<sub>2</sub>O (15 cm<sup>3</sup>) precipita **14b'**, de color marrón rojizo. Rendimiento: 42 mg, 56 %.

**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{S=O})$ : 1028, 1274 cm<sup>-1</sup>.

**Datos de R.M.N.  $\delta(\text{ppm})$  (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

**<sup>1</sup>H (200 MHz):** 7,28-6,80 (varios m, 9H, H aromáticos), 3,48 y 3,34 (sistema AB, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 15, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 3,0-2,5 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2,79, 2,69, 2,59 y 2,52 (s, 3H, MeN), 2,40 (s, 3H, Me-2), 1,47 (s, 3H, Me-3).

**<sup>13</sup>C (50 MHz):** 137,2, 136,3 y 134,9 (C), 128,8, 128,1, 127,2, 127,0 y 126,9 (CH), 126,4 (C-2 indenilo), 120,8 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 305, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), 114,8 y 114,5 (CH-5 y 6 indenilo), 88,8 y 88,7 (C-1 y 3 indenilo), 61,1 (2C, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 51,8, 51,6, 51,4 y 51,1 (MeN), 32,0 (CH<sub>2</sub>Ph), 12,4 (Me-2), 10,2 (Me-3).

**Análisis elemental (%):** C: 48,62      H: 5,55      N: 4,62      S: 5,60

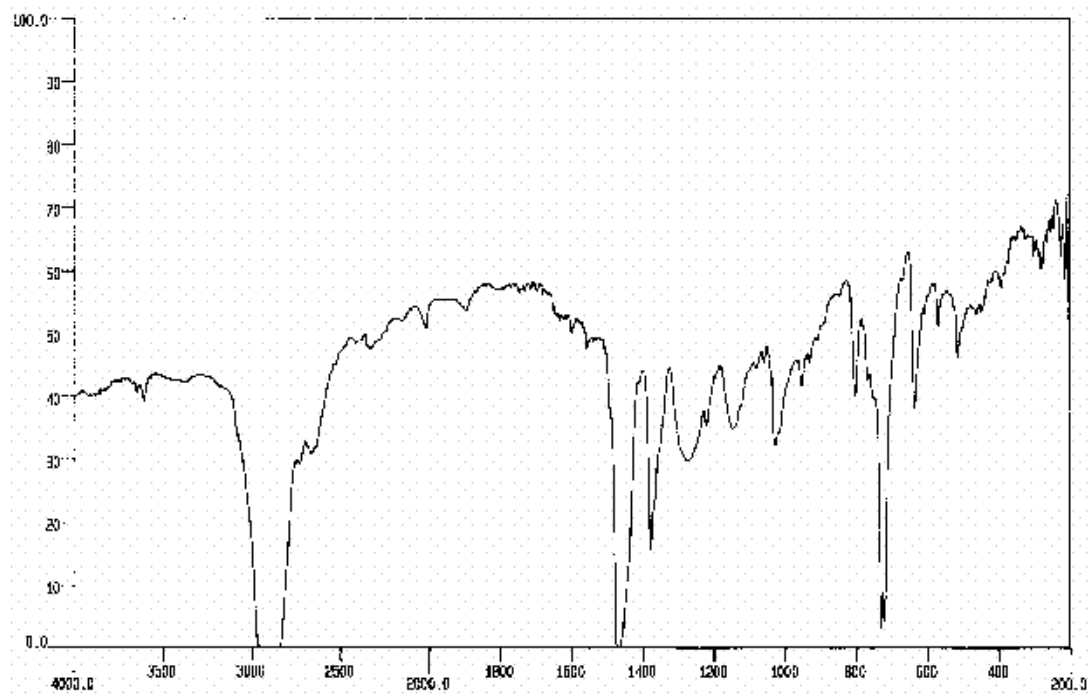
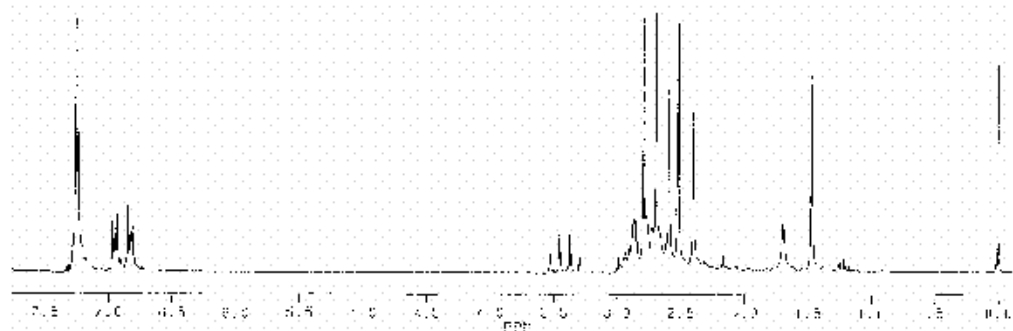
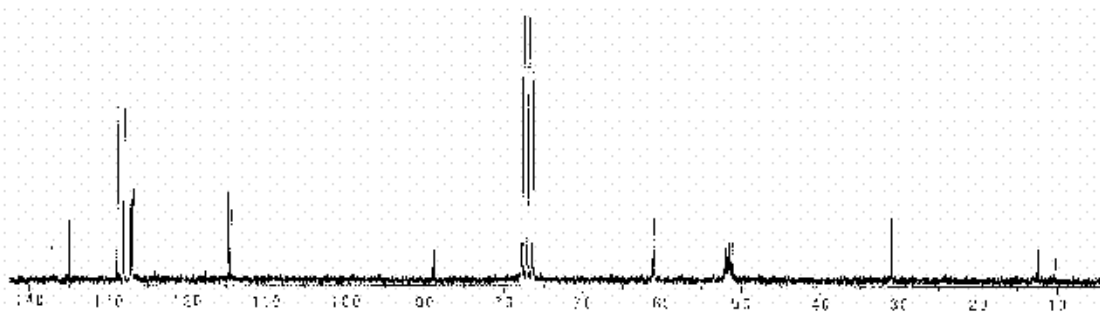
C<sub>25</sub>H<sub>33</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PdS requiere: C: 49,63      H: 5,50      N: 4,63      S: 5,30

**Conductividad:** 110 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>.

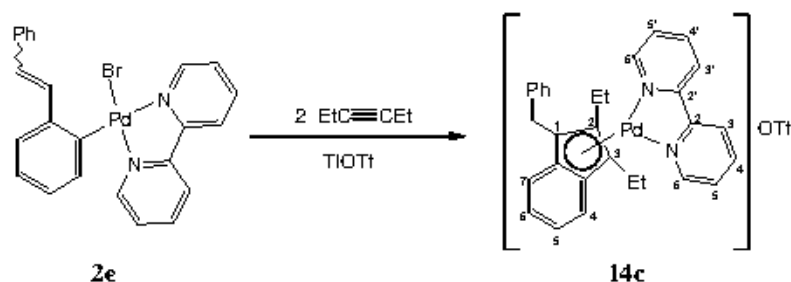
**Espectro de masas FAB<sup>+</sup> de alta resolución:** Calculado para C<sub>24</sub>H<sub>33</sub>N<sub>2</sub>Pd: 453,1684 (32,9), 454,1694 (74,9), 455,1678 (100), 457,1683 (81,1), 459,1695 (37,4). Encontrado: 453,1679 (36,0), 454,1694 (69,4), 455,1696 (100), 457,1691 (80,0), 459,1689 (38,6).

**Punto de fusión:** 115 °C.

**Solubilidad:** Es soluble en acetona y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Insoluble en Et<sub>2</sub>O y hexano.

**Espectro de IR de 14b<sup>7</sup>****Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 14b<sup>7</sup>****Espectro de <sup>13</sup>C-RMN de 14b<sup>7</sup>**

**[Pd( $\eta$ -C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>Bz-1-Et<sub>2</sub>-2,3)(bpy)]OTf (**14c**)**



A una suspensión de **2e** (60 mg, 0,11 mmol) y TfOTf (41 mg, 0,11 mmol) en 10 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se le adiciona EtC≡CEt (0,018 cm<sup>3</sup>, 0,22 mmol). La suspensión resultante es inicialmente amarilla, pero el color se oscurece rápidamente a marrón. Al cabo de 20 h se filtra sobre celita y la disolución resultante, de color naranja, se lleva a sequedad. Por adición de Et<sub>2</sub>O (15 cm<sup>3</sup>) precipita **14c**, de color marrón anaranjado. Rendimiento: 49 mg, 66%.

**Frecuencias IR:**  $\nu$ (S=O): 1030, 1272 cm<sup>-1</sup>.

**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

**<sup>1</sup>H (200 MHz):** 8,57-6,95 (varios m, 17H, H aromáticos), 3,92 y 3,42 (sistema AB, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 15, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 2,61-2,19 (m, 4H, 2CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,41 y 0,97 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz, 3H, Me).

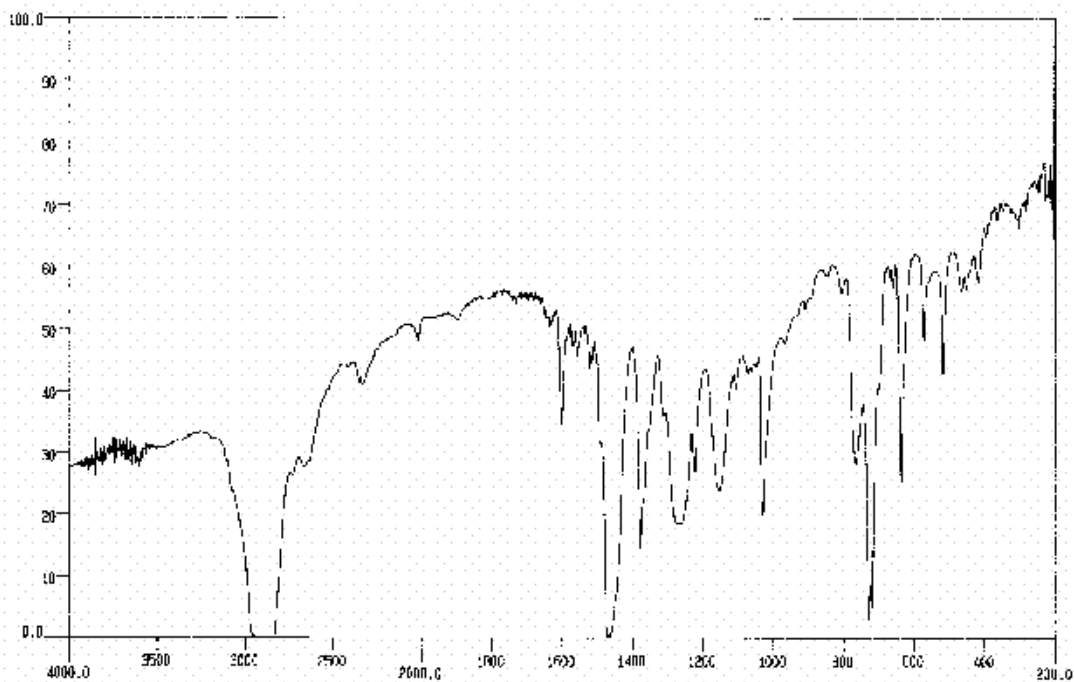
**<sup>13</sup>C (75 MHz):** 153,0 (C-2 ó 2' bpy), 152,1 (2C, CH-6 y 6' bpy), 151,8 (C-2' ó 2 bpy), 141,1 (2C, CH-4 y 4' bpy), 136,9, 135,6 y 135,1 (C), 131,5 (C-2 indenilo), 128,9, 128,1, 128,0, 127,7, 127,6, 127,4 y 127,1 (CH), 124,4 (2C, CH-3 y 3' bpy), 121,0 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 315, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), 116,3 y 116,2 (CH-5 y 6 indenilo), 96,7 y 91,7 (C-1 y 3 indenilo), 31,0 (CH<sub>2</sub>Ph), 19,3 y 18,8 (CH<sub>2</sub>Me), 16,4 y 11,5 (Me).

**Análisis elemental (%):** C: 55,08      H: 4,18      N: 4,19      S: 4,53  
 C<sub>31</sub>H<sub>29</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PdS requiere: C: 55,32      H: 4,34      N: 4,16      S: 4,76

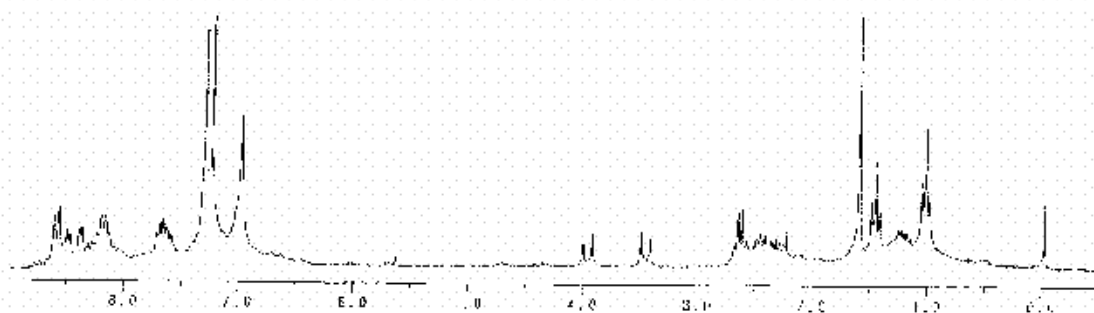
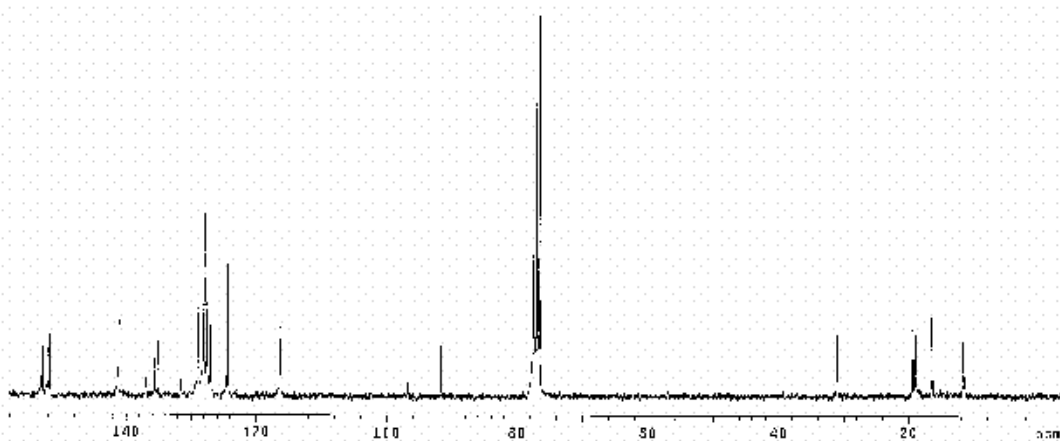
**Conductividad:** 103 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>.

**Punto de fusión:** 127 °C.

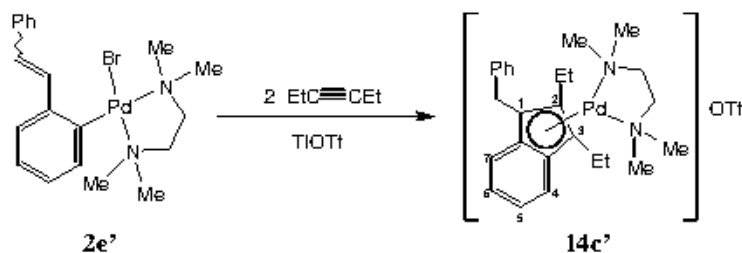
**Solubilidad:** Es soluble en acetona y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Insoluble en Et<sub>2</sub>O y hexano.



Espectro de IR de 14c

Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 14cEspectro de <sup>13</sup>C-RMN de 14c

**[Pd( $\eta$ -C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>Bz-1-Et<sub>2</sub>-2,3)(tmeda)]OTf (**14c'**)**



A una suspensión de **2e'** (60 mg, 0,12 mmol) y TfOTf (44 mg, 0,12 mmol) en 15 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se le adiciona EtC≡CEt (0,020 cm<sup>3</sup>, 0,24 mmol). La suspensión resultante es inicialmente amarilla, pero el color se oscurece rápidamente a marrón verdoso. Al cabo de 20 h se filtra sobre celita y la disolución resultante, de color rojo se lleva a sequedad. Por adición de Et<sub>2</sub>O (15 cm<sup>3</sup>) precipita **14c'** como un aceite de color marrón. Rendimiento: 41 mg, 54 %.

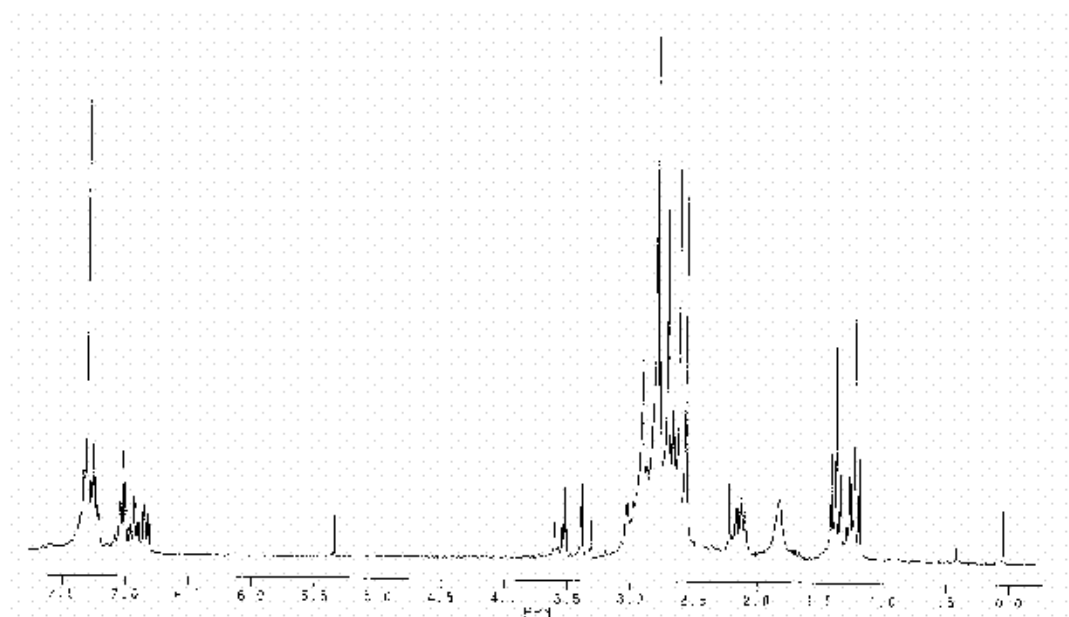
**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

<sup>1</sup>H (200 MHz): 7,32-6,78 (varios m, 9H, H aromáticos), 3,51 y 3,32 (sistema AB, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 15, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 3,0-2,5 (m, 6H, CH<sub>2</sub>Me + CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2,76, 2,67, 2,58 y 2,52 (s, 3H, MeN), 2,17-2,06 (m, 2H, CH<sub>2</sub>Me), 1,33 y 1,18 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>Me).

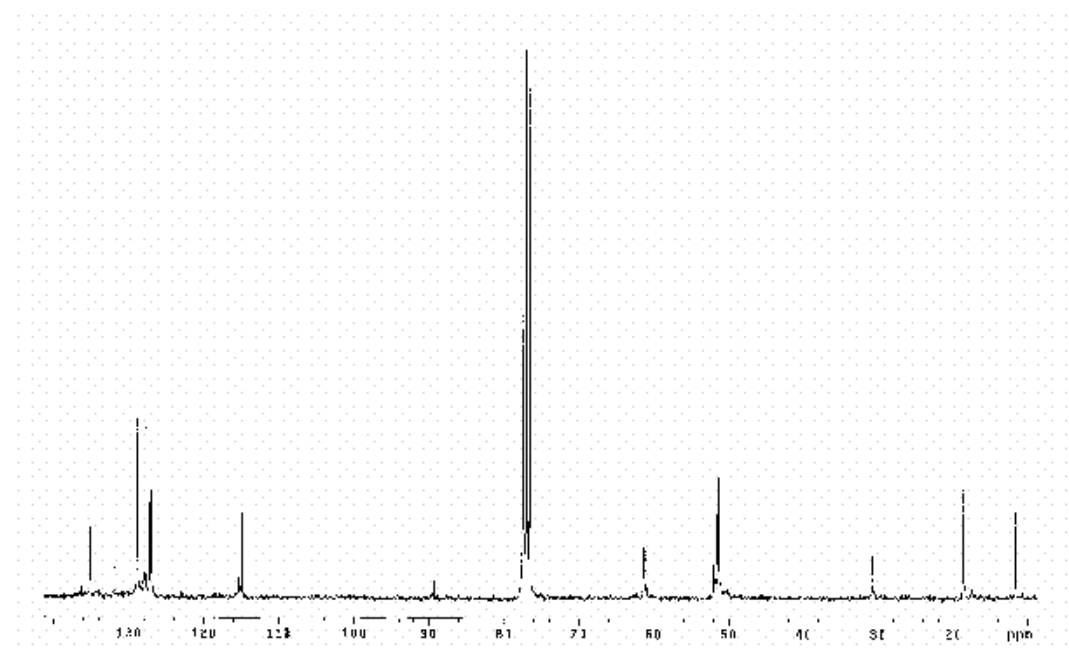
<sup>13</sup>C (75 MHz): 136,4 (C), 135,1 (2C), 131,9 (C-2 indenilo), 128,9, 127,8, 127,3, 127,1 y 127,0 (CH), 120,8 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 330, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), 115,3 y 114,9 (CH-5 y 6 indenilo), 94,1 y 89,4 (C-1 y 3 indenilo), 61,2 (2C, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 52,0 y 51,7 (MeN), 51,3 (2C, 2MeN), 30,8 (CH<sub>2</sub>Ph), 18,7 (2C, 2CH<sub>2</sub>Me), 17,4 y 11,7 (Me).

**Espectro de masas FAB<sup>+</sup> de alta resolución:** Calculado para C<sub>26</sub>H<sub>37</sub>N<sub>2</sub>Pd: 481,1997 (32,3), 482,2007 (74,4), 483,1991 (100), 485,1996 (80,3), 487,2008 (37,3). Encontrado: 481,2043 (32,5), 482,2063 (78,5), 483,2058 (100), 485,2068 (84,7), 487,2081 (41,0).

**Solubilidad:** Es soluble en acetona y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Insoluble en Et<sub>2</sub>O y hexano.

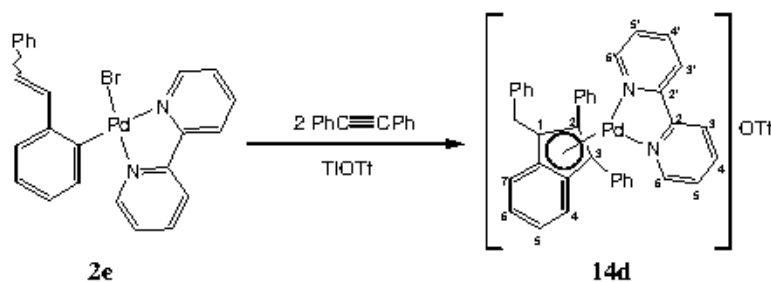


Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de 14c $^7$



Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de 14c $^7$

**[Pd( $\eta$ -C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>Bz-1-Ph<sub>2</sub>-2,3)(bpy)]OTf (**14d**)**



A una suspensión de **2e** (60 mg, 0,11 mmol) y TfOTf (41 mg, 0,11 mmol) en 15 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se le adiciona PhC≡CPh (39 mg, 0,22 mmol). La suspensión resultante es inicialmente amarilla, pero el color se oscurece rápidamente a marrón. Al cabo de 20 h se filtra sobre celita y la disolución resultante, de color rojo, se lleva a sequedad. Por adición de Et<sub>2</sub>O (15 cm<sup>3</sup>) precipita **14d**, de color marrón. Rendimiento: 46 mg, 54%.

**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{S=O})$ : 1032, 1278 cm<sup>-1</sup>.

**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

**<sup>1</sup>H (300 MHz):** 8,79-7,81 (varios m, 8H, bpy), 7,55-6,99 (varios m, 19H, H aromáticos), 3,85 y 3,74 (sistema AB, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 14, 2H, CH<sub>2</sub>Ph).

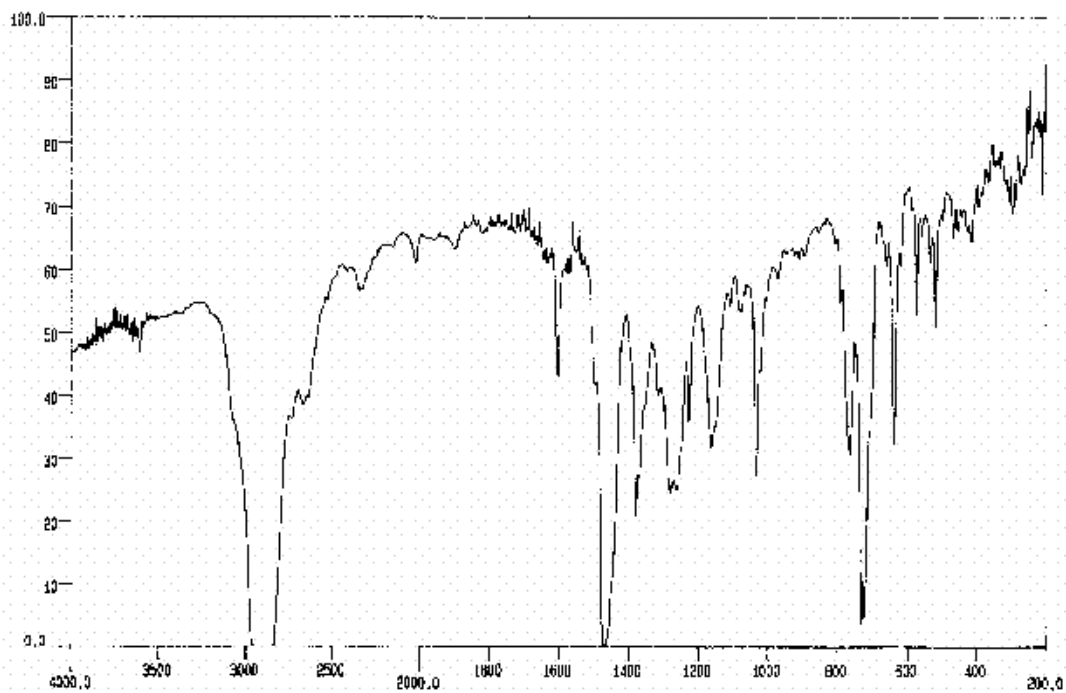
**<sup>13</sup>C (75 MHz, acetona-d<sup>6</sup>):** 153,4 (2C, C-2 y 2' bpy), 152,5 y 151,9 (CH-6 y 6' bpy), 141,4 y 141,1 (CH-4 y 4' bpy), 135,1, 134,6, 133,9 y 131,2 (C), 131,0 (CH), 129,8 (C), 129,8, 129,5, 129,2, 129,0, 128,7, 128,6, 128,5, 127,8, 127,7, 127,1 y 127,0 (CH), 124,4 y 123,7 (CH-3 y 3' bpy), 118,5 y 117,5 (CH-5 y 6 indenilo), 94,9 y 94,2 (C-1 y 3 indenilo), 31,0 (CH<sub>2</sub>Ph).

**Análisis elemental (%):** C: 60,90 H: 3,96 N: 3,89 S: 4,05  
 C<sub>39</sub>H<sub>29</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PdS requiere: C: 60,90 H: 3,80 N: 3,64 S: 4,17

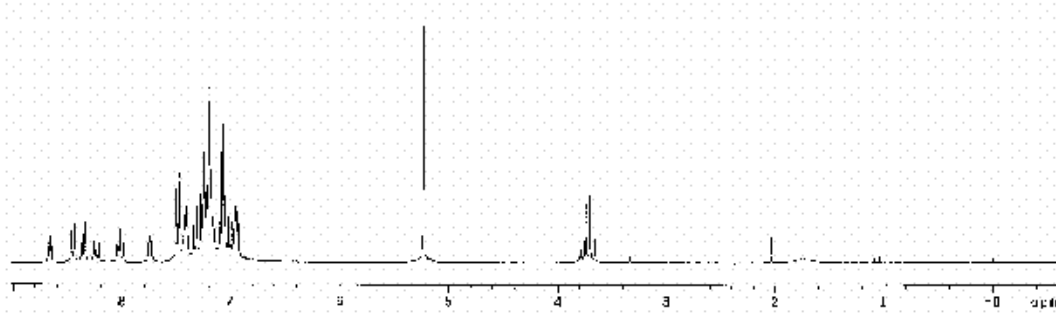
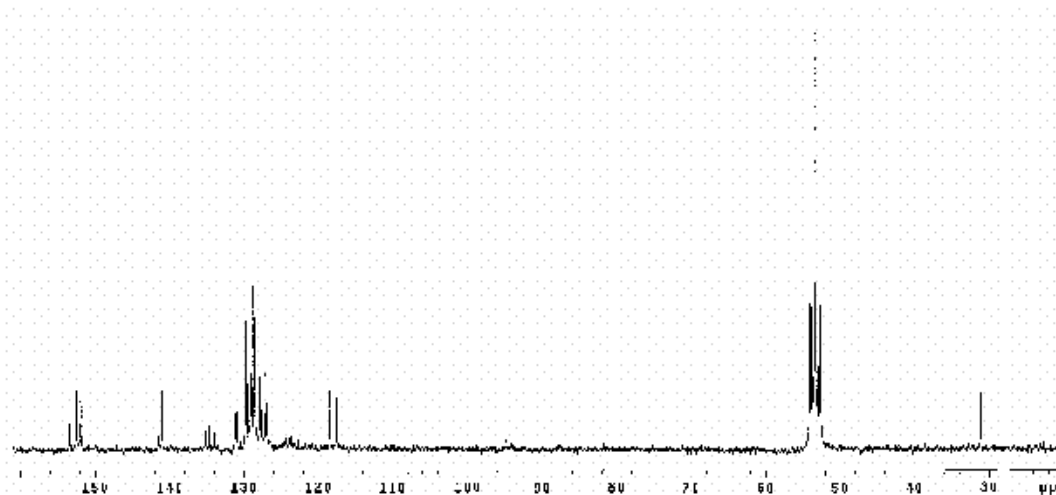
**Conductividad:** 109  $\Omega^{-1}$  cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>.

**Punto de fusión:** 180 °C.

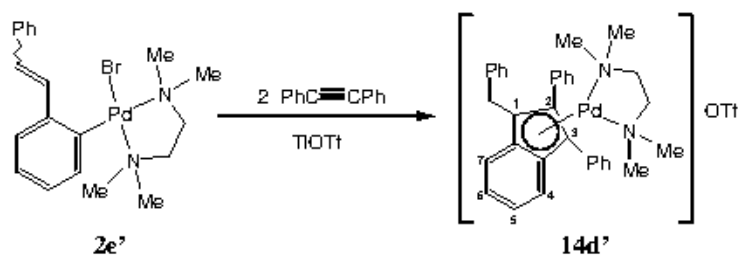
**Solubilidad:** Es soluble en acetona y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Insoluble en Et<sub>2</sub>O y hexano.



Espectro de IR de 14d

Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 14dEspectro de <sup>13</sup>C-RMN de 14d

[Pd( $\eta$ -C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>Bz-1-Ph<sub>2</sub>-2,3)(tmeda)]OTf (**14d'**)



A una suspensión de **2e'** (60 mg, 0,12 mmol) y TfOTf (44 mg, 0,12 mmol) en 15 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se le adiciona PhC≡CPh (44 mg, 0,24 mmol). La suspensión resultante es inicialmente amarilla, pero el color se oscurece rápidamente a marrón. Al cabo de 20 h se filtra sobre celita y la disolución resultante, de color rojo, se lleva a sequedad. Por adición de Et<sub>2</sub>O (15 cm<sup>3</sup>) precipita **14d'**, de color marrón rojizo. Rendimiento: 64 mg, 73 %.

**Frecuencias IR:**  $\nu$ (S=O): 1030, 1272 cm<sup>-1</sup>.

**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

**<sup>1</sup>H (200 MHz):** 7,47-6,84 (varios m, 19H, H aromáticos), 3,40 y 3,33 (sistema AB, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 14, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 2,9-2,5 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3,05, 2,64, 2,50 y 2,05 (s, 3H, MeN).

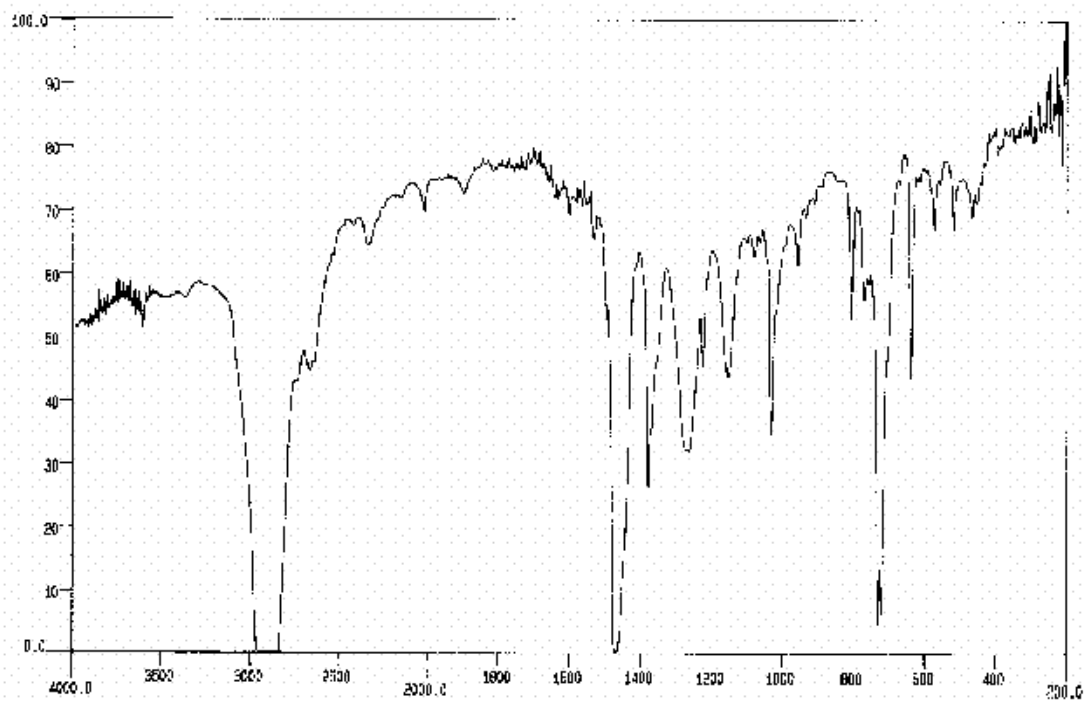
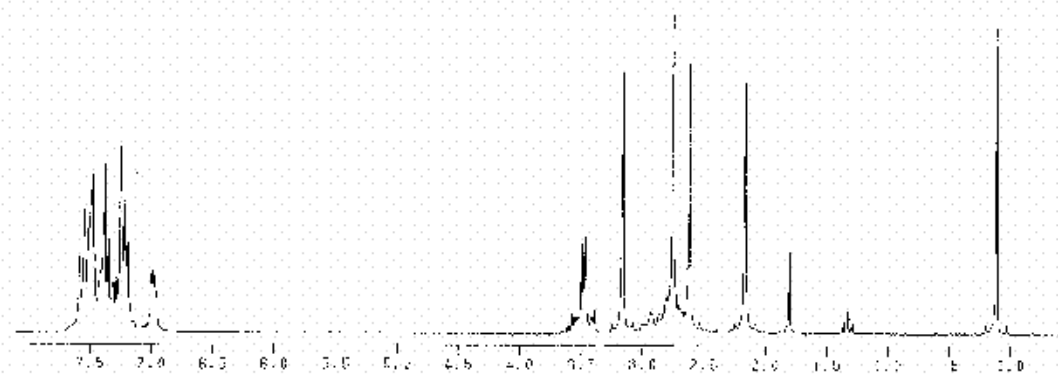
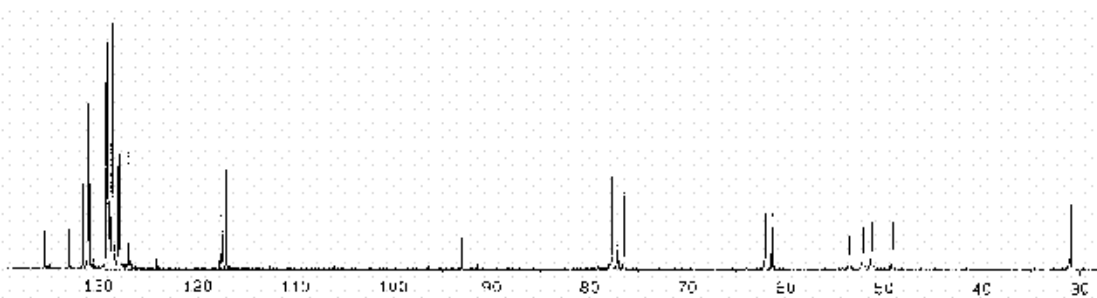
**<sup>13</sup>C (50 MHz):** 135,4, 134,8, 132,9, 131,5, 130,8 y 130,4 (C), 130,9, 129,1, 129,0, 128,9, 128,7, 128,6, 128,5, 128,4, 127,9, 127,7 y 126,8 (CH), 120,9 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 315, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), 117,4 y 116,9 (CH-5 y 6 indenilo), 91,5 y 93,0 (C-1 y 3 indenilo), 62,0 y 61,4 (CH<sub>2</sub>N), 53,4, 52,0, 51,2 y 49,0 (MeN), 30,9 (CH<sub>2</sub>Ph).

**Análisis elemental (%):** C: 57,44    H: 5,23    N: 4,04    S: 4,30  
C<sub>35</sub>H<sub>37</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PdS requiere: C: 57,65    H: 5,11    N: 3,84    S: 4,40

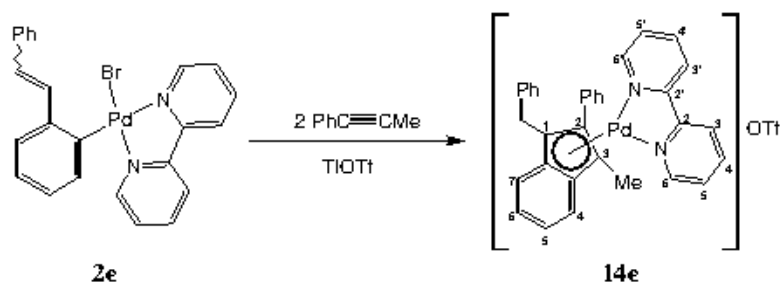
**Conductividad:** 135 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>.

**Punto de fusión:** 160 °C (desc.).

**Solubilidad:** Es soluble en acetona y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Insoluble en Et<sub>2</sub>O y hexano.

**Espectro de IR de 14d'****Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 14d'****Espectro de <sup>13</sup>C-RMN de 14d'**

**[Pd( $\eta$ -C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>Bz-1-Me-2-Ph-3)(bpy)]OTf (**14e**)**



A una suspensión de **2e** (100 mg, 0,18 mmol) y TfOTf (68 mg, 0,18 mmol) en 15 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se le adiciona PhC≡CMe (0,045 cm<sup>3</sup>, 0,36 mmol). La suspensión resultante es inicialmente amarilla, pero el color se oscurece rápidamente a marrón. Al cabo de 20 h se filtra sobre celita y la disolución resultante, de color naranja, se lleva a sequedad. Por adición de Et<sub>2</sub>O (15 cm<sup>3</sup>) precipita **14e**, de color marrón. Rendimiento: 72 mg, 70 %.

**Frecuencias IR:**  $\nu$ (S=O): 1032, 1266 cm<sup>-1</sup>.

**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

**<sup>1</sup>H (200 MHz):** 8,8-7,6 (varios m, 8H, bpy), 7,38 (s ancho, 5H, Ph-2 indenilo), 7,2-7,0 (varios m, 9H, H aromáticos), 3,78 y 3,53 (sistema AB, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 14, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 1,68 (s, 3H, Me-3).

**<sup>13</sup>C (50 MHz):** 153,2 (2C, C-2 y 2' bpy), 152,5 y 151,4 (CH-6 y 6' bpy), 141,2 y 141,1 (CH-4 y 4' bpy), 136,8, 135,6 y 135,0 (C), 131,3 y 130,7 (C-2 indenilo y C Ph-2), 130,7, 128,8, 128,7, 128,5, 128,3, 128,2, 127,7, 127,3 y 126,9 (CH), 124,1 y 124,0 (CH-3 y 3' bpy), 121,1 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 320, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), 117,1 y 116,5 (CH-5 y 6 indenilo), 93,2 y 91,5 (C-1 y 3 indenilo), 31,0 (CH<sub>2</sub>Ph), 11,0 (Me-3).

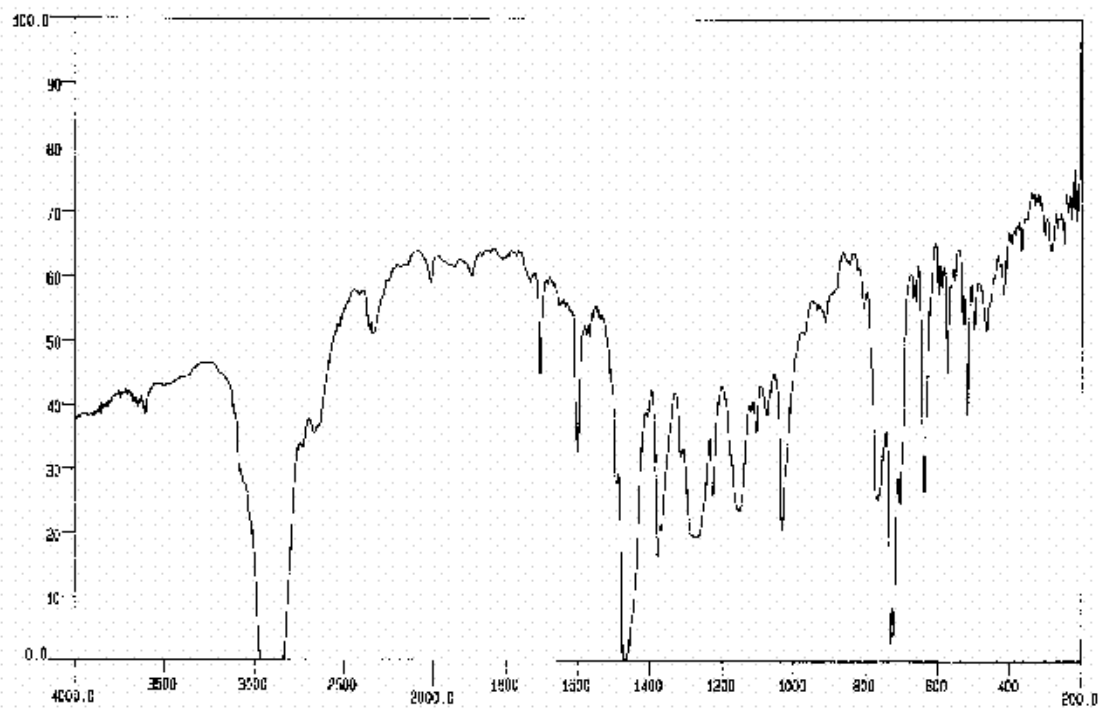
**Análisis elemental (%):** C: 57,52      H: 3,84      N: 3,78      S: 4,48  
C<sub>34</sub>H<sub>27</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PdS requiere: C: 57,76      H: 3,85      N: 3,96      S: 4,53

**Conductividad:** 116 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>.

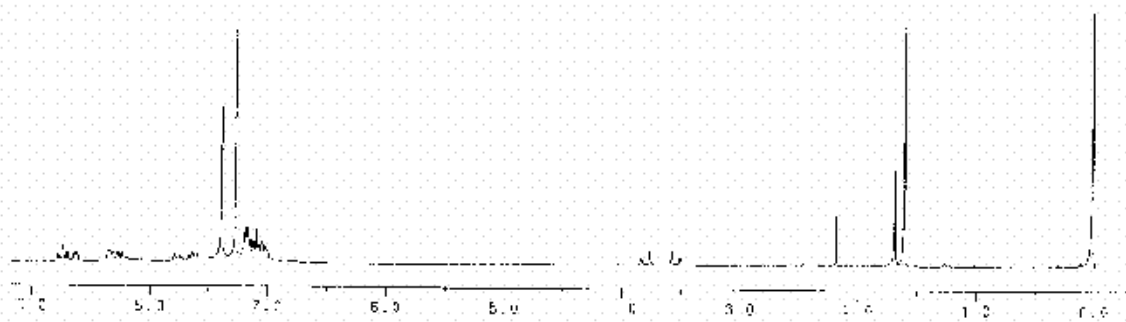
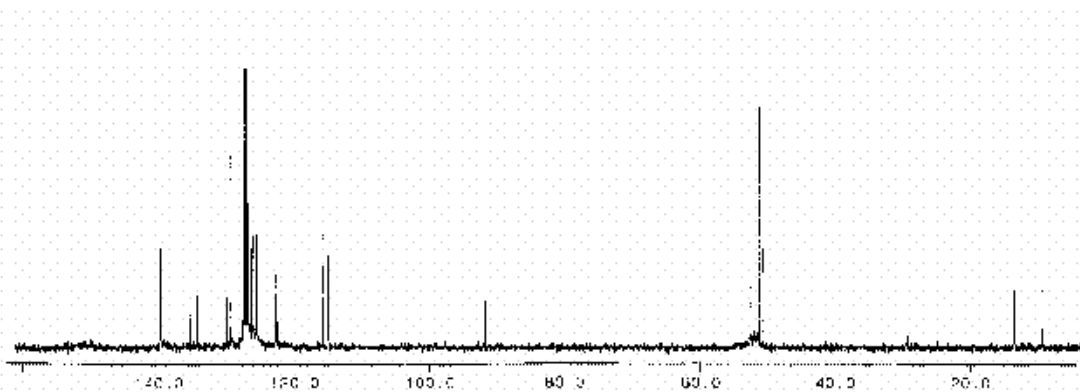
**Punto de fusión:** 154 °C.

**Solubilidad:** Soluble en acetona y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Insoluble en Et<sub>2</sub>O y hexano.

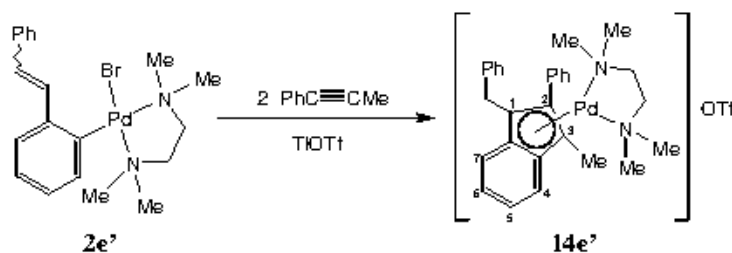
**Rayos X:** Se obtuvieron monocristales por difusión lenta de Et<sub>2</sub>O en una disolución del compuesto en 1,2-dicloroetano.



Espectro de IR de 14e

Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 14eEspectro de <sup>13</sup>C-RMN de 14e

**[Pd( $\eta$ -C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>Bz-1-Me-2-Ph-3))(tmeda)]OTf (**14e'**)**



A una suspensión de **2e'** (100 mg, 0,20 mmol) y TlOTf (73 mg, 0,20 mmol) en 15 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se le adiciona PhC≡CMe (0,050 cm<sup>3</sup>, 0,40 mmol). La suspensión resultante es inicialmente amarilla, pero el color se oscurece rápidamente a marrón. Al cabo de 20 h se filtra sobre celita y la disolución resultante, de color rojo, se lleva a sequedad. Por adición de Et<sub>2</sub>O (15 cm<sup>3</sup>) precipita **14e'**, de color marrón. Rendimiento: 83 mg, 62 %.

**Frecuencias IR:**  $\nu$ (S=O): 1030, 1268 cm<sup>-1</sup>.

**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

**<sup>1</sup>H (300 MHz):** 7,5-7,4 (varios m, 5H, Ph-2 indenilo), 7,2-6,9 (varios m, 9H, H aromáticos), 3,31 y 3,27 (sistema AB, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 15, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 3,1-2,5 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2,91, 2,65, 2,63 y 2,54 (s, 3H, MeN), 1,38 (s, 3H, Me-3).

**<sup>13</sup>C (75 MHz):** 136,1 (C), 135,2 (2C), 132,2 y 130,7 (C-2 indenilo y C Ph-2), 130,5, 129,1, 128,9, 128,6, 128,2, 128,0, 127,5 y 126,9 (CH), 120,9 (q, <sup>1</sup>J<sub>CF</sub> = 322, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), 115,9 y 115,4 (CH-5 y 6 indenilo), 90,8 y 88,9 (C-1 y 3 indenilo), 61,4 (2C, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 52,0 y 51,8 (MeN), 51,3 (2C, 2MeN), 31,1 (CH<sub>2</sub>Ph), 10,8 (Me-3).

**Análisis elemental (%):**

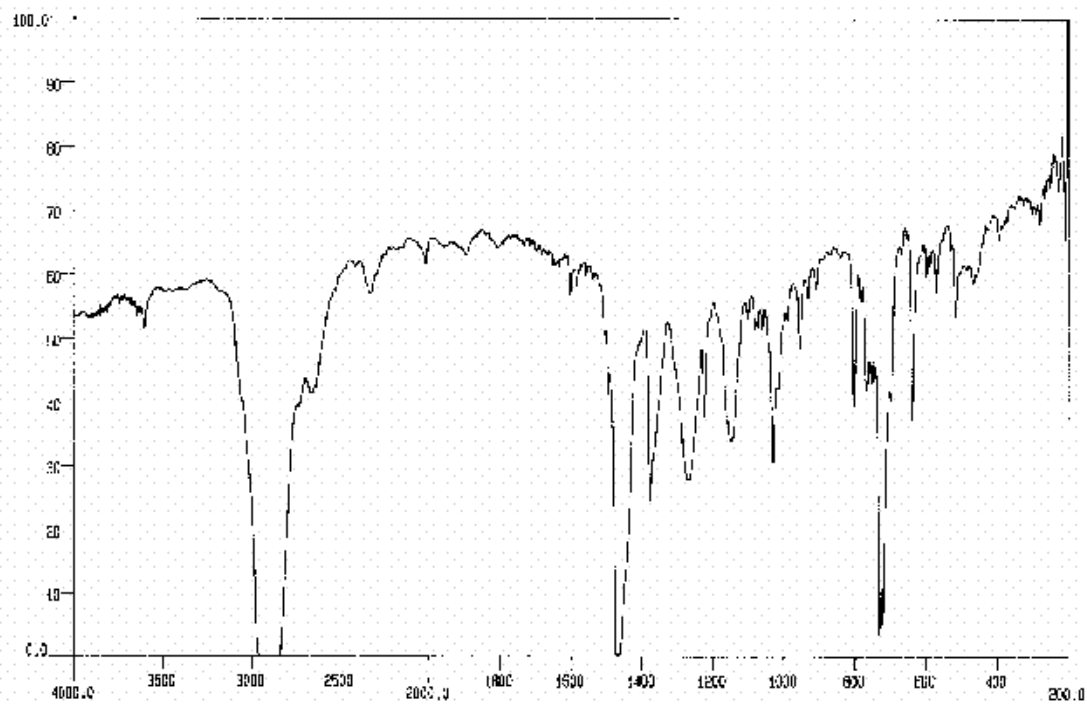
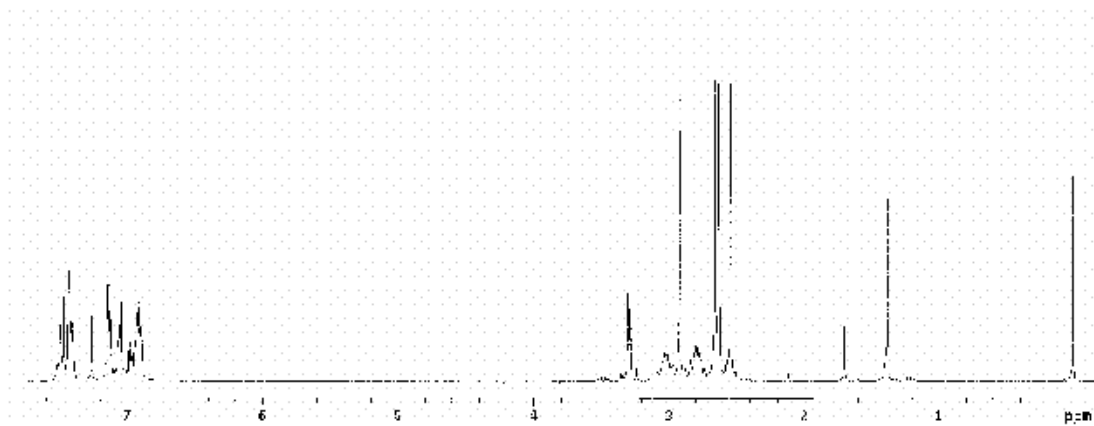
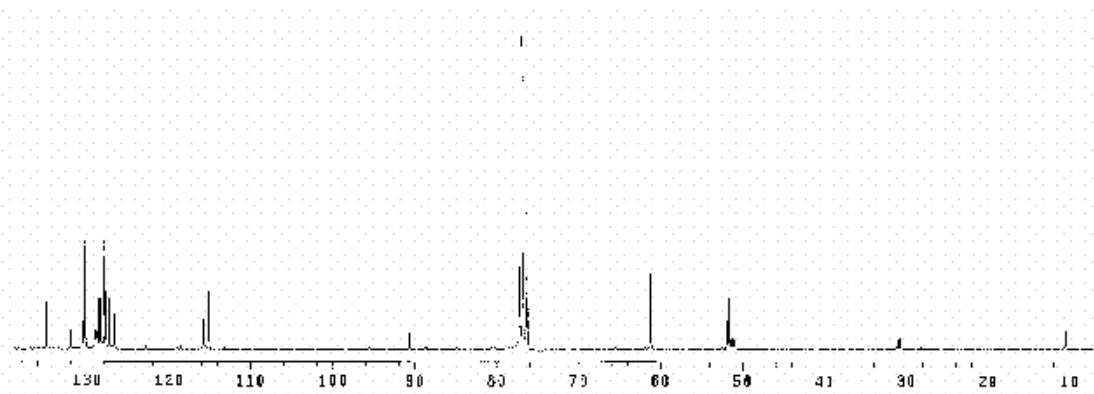
C: 53,26	H: 4,86	N: 4,25	S: 4,72
C <sub>30</sub> H <sub>35</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PdS requiere:	C: 54,02	H: 5,29	N: 4,20
		S: 4,81	

**Conductividad:** 139 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>.

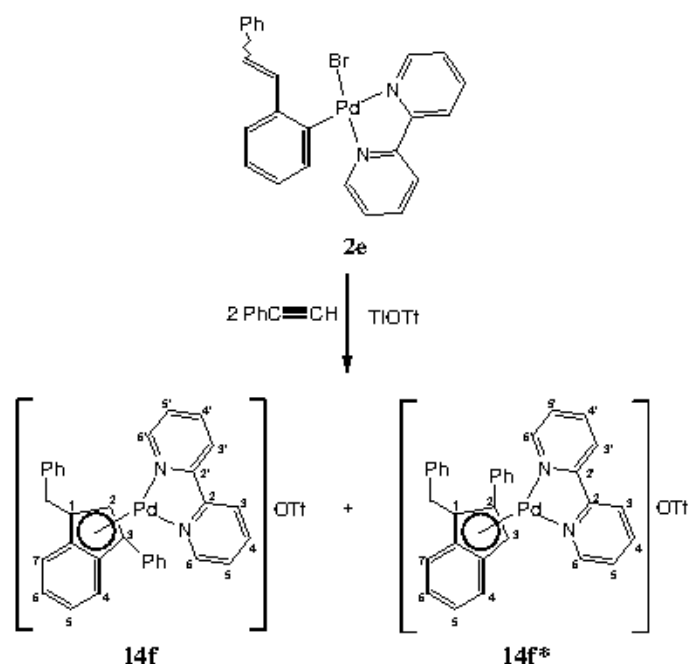
**Espectro de masas FAB<sup>+</sup> de alta resolución:** Calculado para C<sub>29</sub>H<sub>35</sub>N<sub>2</sub>Pd: 515,1841 (31,6), 516,1851 (73,6), 517,1835 (100), 519,1839 (79,3), 521,1852 (37,2). Encontrado: 515,1849 (35,2), 516,1861 (79,8), 517,1853 (100), 519,1843 (72,7), 521,1858 (43,8).

**Punto de fusión:** 162 °C.

**Solubilidad:** Soluble en acetona y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Insoluble en Et<sub>2</sub>O y hexano.

Espectro de IR de 14e<sup>7</sup>Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 14e<sup>7</sup>Espectro de <sup>13</sup>C-RMN de 14e<sup>7</sup>

**[Pd( $\eta$ -C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>Bz-1-Ph-3)(bpy)]OTf (**14f**), [Pd( $\eta$ -C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>Bz-1-Ph-2)(bpy)]OTf (**14f\***)**



A una suspensión de **2e** (60 mg, 0,11 mmol) y TlOTf (41 mg, 0,11 mmol) en 15 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se le adiciona PhC≡CH (0,024 cm<sup>3</sup>, 0,22 mmol). La suspensión resultante es inicialmente amarilla, pero el color se oscurece rápidamente a marrón. Al cabo de 20 h se filtra sobre celita y la disolución resultante, de color rojo, se lleva a sequedad. Por adición de Et<sub>2</sub>O (15 cm<sup>3</sup>) precipita la mezcla **14f-14f\***, de color marrón. Rendimiento: 61 mg, 80 %. Proporción **14f/14f\***: 1.5:1

**Frecuencias IR:**  $\nu$ (S=O): 1030, 1274 cm<sup>-1</sup>.

**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

**<sup>1</sup>H (200 MHz):** 9,0-7,0 (varios m, H aromáticos), 6,93 (s, 1H, H-2 indenilo **14f**), 6,43 (s, 1H, H-3 indenilo **14f\***), 3,89 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph **14f\***), 3,74 y 3,57 (q, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 15, 2H, CH<sub>2</sub>Ph **14f**).

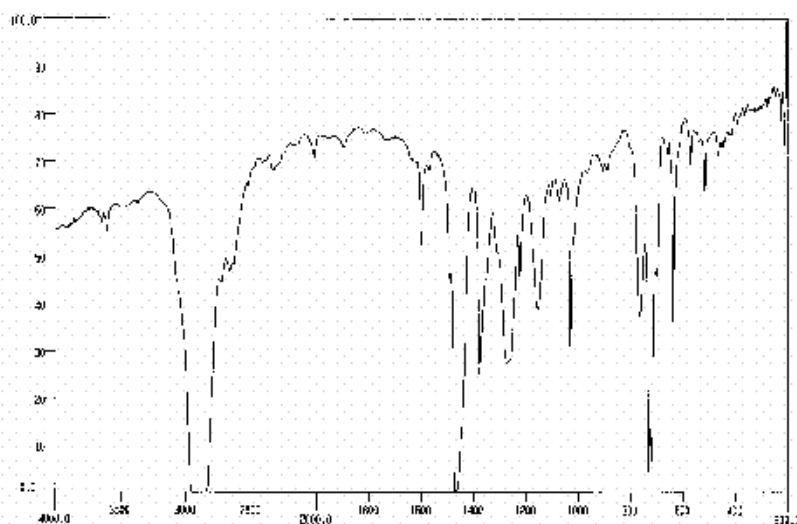
**<sup>13</sup>C (50 MHz):** 156,7, 153,5, 153,3 y 152,9 (C2 y 2' bpy), 152,3 y 150,4 (CH6 y 6' bpy), 141,3, 141,2 y 140,7 (CH4 y 4' bpy), 137,4, 137,2, 135,6, 135,5, 134,9, 134,4, 132,9, 132,1 y 131,8 (C), 130,1, 130,0, 129,0, 128,9, 128,8, 128,7, 128,6, 128,5, 128,2, 127,9, 127,7, 127,3, 126,9, 126,6 (CH), 124,5, 124,4, 124,3 y 124,0 (CH3 y 3' bpy) 118,4, 118,3, 117,7 y 117,6 (CH-5 y 6 indenilo), 109,7 (CH-2 indenilo, **14f\***), 95,8, 94,7 y 91,7 (C-1 y 3 indenilo), 80,5 (CH-3 indenilo, **14f**), 32,6 y 30,9 (CH<sub>2</sub>Ph).

**Análisis elemental (%):** C: 57,29    H: 3,71    N: 4,13    S: 4,25  
C<sub>33</sub>H<sub>25</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PdS requiere: C: 57,19    H: 3,64    N: 4,04    S: 4,63

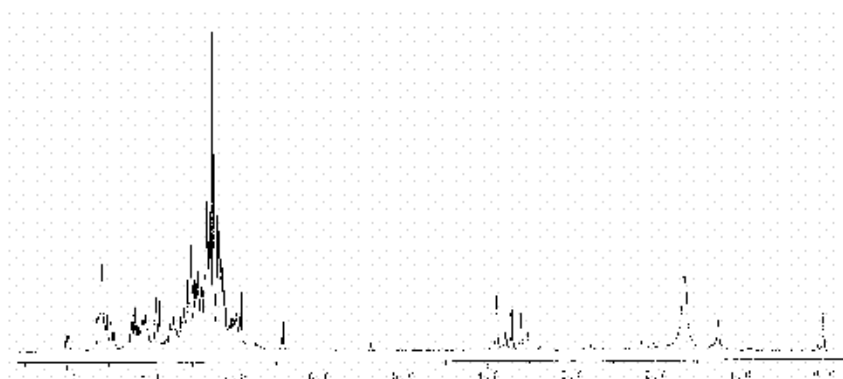
**Conductividad:** 116 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>.

**Solubilidad:** Es soluble en acetona y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Insoluble en Et<sub>2</sub>O y hexano.

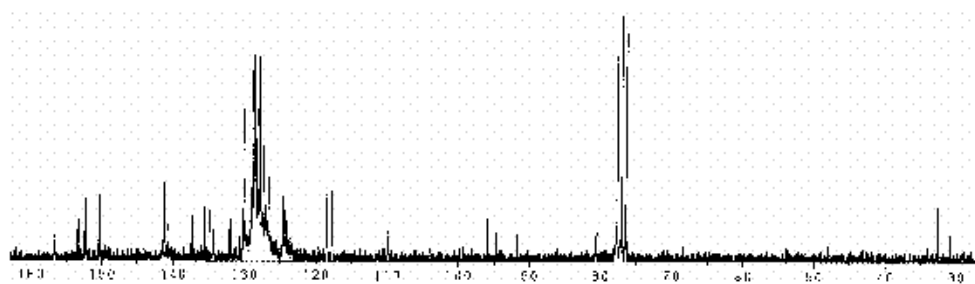
**Rayos X:** Se obtuvieron monocristales por difusión lenta de Et<sub>2</sub>O en una disolución del compuesto en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



Espectro de IR de 14f-f\*

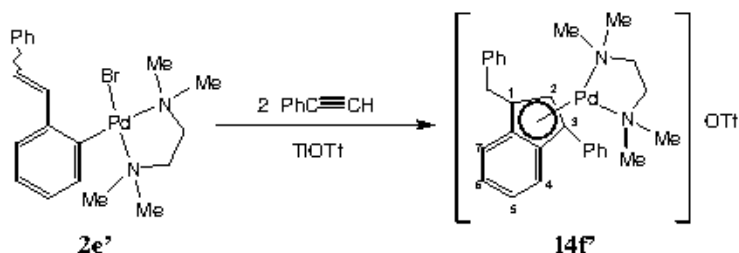


Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 14f-f\*



Espectro de <sup>13</sup>C-RMN de 14f-f\*

**[Pd( $\eta$ -C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>Bz-1-Ph-3)(tmeda)]OTf (**14f'**)**



A una suspensión de **2e'** (60 mg, 0,12 mmol) y TfOTf (44 mg, 0,12 mmol) en 15 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se le adiciona PhC≡CH (0,027 cm<sup>3</sup>, 0,24 mmol). La suspensión resultante es inicialmente amarilla, pero el color se oscurece rápidamente a marrón. Al cabo de 20 h se filtra sobre celita y la disolución resultante, de color rojo, se lleva a sequedad. Por adición de Et<sub>2</sub>O (15 cm<sup>3</sup>) precipita **14f'**, de color marrón. Rendimiento: 59 mg, 75 %.

**Frecuencias IR:**  $\nu$ (S=O): 1032, 1274 cm<sup>-1</sup>.

**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

**<sup>1</sup>H (300 MHz):** 7,91-7,05 (varios m, 14H, H aromáticos), 7,03 (s, 1H, H-2 indenilo), 3,34 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 2,80-2,50 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2,76, 2,50, 2,14 y 2,05 (s, 3H, MeN).

**<sup>13</sup>C (75 MHz):** 137,4, 135,8 y 134,1 (C), 132,7 (C Ph-3), 129,7, 129,2, 128,9, 128,7, 128,3, 127,6, 127,4 y 127,1 (CH), 117,8 y 116,4 (CH-5 y 6 indenilo), 110,4 (CH-2 indenilo), 93,0 y 91,8 (C-1 y 3 indenilo), 61,5 y 61,1 (CH<sub>2</sub>N), 52,3, 51,4, 51,2 y 49,1 (MeN), 32,9 (CH<sub>2</sub>Ph).

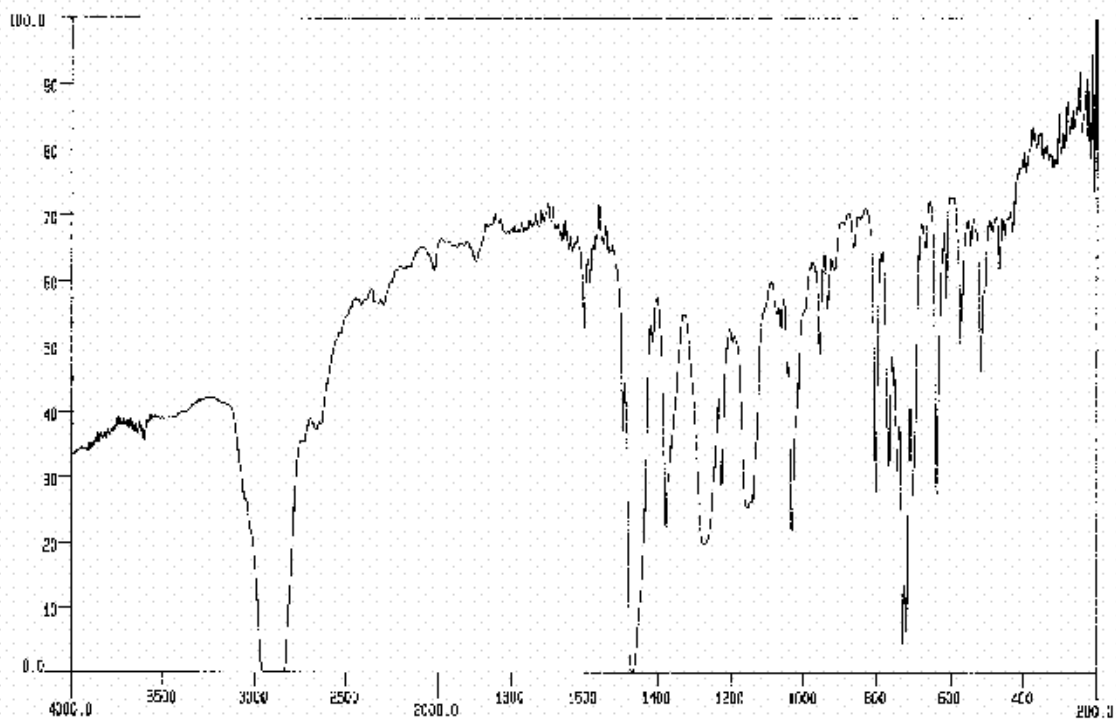
**Análisis elemental (%):** C: 52,52      H: 5,11      N: 4,43      S: 4,57  
C<sub>29</sub>H<sub>33</sub>F<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PdS requiere: C: 53,34      H: 5,09      N: 4,29      S: 4,91

**Conductividad:** 139  $\Omega^{-1}$  cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>.

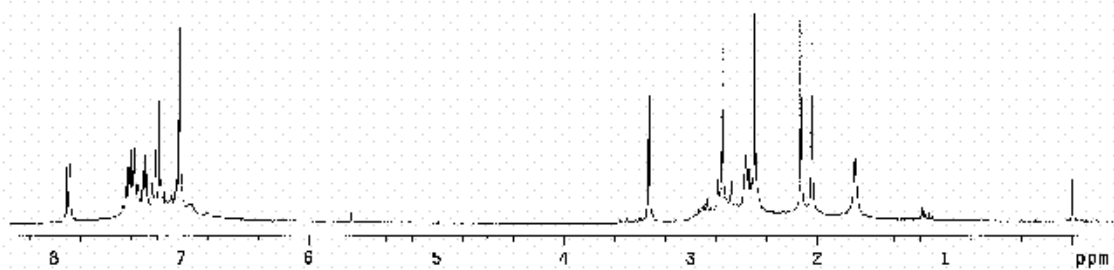
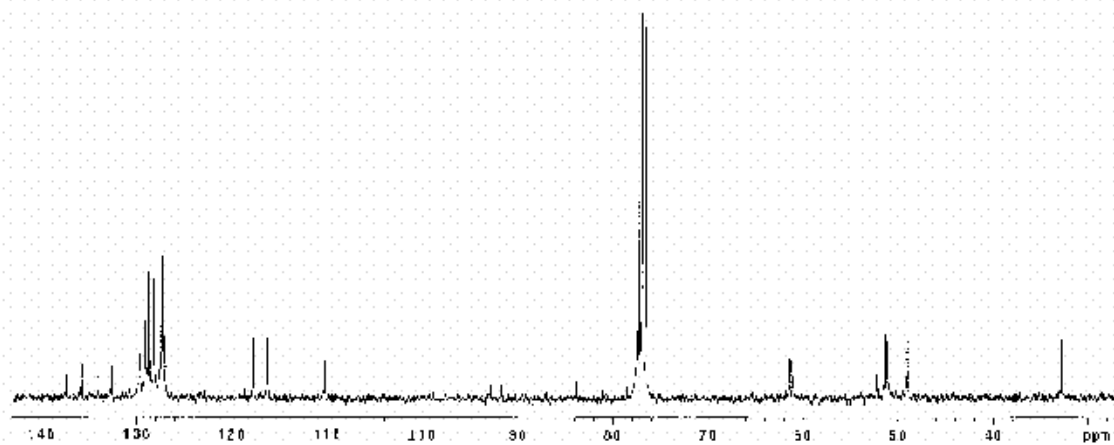
**Espectro de masas FAB<sup>+</sup> de alta resolución:** Calculado para C<sub>28</sub>H<sub>33</sub>N<sub>2</sub>Pd: 501,1684 (31,9), 502,1694 (73,9), 503,1678 (100), 505,1683 (79,6), 507,1695 (37,2).  
Encontrado: 501,1679 (30,4), 502,1695 (75,2), 503,1692 (100), 505,1686 (74,3), 507,1715 (37,2).

**Punto de fusión:** 155 °C.

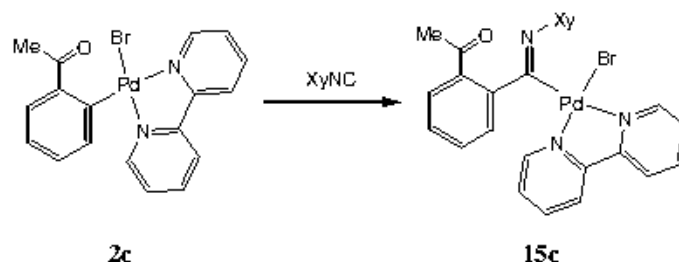
**Solubilidad:** Soluble en acetona y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Insoluble en Et<sub>2</sub>O y hexano.



Espectro de IR de 14f

Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 14fEspectro de <sup>13</sup>C-RMN de 14f

[PdBr[C(=NXy){C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(C(O)Me)-2}](bpy)] (**15c**)



A una disolución de **2c** (300 mg, 0,65 mmol) en 15 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se le adiciona XyNC (86 mg, 0,65 mmol). Se forma una disolución amarilla, que se agita a t.a. durante 16 h. A continuación se evapora el CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y por adición de Et<sub>2</sub>O (20 cm<sup>3</sup>) precipita **15c**, de color naranja. Rendimiento: 325 mg, 84 %.

**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{C}=\text{O})$ : 1634 cm<sup>-1</sup>

**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

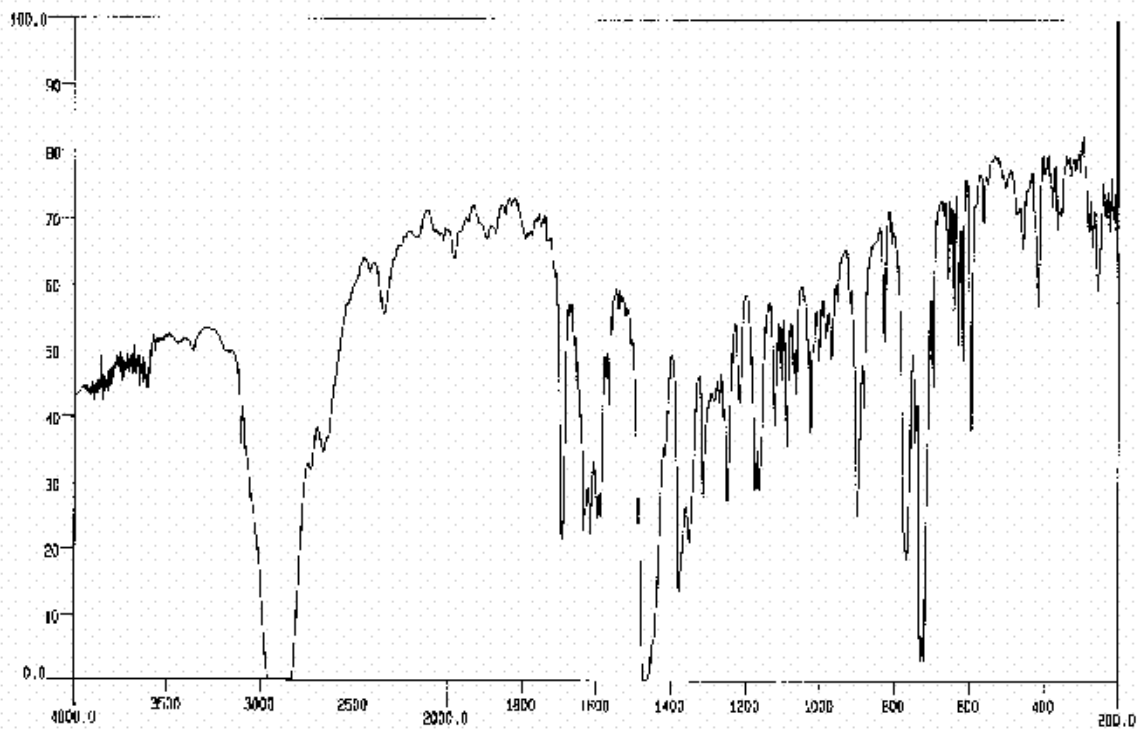
**<sup>1</sup>H (200 MHz):** 9,11-9,07 (m, 2H), 8,87(d, J = 5, 1H), 7,96-6,82 (varios m, 15H), 2,56 (s, 3H, C(O)Me), 2,13 (s ancho, 6H, Me).

**<sup>13</sup>C (50 MHz):** 207,6 (CO), 178,0 (C=N), 155,1 (C), 152,9 (CH), 152,8 (C), 150,5 (CH), 148,5 (C<sub>ipsoXy</sub>), 141,3 (C), 138,8 (CH), 138,6 (CH), 138,5 (2C, C<sub>ortoXy</sub>), 135,0, 128,4, 128,3, 127,4, 127,0, 126,3, 123,5 122,6, 121,7 y 121,1 (CH), 31,6 (MeCO), 19,9 (2C, Me).

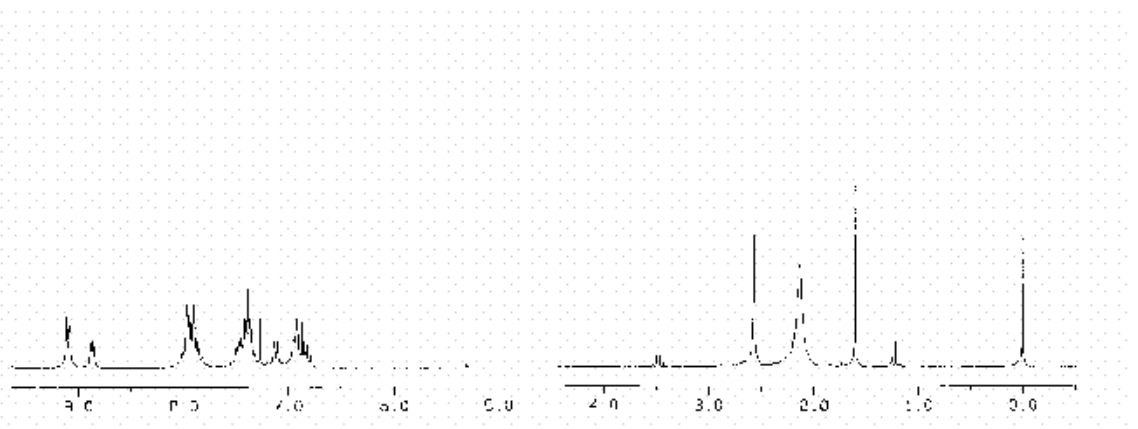
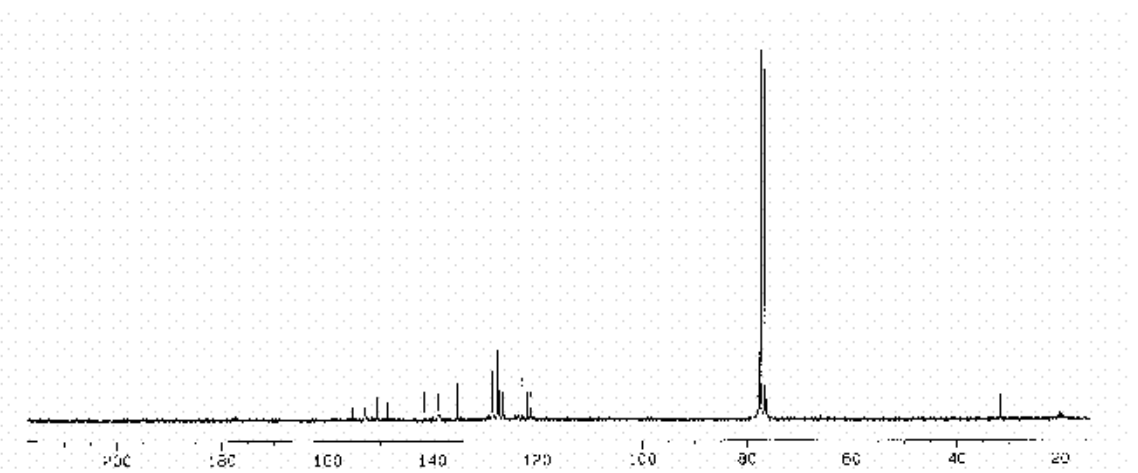
**Análisis elemental (%):** C: 52,70 H: 4,04 N: 7,07  
 C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>BrN<sub>3</sub>OPd requiere: C: 54,71 H: 4,08 N: 7,09

**Punto de fusión:** 128-130 °C (desc. sin fundir).

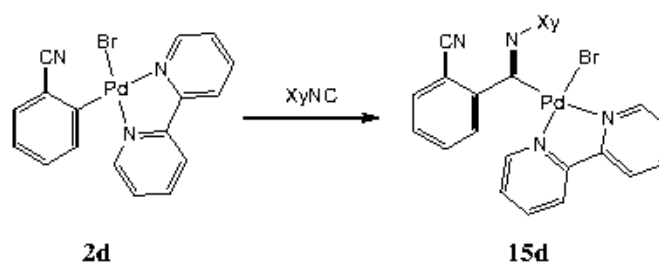
**Solubilidad:** Soluble en acetona y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Insoluble en Et<sub>2</sub>O y hexano.



Espectro de IR de 15c

Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 15cEspectro de <sup>13</sup>C-RMN de 15c

**[PdBr[C(=NXy){C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CN)-2}](bpy)] (15d)**



A una disolución de **2d** (100 mg, 0,22 mmol) en 15 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se le adiciona XyNC (29 mg, 0,22 mmol). Se forma una disolución amarilla, que se agita a t.a. durante 16 h, transformándose en una suspensión naranja que se filtra sobre celita. Se evapora el CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> de la disolución y por adición de Et<sub>2</sub>O (20 cm<sup>3</sup>) precipita un sólido naranja, que se purifica por recristalización de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Et<sub>2</sub>O, obteniéndose **15d**. Rendimiento: 54 mg, 43 %.

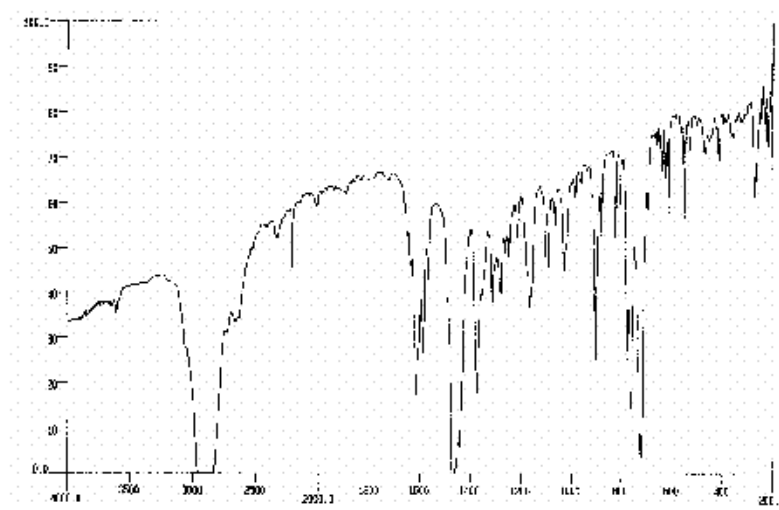
**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ : 2214 cm<sup>-1</sup>

**Análisis elemental (%):** C: 51,67      H: 3,74      N: 9,37  
 C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>BrN<sub>4</sub>Pd requiere: C: 54,24      H: 3,68      N: 9,73

**Punto de fusión:** 112-114 °C (desc.).

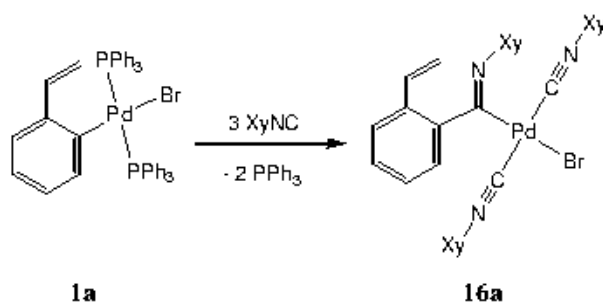
**Solubilidad:** Una vez precipitado, el producto es muy poco soluble en acetona y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Es insoluble en Et<sub>2</sub>O y hexano. Debido a esta escasa solubilidad, no se han podido realizar los espectros de RMN.

**Rayos X:** Se obtuvieron monocristales por difusión lenta de Et<sub>2</sub>O en una disolución del compuesto en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



**Espectro de IR de 15d**

*trans*-[PdBr[C(=NXy){C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH=CH<sub>2</sub>)-2}](CNXy)<sub>2</sub>] (**16a**)



Se burbujea N<sub>2</sub> durante unos minutos por un matraz que contiene 15 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> destilado. A continuación, y bajo N<sub>2</sub>, se adicionan **1a** (200 mg, 0,24 mmol) y XyNC (94 mg, 0,72 mmol). Se forma una disolución amarilla, cuyo color tiende a oscurecerse. Inmediatamente se evapora el CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, se sumerge el matraz en un baño de hielo y se adicionan 20 cm<sup>3</sup> de Et<sub>2</sub>O. Se hace vacío, de forma que parte del Et<sub>2</sub>O se evapora, produciéndose un enfriamiento que favorece la precipitación de **16a**, de color amarillo. En caso de formarse un aceite, éste puede soltarse sumergiendo el matraz en un baño de acetona/N<sub>2</sub> líquido. Rendimiento: 123 mg, 75 %. Una vez aislado conviene mantener el producto en la oscuridad, ya que en caso contrario toma un color marrón (aunque su espectro de RMN de <sup>1</sup>H no varía).

**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ : 2180 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{C}=\text{N})$ : 1626 cm<sup>-1</sup>

**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

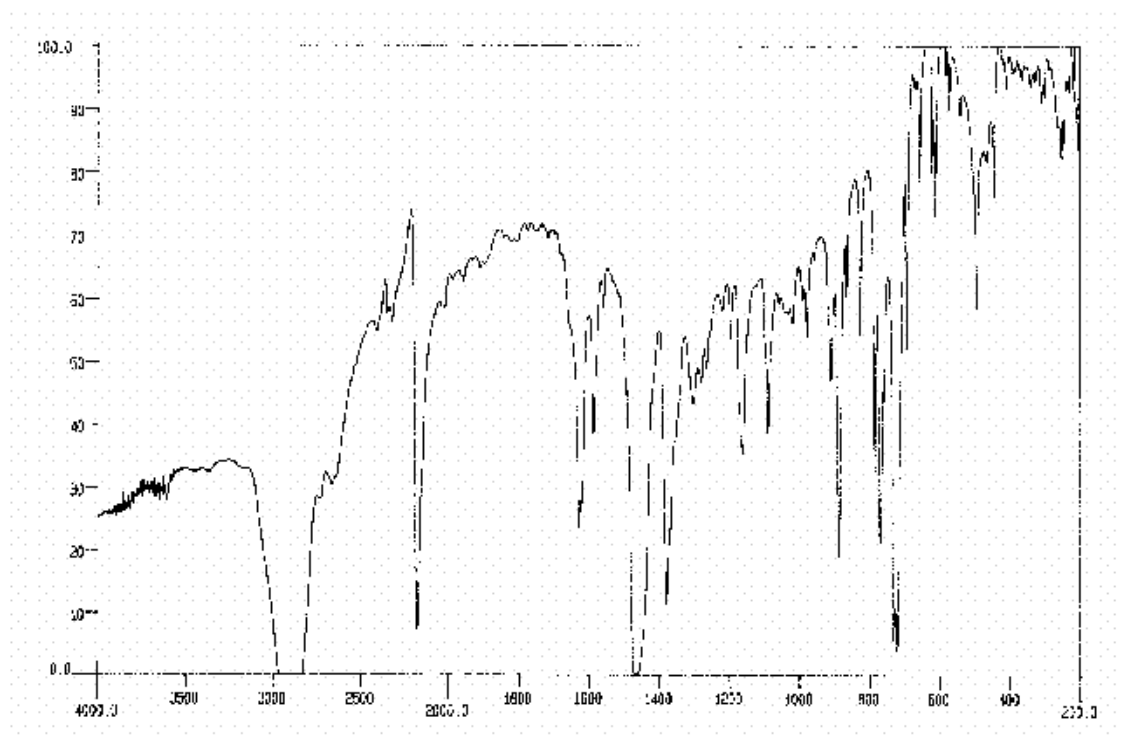
<sup>1</sup>H (300 MHz): 7,92-7,89 (m, 1H), 7,76 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 17, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 11, 1H, CH=CH<sub>2</sub>), 7,56-7,53 (m, 1H), 7,38-7,30 (m, 2H), 7,24-7,19 (m, 2H), 7,07-7,04 (m, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6,93-6,86 (m, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5,61 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 17, 1H, CH=CH<sub>2</sub> H *trans* a H), 5,34 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 11, 1H, CH=CH<sub>2</sub> H *cis* a H), 2,24 (s, 6H, Me), 2,22 (s, 12H, Me).

**Análisis elemental (%):** C: 60,81 H: 4,96 N: 6,01

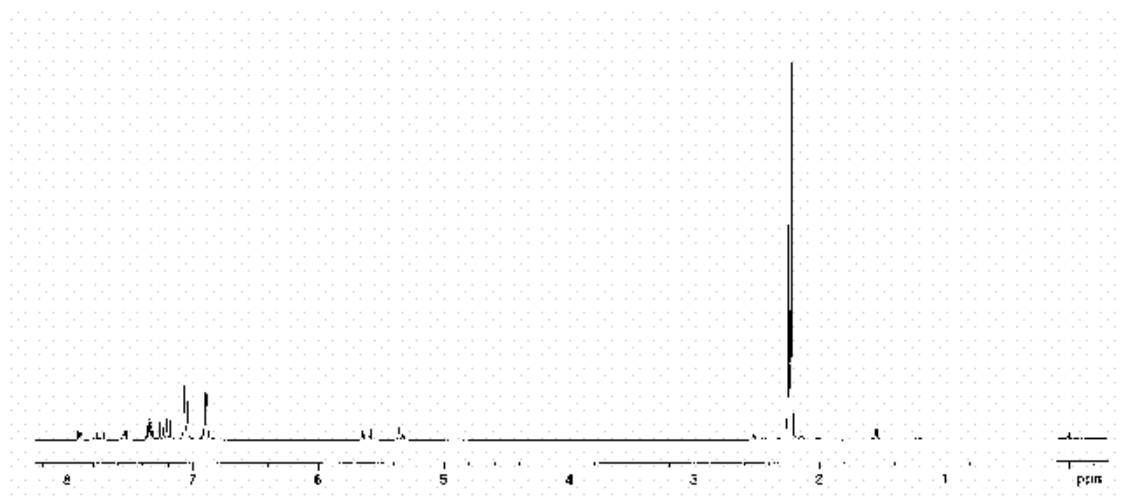
C<sub>35</sub>H<sub>34</sub>BrN<sub>3</sub>Pd requiere: C: 61,55 H: 5,02 N: 6,15

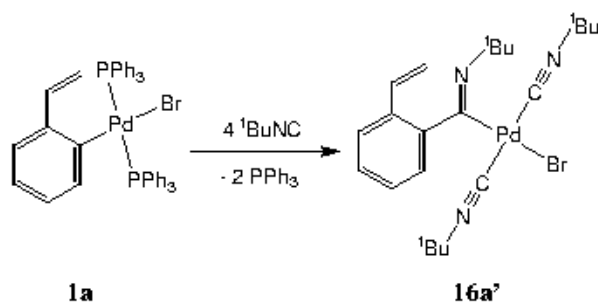
**Punto de fusión:** 90 °C (desc.).

**Solubilidad:** Soluble en acetona y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Parcialmente soluble en Et<sub>2</sub>O. Soluble en hexano.



Espectro de IR de 16a

Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 16a

*trans*-[PdBr[C(=N<sup>t</sup>Bu){C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH=CH<sub>2</sub>)-2}](CN<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub> (**16a'**)

Se burbujea N<sub>2</sub> durante unos minutos por un matraz que contiene 15 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> destilado. A continuación, y bajo N<sub>2</sub>, se adicionan **1a** (1085 mg, 1,33 mmol) y <sup>t</sup>BuNC (0,601 cm<sup>3</sup>, 5,32 mmol). Se forma una disolución amarilla. Inmediatamente se evapora el CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se adicionan 15 cm<sup>3</sup> de Et<sub>2</sub>O. Se evapora ese Et<sub>2</sub>O y se añaden 15 cm<sup>3</sup> más. Entonces se concentra hasta aproximadamente 1 cm<sup>3</sup> y se adicionan 15 cm<sup>3</sup> de hexano. De esta forma se evita la formación de un aceite. Rendimiento del sólido: 652 mg, 71%. El producto así obtenido contiene una impureza en la zona de aromáticos, que se puede eliminar parcialmente por recristalización de Et<sub>2</sub>O/hexano.

**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ : 2199 cm<sup>-1</sup>  
 $\nu(\text{C}=\text{N})$ : 1640, 1650 cm<sup>-1</sup>

**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

<sup>1</sup>H (300 MHz): 7,53 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7, 1H), 7,34 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7, 1H), 7,19 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7, 2H), 7,02 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 18, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 11, 1H, CH=CH<sub>2</sub>), 5,64 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 18, 1H, CH=CH<sub>2</sub> H *trans* a H), 5,14 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 11, 1H, CH=CH<sub>2</sub> H *cis* a H), 1,63 (s, 9H, Me), 1,47 (s, 18H, Me).

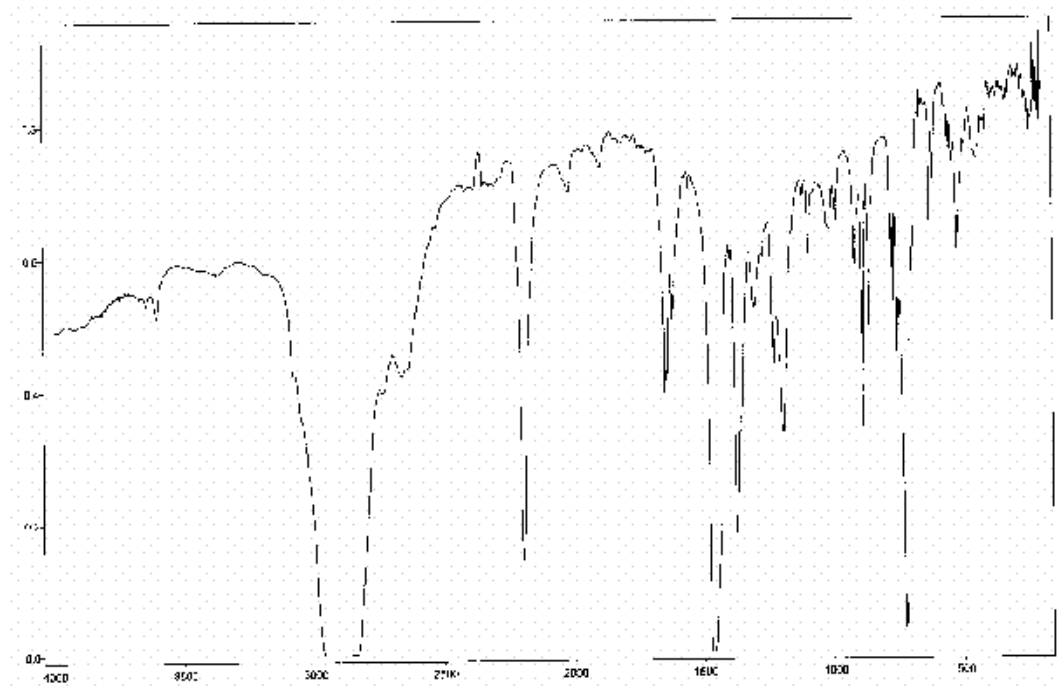
**Análisis elemental (%):** C: 55,79 H: 5,90 N: 7,62  
 C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>BrN<sub>3</sub>Pd requiere: C: 51,27 H: 6,36 N: 7,80

**Espectro de masas FAB<sup>+</sup>:** 458 (M<sup>+</sup>-Br, 21,55), 375 (M<sup>+</sup>-Br-CN<sup>t</sup>Bu, 54,33).

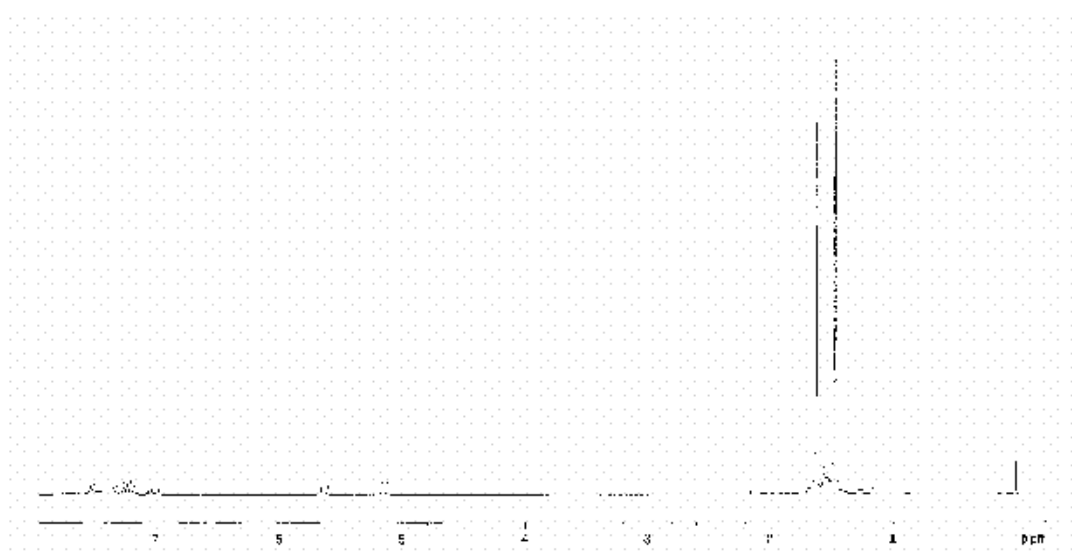
**Espectro de masas FAB<sup>+</sup> de alta resolución:** Calculado para C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>N<sub>3</sub>Pd: 457,1812 (42,6), 458,1816 (58,6), 459,2837 (100), 460,1799 (37,1), 462,1822 (37,2). Encontrado: 457,1812 (42,6), 458,1816 (58,6), 459,2837 (100), 460,1799 (37,1), 462,1822 (37,2).

**Punto de fusión:** 98-100 °C.

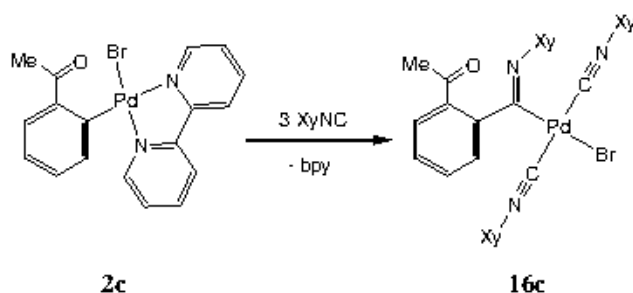
**Solubilidad:** Soluble en acetona y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Parcialmente soluble en Et<sub>2</sub>O e insoluble en hexano.



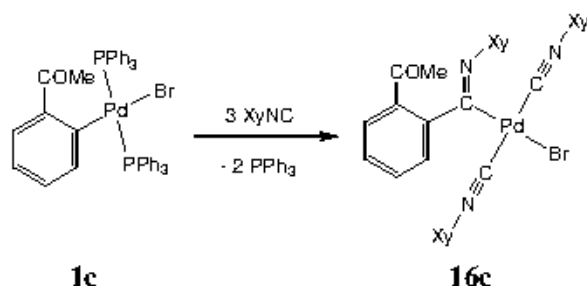
Espectro de IR de 16a'

Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 16a'

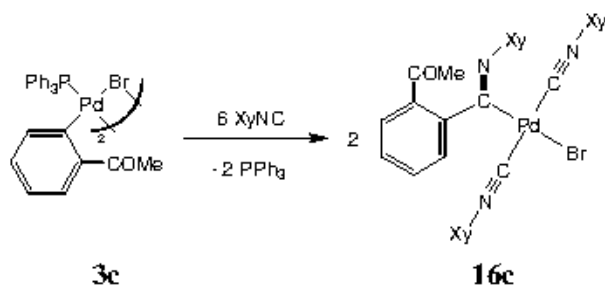
*trans*-[PdBr[C(=NXy){C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(C(O)Me)-2}](CNXy)<sub>2</sub>] (**16c**)



A una disolución de **2c** (400 mg, 0,87 mmol) en 15 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se le adiciona XyNC (342 mg, 2,61 mmol). Se forma una disolución amarilla, que se agita a t.a. durante 2 h. A continuación se evapora el CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se adicionan 20 cm<sup>3</sup> de Et<sub>2</sub>O. Se hace vacío, de forma que parte del Et<sub>2</sub>O se evapora, produciéndose un enfriamiento favorece la precipitación de **16c**, de color amarillo. Rendimiento: 547 mg, 90 %.



Se burbujea N<sub>2</sub> durante unos minutos por un matraz que contiene 15 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> destilado. A continuación, y bajo N<sub>2</sub>, se adicionan **1c** (200 mg, 0,24 mmol) y XyNC (94 mg, 0,72 mmol). Se forma una disolución amarilla, cuyo color tiende a oscurecerse. Inmediatamente se evapora el CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se adicionan 20 cm<sup>3</sup> de Et<sub>2</sub>O. Se hace vacío, de forma que parte del Et<sub>2</sub>O se evapora, produciéndose un enfriamiento que favorece la precipitación de **16c**, de color amarillo. Rendimiento: 70 mg, 42 %.



Se burbujea N<sub>2</sub> durante unos minutos por un matraz que contiene 15 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> destilado. A continuación, y bajo N<sub>2</sub>, se adicionan **3c** (60 mg, 0,052 mmol) y XyNC (41 mg, 0,32 mmol). Se forma una disolución amarilla, cuyo color tiende a

oscurecerse. Inmediatamente se evapora el  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se adicionan  $20\text{ cm}^3$  de  $\text{Et}_2\text{O}$ . Se hace vacío, de forma que parte del  $\text{Et}_2\text{O}$  se evapora, produciéndose un enfriamiento que favorece la precipitación de **16c**, de color amarillo. Rendimiento: 54mg, 74 %.

**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{C}=\text{O})$ : 1690, 1698  $\text{cm}^{-1}$   
 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ : 2186  $\text{cm}^{-1}$   
 $\nu(\text{C}=\text{N})$ : 1628  $\text{cm}^{-1}$

**Datos de R.M.N.  $\delta(\text{ppm})$  (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

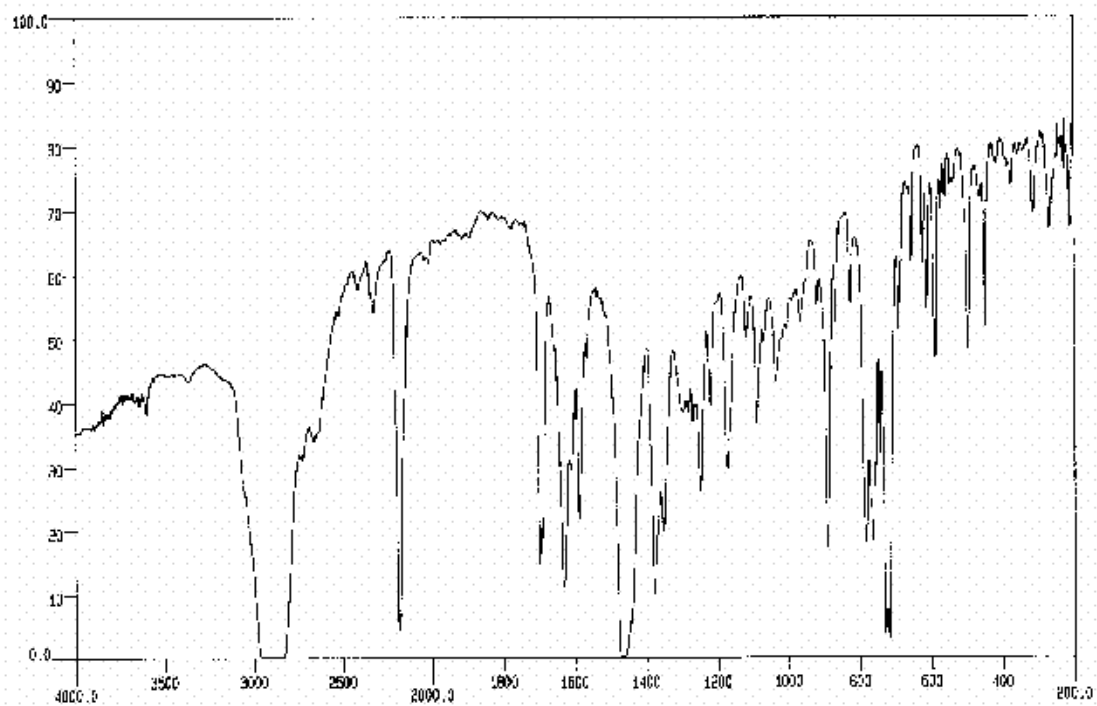
**$^1\text{H}$  (300 MHz):** 8,43 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8$ , 1H), 7,52 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 8$ , 1H), 7,42 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 8$ , 1H), 7,31-7,17 (m, 3H), 7,05-7,02 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 6,87 (s ancho, 3H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 2,55 (s, 3H,  $\text{C}(\text{O})\text{Me}$ ), 2,19 (s, 12H, Me), 2,17 (s, 6H, Me).

**$^{13}\text{C}$  (50 MHz):** 203,8 (CO), 173,1 (C=N), 149,5 ( $\text{C}_{\text{ipsoXy(i)}}$ ), 143,1 (N=C), 140,4 (C), 135,9 (6C,  $\text{C}_{\text{ortoXy(i+c)}}$ ), 132,6, 130,0, 129,4 y 128,9 (CH), 128,0 (2C,  $\text{C}_{\text{paraXy(c)}}$ ), 127,9 (4C,  $\text{C}_{\text{metaXy(c)}}$ ), 127,3 (2C,  $\text{C}_{\text{ipsoXy(c)}}$ ), 125,5 y 123,5 (CH), 31,2 ( $\text{MeCO}$ ), 18,9 (2C,  $\text{Me}_{\text{Xy(i)}}$ ), 18,5 (4C,  $\text{Me}_{\text{Xy(c)}}$ ).

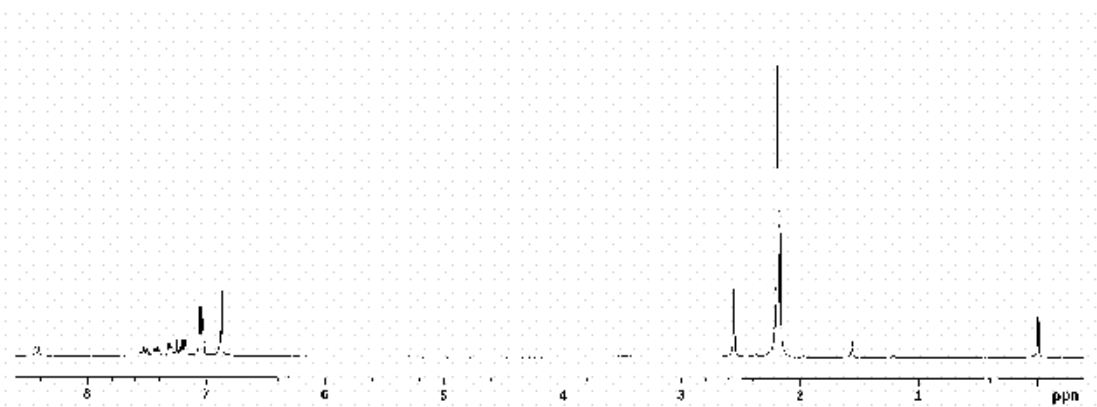
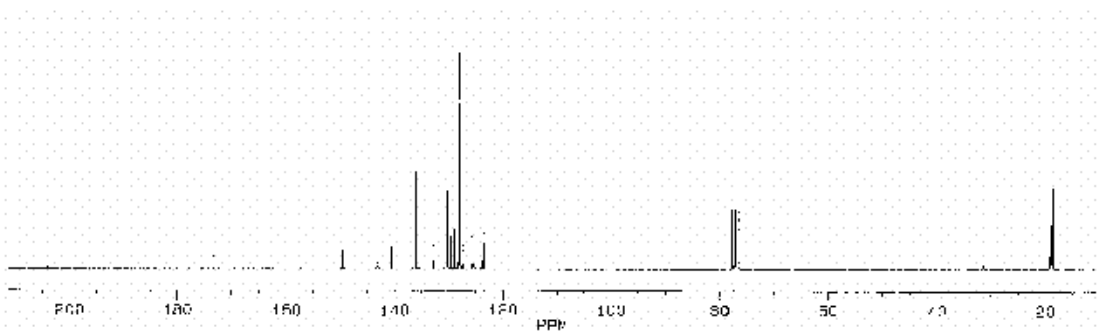
**Análisis elemental (%):** C: 59,87      H: 5,12      N: 6,18  
 $\text{C}_{35}\text{H}_{34}\text{BrN}_3\text{OPd}$  requiere: C: 60,14      H: 4,90      N: 6,01

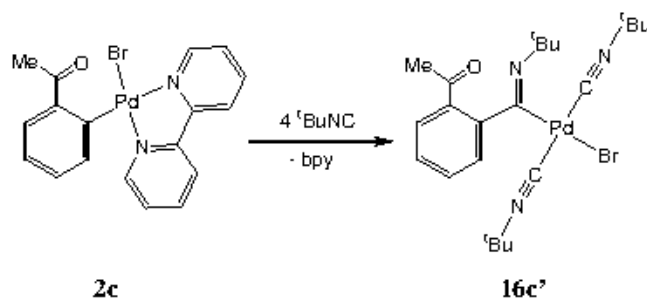
**Punto de fusión:** 104 °C.

**Solubilidad:** Es soluble en acetona y  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Insoluble en  $\text{Et}_2\text{O}$  y hexano.



Espectro de IR de 16c

Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 16cEspectro de <sup>13</sup>C-RMN de 16c

***trans*-[PdBr{C(=N<sup>t</sup>Bu){C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(C(O)Me)-2}](CN<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>] (**16c'**)**

A una disolución de **2c** (200 mg, 0,43 mmol) en 15 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se le adiciona <sup>t</sup>BuNC (0,196 cm<sup>3</sup>, 1,73 mmol). Se forma una disolución amarilla, que se agita a t.a. durante 30 minutos. A continuación se evapora el CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y por adición de Et<sub>2</sub>O (20 cm<sup>3</sup>) precipita **16c'**, de color amarillo. Rendimiento: 180 mg, 75 %.

**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{C}=\text{O})$ : 1682, 1686 cm<sup>-1</sup>  
 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ : 2194 cm<sup>-1</sup>  
 $\nu(\text{C}=\text{N})$ : 1606 cm<sup>-1</sup>

**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

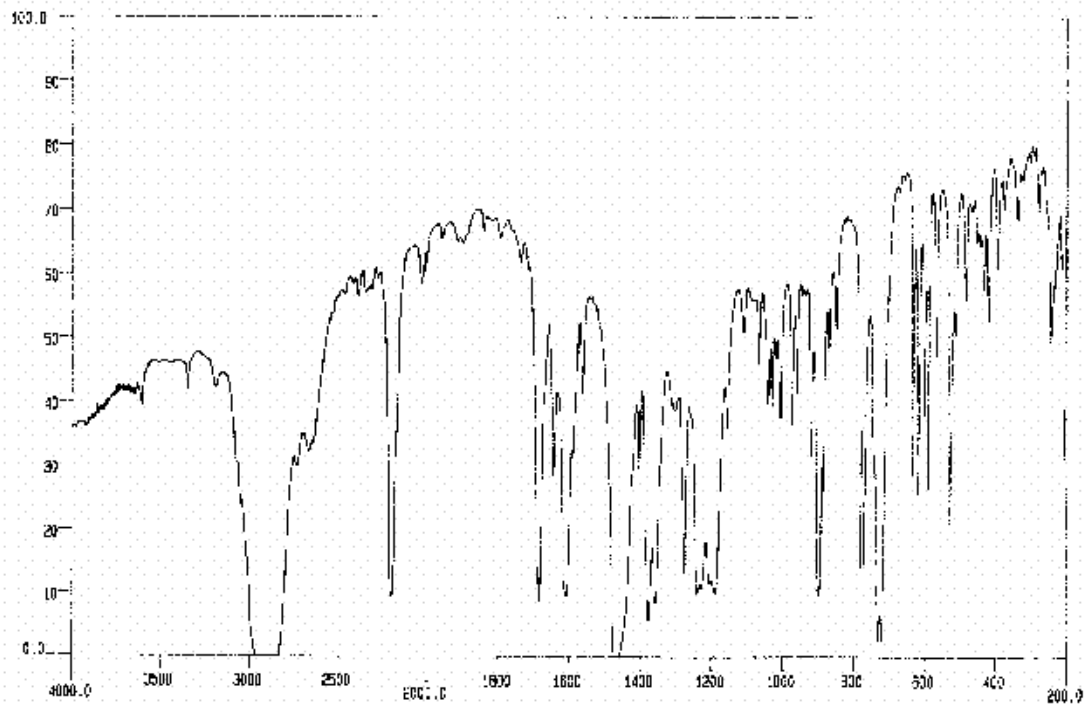
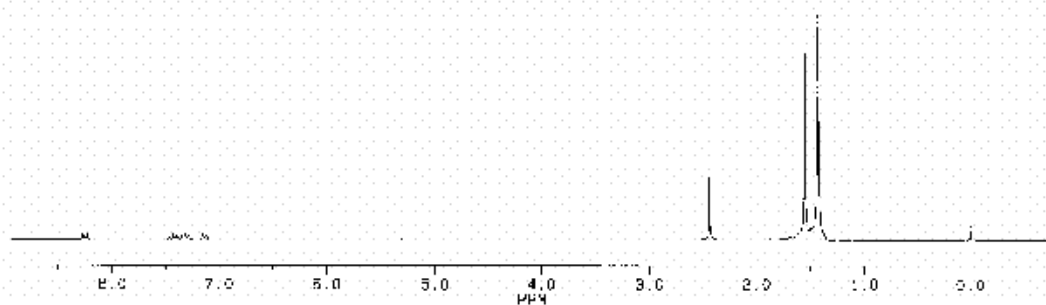
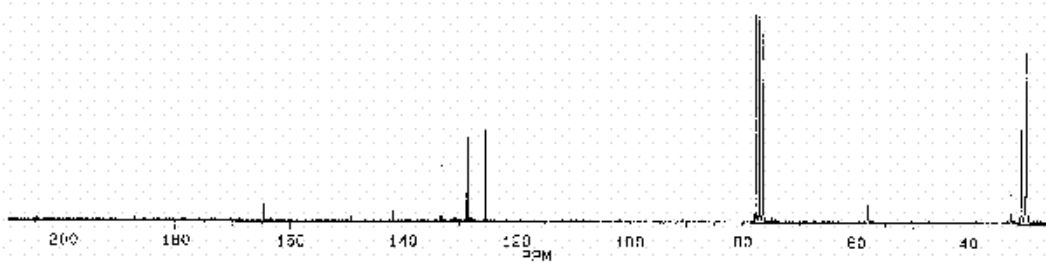
**<sup>1</sup>H (200 MHz):** 8,24 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8, 1H), 7,42 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8, 1H), 7,31 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7, 1H), 7,13 (s, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7, 1H), 2,44 (s, 3H, C(O)Me), 1,55 (s, 9H, Me), 1,42 (s, 18H, Me).

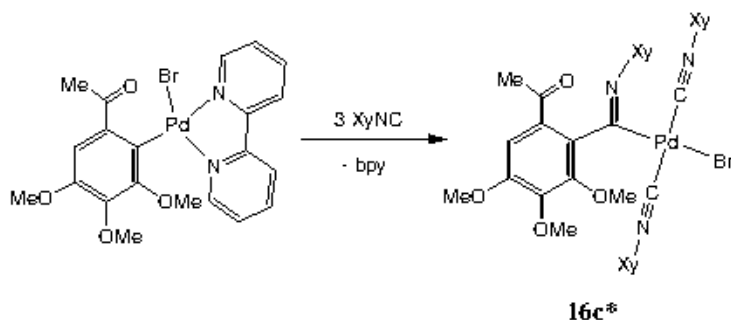
**<sup>13</sup>C (50 MHz):** 204,5 (CO), 164,6 (C=N), 141,8 y 140,6 (C), 133,1, 128,5, 127,9 y 125,3 (CH), 65,8 (C), 58,0 (C), 57,5 (C), 32,3 (MeCO), 30,5 (3C, Me), 29,7 (6C, Me).

**Análisis elemental (%):** C: 49,45      H: 6,05      N: 7,62  
 C<sub>23</sub>H<sub>34</sub>BrN<sub>3</sub>OPd requiere: C: 49,79      H: 6,18      N: 7,57

**Punto de fusión:** 103 °C (desc.).

**Solubilidad:** Soluble en acetona y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Insoluble en Et<sub>2</sub>O y hexano.

Espectro de IR de 16c<sup>7</sup>Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 16c<sup>7</sup>Espectro de <sup>13</sup>C-RMN de 16c<sup>7</sup>

***trans*-[PdBr{C(=NXy){C<sub>6</sub>H(OMe)<sub>3</sub>-2,3,4-(C(O)Me)-6}}](CNXy)<sub>2</sub>] (**16c\***)**

Se burbujea N<sub>2</sub> durante unos minutos por un matraz que contiene 15 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. A continuación, y bajo N<sub>2</sub>, se adiciona [Pd(C<sub>6</sub>H{C(O)Me}-6-(OMe)<sub>3</sub>-2,3,4)Br(bpy)] (200 mg, 0,39 mmol) y XyNC (153 mg, 1,17 mmol), formándose una disolución amarilla. Inmediatamente se evapora el CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se adicionan 20 cm<sup>3</sup> de Et<sub>2</sub>O. Se hace vacío, de forma que parte del Et<sub>2</sub>O se evapora, produciéndose un enfriamiento que favorece la precipitación de **16c\***, de color amarillo. Rendimiento: 237 mg, 77 %.

**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{C}=\text{O})$ : 1702 cm<sup>-1</sup>  
 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ : 2186, 2214 cm<sup>-1</sup>  
 $\nu(\text{C}=\text{N})$ : 1618 cm<sup>-1</sup>

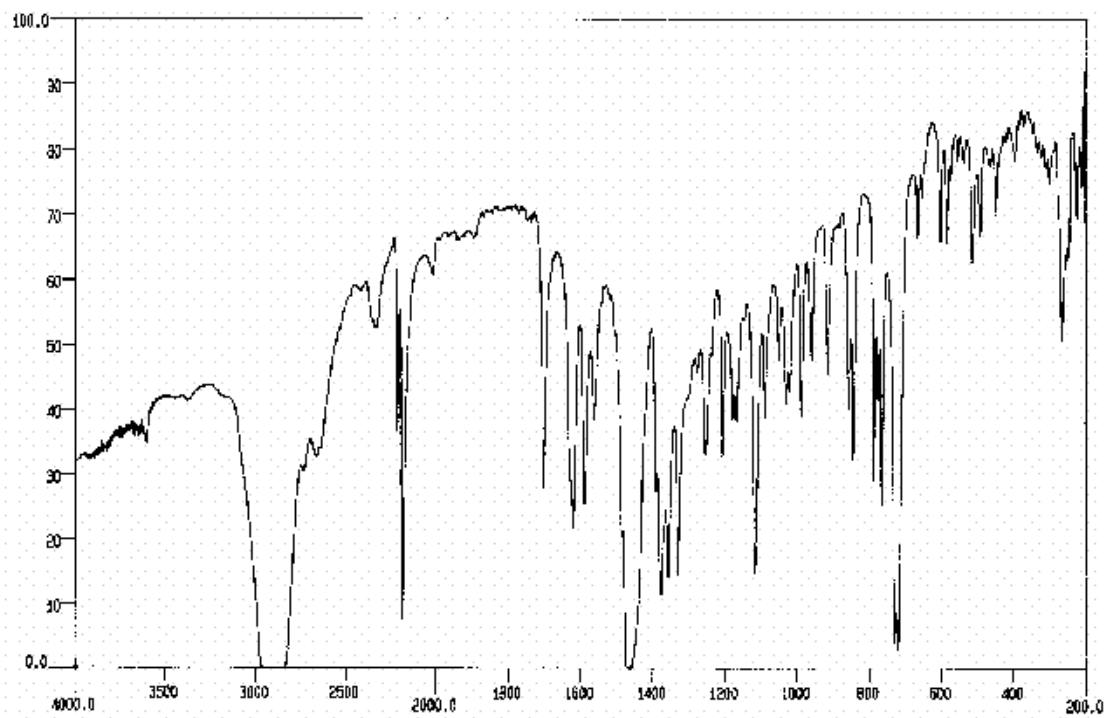
**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

<sup>1</sup>H (200 MHz): 7,26-7,15 (m, 2H), 7,05-7,01 (m, 4H), 6,90-6,84 (m, 4H), 4,07 (s, 3H, OMe), 3,92 (s, 3H, OMe), 3,64 (s ancho, 3H, OMe), 2,64 (s, 3H, C(O)Me), 2,35 (s, 6H, Me), 2,26 (s, 12H, Me).

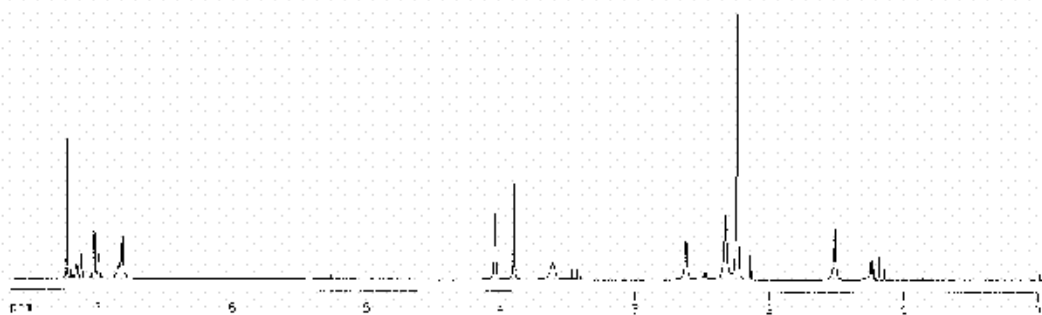
**Análisis elemental (%):** C: 58,03      H: 5,49      N: 5,08  
 C<sub>38</sub>H<sub>40</sub>BrN<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Pd requiere: C: 57,84      H: 5,11      N: 5,33

**Punto de fusión:** 118-120 °C (se desc).

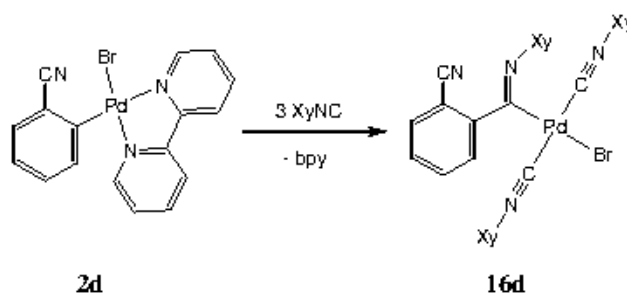
**Solubilidad:** Es soluble en acetona y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Insoluble en Et<sub>2</sub>O y hexano.



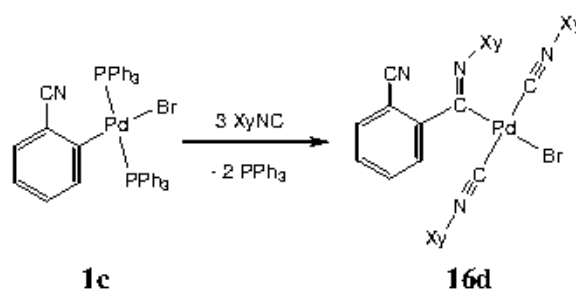
**Espectro de IR de 16c\***



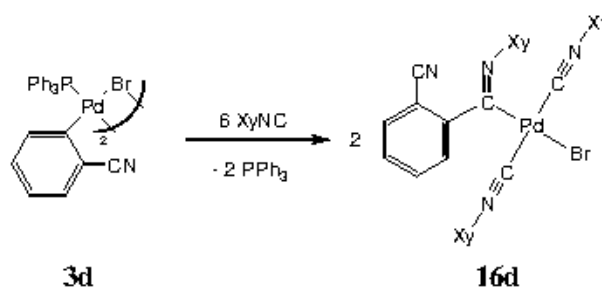
**Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 16c\***

*trans*-[PdBr[C(=NXy){C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CN)-2}](CNXy)<sub>2</sub> (**16d**)

A una disolución de **2d** (250 mg, 0,56 mmol) en 15 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se le adiciona XyNC (220 mg, 1,68 mmol). Se forma una disolución amarilla, que se agita a t.a. durante 2 h. A continuación se evapora el CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se adicionan 20 cm<sup>3</sup> de Et<sub>2</sub>O. Se hace vacío, de forma que parte del Et<sub>2</sub>O se evapora, produciéndose un enfriamiento que favorece la precipitación de **16d**, de color amarillo. Rendimiento: 359 mg, 94 %.



Se burbujea N<sub>2</sub> durante unos minutos por un matraz que contiene 15 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> destilado. A continuación, y bajo N<sub>2</sub>, se adicionan **1c** (200 mg, 0,24 mmol) y XyNC (94 mg, 0,72 mmol). Se forma una disolución amarilla, cuyo color tiende a oscurecerse. Inmediatamente se evapora el CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se adicionan 20 cm<sup>3</sup> de Et<sub>2</sub>O. Se hace vacío, de forma que parte del Et<sub>2</sub>O se evapora, produciéndose un enfriamiento que favorece la precipitación de **16d**, de color amarillo. Rendimiento: 144 mg, 88 %.



Se burbujea N<sub>2</sub> durante unos minutos por un matraz que contiene 15 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> destilado. A continuación, y bajo N<sub>2</sub>, se adicionan **3d** (60 mg, 0,054 mmol) y XyNC (41 mg, 0,32 mmol). Se forma una disolución amarilla, cuyo color tiende a

oscurecerse. Inmediatamente se evapora el  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se adicionan  $20\text{ cm}^3$  de  $\text{Et}_2\text{O}$ . Se hace vacío, de forma que parte del  $\text{Et}_2\text{O}$  se evapora, produciéndose un enfriamiento que favorece la precipitación de **16c**, de color amarillo. Rendimiento: 38mg, 52 %.

**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ :  $2224\text{ cm}^{-1}$  (CN terminal)  
 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ :  $2208, 2184\text{ cm}^{-1}$  (Pd-C $\equiv$ N-Ar)  
 $\nu(\text{C}=\text{N})$ :  $1612\text{ cm}^{-1}$ .

**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], asignación):**

**$^1\text{H}$  (300 MHz):** 8,29 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8$ , 1H), 7,75-7,69 (m, 2H), 7,48 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 8$ ,  $^4J_{\text{HH}} = 1$ , 1H), 7,26-7,20 (m, 2H), 7,08-7,06 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 6,92 (s ancho, 3H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 2,24 (s, 12H, Me), 2,22 (s, 6H, Me).

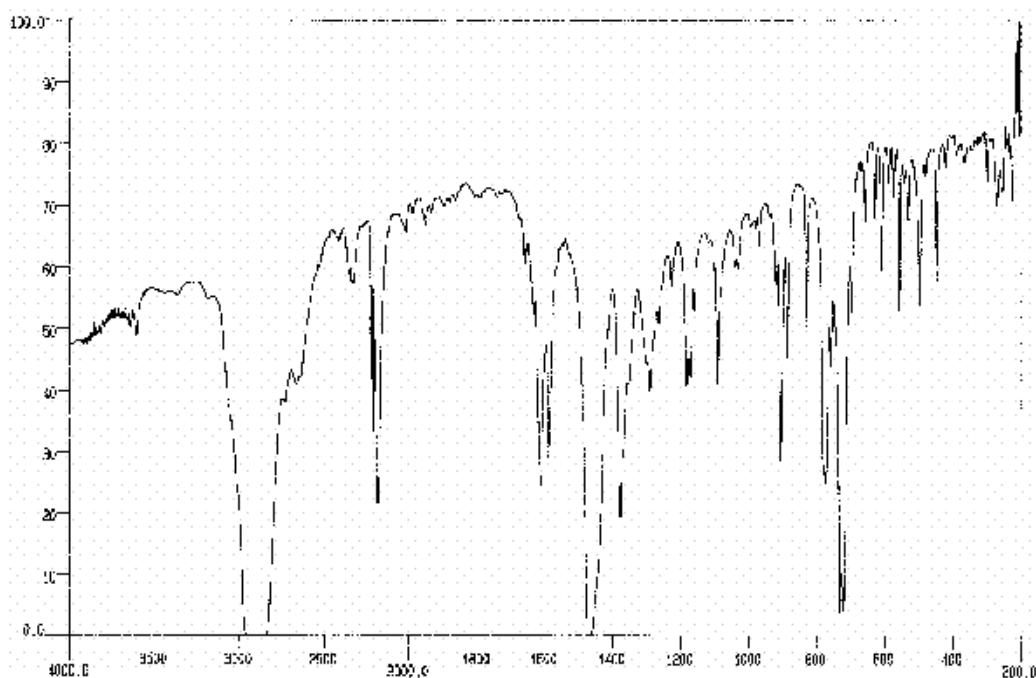
**$^{13}\text{C}$  (75 MHz):** 171,3 (C=N), 149,6 y 147,8 ( $\text{N}\equiv\text{C}_{\text{Xy}}$  y  $\text{C}_{\text{ipsoXy(i)}}$ ), 135,8 (6C,  $\text{C}_{\text{ortoXy(i+c)}}$ ), 134,0, 132,2, 131,5, 130,2 y 128,8 (CH), 128,1 (2C,  $\text{C}_{\text{paraXy(c)}}$ ), 128,0 (4C,  $\text{C}_{\text{metaXy(c)}}$ ), 126,5 (2C,  $\text{C}_{\text{ipsoXy(c)}}$ ), 123,7 (CH), 118,7 y 108,8 ( $\text{N}\equiv\text{C}$  y  $\text{C}_{2\text{Ar}}$ ), 19,0 (2C,  $\text{Me}_{\text{Xy(i)}}$ ), 18,6 (4C,  $\text{Me}_{\text{Xy(c)}}$ ).

**Análisis elemental (%):** C: 60,12      H: 4,97      N: 8,58  
 $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{BrN}_4\text{Pd}$  requiere: C: 59,88      H: 4,58      N: 8,22

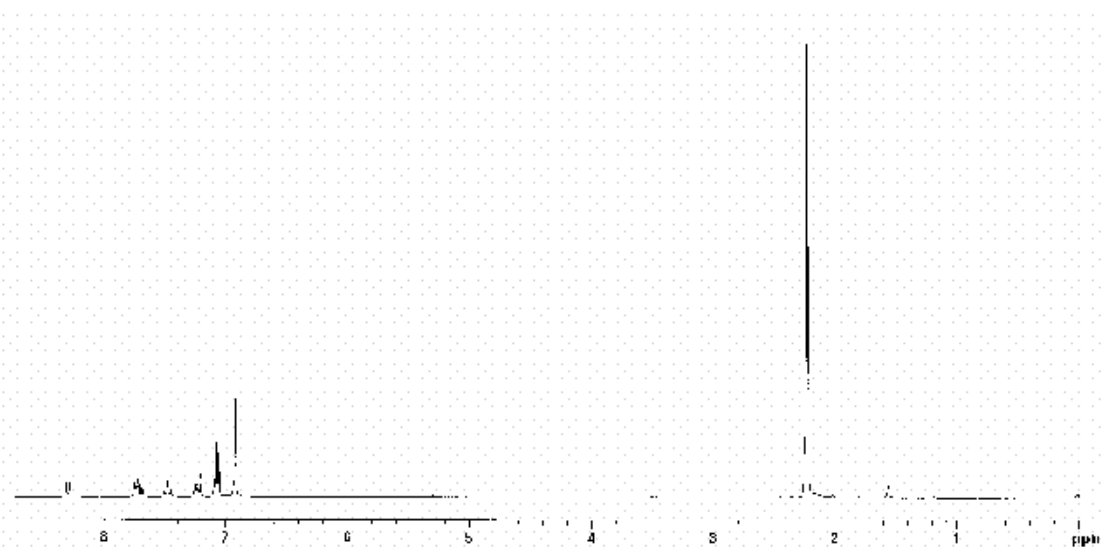
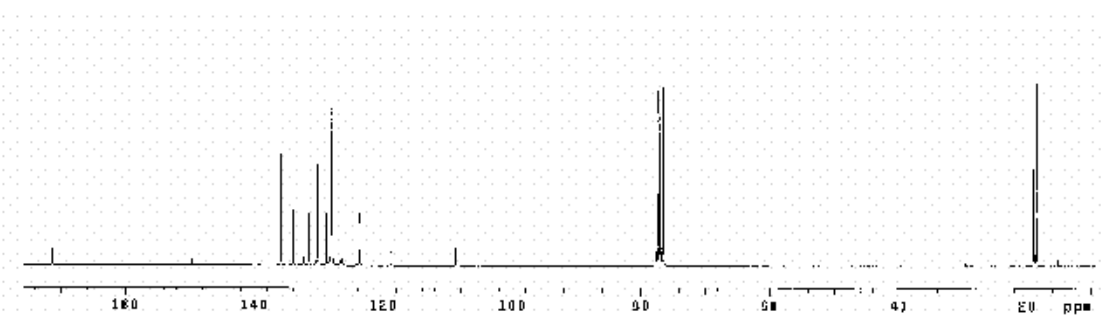
**Punto de fusión:** 136-140 °C (desc.).

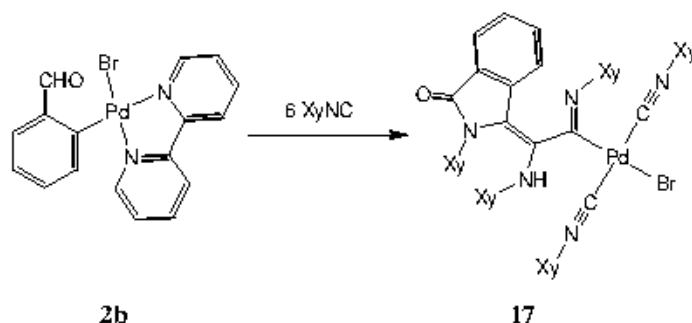
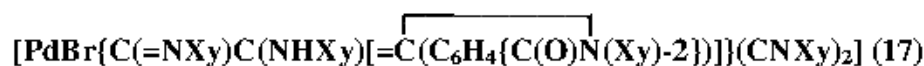
**Solubilidad:** Soluble en acetona y  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Insoluble en  $\text{Et}_2\text{O}$  y hexano.

**Rayos X:** Se obtuvieron monocristales por difusión lenta de hexano en una disolución del compuesto en acetona.



Espectro de IR de 16d

Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 16dEspectro de <sup>13</sup>C-RMN de 16d



A una disolución de **2b** (300 mg, 0,67 mmol) en acetona (20 cm<sup>3</sup>) y bajo N<sub>2</sub> se le adiciona XyNC (440 mg, 3,35 mmol). Se forma una suspensión naranja que se agita a t.a. durante 16 h. El precipitado es **17**, de color naranja intenso, que se separa por filtración y se lava con abundante acetona (10x10 cm<sup>3</sup>). Rendimiento: 214 mg, 34%.

**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ : 2178 cm<sup>-1</sup>  
 $\nu(\text{C}=\text{O})$ : 1704 cm<sup>-1</sup>  
 $\nu(\text{C}=\text{N})$ : 1672 cm<sup>-1</sup>

**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

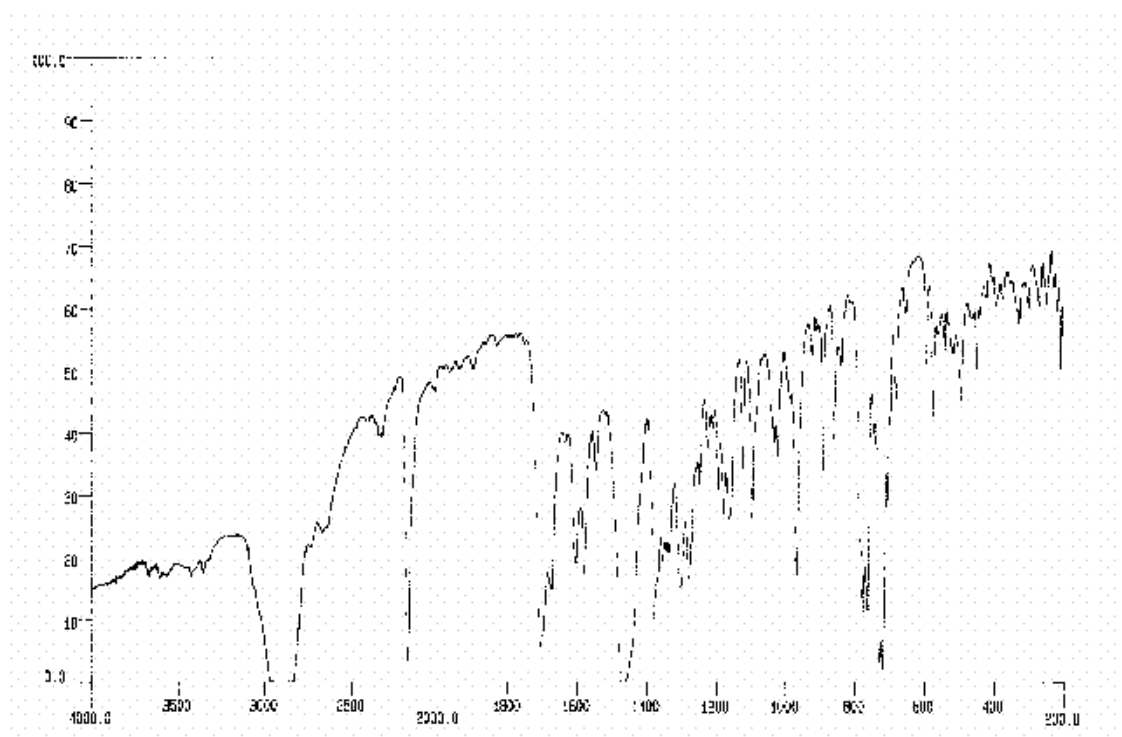
**<sup>1</sup>H (300 MHz):** 8,42 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8, 1H), 8,00 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7, 1H), 7,61 (td, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 1, 1H), 7,53 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7, 1H), 7,19-7,14 (m, 2H), 7,01-6,93 (m, 7H), 6,77-6,71 (m, 3H), 6,65-6,31 (m, 2H), 6,56-6,51 (m, 1H), 2,65 (s, 6H, Me), 2,19 (s, 12H, Me), 1,96, 1,95 (s, 6H, Me).

**Análisis elemental (%):** C: 64,49 H: 5,18 N: 7,22  
 C<sub>52</sub>H<sub>50</sub>BrN<sub>5</sub>PdO requiere: C: 65,93 H: 5,32 N: 7,39

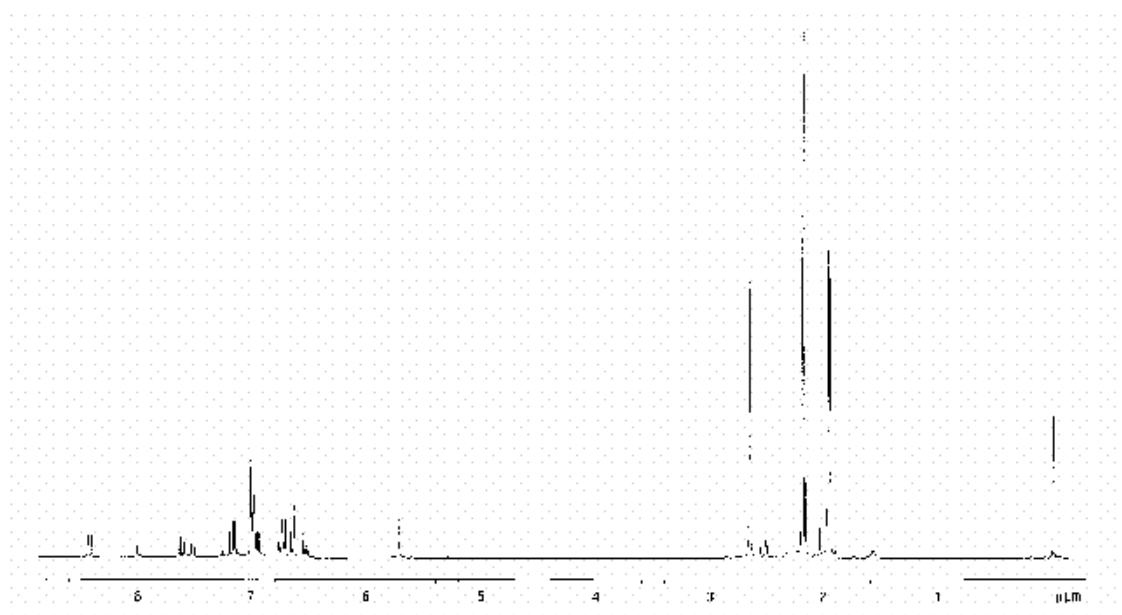
**Punto de fusión:** 150-152 °C (desc.)

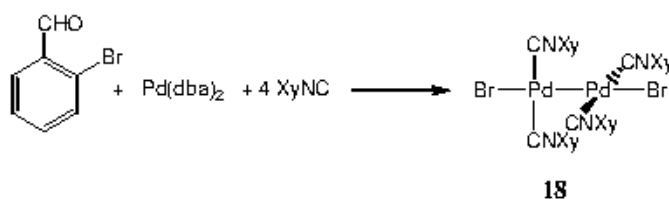
**Solubilidad:** Soluble en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e insoluble en acetona, Et<sub>2</sub>O y hexano.

**Rayos X:** Se obtuvieron monocristales por difusión lenta de pentano en una disolución del compuesto en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



Espectro de IR de 17

Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 17

*trans*-[Pd<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(XyNC)<sub>4</sub>] (**18**)

A una suspensión de "[Pd(dba)<sub>2</sub>]" (300 mg, 0,52 mmol) y XyNC (274 mg, 2,09 mmol) en tolueno desoxigenado (15 cm<sup>3</sup>) y bajo N<sub>2</sub>, se le adiciona *orto*-bromobenzaldehído en exceso del 50% (90 cm<sup>3</sup>, 0,78 mmol). La suspensión se calienta a reflujo durante 5 h y luego se deja agitando a t.a. durante 16 h más, sin que se produzca cambio apreciable de color. A continuación se evapora el tolueno y el residuo se extrae con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4x10 cm<sup>3</sup>) y se filtra sobre SO<sub>4</sub>Mg. El filtrado, de color amarillo, se lleva a sequedad y por adición de Et<sub>2</sub>O (15 cm<sup>3</sup>) precipita **18**, de color amarillo. Rendimiento: 166 mg, 71%.

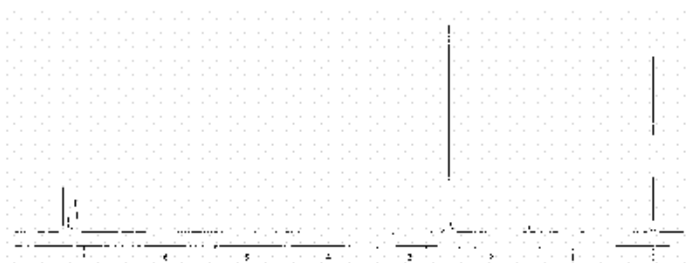
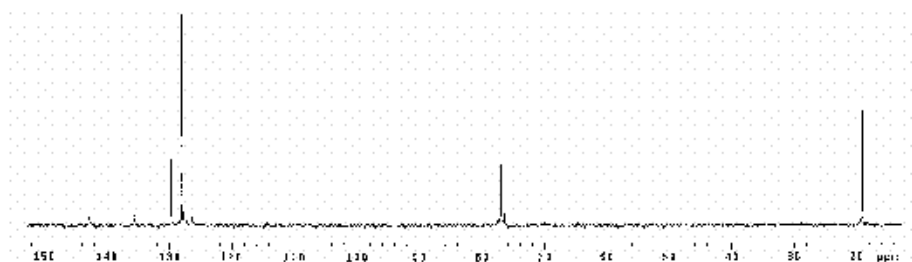
**Datos de R.M.N. δ(ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

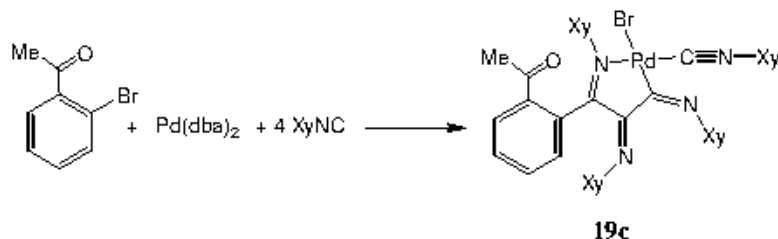
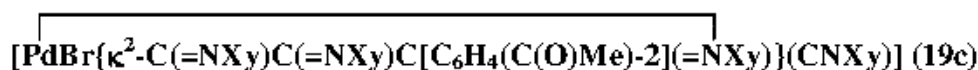
Los de <sup>1</sup>H coinciden con los que se encuentran en la bibliografía,<sup>[11]</sup> los de <sup>13</sup>C no estaban publicados.

<sup>1</sup>H (300 MHz): 7,25-7,09 (varios multipletes, 12 H), 2,52 (s, 24 H, Me).

<sup>13</sup>C (50 MHz): 142,9 (NC), 135,6 (CMe), 129,8 (CH), 128,0 (CH), 126,4 (C-NC), 19,1 (Me).

**Rayos X:** Se obtuvieron monocristales por difusión lenta de hexano en una disolución del compuesto en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de **18**Espectro de <sup>13</sup>C-RMN de **18**



A una suspensión de "[Pd(dba)<sub>2</sub>]" (200 mg, 0,35 mmol) y XyNC (184 mg, 1,4 mmol) en tolueno desoxigenado (15 cm<sup>3</sup>) y bajo N<sub>2</sub>, se le adiciona *orto*-bromacetofenona en exceso del 50% (0,070 cm<sup>3</sup>, 0,52 mmol). La suspensión se calienta a reflujo durante 5 h y luego se deja agitando a t.a. durante 16 h más, sin que se produzca cambio apreciable de color. A continuación se evapora el tolueno y el residuo se extrae con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4x10 cm<sup>3</sup>) y se filtra sobre SO<sub>4</sub>Mg. El filtrado, de color rojo, se lleva a sequedad y por adición de Et<sub>2</sub>O (15 cm<sup>3</sup>) precipita **19c**, de color amarillo. Rendimiento: 183 mg, 63%.

**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{C=O})$ : 1676 cm<sup>-1</sup>  
 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ : 2190 cm<sup>-1</sup>  
 $\nu(\text{C=N})$ : 1644 cm<sup>-1</sup>

**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

**<sup>1</sup>H (300 MHz):** 7,97-7,94 (m, 1H), 7,52-7,44 (m, 2H), 7,29-7,27 (m, 1H), 7,10-6,78 (varios m, 10H), 6,35-6,28 (m, 2H), 2,73, 2,66, 2,64 y 2,21 (s, 3H, Me), 2,16 (s, 6H, Me), 2,08, 1,90 y 1,09 (s, 3H, Me).

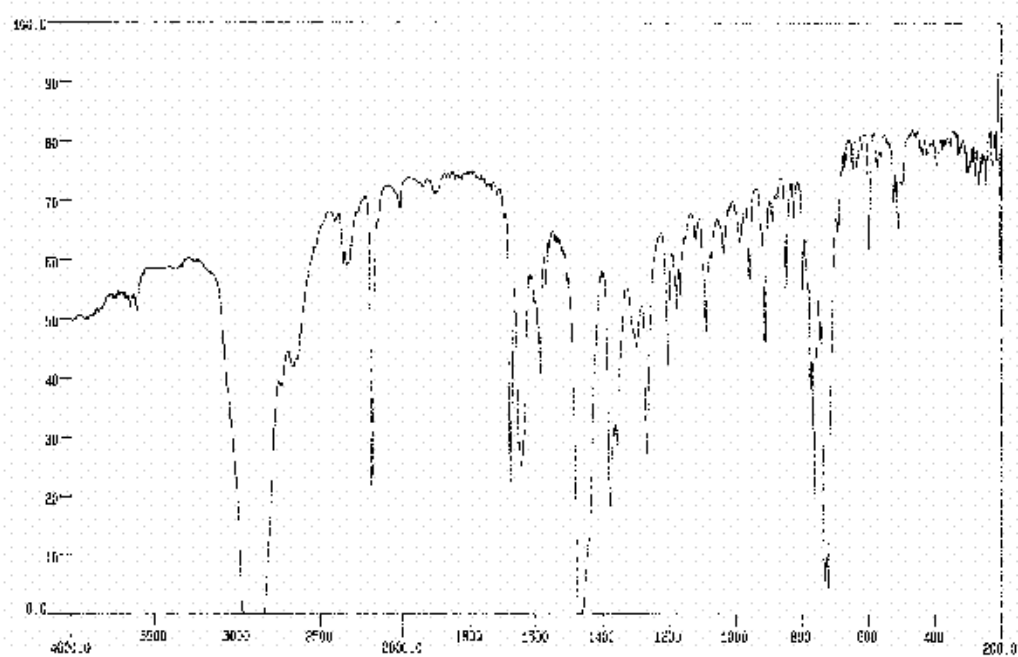
**<sup>13</sup>C (50 MHz):** 197,1 (CO), 176,3, 172,3 y 169,2 (C=N), 151,0, 147,6, 143,6, 135,9 y 134,6 (C), 132,6 (CH), 132,1 y 131,1 (C), 130,5 (CH), 129,2 (C), 129,1, 128,9, 128,2, 127,6, 127,4, 127,3, 127,3, 126,7 y 126,6 (CH), 126,1 (C), 123,7 y 123,3 (CH), 121,8 (C), 27,1 (MeCO), 20,5, 19,9, 18,6, 18,4, y 17,4 (Me).

**Análisis elemental (%):** C: 63,36      H: 5,32      N: 6,91  
 C<sub>44</sub>H<sub>43</sub>BrN<sub>4</sub>OPd requiere: C: 63,66      H: 5,22      N: 6,75

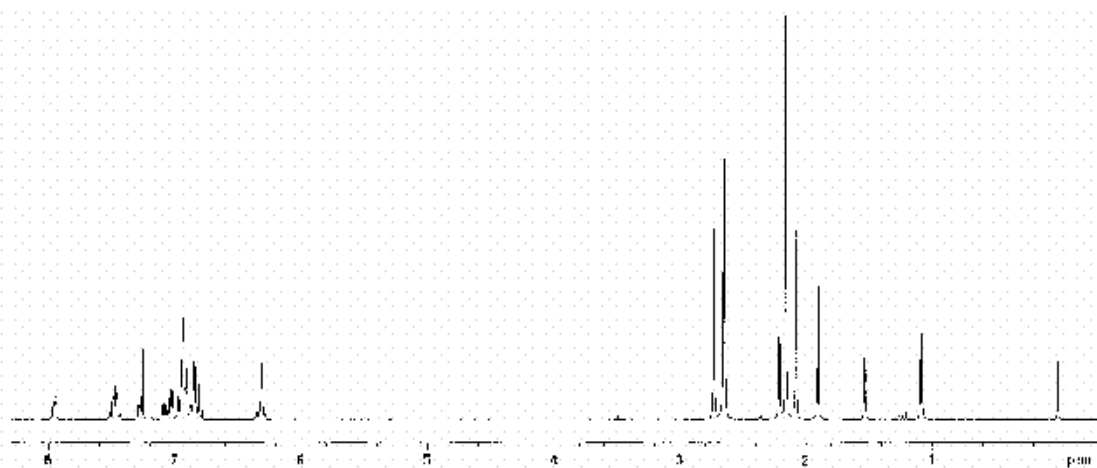
**Punto de fusión:** 243°C (desc.)

**Solubilidad:** Es soluble en acetona y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Muy ligeramente soluble en Et<sub>2</sub>O e insoluble en hexano.

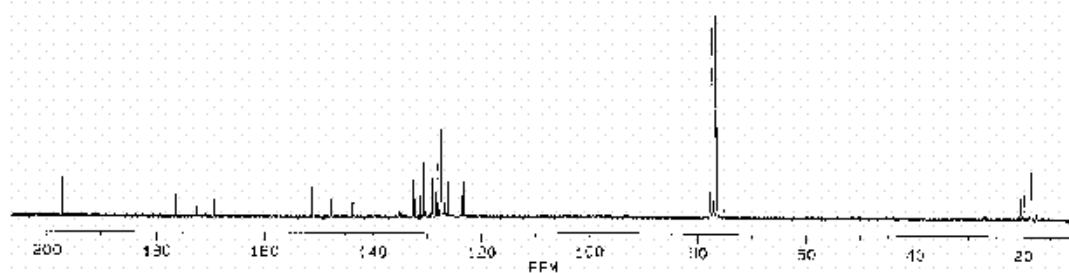
**Rayos X:** Se obtuvieron monocristales por difusión lenta de hexano en una disolución del compuesto en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



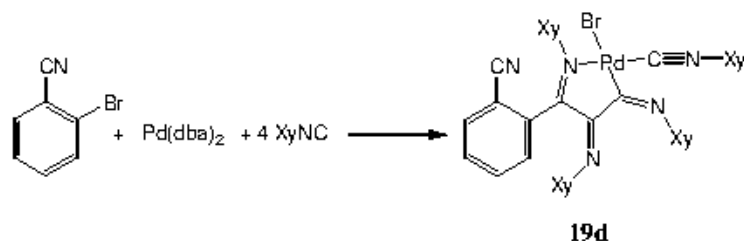
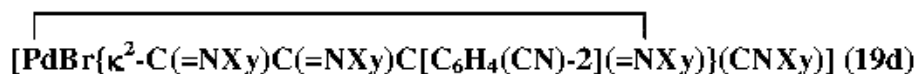
**Espectro de IR de 19c**



**Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de 19c**



**Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de 19c**



A una suspensión de "[Pd(dba)<sub>2</sub>]" (300 mg, 0,52 mmol) y XyNC (274 mg, 2,09 mmol) en tolueno desoxigenado (15 cm<sup>3</sup>) y bajo N<sub>2</sub>, se le adiciona *orto*-bromobenzonitrilo en exceso del 50% (142mg, 0,78 mmol). La suspensión se calienta a reflujo durante 5h y luego se deja agitando a t.a. durante 16 h más, sin que se produzca cambio apreciable de color. A continuación se evapora el tolueno y el residuo se extrae con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4x10 cm<sup>3</sup>) y se filtra sobre SO<sub>4</sub>Mg. El filtrado, de color rojo, se lleva a sequedad y por adición de Et<sub>2</sub>O (15 cm<sup>3</sup>) precipita **19d**, de color rojo-anaranjado. Rendimiento: 271 mg, 64%.

**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ : 2224 cm<sup>-1</sup> (débil, CN terminal)  
 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ : 2194 cm<sup>-1</sup> (intensa, Pd-C≡N-Ar)  
 $\nu(\text{C}=\text{N})$ : 1642 cm<sup>-1</sup>

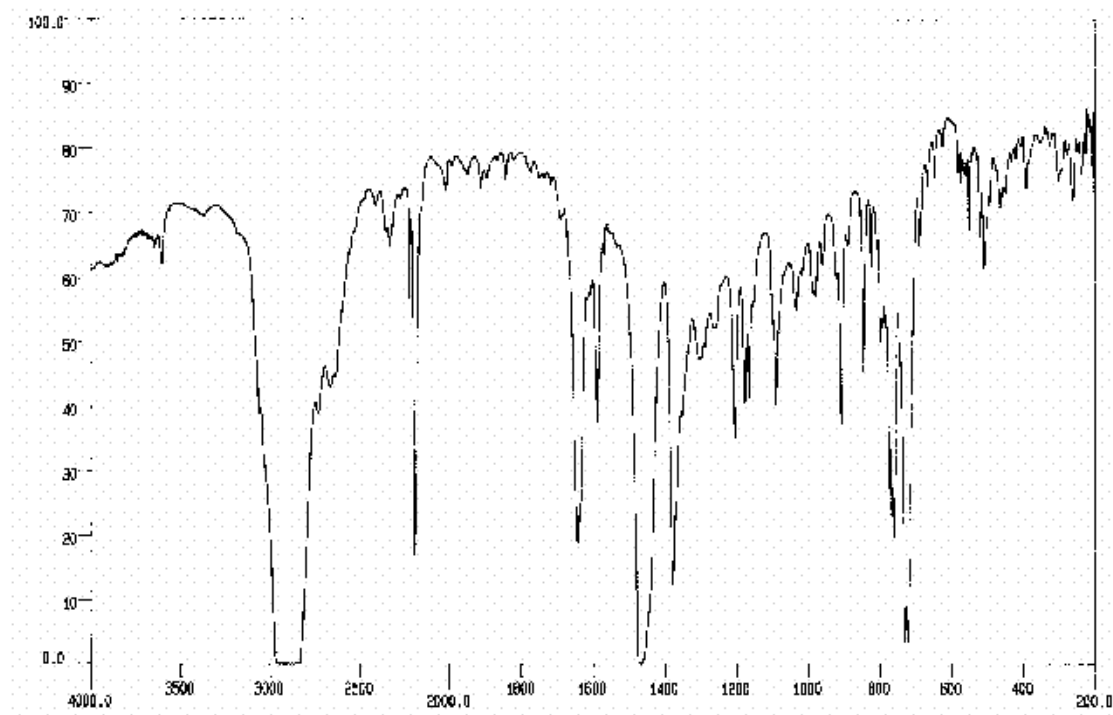
**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

**<sup>1</sup>H (300 MHz):** 7,78-7,72 (m, 1H), 7,50-7,44 (m, 2H), 7,25-7,17 (m, 1H), 7,12-6,78 (varios m, 10H), 6,43-6,41 (m, 1H), 6,33 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7, 1H), 2,63, 2,29, 2,28 y 2,25 (s, 3H, Me), 2,15 (s, 6H, Me), 2,14 y 1,36 (s, 3H, Me).

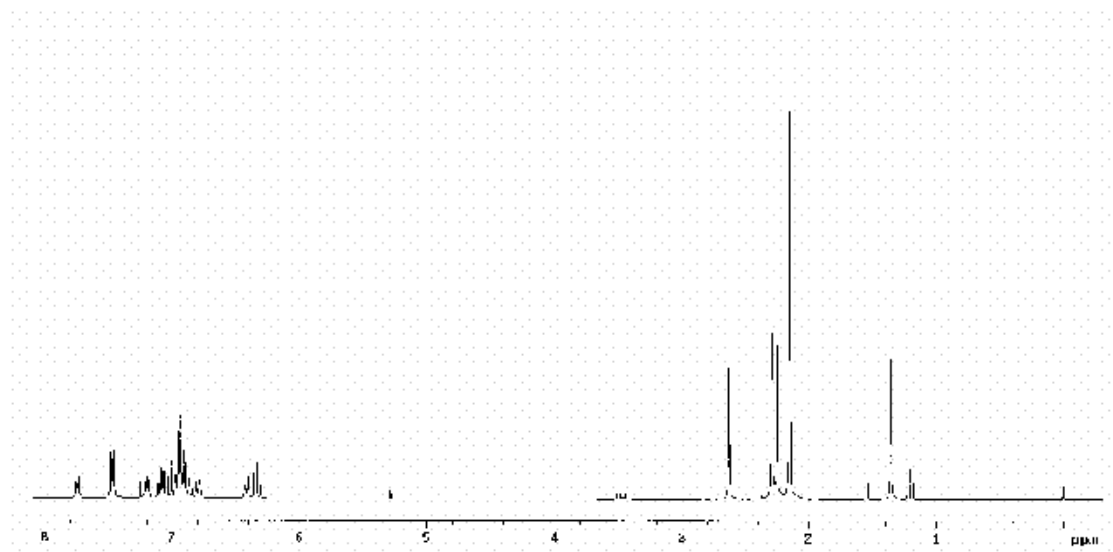
**Análisis elemental (%):** C: 63,57      H: 4,97      N: 8,53  
 C<sub>43</sub>H<sub>40</sub>BrN<sub>5</sub>Pd requiere: C: 63,51      H: 4,96      N: 8,61

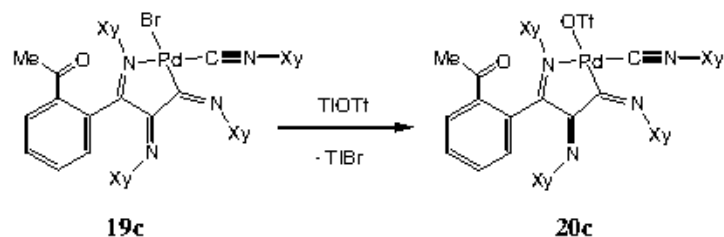
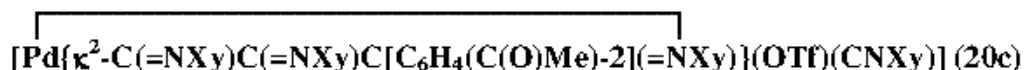
**Punto de fusión:** 148-150°C (desc.)

**Solubilidad:** Es soluble en acetona y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Muy ligeramente soluble en Et<sub>2</sub>O e insoluble en hexano.



Espectro de IR de 19d

Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 19d



A una disolución de **19c** (162 mg, 0,19 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $15 \text{ cm}^3$ ) se le adiciona TfOTf (69 mg, 0,19 mmol). Se forma una suspensión de color rojo anaranjado que se agita a t.a. durante 19h, sin que se produzca cambio apreciable de color. A continuación se filtra sobre celita y el filtrado, de color rojo anaranjado, se concentra. Por adición de  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $15 \text{ cm}^3$ ) precipita **20c** como un sólido amarillo. Rendimiento: 125 mg, 72%.

**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ,  $\nu(\text{C}=\text{N})$ : 1672, 1662, 1644  $\text{cm}^{-1}$   
 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ : 2202  $\text{cm}^{-1}$   
 $\nu(\text{S}=\text{O})$ : 1308  $\text{cm}^{-1}$ .

**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

**$^1\text{H}$  (300 MHz):** 8,00 (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 1$ , 1H), 7,56-7,45 (m, 2H), 7,22-6,80 (varios m, 11H), 6,49 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7$ , 1H), 6,24 (d ancho,  $^3J_{\text{HH}} = 7$ , 2H), 2,80, 2,67, 2,66 y 2,24 (s, 3H, Me), 2,16 (s, 6H, Me), 2,03, 1,90 y 0,98 (s, 3H, Me).

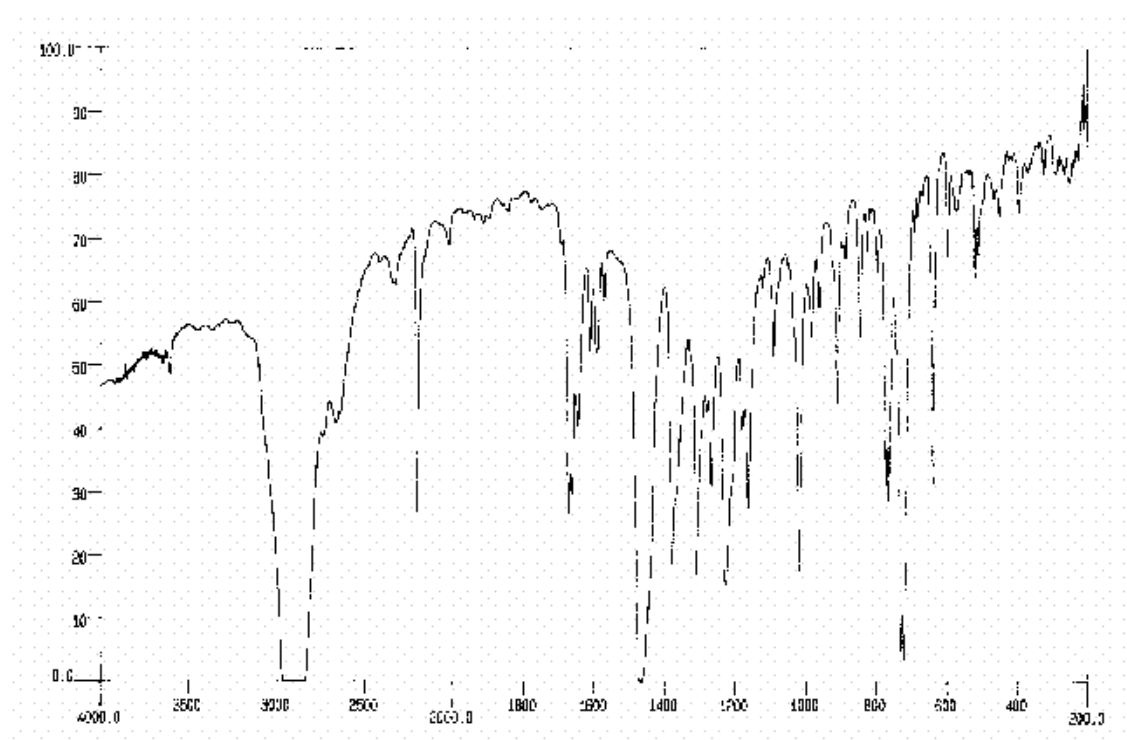
**Análisis elemental (%):** C: 60,08 H: 4,90 N: 6,19 S:3,13  
 $\text{C}_{45}\text{H}_{43}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_4\text{PdS}$  requiere: C: 60,10 H: 4,82 N: 6,13 S:3,57

**Conductividad:** 124  $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ .

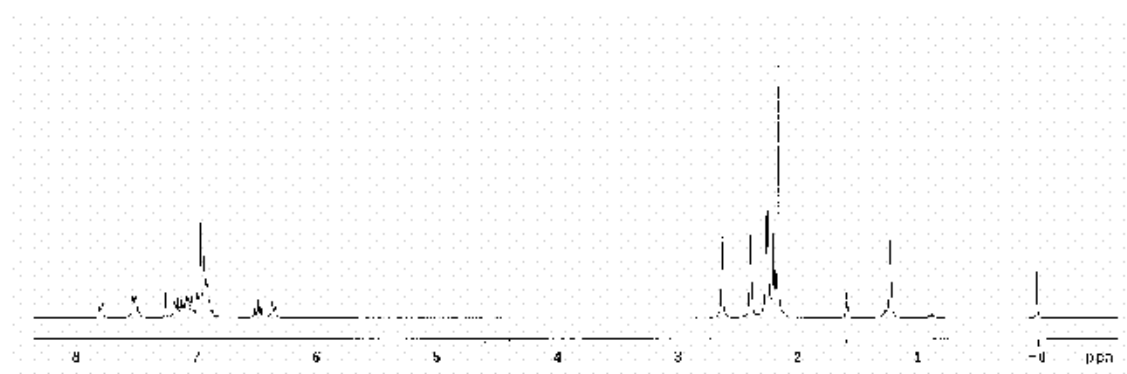
**Punto de fusión:** 165-170 °C (desc.)

**Solubilidad:** Soluble en acetona y  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Insoluble en  $\text{Et}_2\text{O}$  y hexano.

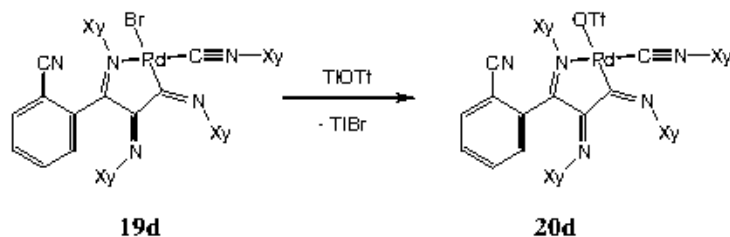
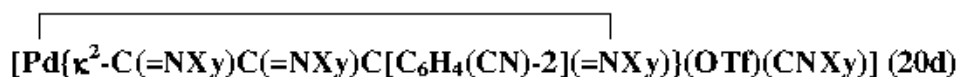
**Rayos X:** Se obtuvieron monocristales por difusión lenta de hexano en una disolución del compuesto en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



**Espectro de IR de 20c**



**Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 20c**



A una disolución de **19d** (100 mg, 0,12 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $15 \text{ cm}^3$ ) se le adiciona TfOTf (44 mg, 0,12 mmol). Se forma una suspensión de color rojo anaranjado que se agita a t.a. durante 15h, sin que se produzca cambio apreciable de color. A continuación se filtra sobre celita y el filtrado, de color rojo anaranjado, se concentra. Se adiciona  $\text{Et}_2\text{O}$  ( $15 \text{ cm}^3$ ) y se hace vacío, de forma que parte del  $\text{Et}_2\text{O}$  se evapora, produciéndose un enfriamiento que favorece la precipitación de **20d** como un sólido rojo. Rendimiento: 82 mg, 77%.

**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ :  $2226 \text{ cm}^{-1}$  (débil, CN terminal)  
 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ :  $2210 \text{ cm}^{-1}$  (intensa, Pd-C $\equiv$ N-Xy)  
 $\nu(\text{C}=\text{N})$ :  $1660, 1634 \text{ cm}^{-1}$   
 $\nu(\text{S}=\text{O})$ :  $1316 \text{ cm}^{-1}$ .

**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

$^1\text{H}$  (300 MHz): 7,80-7,78 (m, 1H), 7,56-7,48 (m, 2H), 7,19-6,88 (varios m, 11H), 6,49 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 8$ , 1H), 6,36 (d ancho,  $^3J_{\text{HH}} = 8$ , 2H), 2,63, 2,40, 2,27, 2,25 y 2,20 (s, 3H, Me), 2,17 (s, 6H, Me), 1,23 (s, 3H, Me).

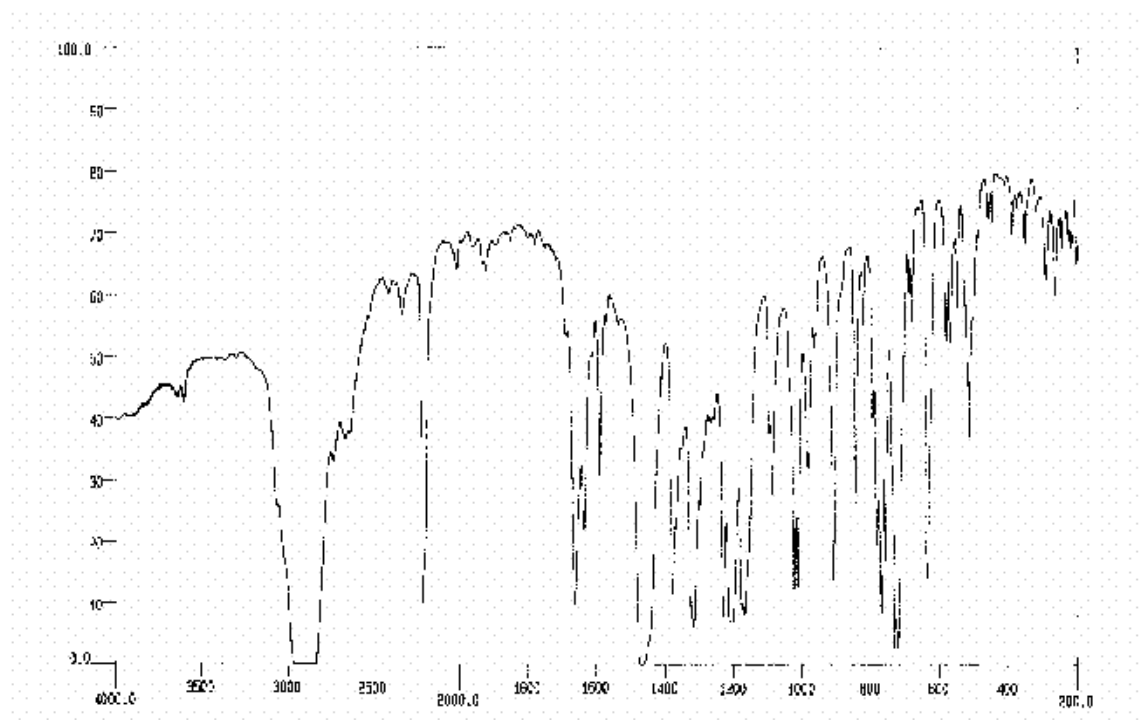
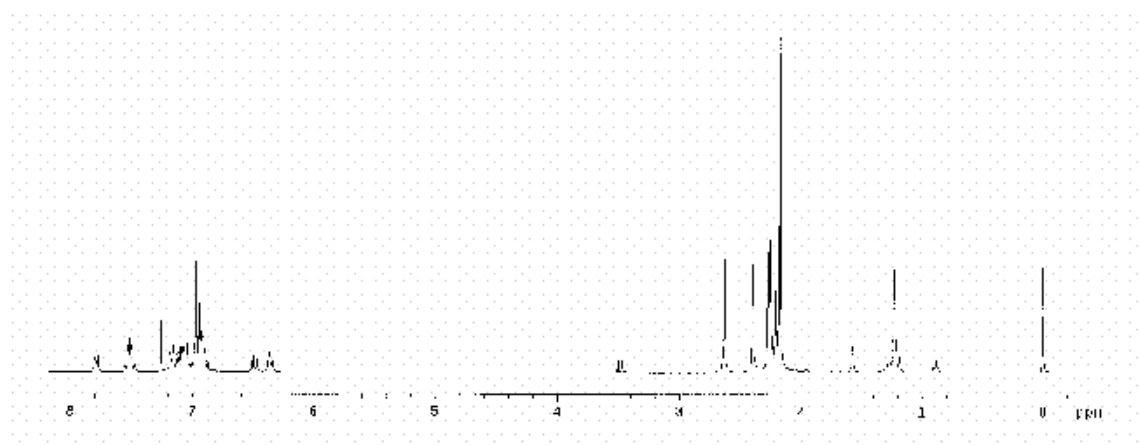
**Análisis elemental (%):** C: 60,11 H: 4,74 N: 8,06 S: 3,20  
 $\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{F}_3\text{N}_5\text{O}_3\text{PdS}$  requiere: C: 59,90 H: 4,57 N: 7,94 S: 3,63

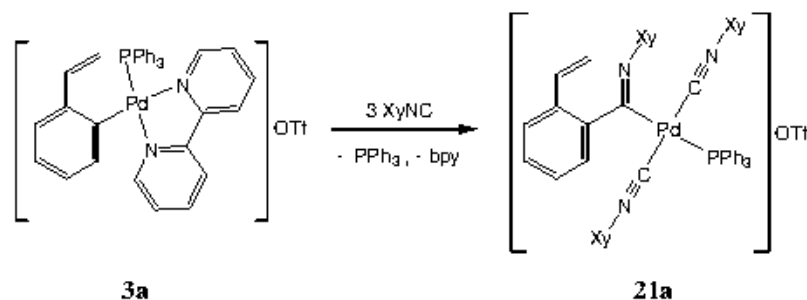
**Conductividad:**  $112 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ .

**Punto de fusión:** 255-257 °C (desc.)

**Solubilidad:** Soluble en acetona y  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Insoluble en  $\text{Et}_2\text{O}$  y hexano.

**Rayos X:** Se obtuvieron monocristales por difusión lenta de hexano en una disolución del compuesto en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

**Espectro de IR de 20d****Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 20d**

*trans*-[Pd{C(=NXy){C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH=CH<sub>2</sub>)-2}}](CNXy)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)]OTf (**21a**)

Se burbujea N<sub>2</sub> durante unos minutos por un matraz que contiene 15 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. A continuación, y bajo N<sub>2</sub>, se adicionan **3a** (200 mg, 0,27 mmol) y XyNC (104 mg, 0,81 mmol) y la disolución amarilla resultante se deja agitar durante 1 h a t.a. A continuación se evapora el CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se adicionan 20 cm<sup>3</sup> de Et<sub>2</sub>O. Se hace vacío, de forma que parte del Et<sub>2</sub>O se evapora, produciéndose un enfriamiento que favorece la precipitación de **21a**, de color amarillo. Rendimiento: 254 mg, 94 %.

**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ : 2176 y 2196 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{C}=\text{N})$ : 1618 cm<sup>-1</sup>  
 $\nu(\text{S}=\text{O})$ : 1032, 1274 cm<sup>-1</sup>

**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

**<sup>1</sup>H (200 MHz):** 7,8-7,2 (varios m, 20H), 7,00-7,11 (m, 9H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5,66 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 17, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1, 1H, CH=CH<sub>2</sub> H *trans* a H), 5,35 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 11, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1, 1H, CH=CH<sub>2</sub> H *cis* a H), 2,18 (s, 6H, Me), 1,74 (s, 12H, Me).

**<sup>31</sup>P (121 MHz):** 11,8 (s).

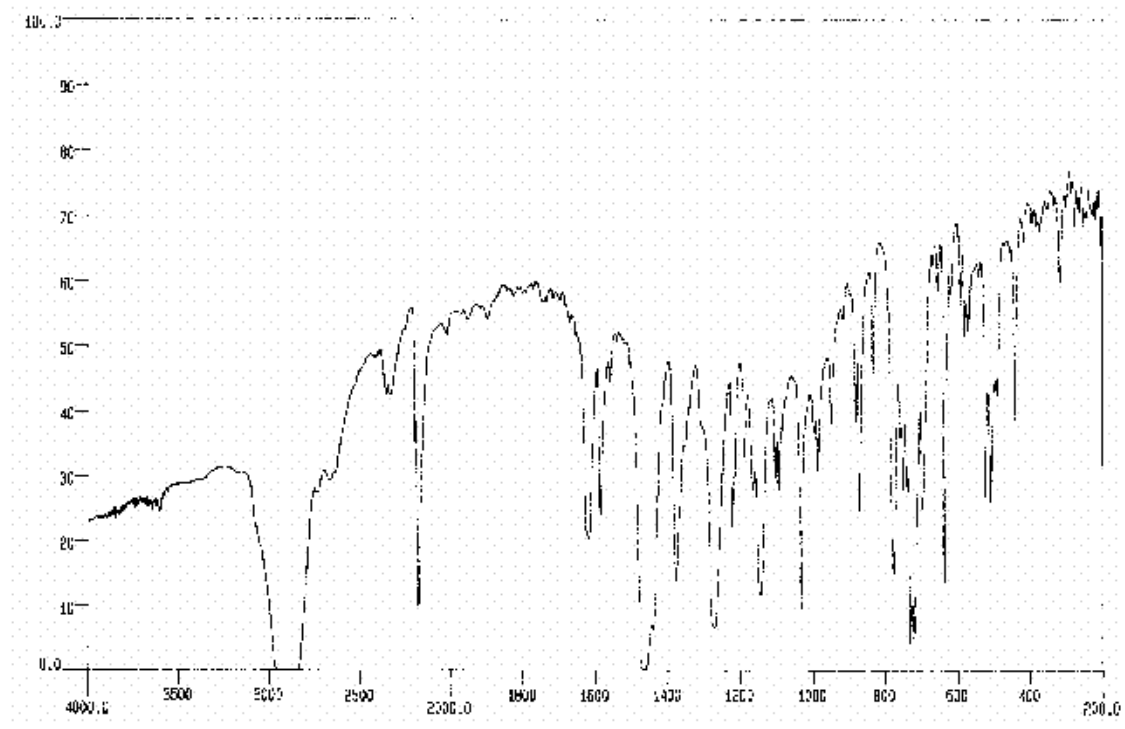
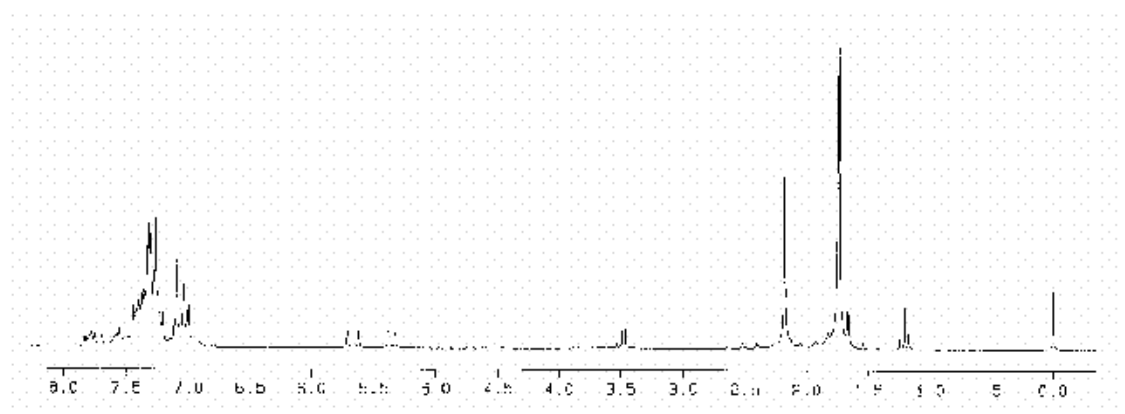
**Análisis elemental (%):** C: 63,72    H: 5,10    N: 4,52    S: 2,96  
 C<sub>54</sub>H<sub>49</sub>F<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>PPdS requiere: C: 63,94    H: 4,87    N: 4,14    S: 3,16

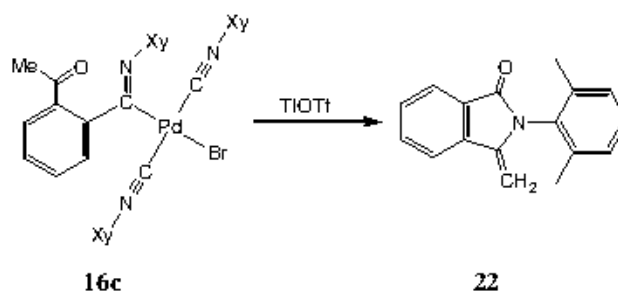
**Conductividad:** 136 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup> mol<sup>-1</sup>.

**Punto de fusión:** 110 °C (desc.).

**Solubilidad:** Soluble en acetona y CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Insoluble en Et<sub>2</sub>O y hexano.

**Rayos X:** Se obtuvieron monocristales por difusión de vapor de Et<sub>2</sub>O en una disolución del compuesto en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**Espectro de IR de 21a****Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 21a**

**2-(2,6-Dimetilfenil)-3-metilen-2,3-dihidroisoindol-1-ona (22)**

A una disolución de **16c** (300 mg, 0,43 mmol) en 15 cm<sup>3</sup> de acetona se le adiciona TiOTf (152 mg, 0,43 mmol). La suspensión resultante se agita durante 16 h a temperatura ambiente, tomando primero un color verdoso y después negro. Se filtra sobre celita y la disolución resultante, de color naranja rojizo, se concentra y se cromatografía en una placa fina preparativa, usando como eluyente una mezcla 1:1 de hexano-éter. Se recoge la banda con R<sub>f</sub>=0,7, que es incolora. El producto se extrae con acetona (30 cm<sup>3</sup>), y la disolución resultante se agita con MgSO<sub>4</sub> anhidro y se filtra. Por evaporación de la acetona se obtiene **22**, como un sólido blanco. Por recristalización de Et<sub>2</sub>O se obtienen cristales incoloros. Rendimiento: 70 mg, 65%.

**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{C}=\text{O})$ : 1794 cm<sup>-1</sup>.

**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

<sup>1</sup>H (300 MHz): 7,87 (dt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7,70 (dt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7,58 (td, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7,49 (td, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7,21-7,09 (m, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5,07 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 2, 1H, CH<sub>2</sub>), 4,32 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 2, 1H, CH<sub>2</sub>), 2,04 (s, 6H, Me).

<sup>13</sup>C (75 MHz): 166,2 (CO), 141,5 (C), 137,3 (2C, C-Me), 136,3 (C), 132,1 (CH), 129,6 (CH), 129,5 (C), 129,0 (CH), 128,4 (2C, CH-CMe), 123,6 (CH), 120,2 (CH), 89,7 (CH<sub>2</sub>), 17,7 (2C, Me).

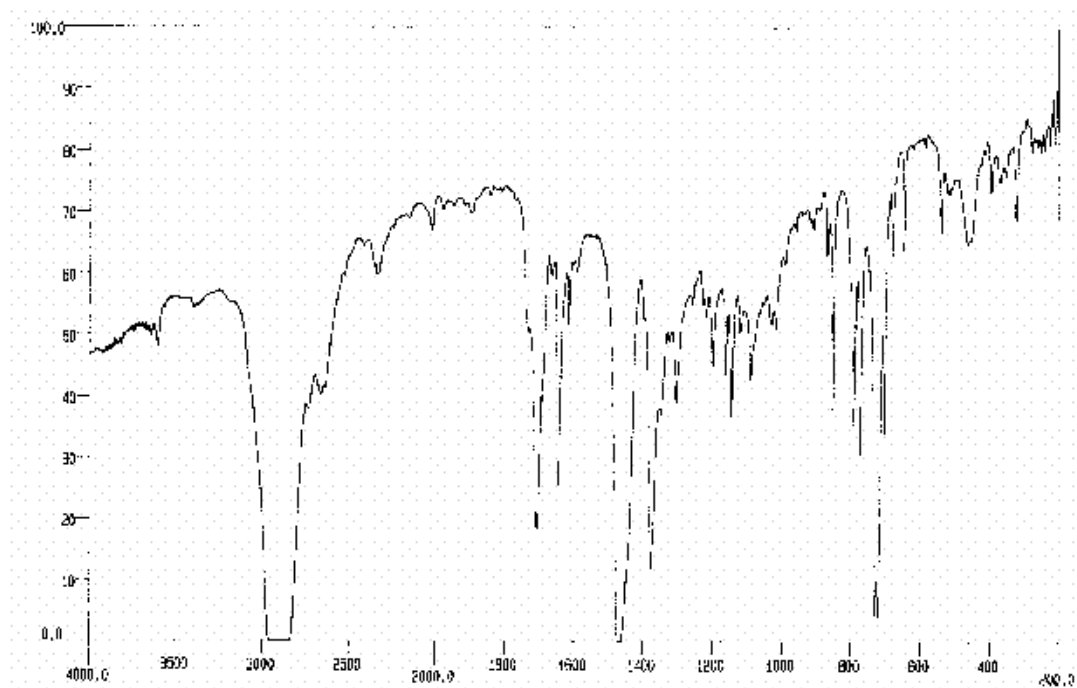
<b>Análisis elemental (%):</b>	C: 81,61	H: 6,43	N: 5,81
C <sub>17</sub> H <sub>15</sub> NO requiere:	C: 81,90	H: 6,06	N: 5,62

**Espectro de masas EI m/z (abundancia relativa):** 501 (15), 500 (37), 251 (M<sup>+</sup>+2, 51), 250 (M<sup>+</sup>+1, 100), 232 (12), 217 (11), 105 (22), 79 (13), 77 (11).

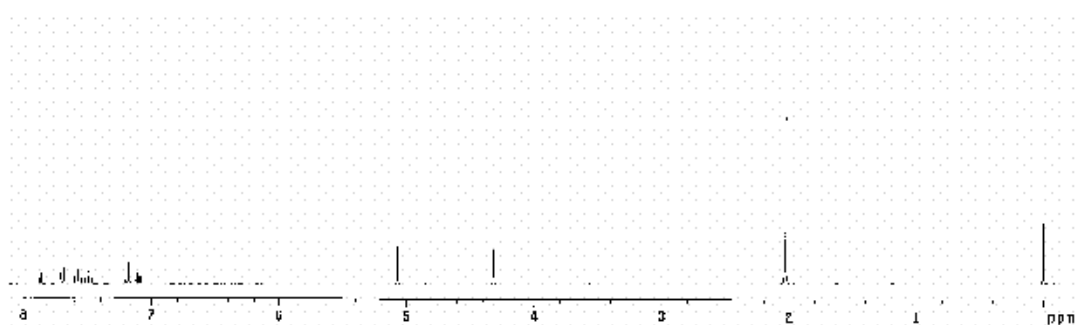
**Punto de fusión:** 83 °C.

**Solubilidad:** Soluble en acetona,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ . Muy poco soluble en hexano y pentano a t.a., aunque sí se disuelve en caliente.

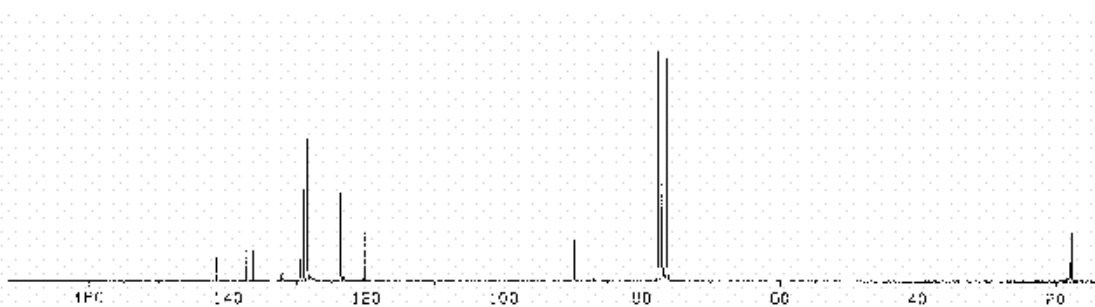
**Rayos X:** Se obtuvieron monocristales por enfriamiento de una disolución del compuesto en pentano.



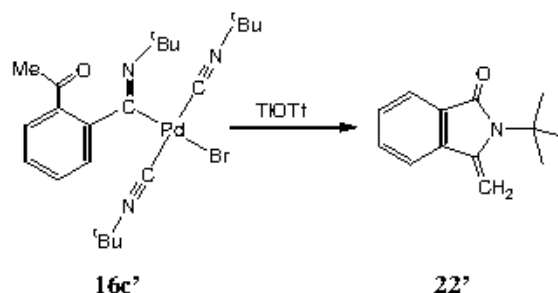
Espectro de IR de 22



Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de 22



Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de 22

**2-tert-Butil-3-metilen-2,3-dihidroisindol-1-ona (22')**

A una disolución de **16c'** (1100 mg, 1,98 mmol) en 15 cm<sup>3</sup> de acetona se le adiciona TfOTf (701 mg, 1,98 mmol). Inmediatamente se forma una suspensión negra que se agita durante 16 h a temperatura ambiente. A continuación se filtra sobre celita y la disolución resultante, de color marrón muy oscuro, se lleva a sequedad. El residuo se extrae con 25 cm<sup>3</sup> de pentano y la disolución resultante, de color amarillento, se concentra y se cromatografía en una placa fina preparativa, usando como eluyente una mezcla 1:2 de hexano-eter. Se recoge la banda con R<sub>f</sub>=0,7, que es incolora. El producto se extrae con acetona (30 cm<sup>3</sup>), se agita con MgSO<sub>4</sub> anhidro y se filtra. Por evaporación de la acetona se obtiene **22'**, como un líquido incoloro. Rendimiento: 179 mg, 45%. El producto es estable durante horas, pero al cabo de dos días se ha descompuesto para dar una mezcla compleja de productos, lo que ha impedido la obtención de análisis elementales correctos.

**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{C}=\text{O})$ : 1716 cm<sup>-1</sup>.

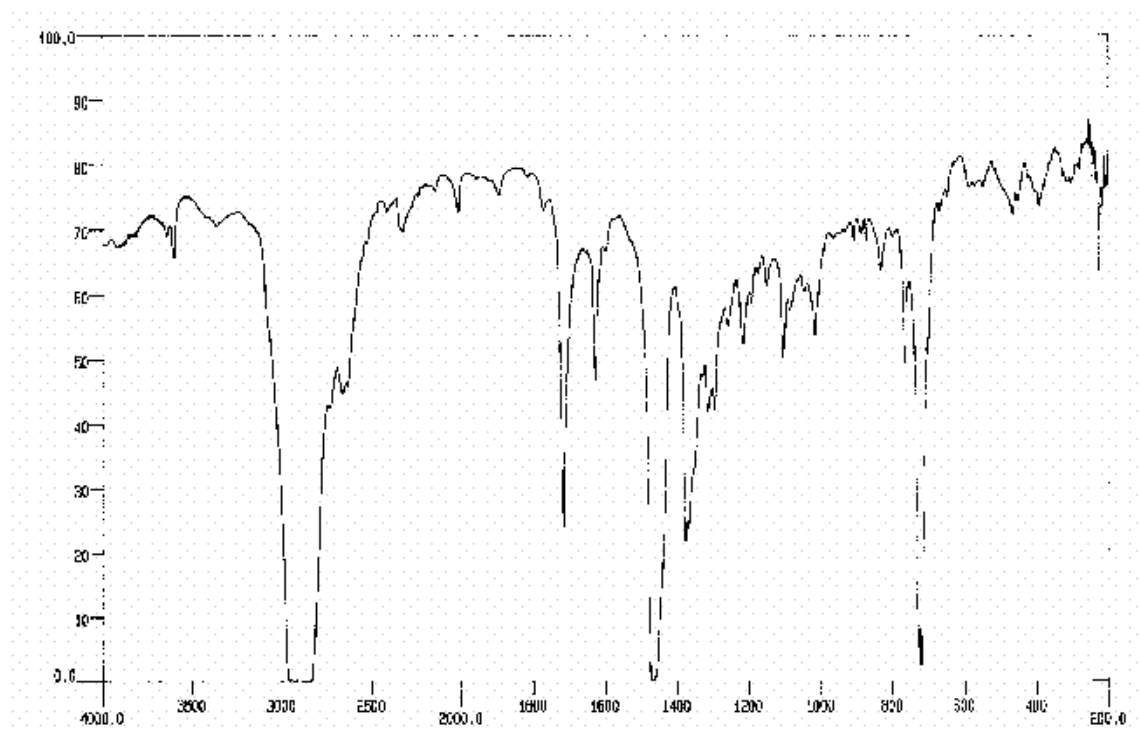
**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

**<sup>1</sup>H (300 MHz):** 7,72 (dt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7,60 (dt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7,51 (td, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7,43 (td, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 3,98 y 3,50 (sistema AB, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 2, 2H, CH<sub>2</sub>), 1,75 (s, 9H, Me).

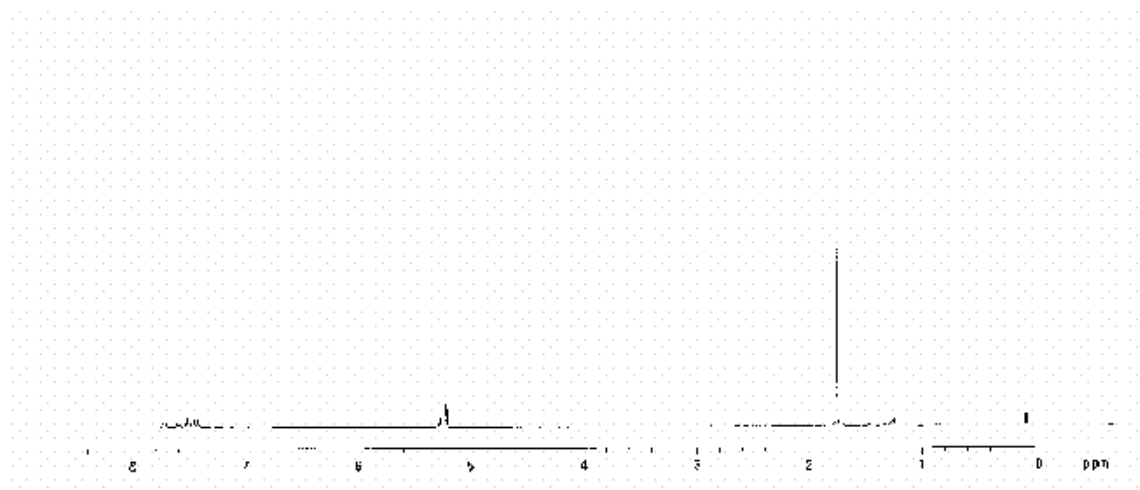
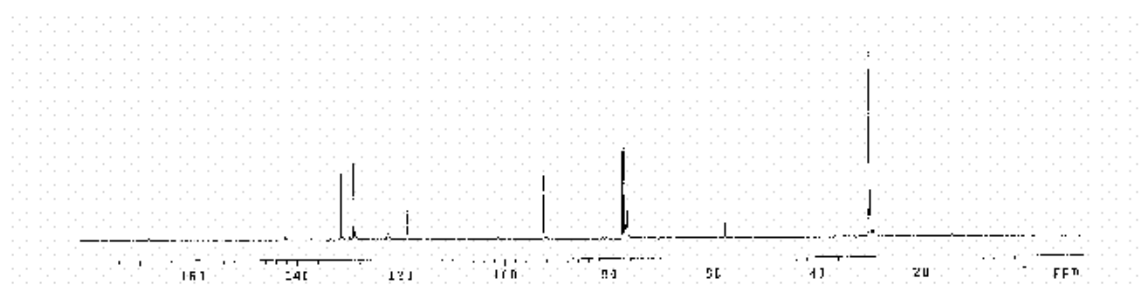
**<sup>13</sup>C (75 MHz):** 168,5 (CO), 142,1 (C), 137,4 (C), 131,5 (CH), 129,7 (C=CH<sub>2</sub>), 129,0 (CH), 122,6 (CH), 118,8 (CH), 92,5 (CH<sub>2</sub>), 57,7 (CMe<sub>3</sub>), 29,9 (CMe<sub>3</sub>).

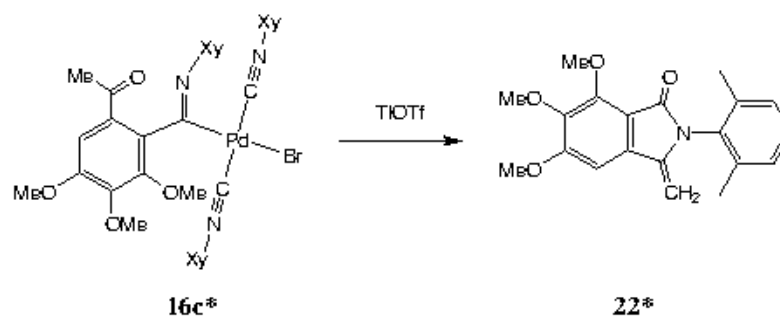
**Espectro de masas EI m/z (abundancia relativa):** 202 (M<sup>+</sup>+1, 30), 201 (M<sup>+</sup>, 93), 188 (25), 186 (40), 149 (18), 148 (34), 147 (70), 146 (86).

**Solubilidad:** Soluble en acetona, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>O, hexano y pentano.



Espectro de IR de 22'

Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 22'Espectro de <sup>13</sup>C-RMN de 22'

**2-(2,6-Dimetilfenil)-4,5,6-trimetoxi-3-metilen-2,3-dihidroisoindol-1-ona (22\*)**

A una disolución de **16c\*** (300 mg, 0,38 mmol) en 15 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> se le adiciona TlOTf (134 mg, 0,38 mmol). Inmediatamente se produce descomposición a Pd<sup>0</sup>. La suspensión se agita durante 16 h a temperatura ambiente y a continuación se filtra sobre celita. El filtrado, de color negro, se lleva a sequedad y se extrae con Et<sub>2</sub>O, obteniéndose una disolución de color amarillo claro, que se concentra y se cromatografía en una placa fina preparativa, usando Et<sub>2</sub>O como eluyente. Se recoge la banda con R<sub>f</sub>=0,75, que es incolora. El producto se extrae con acetona (30 cm<sup>3</sup>) y la disolución resultante se agita con MgSO<sub>4</sub> anhidro y se filtra. Por evaporación de la acetona se obtiene **22\***, como un sólido blanco, que puede recrystalizarse de Et<sub>2</sub>O-hexano. Rendimiento: 88 mg, 68%.

**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{C}=\text{O})$ : 1698, 1694 cm<sup>-1</sup>.

**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

<sup>1</sup>H (300 MHz): 7,25-7,12 (varios m, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7,01 (s, 1H, C<sub>6</sub>H), 5,00 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 2, 1H, CH<sub>2</sub>), 4,26 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 2, 1H, CH<sub>2</sub>), 4,15 (s, 3H, MeO), 3,97 (s, 3H, MeO), 3,91 (s, 3H, MeO), 2,09 (s, 6H, Me).

<sup>13</sup>C (75 MHz): 164,2 (CO), 157,7 (C), 151,4 (C), 143,3 (C), 141,3 (C), 137,4 (2C, C-Me), 133,6 (C), 132,4 (C), 128,7 (CH), 128,3 (2C, CH-CMe), 114,1 (C), 98,6 (CH), 88,1 (CH<sub>2</sub>), 59,4 (OMe), 58,3 (OMe), 53,3 (OMe), 14,6 (2C, Me).

**Análisis elemental (%):** C: 70,42 H: 6,28 N: 4,07

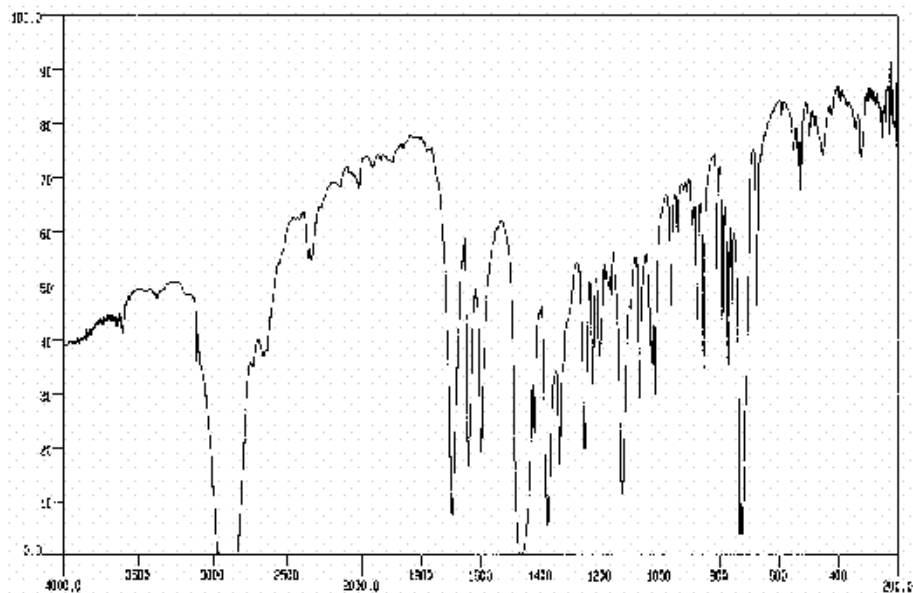
C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub> requiere: C: 70,78 H: 6,24 N: 4,13

**Espectro de masas EI m/z (abundancia relativa):** 340 (M<sup>+</sup>+1, 19), 339 (M<sup>+</sup>, 78), 325 (28), 324 (100), 309 (15), 306 (17), 294 (15).

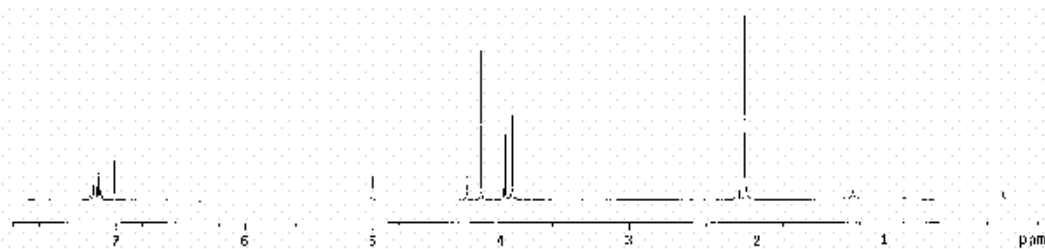
**Punto de fusión:** 194 °C.

**Solubilidad:** Soluble en acetona,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{Et}_2\text{O}$ . Muy poco soluble en hexano y pentano.

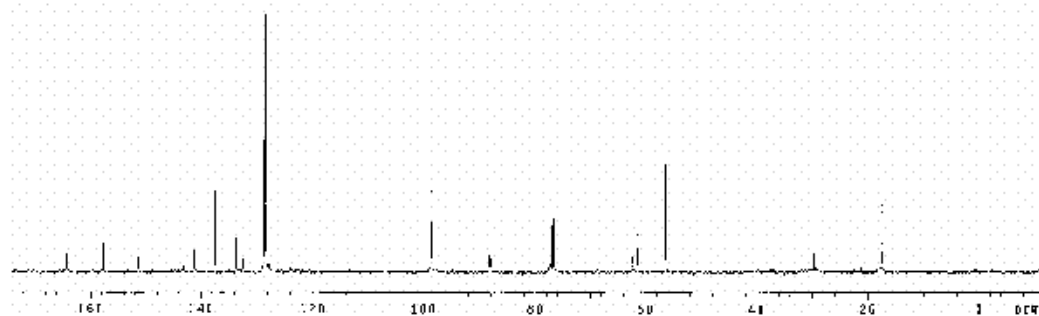
**Rayos X:** Se obtuvieron monocristales por evaporación lenta de una disolución del compuesto en  $\text{Et}_2\text{O}$ .



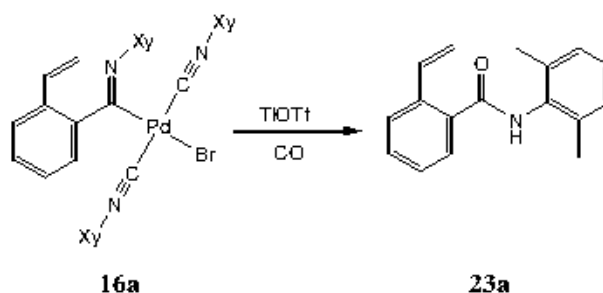
Espectro de IR de 22\*



Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de 22\*



Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de 22\*

**N-(2,6-Dimetilfenil)-2-vinilbenzamida (23a)**

A través de una disolución de **16a** (100 mg, 0,15 mmol) en 10 cm<sup>3</sup> de acetona se burbujea CO durante unos segundos. A continuación se adiciona TlOTf (53 mg, 0,15 mmol) y se continúa burbujeando CO durante ½ hora. Al cabo de este tiempo se cierra el matraz y se deja continuar la reacción a temperatura ambiente durante 16 h.. La suspensión resultante, de color oscuro, se filtra sobre celita, observándose que se ha producido descomposición a Pd<sup>0</sup>. La disolución, de color rojo anaranjado se concentra y se cromatografía en una placa fina preparativa, usando como eluyente una mezcla 1:1 de hexano-Et<sub>2</sub>O. Se recoge la banda con R<sub>f</sub>=0,4, que es incolora. El producto se extrae con acetona (30 cm<sup>3</sup>), se agita con MgSO<sub>4</sub> anhidro y se filtra. Por evaporación de la acetona se obtiene **23a**, como un sólido blanco. Puede purificarse recristalizándolo de hexano. Rendimiento: 26 mg, 68%.

**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{C}=\text{O})$ : 1650 cm<sup>-1</sup>,  $\nu(\text{N}-\text{H})$ : 3280 cm<sup>-1</sup>.

**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

**<sup>1</sup>H (300 MHz):** 7,64 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7,47 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7,36 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 7,24 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 17, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7, 1H, CH=CH<sub>2</sub>), 5,77 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 17, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 1, 1H, CH=CH<sub>2</sub> H *trans* a H), 5,39 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 11, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 1, 1H, CH=CH<sub>2</sub> H *cis* a H), 7,14-7,12 (m, 3H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7,06 (s ancho, 1H, NH), 2,33 (s, 6H, Me).

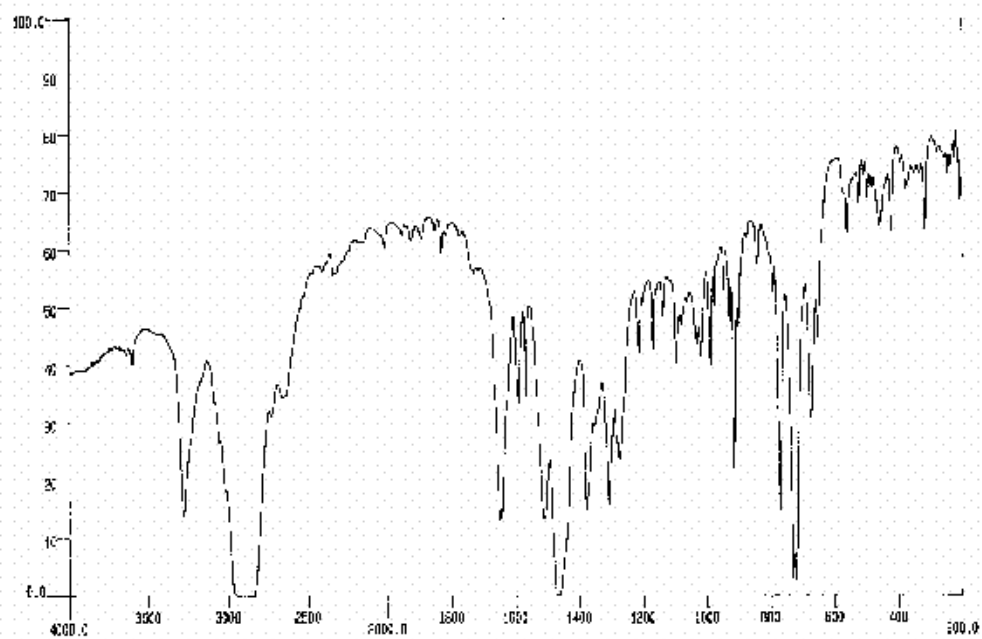
**<sup>13</sup>C (75 MHz):** 167,6 (CO), 136,4 (C), 135,5 (2C, C-Me), 135,3 (C), 134,6 (CH), 133,7 (C), 130,5 (CH), 128,4 (2C, CH-CMe), 127,8, 127,6, 127,4, 126,5 (CH), 117,11 (CH<sub>2</sub>), 18,7 (2C, Me).

<b>Análisis elemental (%):</b>	C: 81,53	H: 6,94	N: 5,70
C <sub>17</sub> H <sub>17</sub> NO requiere:	C: 81,24	H: 6,82	N: 5,57

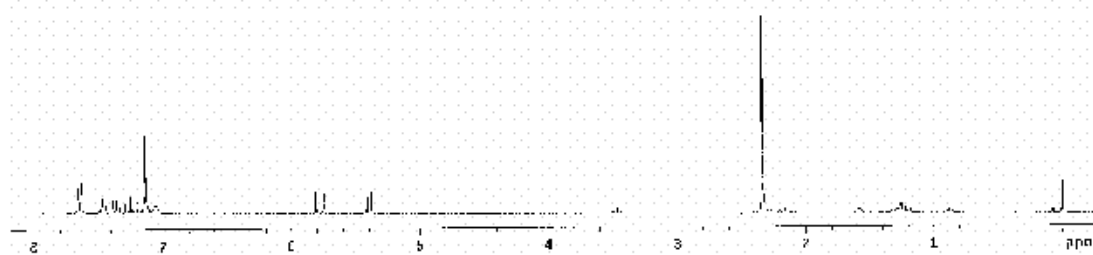
**Punto de fusión:** 124 °C.

**Solubilidad:** Soluble en acetona, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Et<sub>2</sub>O. Muy poco soluble en hexano y pentano a t.a., aunque sí se disuelve en caliente.

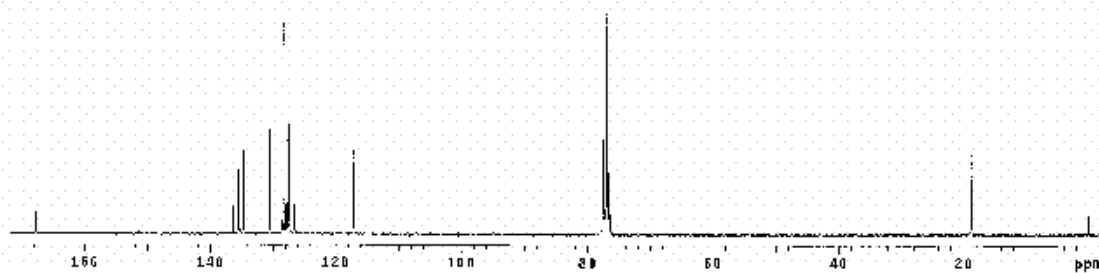
**Rayos X:** Se obtuvieron monocristales por evaporación lenta de una disolución del compuesto en Et<sub>2</sub>O.



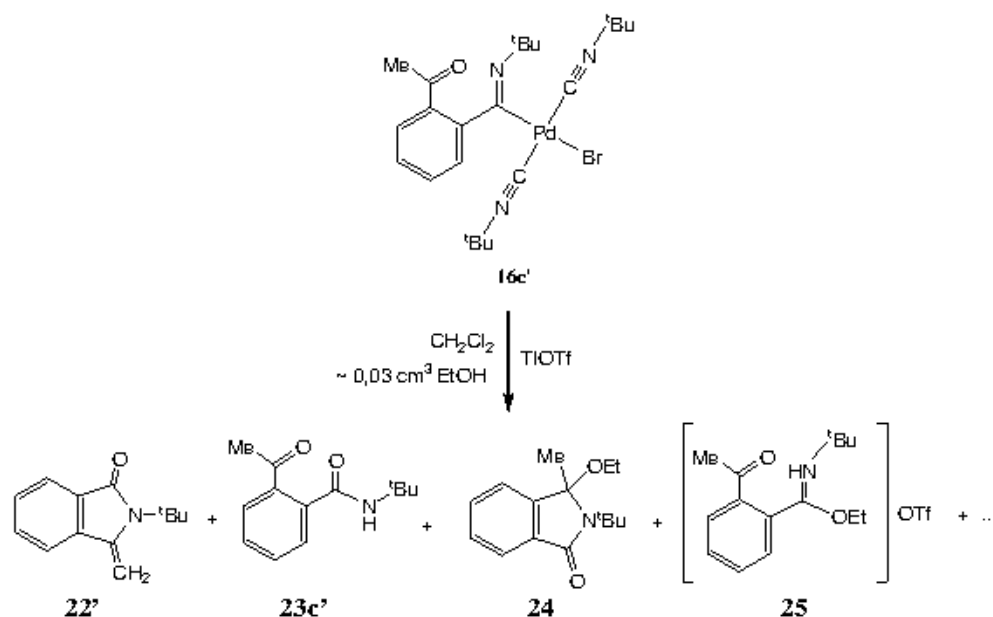
**Espectro de IR de 23a**



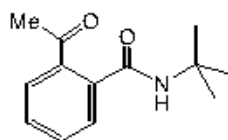
**Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 23a**



**Espectro de <sup>13</sup>C-RMN de 23a**

2-Acetil-N-*tert*-butilbenzamida (**23c'**)2-*tert*-butil-3-etoxi-3-metil-2,3,-dihidroisindol-1-ona (**24**)Triflato del éster etílico del ácido 2-acetil-N-*tert*-butil-bencimídico (**25**)

A una disolución de **16c'** (1100 mg, 1,98 mmol) en 15 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> destilado se le adiciona una gota de EtOH y TfOTf (701 mg, 1,98 mmol). Inmediatamente se forma una suspensión negra que se agita durante 16 h a temperatura ambiente. A continuación se filtra sobre celita y la disolución resultante, de color amarillo, se lleva a sequedad. El residuo se extrae con 25 cm<sup>3</sup> de Et<sub>2</sub>O. La fracción aceitosa amarilla que queda sin disolver (327 mg) es una mezcla de **25** y otro producto que no ha podido ser caracterizado y del que no se ha podido separar. La disolución, de color amarillo pálido, se concentra y se cromatografía en una placa fina preparativa usando como eluyente una mezcla 1:2 de hexano-Et<sub>2</sub>O. Se recoge la banda con R<sub>f</sub>=0,24, que es incolora. El producto se extrae con acetona (30 cm<sup>3</sup>), y la disolución resultante se agita con MgSO<sub>4</sub> anhidro y se filtra. Por evaporación de la acetona se obtiene **23c'** como un sólido blanquecino, que puede purificarse lavándolo con hexano. Rendimiento: 134 mg, 32%. En la parte superior de la placa cromatográfica se encuentran dos bandas muy próximas (a veces solapadas), con R<sub>f</sub>=0,89 y 0,74 respectivamente. Ambas son incoloras. La primera corresponde a **22'** y la segunda a **24**. Para que este último producto esté puro hay que desechar la parte superior de su banda, que suele estar contaminada con **22'**. Los productos se extraen con acetona (30 cm<sup>3</sup>), se agitan las disoluciones con MgSO<sub>4</sub> anhidro y se filtran. Por evaporación de la acetona se obtiene **24**, como un sólido aceitoso. Rendimiento: 117 mg, 24%. El rendimiento de **22'** obtenido en esta reacción es de 67mg, 17%.



23c'

**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{C=O})$ :  $1682\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{N-H})$ :  $3306\text{ cm}^{-1}$ .

**Datos de R.M.N.  $\delta(\text{ppm})$  (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

**<sup>1</sup>H (200 MHz):** 7,57-7,53 (m, 1H), 7,46-7,43 (m, 3H), 5,74 (s ancho, 1H, NH), 2,56 (s, 3H, C(O)Me), 1,47 (s, 9H, CMe<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C (50 MHz):** 201,8 (C(O)Me), 168,4 (C(O)NH), 139,2 (C), 137,1 (C), 130,8 (CH), 129,7 (CH), 127,8 (CH), 127,4 (CH), 52,0 (CMe<sub>3</sub>), 29,38 (C(O)Me), 28,7 (CMe<sub>3</sub>).

**Análisis elemental (%):** C: 71,04 H: 8,09 N: 6,48

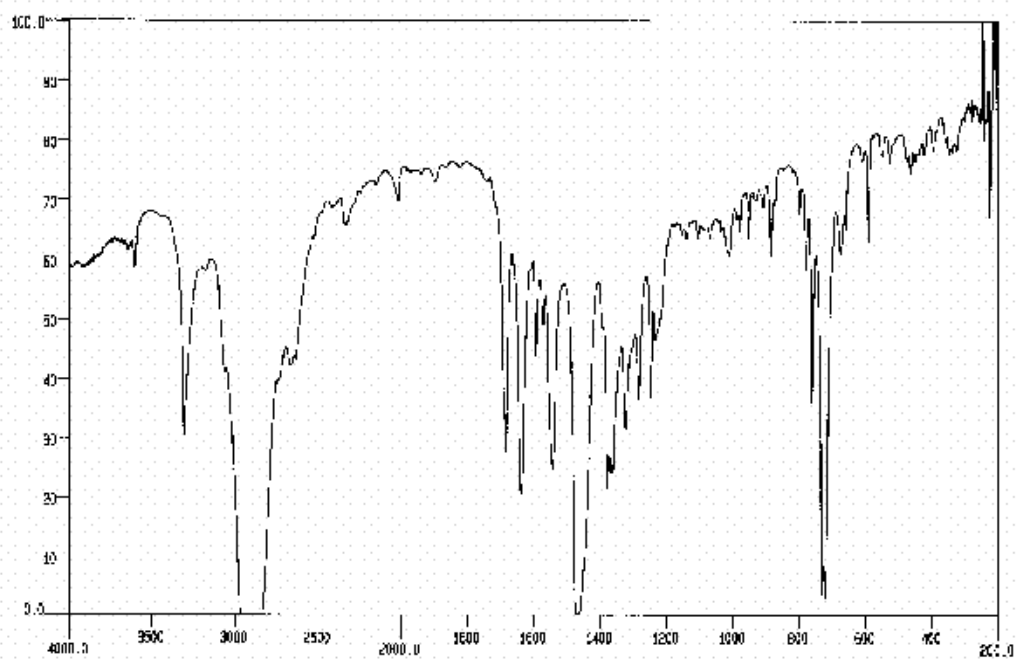
C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub> requiere: C: 71,21 H: 7,81 N: 6,39

**Espectro de masas EI m/z (abundancia relativa):** 219 (M<sup>+</sup>, 9), 204 (M<sup>+</sup>-15, 36), 164 (11), 148 (47), 147 (100), 130 (14), 105 (10), 91 (31), 77 (13), 76 (13).

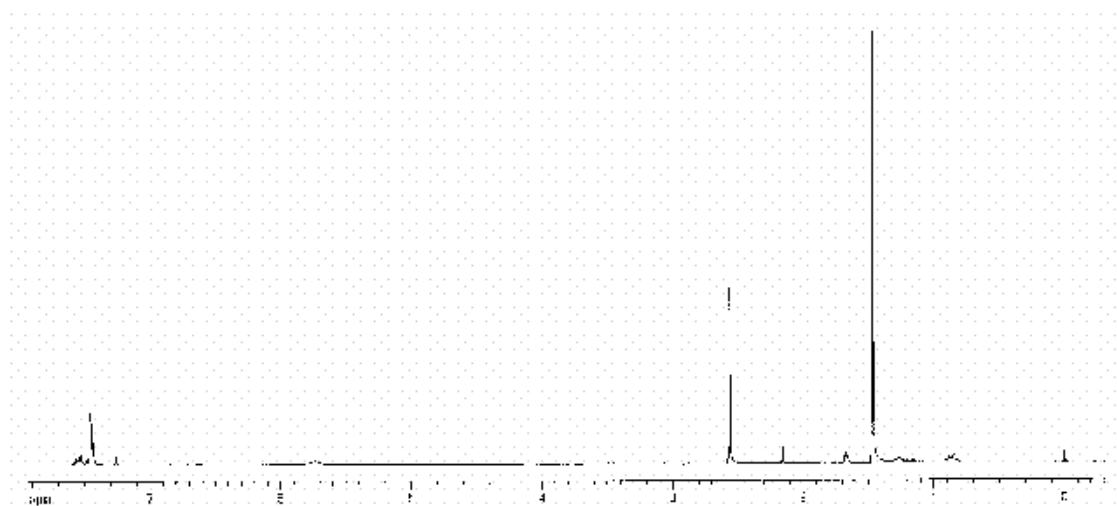
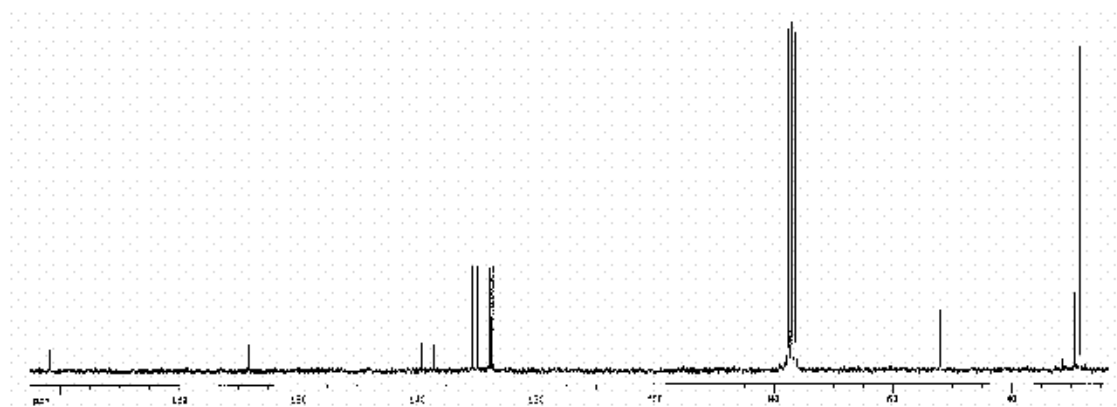
**Punto de fusión:** 108-110 °C.

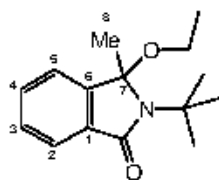
**Solubilidad:** Soluble en acetona, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, y Et<sub>2</sub>O. Ligeramente soluble en hexano y pentano.

**Rayos X:** Se obtuvieron monocristales por evaporación lenta de una disolución del compuesto en Et<sub>2</sub>O



Espectro de IR de 23c'

Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 23c'Espectro de <sup>13</sup>C-RMN de 23c'



24

**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{C}=\text{N})$ : 1702-1682  $\text{cm}^{-1}$  (ancha)

**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

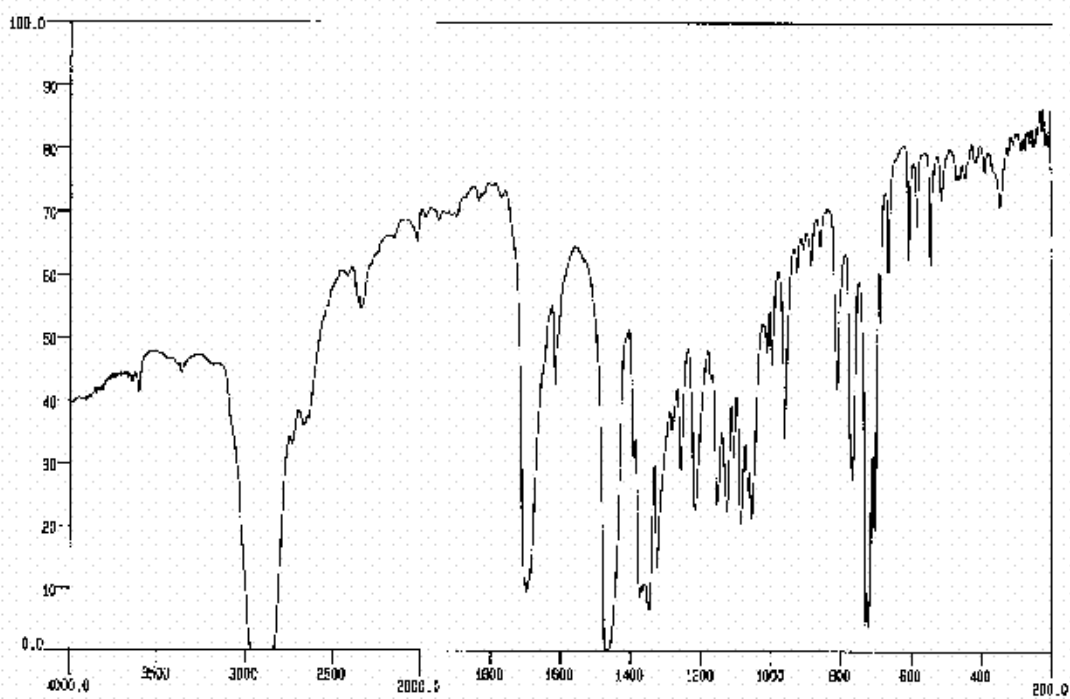
**$^1\text{H}$  (200 MHz):** 7,72 (dt,  $^3J_{\text{HH}}=7$ ,  $^4J_{\text{HH}}=1$ , H2), 7,53 (td,  $^3J_{\text{HH}}=7$ ,  $^4J_{\text{HH}}=1$ , H4), 7,43 (td,  $^3J_{\text{HH}}=7$ ,  $^4J_{\text{HH}}=1$ , H3), 7,36 (dt,  $^3J_{\text{HH}}=7$ ,  $^4J_{\text{HH}}=1$ , H5), 3,02 (sistema AB acoplado con un Me, ddq,  $^2J_{\text{HH}}=9$ ,  $^3J_{\text{HH}}=7$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{Me}$ ), 1,88 (s, 3H, Me), 1,66 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 1,11 (t,  $^3J_{\text{HH}}=7$ , 3H,  $\text{CH}_2\text{Me}$ ).

**$^{13}\text{C}$  (50 MHz):** 168,0 (C=N), 146,4 (C6), 132,1 (C1), 131,8 (CH4), 129,1 (CH3), 122,8 (CH2), 120,9 (CH5), 95,1 (C7), 58,4 (CH2), 55,9 ( $\text{CMe}_3$ ), 28,7 ( $\text{CMe}_3$ ), 28,1 (Me), 14,9 ( $\text{CH}_2\text{Me}$ ).

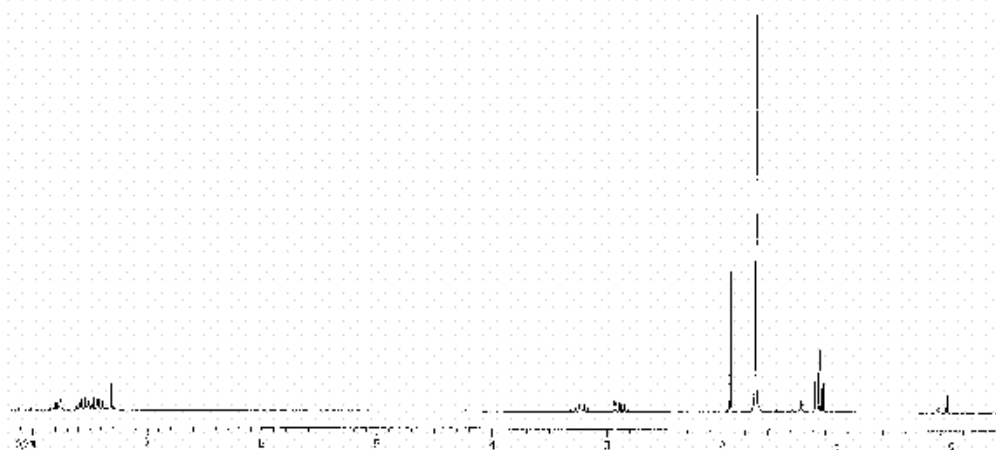
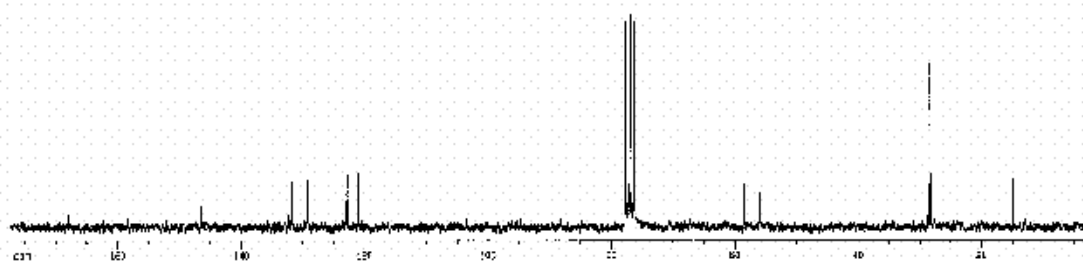
**Punto de fusión:** 38-42  $^\circ\text{C}$ .

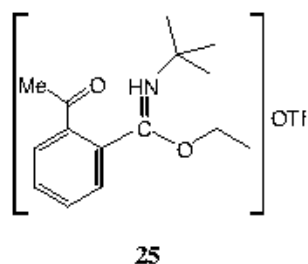
**Espectro de masas FAB $^+$ :** 247 ( $\text{M}^+$ ).

**Solubilidad:** Soluble en acetona,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ , hexano y pentano.



Espectro de IR de 24

Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 24Espectro de <sup>13</sup>C-RMN de 24



**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{N-H})$ :  $3420 \text{ cm}^{-1}$

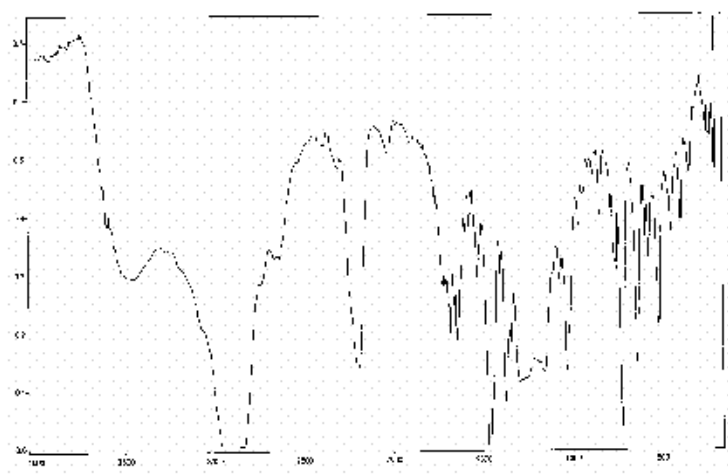
**Datos de R.M.N.  $\delta(\text{ppm})$  (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

**$^1\text{H}$  (300 MHz):** 10,38 (s, 1H, NH), 8,14-8,11 (m, 1H, CH), 7,83-7,76 (m, 2H, CH), 7,49-7,46 (m, 1H, CH), 4,19-4,00 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2,71 (s, 3H,  $\text{C}(\text{O})\text{Me}$ ), 1,57 (s, 9H,  $\text{CMe}_3$ ), 1,44 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7$ ,  $\text{CH}_2\text{Me}$ ).

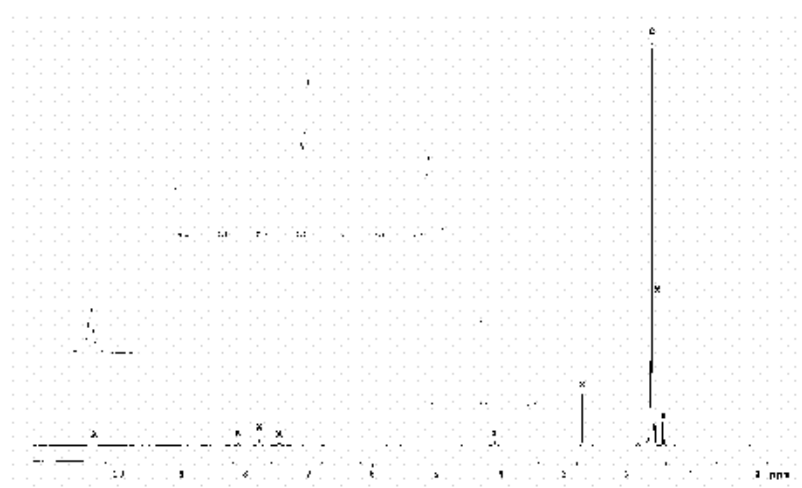
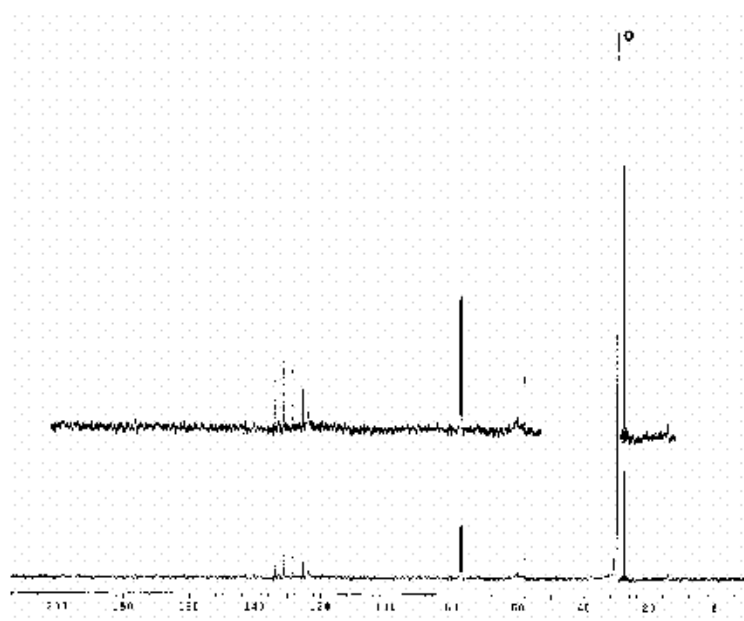
**$^{13}\text{C}$  (75 MHz):** 198,1 ( $\text{C}(\text{O})\text{Me}$ ), 176,1 ( $\text{C}=\text{OEt}$ ), 153,3 (C), 133,3 (CH), 132,6 (CH), 130,6 (CH), 128,0 (CH), 124,7 (C), 120,3 (q,  $^1J_{\text{CF}} = 319$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ), 71,5 ( $\text{CH}_2$ ), 57,4 ( $\text{CMe}_3$ ), 27,3 ( $\text{CMe}_3$ ), 25,9 ( $\text{C}(\text{O})\text{Me}$ ), 13,9 ( $\text{CH}_2\text{Me}$ ).

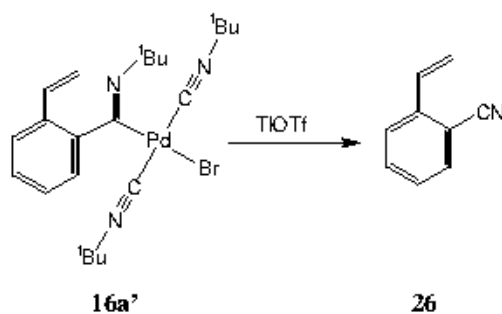
**Espectro de masas EI  $m/z$  (abundancia relativa):** 219 ( $\text{M}^+ - 15 - 14$ , 1), 201 (49), 186 (12), 145 (100).

**Solubilidad:** Soluble en acetona,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ .



Espectro de IR de 25 + otro producto

Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 25 (x) + otro producto (o)Espectro de <sup>13</sup>C-RMN de 25 + otro producto (o)

**orto-Vinilbenzotrilo (26)**

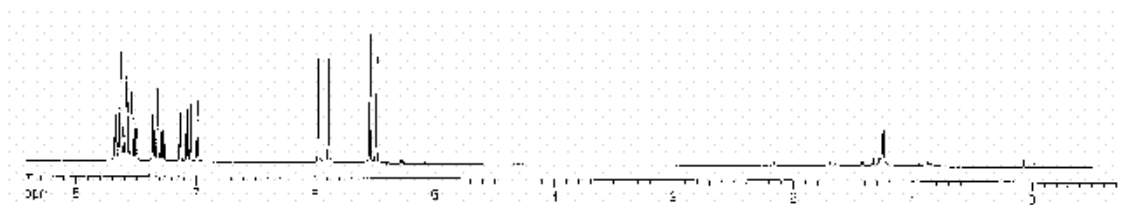
A una disolución de **16a'** (1300 mg, 2,41 mmol) en 30 cm<sup>3</sup> de acetona se le adiciona TlOTf (853 mg, 2,41 mmol), produciéndose inmediatamente descomposición a Pd<sup>0</sup>. La suspensión resultante se agita a temperatura ambiente durante 16 h. Al cabo de este tiempo se filtra sobre celita, y el filtrado, de color amarillo, se lleva a sequedad. El residuo sólido aceitoso que se forma se extrae con Et<sub>2</sub>O (40 cm<sup>3</sup>). La disolución se guarda y al residuo aceitoso se le adicionan 30 cm<sup>3</sup> más de Et<sub>2</sub>O y se sumerge el matraz en un baño de acetona-N<sub>2</sub>(l), agitando hasta que el aceite se suelta. A continuación se filtra, obteniéndose 1057 mg de un sólido amarillo y adicionándose el filtrado a la primera fracción de Et<sub>2</sub>O. La disolución se concentra y se cromatografía en una placa fina, usando como eluyente una mezcla 1:1 de hexano-Et<sub>2</sub>O. Hay una banda principal a R<sub>f</sub>=0,86, que es incolora. El producto se extrae con acetona (30 cm<sup>3</sup>), y la disolución resultante se agita con MgSO<sub>4</sub> anhidro y se filtra. Por evaporación de la acetona se obtiene **26**, como un líquido amarillo. Rendimiento: 122 mg, 39%.

**Datos de R.M.N. δ(ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

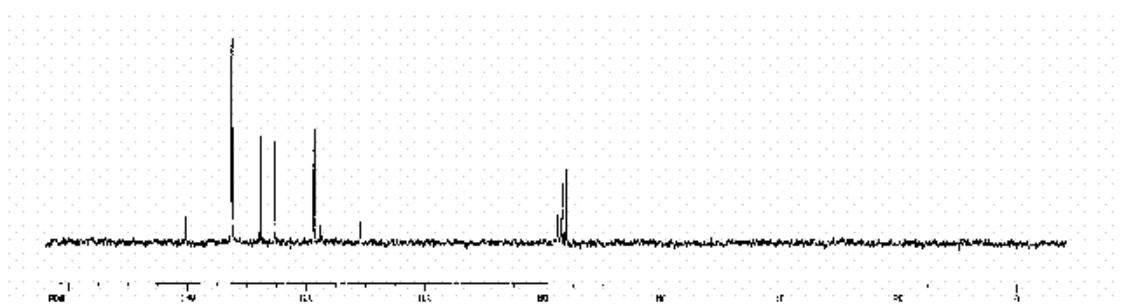
Coinciden con los que se encuentran en la bibliografía.<sup>[12]</sup>

<sup>1</sup>H (200 MHz): 7,68 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8, 1H), 7,64 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8, 1H), 7,56 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8, 1H), 7,35 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8, 1H), 7,09 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 17, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 11, 1H, CH=CH<sub>2</sub>), 5,96 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 17, 1H, CH=CH<sub>2</sub> H *trans* a H), 5,55 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 11, 1H, CH=CH<sub>2</sub> H *cis* a H).

<sup>13</sup>C (75 MHz): 140,6 (C1), 132,9 (2C, CH), 132,7 (CH), 127,9 (CH), 125,4 (CH), 118,9 (CH<sub>2</sub>), 117,7 (CN), 111,1 (C2).



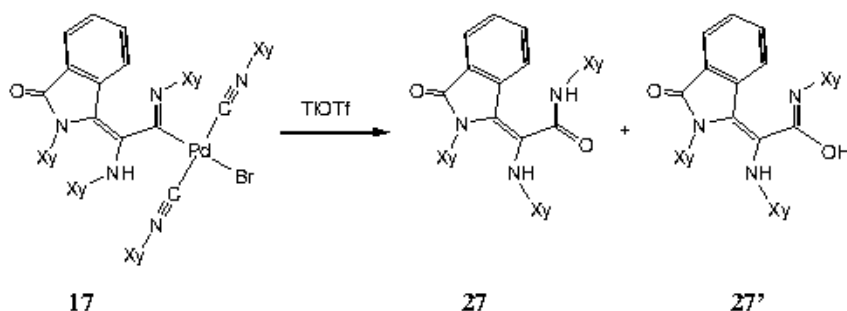
Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de 26



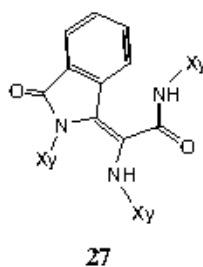
Espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN de 26

**N-(2,6-Dimetilfenil)-2-(2,6-dimetilfenilamino)-2-[2-(2,6-dimetilfenil)-3-oxo-2,3-dihidroisoindol-1-iliden]acetamida (27)**

**Ácido N-(2,6-Dimetilfenil)-2-(2,6-dimetilfenilamino)-2-[2-(2,6-dimetilfenil)-3-oxo-2,3-dihidroisoindol-1-iliden]acetimídico (27')**



A una suspensión de **17** (844 mg, 0,89 mmol) en 20 cm<sup>3</sup> de acetona destilada se le añade TlOTf (314 mg, 0,89 mmol). Se forma una suspensión, de color rojo, que se agita a temperatura ambiente durante 20 h. Al cabo de este tiempo el color es marrón oscuro. Se filtra sobre celita, y el filtrado, de color marrón, se concentra y se cromatografía en una placa fina preparativa, usando como eluyente una mezcla 1:2 de hexano-Et<sub>2</sub>O. Se recoge la banda amarilla con R<sub>f</sub>=0,21. El producto se extrae con acetona (30 cm<sup>3</sup>), y la disolución resultante se agita con MgSO<sub>4</sub> anhidro, se filtra y se lleva a sequedad, obteniéndose un sólido amarillo que es una mezcla de los tautómeros **27** y **27'**. Rendimiento: 326 mg, 71% (la proporción **27**:**27'** es de 2:3). Si 200 mg de esta mezcla se disuelven en 30 cm<sup>3</sup> de Et<sub>2</sub>O, se lleva la disolución a sequedad y se adicionan otros 30 cm<sup>3</sup> de Et<sub>2</sub>O, se produce únicamente la precipitación de **27'** (83 mg, 41%), que se separa por filtración. Si se repite el proceso con las aguas madres, precipita sólo **27** (54 mg, 27%), que también se separa por filtración.



**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{N-H})$ : 3388, 3366, 3262 (ancha)  $\text{cm}^{-1}$   
 $\nu(\text{C=O})$ : 1698, 1660  $\text{cm}^{-1}$

**Datos de R.M.N.  $\delta(\text{ppm})$  (multiplicidad,  $J[\text{Hz}]$ , integral, asignación):**

**$^1\text{H}$  (300 MHz):** 7,97 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7$ , 1H), 7,73 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7$ , 1H), 7,43 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 7$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 1$ , 1H), 7,37 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 7$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 1$ , 1H), 7,28-7,20 (m, 3H), 7,10-6,96 (m, 6H), 6,86 (s, 1H, NH), 5,07 (s, 1H, NH), 2,36 (s, 6H, 2Me), 2,20 (s, 6H, 2Me), 1,66 (s, 6H, 2Me).

**$^{13}\text{C}$  (75 MHz):** 165,8 y 161,6 (CO), 137,8, 137,0, 135,9, 135,7, 135,6, 134,9 y 132,7 (C), 132,1, 129,9, 129,1, 129,1, 128,6 y 127,5 (CH), 127,5 y 127,3 (C), 127,0, 126,8, 124,0 y 122,0 (CH), 112,9 (C), 18,8, 18,3 y 18,1 (Me)

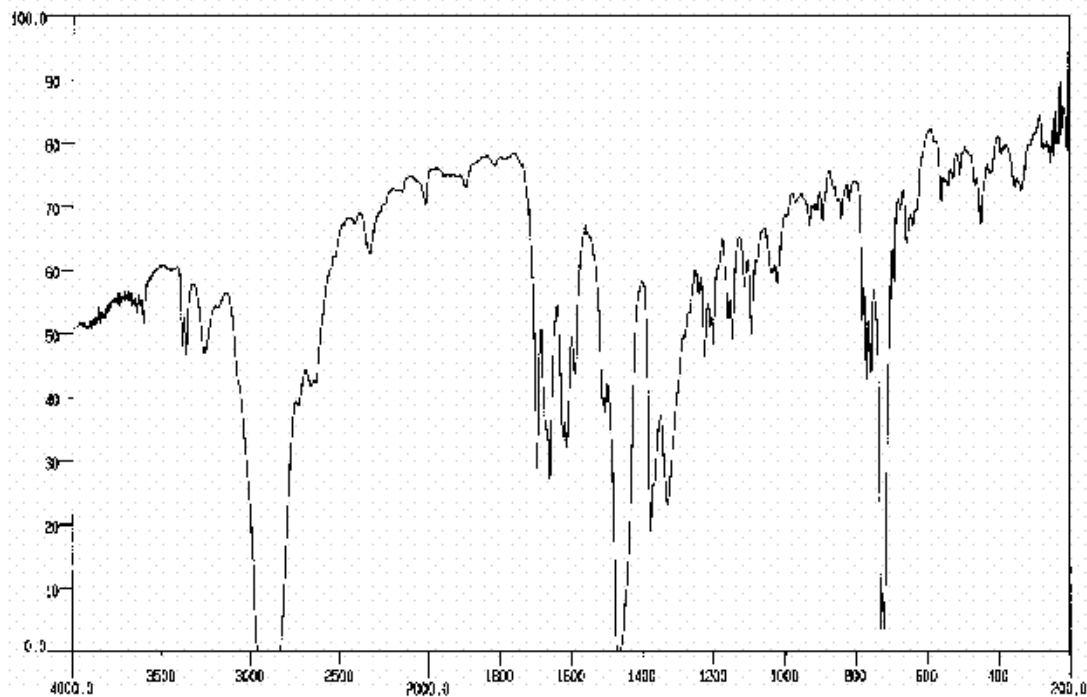
**Análisis elemental (%):** C: 78,82 H: 6,51 N: 8,21  
 $\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{N}_5\text{O}_2$  requiere: C: 79,20 H: 6,45 N: 8,15

**Espectro de masas EI  $m/z$  (abundancia relativa):** 517 ( $\text{M}^+ + 2$ , 25), 515 ( $\text{M}^+$ , 96), 395 (23), 368 (23), 366 (92), 351 (32), 348 (45), 247 (32), 246 (49), 236 (100), 234 (32), 232 (31), 220 (26), 219 (26), 218 (53), 207 (33), 206 (44), 132 (64), 130 (38), 121 (30), 120 (53), 117 (29), 105 (92), 103 (57), 91 (39), 79 (34), 78 (27), 77 (44).

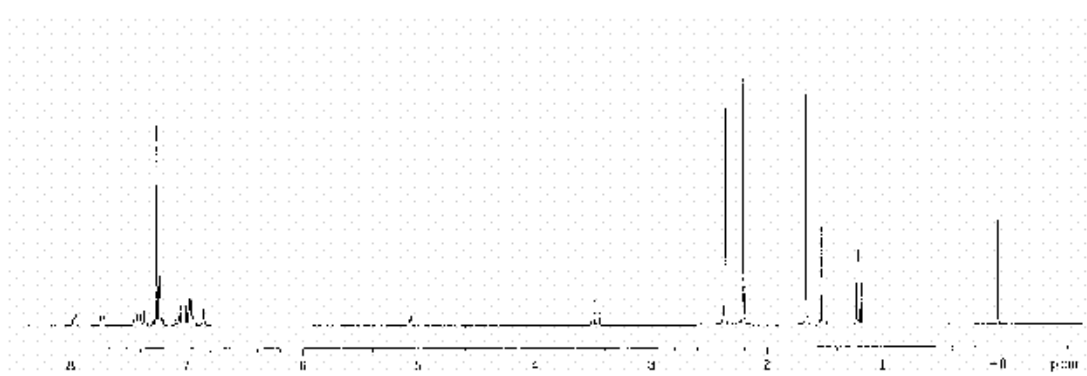
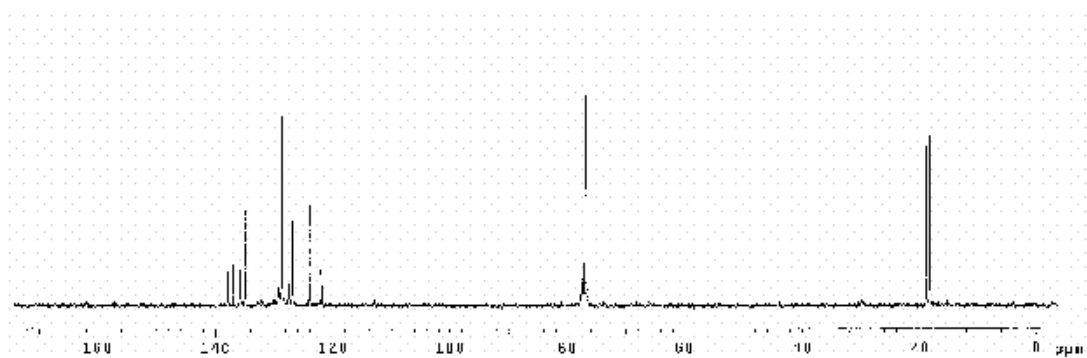
**Punto de fusión:** 136-138 °C

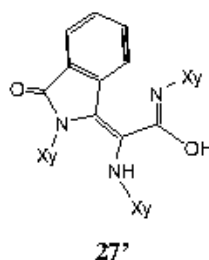
**Solubilidad:** Soluble en acetona,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . y  $\text{Et}_2\text{O}$ . Insoluble en hexano y pentano.

**Rayos X:** Se obtuvieron monocristales por evaporación lenta de una disolución del compuesto en  $\text{Et}_2\text{O}$ /hexano (1:1)



Espectro de IR de 27

Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 27Espectro de <sup>13</sup>C-RMN de 27



**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{O-H}), \nu(\text{N-H})$ : 3420, 3232 (ancha)  $\text{cm}^{-1}$   
 $\nu(\text{C=N}), \nu(\text{C=O})$ : 1682, 1668  $\text{cm}^{-1}$

**Datos de R.M.N.  $\delta(\text{ppm})$  (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

**$^1\text{H}$  (300 MHz):** 8,15 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7$ , 1H), 8,04 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7$ , 1H), 7,63 (td,  $^3J_{\text{HH}} = 7$ ,  $^2J_{\text{HH}} = 1$ , 1H), 7,56 (t ancho,  $^3J_{\text{HH}} = 7$ , 1H), 7,05-7,02 (m, 4H), 6,95-6,79 (m, 5H), 5,58 (s, 1H, NH), 2,39 (s, 6H, 2Me), 2,24 (s, 6H, 2Me), 1,54 (s, 1H, OH), 1,48 (s, 6H, 2Me).

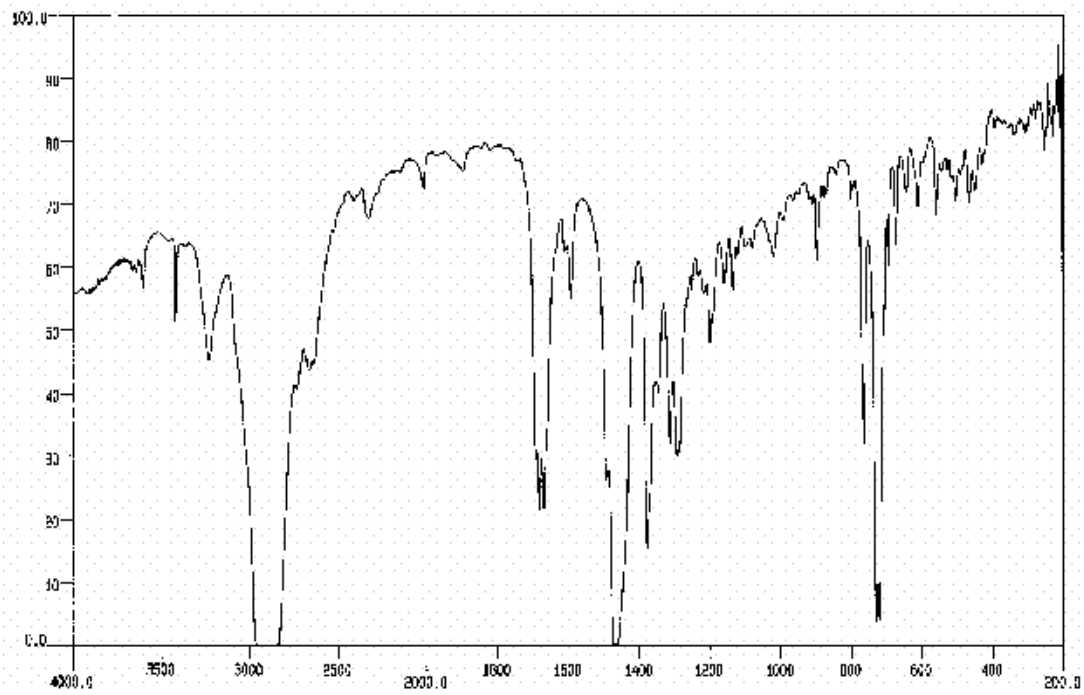
**$^{13}\text{C}$  (75 MHz):** 166,5, 160,9, 138,5, 137,1, 136,5, 135,4, 135,1 y 133,0 (C), 132,7 (CH), 130,7 y 130,4 (C), 130,3 y 129,2 (CH), 128,7 (C), 128,5, 128,2, 128,0 126,8, 124,7 124,1 y 123,1 (CH), 122,2 (C), 18,9, 18,6 y 17,7 (Me)

**Análisis elemental (%):** C: 78,91 H: 6,32 N: 8,34  
 $\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{N}_5\text{O}_2$  requiere: C: 79,20 H: 6,45 N: 8,15

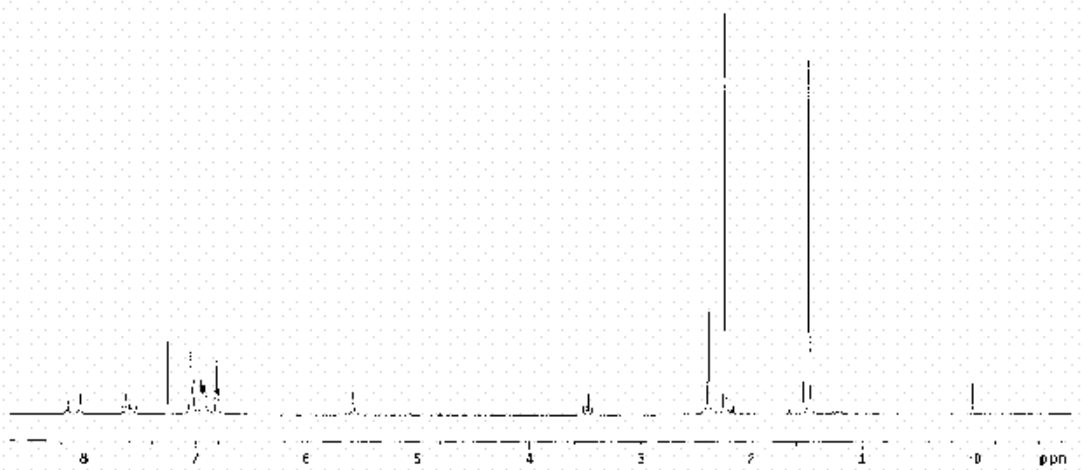
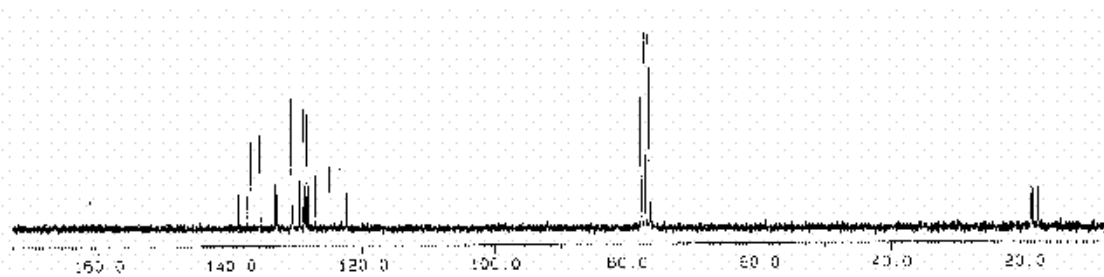
**Espectro de masas EI m/z (abundancia relativa):** 517 ( $\text{M}^+ + 2$ , 24), 515 ( $\text{M}^+$ , 91), 395 (23), 368 (24), 366 (90), 351 (31), 348 (44), 247 (30), 246 (47), 236 (100), 234 (33), 232 (30), 220 (27), 219 (27), 218 (51), 207 (33), 206 (43), 132 (63), 130 (37), 121 (29), 120 (52), 117 (29), 105 (91), 103 (55), 91 (39), 79 (33), 78 (26), 77 (44).

**Punto de fusión:** 206-208 °C.

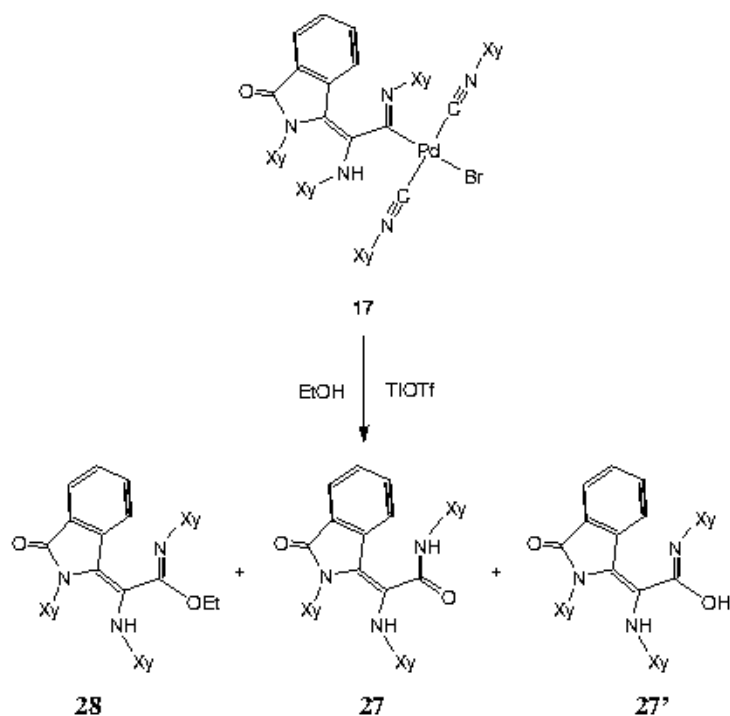
**Solubilidad:** Soluble en acetona,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . y  $\text{Et}_2\text{O}$ . Insoluble en hexano y pentano.



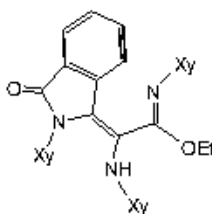
Espectro de IR de 27'

Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 27'Espectro de <sup>13</sup>C-RMN de 27'

**Éster etílico del ácido N-(2,6-Dimetilfenil)-2-(2,6-dimetilfenilamino)-2-[2-(2,6-dimetilfenil)-3-oxo-2,3-dihidroisoindol-1-iliden]acetimídico (28)**



A una disolución de **17** (1000 mg, 1,06 mmol) en 20 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> destilado se le adiciona una gota de EtOH y TlOTf (374 mg, 1,06 mmol). La suspensión negra que resulta se agita a temperatura ambiente durante 20 h. Al cabo de este tiempo se filtra sobre celita, y la disolución resultante, de color amarillo, se concentra y se cromatografía en una placa fina preparativa, usando como eluyente una mezcla 1:2 de hexano-Et<sub>2</sub>O. Hay dos bandas amarillas principales, una con R<sub>f</sub>=0,61 y otra con R<sub>f</sub>=0,26. Se recogen ambas por separado, extrayendo los productos con acetona (30 cm<sup>3</sup>) y agitando las disoluciones resultantes con MgSO<sub>4</sub> anhidro antes de filtrar y llevar a sequedad. De la primera banda se obtiene **28**, como un sólido amarillo. Rendimiento: 98 mg, 18%. De la segunda banda se obtiene una mezcla de los tautómeros **27** y **27'**, ambos sólidos amarillos. Rendimiento: 317 mg, 58% (la proporción **27:27'** es de 2:1).



28

**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{N-H})$ : 3384  $\text{cm}^{-1}$   
 $\nu(\text{C=N})$ ,  $\nu(\text{C=O})$ : 1698, 1694, 1660  $\text{cm}^{-1}$

**Datos de R.M.N.  $\delta(\text{ppm})$  (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

**$^1\text{H}$  (300 MHz, t.a.):** 7,99 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8$ , 1H), 7,59-7,58 (m, 2H), 7,43 (q,  $J_{\text{HH}} = 4$ , 1H), 7,10-7,05 (m, 3H), 6,80-6,69 (m, 6H), 4,79 (s, 1H, NH), 4,39 (q,  $^2J_{\text{HH}} = 7$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{Me}$ ), 2,22 (s, 6H, Me), 1,48 (s ancho, 12H, Me), 1,39 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7$ , 3H,  $\text{CH}_2\text{Me}$ ).

**$^1\text{H}$  (300 MHz,  $-60^\circ\text{C}$ ):** 8,04 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7$ , 1H), 7,66 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7$ , 1H), 7,55-7,45 (m, 2H), 7,14-7,10 (m, 3H), 6,87-6,81 (m, 4H), 6,72-6,64 (m, 2H), 4,81 (s, 1H, NH), 4,40 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{Me}$ ), 2,35 (s, 3H, Me), 2,30 (s, 3H, Me), 2,16 (s, 3H, Me), 2,01 (s, 3H, Me), 1,43 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7$ , 3H,  $\text{CH}_2\text{Me}$ ), 0,89 (s, 3H, Me), 0,63 (s, 3H, Me).

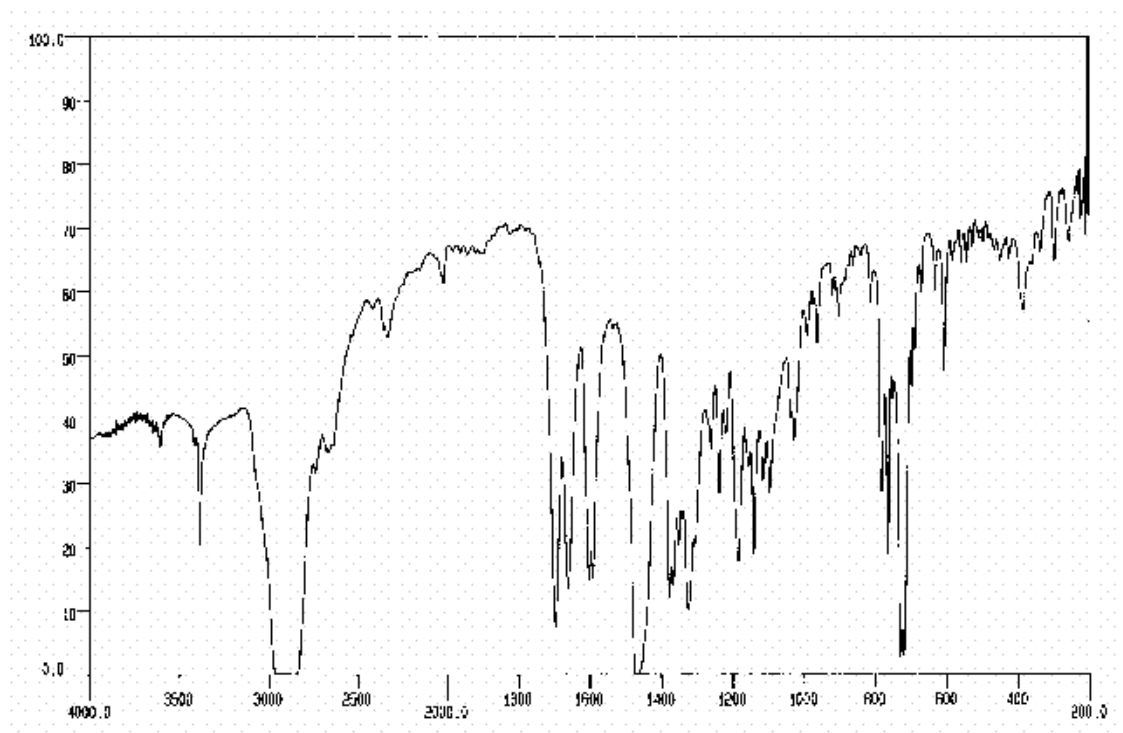
**Análisis elemental (%):** C: 79,55 H: 7,72 N: 7,11  
 $\text{C}_{36}\text{H}_{37}\text{N}_5\text{O}_2$  requiere: C: 79,53 H: 7,73 N: 6,86

**Espectro de masas EI  $m/z$  (abundancia relativa):** 544 ( $\text{M}^+$ , 60), 543 (86), 393 (25), 383 (49), 367 (63), 366 (99), 365 (26), 348 (33), 261 (27), 247 (34), 246 (79), 237 (27), 236 (87), 235 (27), 234 (68), 219 (28), 218 (58), 207 (59), 206 (80), 178 (97), 176 (71), 150 (45), 148 (100), 132 (49), 130 (59), 120 (48), 105 (76), 103 (51), 91 (30), 79 (49), 77 (56).

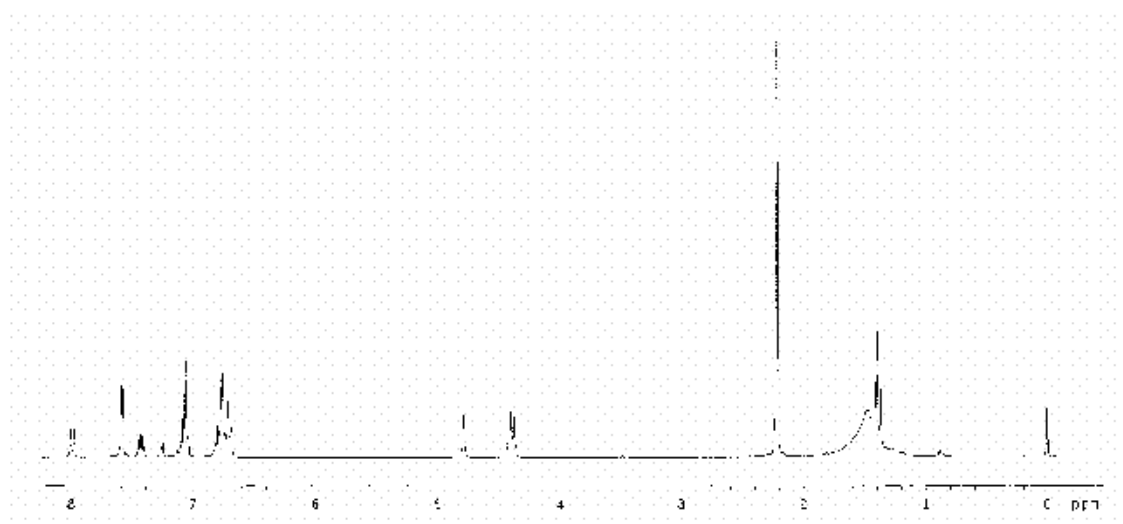
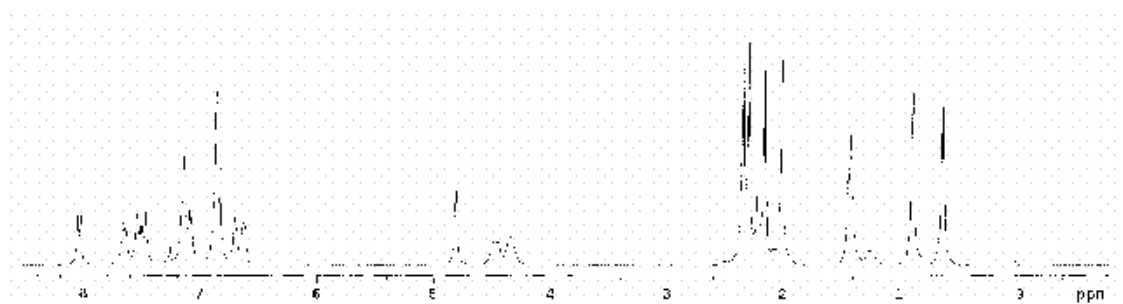
**Punto de fusión:** 206-208  $^\circ\text{C}$

**Solubilidad:** Soluble en acetona,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , y  $\text{Et}_2\text{O}$ . Insoluble en hexano y pentano.

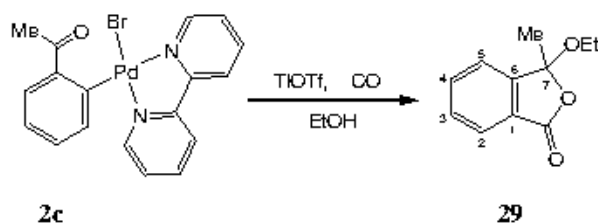
**Rayos X:** Se obtuvieron monocristales por evaporación lenta de una disolución del compuesto en  $\text{Et}_2\text{O}$



Espectro de IR de 28

Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 28Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 28 a -60 °C

### 3-Etoxi-3-metil-3H-isobenzofuran-1-ona (29)



A una disolución de **2c** (1200 mg, 2,60 mmol) en 20 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> destilado se le adiciona una gota de EtOH. A continuación se burbujea CO durante unos segundos, se adiciona TlOTf (919 mg, 2,60 mmol) y se continúa burbujeando CO durante ½ hora. Al cabo de este tiempo se cierra el matraz y se deja continuar la reacción a temperatura ambiente durante 16 h. La suspensión resultante, de color rojo oscuro, se filtra sobre celita, observándose que se ha producido descomposición a Pd<sup>0</sup>. El filtrado, de color rojo oscuro, se lleva a sequedad y el residuo se extrae con 20 cm<sup>3</sup> de Et<sub>2</sub>O. La disolución resultante, de color amarillo pálido, se cromatografía en una placa fina preparativa, usando como eluyente una mezcla 1:1 de hexano-Et<sub>2</sub>O. Se recoge la banda con R<sub>f</sub>=0,59, que es incolora. El producto se extrae con acetona (30 cm<sup>3</sup>), se agita con MgSO<sub>4</sub> anhidro y se filtra. Por evaporación de la acetona se obtiene **29**, como un líquido amarillo. Rendimiento: 370 mg, 74%.

**Frecuencias IR:**  $\nu(\text{C=O})$ : 1770 cm<sup>-1</sup>

**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

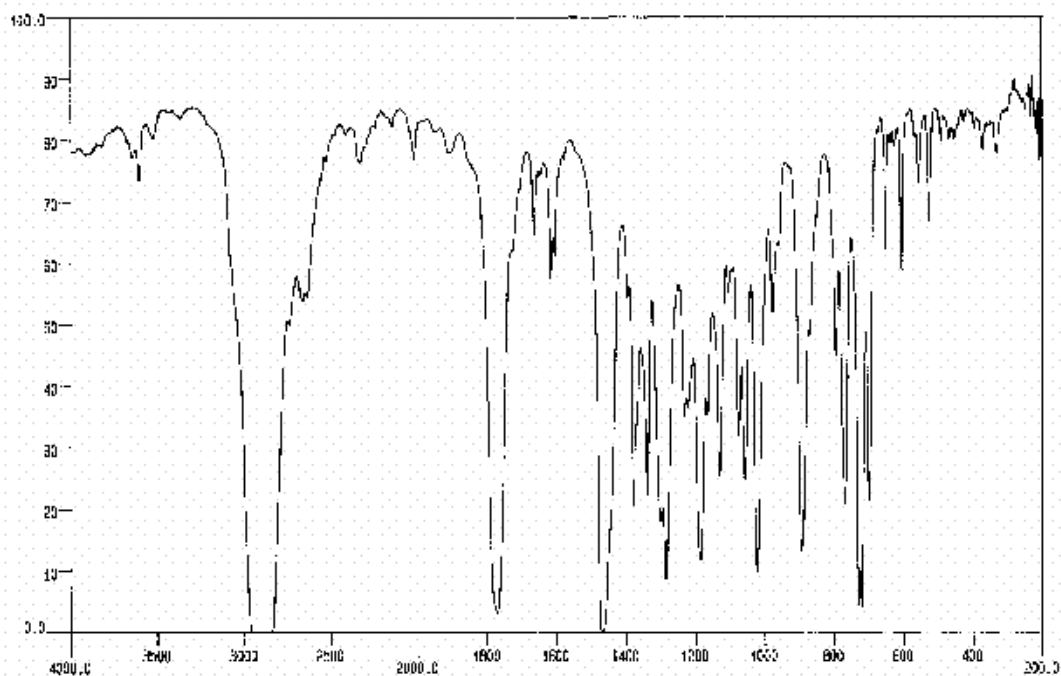
**<sup>1</sup>H (200 MHz):** 7,88 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 7, H2), 7,75 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 7, H4), 7,60 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 7, H3), 7,53 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 7, H5), 3,18 (sistema AB acoplado con un Me, ddq, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 9, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 7, 2H, CH<sub>2</sub>Me), 1,85 (s, 3H, Me), 1,15 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 7, 3H, CH<sub>2</sub>Me).

**<sup>13</sup>C (50 MHz):** 168,0 (CO), 147,9 (C6), 134,4 (CH4), 130,3 (CH3), 127,1 (C1), 125,3 (CH2), 122,0 (CH5), 108,5 (C7), 59,4 (CH<sub>2</sub>), 25,5 (Me), 14,9 (CH<sub>2</sub>Me).

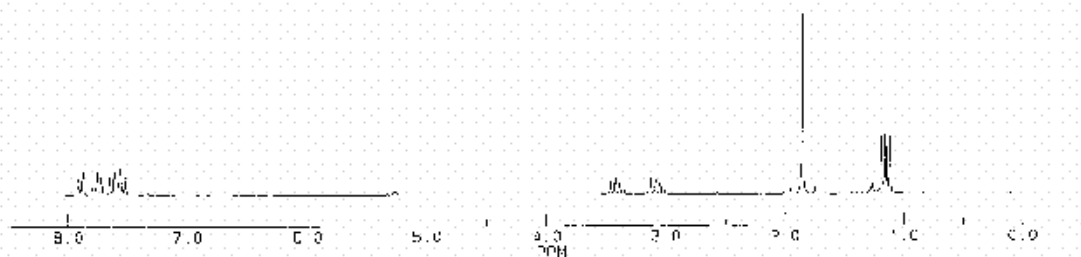
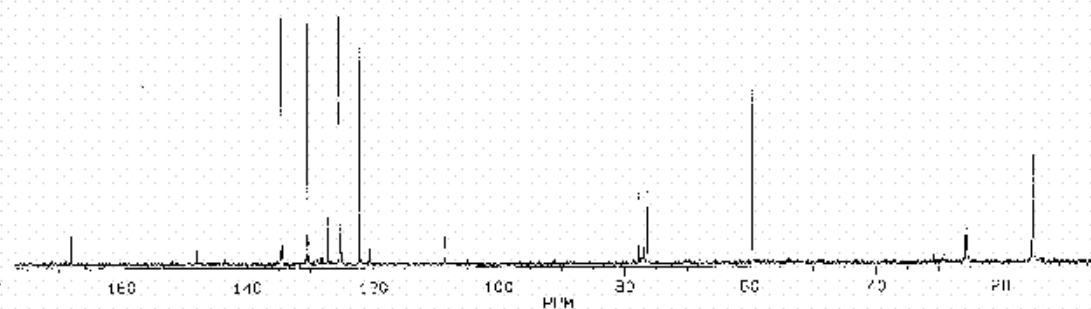
**Análisis elemental (%):** C: 68,68 H: 6,52

C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub> requiere: C: 68,74 H: 6,29

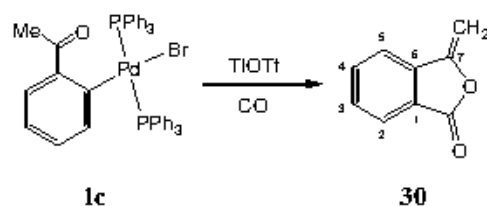
**Espectro de masas FAB<sup>+</sup>:** 192 (M<sup>+</sup>).



Espectro de IR de 29

Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 29Espectro de <sup>13</sup>C-RMN de 29

### 3-Metilen-3H-isobenzofuran-1ona (3-metilenftalida) (30)



Por una disolución de **1c** (850 mg, 1,02 mmol) en 20 cm<sup>3</sup> de acetona destilada se burbujea CO durante unos segundos. A continuación se adiciona TiOTf (360 mg, 1,02 mmol) y se continúa burbujeando CO durante 30 minutos. Al cabo de este tiempo se cierra el matraz y se deja continuar la reacción a temperatura ambiente durante 16 h.. La suspensión resultante, de color rojo oscuro, se filtra sobre celita, observándose que se ha producido descomposición a Pd<sup>0</sup>. La disolución, de color rojo, se lleva a sequedad y el residuo se extrae con 20 cm<sup>3</sup> de Et<sub>2</sub>O. El extracto se cromatografía en una placa fina preparativa, usando como eluyente una mezcla 1:1 de hexano-Et<sub>2</sub>O. Se recoge la banda con R<sub>f</sub>=0,62, que es incolora. El producto se extrae con acetona (30 cm<sup>3</sup>), se agita con MgSO<sub>4</sub> anhidro y se filtra. Por evaporación de la acetona se obtiene **30**, como un aceite blanquecino. Rendimiento: 48 mg, 32%.

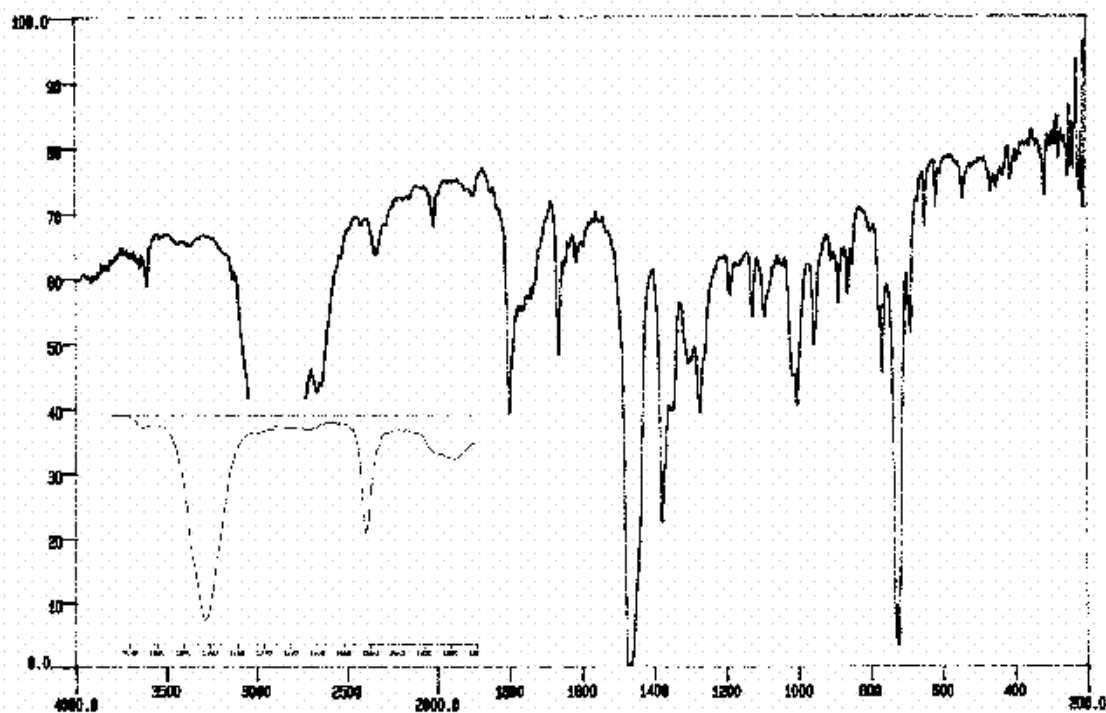
#### Datos de R.M.N. $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):

Coinciden con los que se encuentran en la bibliografía.<sup>[13]</sup>

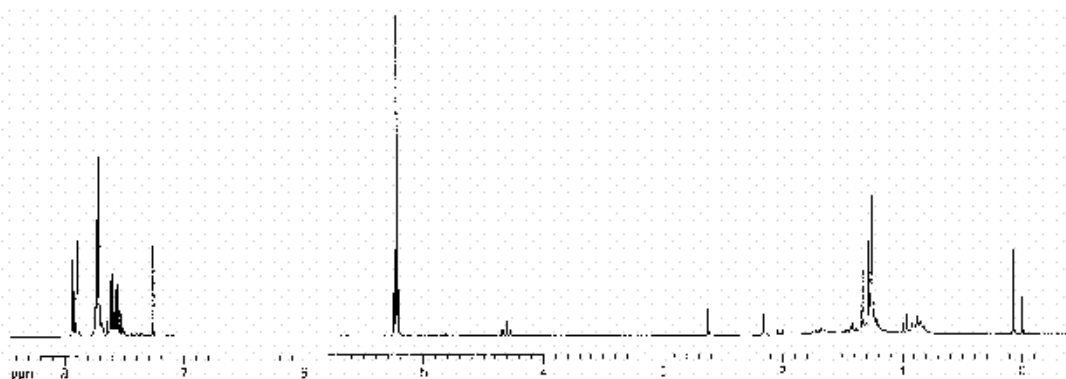
<sup>1</sup>H (200 MHz): 7,91 (dt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>= 8, J<sub>HH</sub>= 1, 1H, H2), 7,74-7,71 (m, 2H, H4 y H5), 7,64-7,54 (m, 1H, H3), 5,23 (sistema AB, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 3, 2H, CH<sub>2</sub>)

<sup>13</sup>C (75 MHz): 166,8 (CO), 151,9 (C7), 139,0 (C6), 134,4 (CH4), 130,4 (CH3), 125,3 (CH2), 125,2 (C1), 120,6 (CH5), 91,2 (CH<sub>2</sub>).

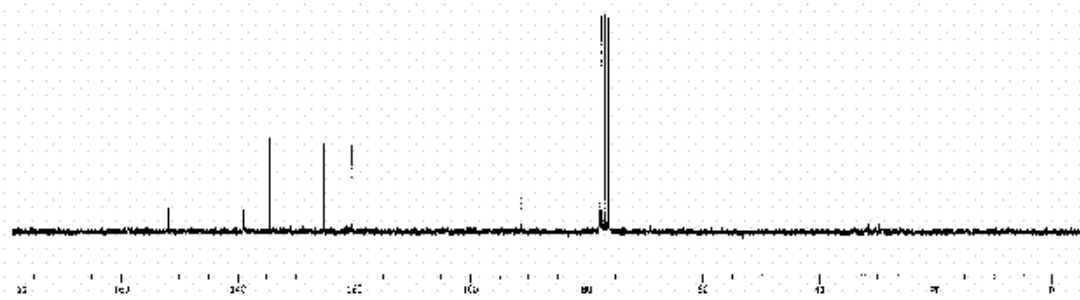
**Rayos X:** Se obtuvieron monocristales por evaporación lenta de una disolución del compuesto en CDCl<sub>3</sub>/Et<sub>2</sub>O



Espectro de IR de 30 (con una ampliación de la zona del espectro en disolución de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> comprendida entre 1580 y 1840 cm<sup>-1</sup>)



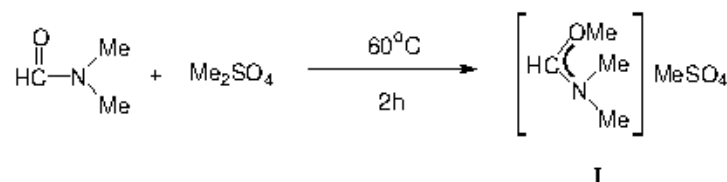
Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 30



Espectro de <sup>13</sup>C-RMN de 30

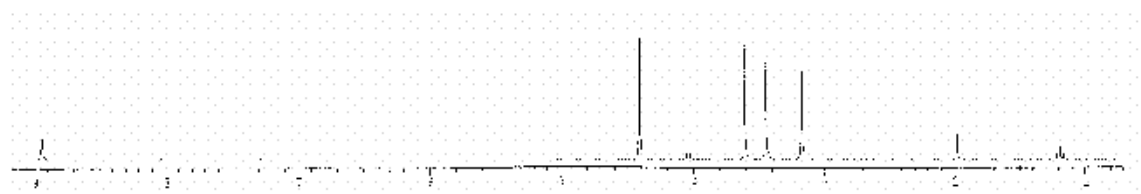
Los productos I-IV, que siguen a continuación se han preparado siguiendo los procedimientos descritos en la literatura. Sin embargo, puesto que en algunos casos la descripción de las reacciones en la referencia no es completa, se han introducido modificaciones o no figuran los datos de RMN del producto, se reproducen aquí las recetas completas y los espectros de RMN de  $^1\text{H}$ .

**[Me<sub>2</sub>NC(OMe)H]MeSO<sub>4</sub> (I)<sup>[14]</sup>**



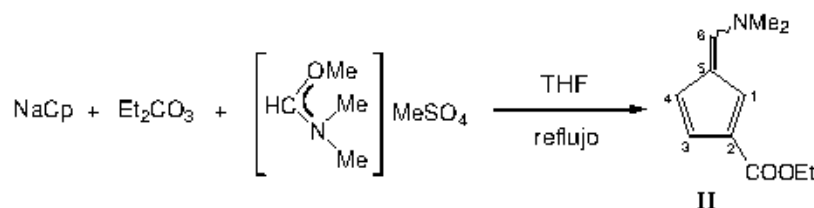
Una mezcla de Me<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (94 cm<sup>3</sup>, 1 mol) y DMF (81 cm<sup>3</sup>, 1.05 mol), situada en una matraz de 250 cm<sup>3</sup> equipado con un condensador de reflujo se calentó durante 2h a 60 °C. Es muy importante trabajar en la vitrina y con extremas precauciones, dado el fuerte carácter cancerígeno del Me<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se forma un aceite que tras ser lavado con Et<sub>2</sub>O (3 x 150 cm<sup>3</sup>), es ya I, sin requerir más purificaciones. Rendimiento: 190 mg, 91%.

**$^1\text{H}$ -RMN (250 MHz):  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):** 8.95 (s, 1H), 4.15 (s, 3H), 3.62 (s, 3H), 3.45 (s, 3H), 3.18 (s, 3H).



Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de I

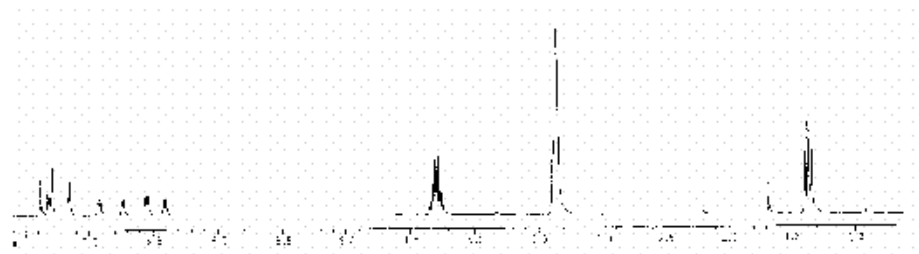
**2-(Etoxicarbonil)-6-(dimetilamino)pentafulveno (II)<sup>[15]</sup>**



A 66 cm<sup>3</sup> (0,15 mol) de una disolución 2,26 M de CpNa en thf y bajo Ar se le adiciona Et<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (18,2 cm<sup>3</sup>, 0,15 mol). La mezcla se calienta a reflujo durante 20 h. A

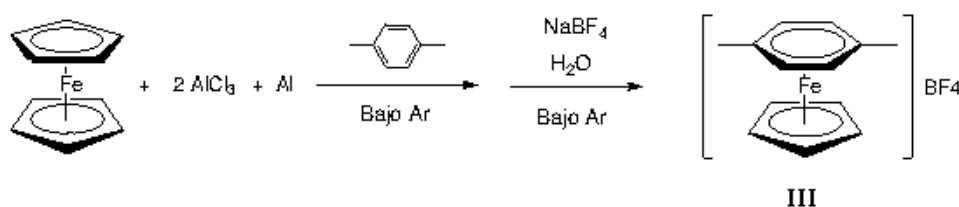
continuación se adicionan bajo Ar 200 cm<sup>3</sup> de thf seco y 29,85 g (0,15 mol) de metilsulfato de (dimetilamino)metoxycarbenio, mientras que la mezcla se mantiene a ebullición. 2 h. después de la adición, se deja enfriar la reacción y se mantiene a temperatura ambiente durante otras 12 h. Pasado ese tiempo la suspensión, de color violeta, se transfiere a un matraz en el que hay 300 cm<sup>3</sup> de una disolución fría saturada de NH<sub>4</sub>Cl (no es necesario hacer esto bajo Ar). Se adicionan entonces 400 cm<sup>3</sup> de AcOEt, se agita vigorosamente la mezcla y se separan las capas. La fase orgánica se seca con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se concentra y se cromatografía en una columna de gel de sílice empleando como eluyente una mezcla 1:2 acetona/pentano. El primer producto en salir de la columna es el 1-(etoxicarbonil)-6-(dimetilamino)pentafulveno, al que sigue **II**. Las dos bandas no se aprecian en la columna, debido a que toda ella toma un color naranja, pero se puede detectar la presencia de los productos en los tubos de recogida mediante TLC. Se unen todas las fracciones que contienen **II**, se evaporan los disolventes y se adicionan 100 cm<sup>3</sup> de Et<sub>2</sub>O, en el que **II** precipita como un sólido naranja claro, pudiéndose recoger por filtración. Puede obtenerse una segunda fracción del producto, de color marrón rojizo, por evaporación del Et<sub>2</sub>O del filtrado, y adición de 1 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seguido de 100 cm<sup>3</sup> de pentano. Ambas fracciones presentan espectros de <sup>1</sup>H-RMN limpios. Rendimiento total: 5,808 g, 20 %. Los datos de RMN de este compuesto coinciden con los que se encuentran en la bibliografía.

<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz):  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación): 7,38 (s, 1H), 7,34 (s, 1H), 7,30 (m, 1H), 7,16 (t, J<sub>HH</sub>=2), 6,92 (ddd, J<sub>HH</sub>=5, J<sub>HH</sub>=2, J<sub>HH</sub>=1, 1H), 6,74 (dd, J<sub>HH</sub>=5, J<sub>HH</sub>=2, 1H), 6,55 (dd, J<sub>HH</sub>=5, J<sub>HH</sub>=2, 1H), 6,41 (dd, J<sub>HH</sub>=5, J<sub>HH</sub>=2, 1H), 4,31 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7, 2H, CH<sub>2</sub>Me), 4,29 (q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7, 2H, CH<sub>2</sub>Me), 3,37 (m, 12H, NMe<sub>2</sub>), 1,37 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7, 3H, CH<sub>2</sub>Me), 1,36 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>=7, 3H, CH<sub>2</sub>Me).



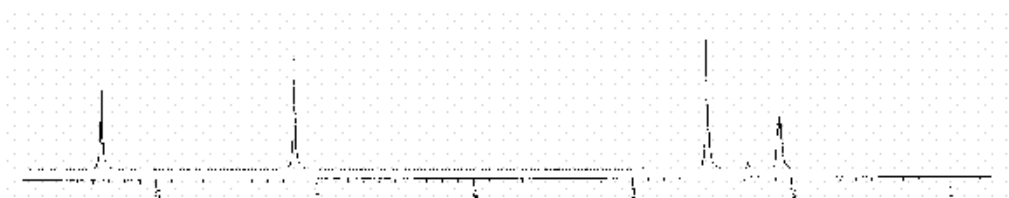
Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de **II**

[FeCp(*p*-xil)]BF<sub>4</sub> (**III**)<sup>[16-18]</sup>



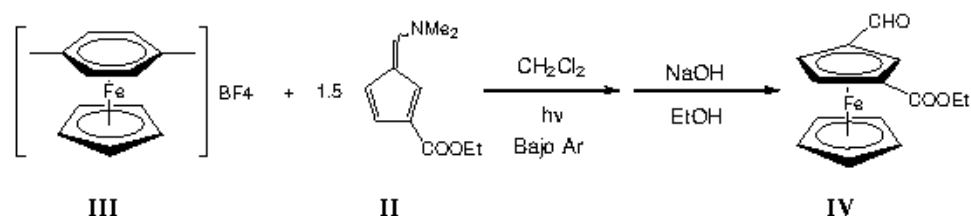
A 200 cm<sup>3</sup> de *p*-xileno desoxigenados y bajo atmósfera de Ar, se adicionan ferroceno (15 g, 80,64 mmol), AlCl<sub>3</sub> (21,51g, 161,28 mmol) y Al en polvo (2,18 g, 80,64 mmol). La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 20 h. Después se deja enfriar y se transfiere mediante una canula con un filtro en uno de sus extremos a otro schlenk que contiene 100 cm<sup>3</sup> de una disolución concentrada de NaBF<sub>4</sub> en agua destilada. Se observa la formación de un precipitado amarillo, que rápidamente toma un color verdoso. Cuando la transferencia es completa, se agita el schlenk vigorosamente y se deja en reposo hasta que se separan las dos capas. A partir de este momento no es necesario tomar precauciones contra la presencia de oxígeno. Se elimina la capa orgánica y la acuosa se filtra, recogiendo **III** como un sólido verdoso. Rendimiento: 9,615 g, 38%. Los datos de RMN de este compuesto coinciden con los que se encuentran en la bibliografía.<sup>[18,19]</sup>

<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, d<sup>6</sup>-acetona): δ(ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación): 6.35 (s, 4H, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 5.14 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 2.53 (s, 6H, 2Me).



Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de III

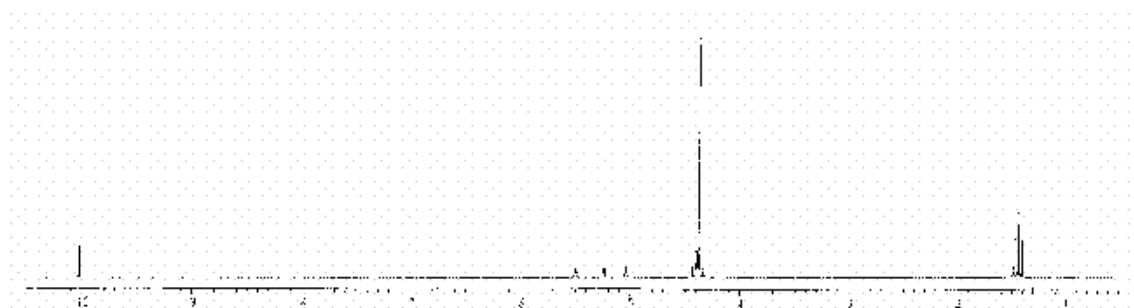
### 1-(Etoxicarbonil)-3-(formil)ferroceno (IV)<sup>[15]</sup>



2,493 g (7,94 mmol) de [FeCp(*p*-xil)]BF<sub>4</sub>, **III**, y 1,916 g (9,93 mmol) de 2-(etoxicarbonil)-6-dimetilaminopentafulveno, **II**, se sitúan en un schlenk bajo atmósfera de Ar. A los sólidos se les adicionan 80 cm<sup>3</sup> de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, se equipa el schlenk con un condensador de reflujo y se irradia la mezcla con dos bombillas de 200 W durante 7 h. El calor de la lámpara hace que el CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> entre en ebullición y al cabo de 1h la reacción tiene un color rojizo. Se deja enfriar durante toda la noche. A continuación se adicionan (bajo Ar), 60 cm<sup>3</sup> de NaOH 2N y 30 cm<sup>3</sup> de EtOH y se agita la mezcla a temperatura ambiente durante 90 minutos. De ahora en adelante puede trabajarse en atmósfera abierta. Se separan las dos fases. La fase acuosa se

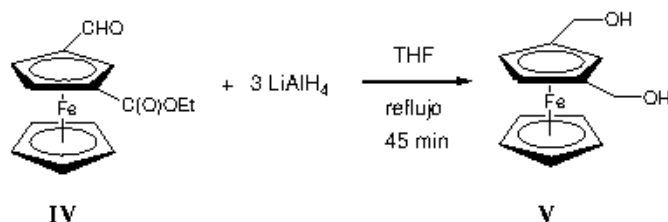
diluye con  $100\text{ cm}^3$  de agua destilada y se le adicionan  $5\text{ cm}^3$  de HCl 2N para evitar la posterior formación de una emulsión. Se extrae con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $2 \times 100\text{ cm}^3$ ) y todas las fracciones orgánicas (incluyendo la primera) se juntan, se lavan con agua destilada ( $2 \times 100\text{ cm}^3$ ), se secan con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y se concentran. El residuo se adsorbe en alúmina básica y se cromatografía en una columna corta de este material empleando  $\text{Et}_2\text{O}$  como eluyente. El producto se encuentra en los primeros tubos recogidos y se obtiene como un aceite por evaporación del  $\text{Et}_2\text{O}$ . Puede obtenerse en forma de sólido por adición de  $3\text{ cm}^3$  de hexano y enfriamiento en una baño de AcOEt/hielo seco durante 1 h. Al cabo de ese tiempo, la evaporación del hexano da **IV** como un sólido marrón rojizo. Rendimiento: 816 mg, 36%. Los datos de RMN de este compuesto coinciden con los que se encuentran en la bibliografía.<sup>[15]</sup>

**$^1\text{H}$ -RMN (200 MHz):  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):** 10,00 (s, 1H, CHO), 5,45 (t,  $^4J_{\text{HH}}=1$ , 1H, H2), 5,19 (dd,  $^3J_{\text{HH}}=3$ ,  $^4J_{\text{HH}}=1$ , 1H, H4), 4,98 (dd,  $^3J_{\text{HH}}=3$ ,  $^4J_{\text{HH}}=1$ , 1H, H5), 4,34 (q,  $^3J_{\text{HH}}=7$ , 2H,  $\text{CH}_2\text{Me}$ ), 4,34 (s, 5H,  $\text{C}_5\text{H}_5$ ), 1,38 (t,  $^3J_{\text{HH}}=7$ , 3H,  $\text{CH}_2\text{Me}$ ).



Espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de **IV**

### 1,3-Dihidroximetilferroceno (**V**)



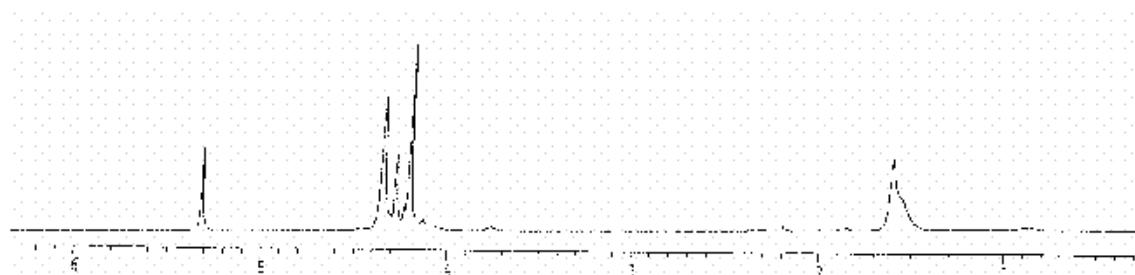
A  $30\text{ cm}^3$  de thf recién destilado y bajo Ar se adicionan 249 mg (6,55 mmol) de  $\text{LiAlH}_4$ . Aparte, se disuelven (también bajo Ar) 625 mg (2,19 mmol) de 1-(etoxicarbonil)-3-(formil)ferroceno en  $30\text{ cm}^3$  de thf recién destilado, y esta disolución se adiciona a la primera a través de un canula. La mezcla se refluje durante 45 minutos y a continuación se detiene la reacción con  $50\text{ cm}^3$  de una disolución saturada de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (se añaden también unas gotas de HCl diluido, hasta que el pH sea de  $\sim 4$ ).

Se adicionan 30 cm<sup>3</sup> de Et<sub>2</sub>O y se separan las fases. La fase acuosa se extrae con más Et<sub>2</sub>O (2 x 30 cm<sup>3</sup>) y todas las fracciones orgánicas se juntan, se secan con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se filtran y se concentran. Por evaporación del Et<sub>2</sub>O se obtiene el producto como un aceite, que se transforma en un sólido marrón claro al introducirlo en un baño de AcOEt/N<sub>2</sub> líquido. Rendimiento: 524mg, 89%.

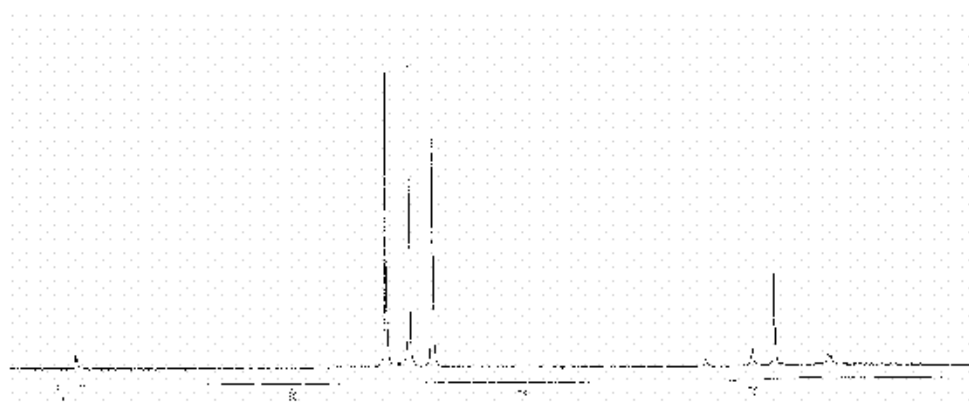
**Datos de R.M.N.  $\delta$ (ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

<sup>1</sup>H (250 MHz): 4,36 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 4,29 (s, 2H, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 4,24 (s, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 4,22 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 1,62 (s ancho, 2H, OH).

<sup>13</sup>C (62,5 MHz): 84,6 (s, 2C), 71,0 (s, CH), 70,0 (s, 2CH), 69,5 (s, 5CH), 68,3 (s, 2CH<sub>2</sub>).

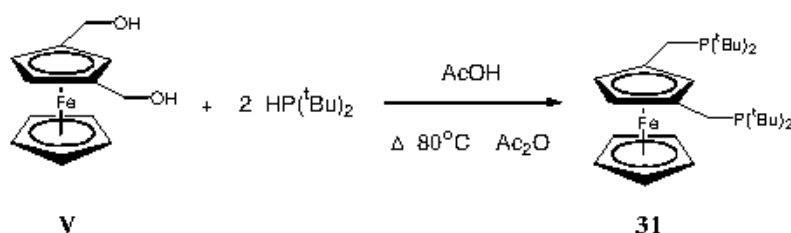


Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de V



Espectro de <sup>13</sup>C-RMN de V

### 1,3-bis[(Di-*tert*butilfosfino)metil]ferroceno (31).



230 mg (0,93 mmol) de 1,3-bis(hidroximetil)ferroceno se sitúan en un schlenk en atmósfera de Ar. Se adicionan 5 cm<sup>3</sup> de AcOH glacial y 0,4 cm<sup>3</sup> de Ac<sub>2</sub>O y la reacción se calienta a 80°C, disolviéndose los productos al cabo de unos minutos. Entonces se adiciona bajo Ar HP(<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub> (0,346 cm<sup>3</sup>, 1,87 mmol) y la temperatura se mantiene a 80°C durante 1 h. Seguidamente se evaporan los disolventes y el residuo se seca con una bomba de vacío. Se adiciona MeOH bajo Ar y se sumerge el schlenk en un baño de hielo, formándose un precipitado amarillo que se agita durante 30 minutos y se recoge por filtración. Rendimiento: 290 mg, 62%.

**Datos de R.M.N. δ(ppm) (multiplicidad, J[Hz], integral, asignación):**

<sup>1</sup>H (250 MHz): 4,35 (s, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 4,15 (s, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 4,16 (s, 1H, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 4,06 (s, 5H, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 2,59 (d, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 2, 4H, 2 CH<sub>2</sub>), 1,11 (d, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 11, 18H, Me), 1,10 (d, <sup>3</sup>J<sub>HP</sub> = 11, 18H, Me).

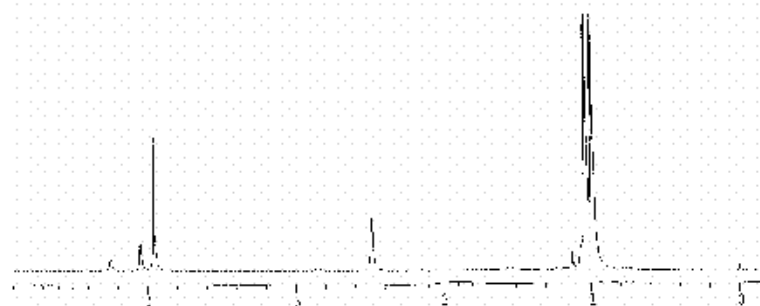
<sup>13</sup>C (62,5 MHz): 87,6 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 20, 2C), 70,3 (s, CH, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 70,1 (s, 5CH, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), 68,9 (d, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6, 2CH, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>), 31,8 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 22, 2C, CMe<sub>3</sub>), 31,7 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 22, 2C, CMe<sub>3</sub>), 30,2 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 13, 6 Me), 30,1 (d, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 13, 6 Me), 22,7 (d, <sup>1</sup>J<sub>CP</sub> = 23, 2 CH<sub>2</sub>).

<sup>31</sup>P (101 MHz): 34,1 (s).

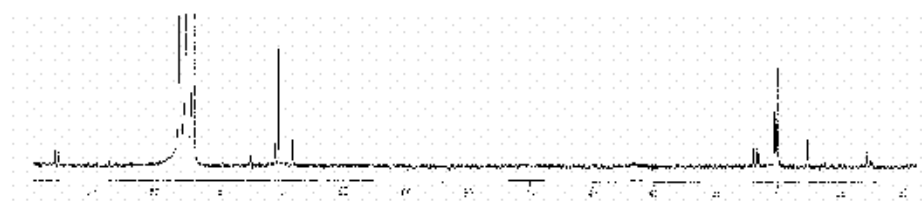
**Espectro de masas de alta resolución:** Calculado para C<sub>28</sub>H<sub>48</sub>P<sub>2</sub>Fe (<sup>56</sup>Fe): 502,258068  
Encontrado: 502,260126.

**Punto de fusión:** 174-175 °C.

**Solubilidad:** Soluble en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y acetona y ligeramente en Et<sub>2</sub>O, insoluble en pentano.



Espectro de <sup>1</sup>H-RMN de 31



Espectro de <sup>13</sup>C-RMN de 31

#### VI.4. BIBLIOGRAFÍA.

1. W. J. Geary. *Coord. Chem. Rev.* **1971**, *7*, 81.
2. R. F. Heck, "Palladium Reagents in Organic Synthesis." Academic Press, New York, 1985, pág. 3.
3. Y. Takahashi, S. Ito, S. Sakai y Y. Ishii. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1970**, , 1065.
4. J. R. Doyle, P. E. Slade y H. B. Jonassen. *Inorg. Synth.* **1960**, *6*, 128.
5. J. Vicente, J. A. Abad, J. Gil-Rubio, P. G. Jones y E. Bembenek. *Organometallics*, **1993**, *12*, 4151.
6. J. E. Rice y Z. W. Cai. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1415.
7. S. Darses, T. Jeffery, J. L. Brayer, J. P. Demoute y J. P. Genet. *Bull. Soc. Chim. France*, **1996**, *133*, 1095.
8. R. C. Cambie, L. Chua Mui Mui, P. S. Rutledge y P. D. Woodgate. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *464*, 171.
9. L. S. Liebeskind, J. R. Gasdaska, J. S. McCallum y S. J. Tremont. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 669.
10. L. S. Liebeskind y M. S. South. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 5426.
11. V. Durà-Vilà, D. M. P. Mingos, R. Vilar, A. J. P. White y D. J. Williams. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 198.
12. T. Ishizone, K. Sugiyama, A. Hirao y S. Nakahama. *Macromolecules*, **1993**, *26*, 3009.
13. N. G. Kundu, M. Pal y B. Nandi. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 561.
14. H. Bredereck, F. Effenberg y G. Simchen. *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 493.
15. P. Bickert, B. Hildebrandt y K. Hafner. *Organometallics*, **1984**, *3*, 653.
16. A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau y I. N. Bolesova. *Dokl. Akad. Nauk. SSR* **1963**, *149*, 615 (267 en la traducción inglesa).
17. A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau y I. N. Bolesova. *Tetrahedron Lett.* **1963**, *25*, 1725.
18. I. U. Khand, P. L. Pauson y W. E. Watts. *J. Chem. Soc. C* **1968**, 2257.
19. T. P. Gill y K. R. Mann. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3007.

## VII. CONCLUSIONES

1. Mediante reacciones de adición oxidante de los bromuros de arilo  $o$ -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrY (Y = CH=CH<sub>2</sub> **a**, CHO **b**, C(O)Me **c**, CN **d** y CH=CHPh **e**), sobre [Pd(dba)<sub>2</sub>] en presencia de dos equivalentes de fosfina, PR<sub>3</sub>, o un equivalente de un ligando quelato dador de nitrógeno, N—N, se han preparado los siguientes complejos de Pd<sup>II</sup> con ligandos arilo sustituidos en *orto*: *trans*-[PdBr{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(Y)-2}(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (R = Ph, **1a,b,c,d**; R = *p*-Tol, **1a'**), y [PdBr{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(Y)-2}(N—N)] (N—N=bpy, **2b,c,d,e**; N—N=tmeda, **2b',d',e'**).

2. Por reacción de [PdCl<sub>2</sub>(NCPh)<sub>2</sub>] con **1b**, **1c** y **1d** se han obtenido los aril-complejos dímeros [Pd(μ-Br){C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(Y)-2}(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (**3b,c,d**). Estos compuestos no son accesibles por adición oxidante en presencia de un sólo equivalente de PPh<sub>3</sub>.

3. Si la adición oxidante de  $o$ -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>BrY (Y = CHO, CN) sobre [Pd(dba)<sub>2</sub>] se lleva a cabo en presencia de un sólo equivalente de P(*o*-Tol)<sub>3</sub> sí que se forman los aril-complejos dímeros [Pd(μ-Br){C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(Y)-2}{P(*o*-Tol)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>] (**3b'',d''**). La misma reacción con Y = C(O)Me da el monómero ciclopaladiado [PdBr{κ<sup>2</sup>-C,O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(C(O)Me)-2}{P(*o*-Tol)<sub>3</sub>}] (**4c''**).

4. Se describen las reacciones de Wittig entre el iluro Ph<sub>3</sub>P=CHPh, generado *in situ*, y los complejos **2b** y **2b'**, en las que se obtienen respectivamente los *orto*-(2-fenilvinil)fenilcomplejos **2e** y **2e'**, que también son accesibles por adición oxidante.

5. En la reacción de **2c** con NaOMe se ha obtenido la 3-paladaindan-1-ona [Pd{κ<sup>2</sup>-C,C-{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(C(O)CH<sub>2</sub>)-2}(bpy)}] (**5c**).

6. Se han preparado los derivados catiónicos [Pd{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(Y)-2}(bpy)(py)]OTf (**6b,c**), por reacción de **2b** y **2c** con py y TlOTf, así como [Pd{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH=CH<sub>2</sub>)-2}(bpy)(PPh<sub>3</sub>)OTf (**8a**), por reacción de **1a** con bpy y TlOTf. La adición de TlOTf a **2c** da lugar al complejo ciclopaladiado [Pd{κ<sup>2</sup>-C,O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(C(O)Me)-2}(bpy)]OTf (**7c**), mientras que en la reacción análoga con **2b** no se produce ciclopaladiación.

7. En los complejos trímeros *cis*- y *trans*-[Pd{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CN)-2}[η<sup>2</sup>-[Pd(μ-Br){C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CN)-2}(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](PPh<sub>3</sub>)]OTf (**9d-9d\***), que no han podido ser separados, el dímero **3d** actúa como ligando quelato frente al fragmento que resulta de la pérdida de los puentes Br. Estos productos se obtienen en la reacción de **3d** con TlOTf, y son los primeros ejemplos de compuestos de este tipo. No se ha conseguido preparar otros complejos en los que **3d** presente el mismo comportamiento como ligando quelato. En la reacción análoga con **3c** se obtiene el acuo-complejo [Pd{κ<sup>2</sup>-C,O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(C(O)Me)-2}(PPh<sub>3</sub>)(OH<sub>2</sub>)]OTf (**10c**).

8. Mediante experimentos HMQC y HMBC se han asignado todas las señales de RMN de  $^{13}\text{C}$  de los complejos tipo **2**. Tras un estudio de las mismas, se ha llegado a la conclusión de que los desplazamientos químicos de los carbonos del arilo no están relacionados con una fuerte cesión de densidad electrónica  $\pi$  desde el paladio, sino que dependen de pequeños cambios en los orbitales moleculares, producidos por interacciones débiles, y que afectan a la contribución paramagnética a la constante de apantallamiento total.

9. Se describe la reactividad frente a  $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ ,  $\text{EtC}\equiv\text{CEt}$  y  $\text{PhC}\equiv\text{CMe}$ , en presencia de  $\text{TiOTf}$ , de los complejos neutros **2b** y **2c**, así como de sus derivados catiónicos con piridina **6b** y **6c**. Con **2b** se han obtenido mayoritariamente los indenoles *1H*-2,3-difenilinden-1-ol (**11a**), *1H*-2,3-dietilinden-1-ol (**11b**) y *1H*-2-fenil-3-metilinden-1-ol (**11c**); con **2c**, los indenoles 1-metil-2,3-difenil-*1H*-inden-1-ol (**13a**), 1-metil-2,3-dietil-*1H*-inden-1-ol (**13b**) y 2-fenil-1,3-dimetil-*1H*-inden-1-ol (**13c**); con **6b** las indenonas 2,3-difenilinden-1-ona (**12a**), 2,3-dietilinden-1-ona (**12b**) y 2-fenil-3-metilinden-1-ona (**12c**), y con **6c** el indenol **13c**. Las reacciones con  $\text{PhC}\equiv\text{CMe}$  fueron siempre regioselectivas. El regioisómero formado se ha determinado mediante experimentos NOE-Diff y HMBC.

10. En las reacciones de los complejos **2e** y **2e'** con los alquinos simétricos  $\text{RC}\equiv\text{CR}$  ( $\text{R}=\text{H}$ , Me, Et y Ph) se forman los indenil-complejos  $[\text{Pd}(\eta\text{-C}_9\text{H}_4\text{Bz-1-R}_2\text{-2,3})(\text{bpy})]\text{OTf}$  ( $\text{R}=\text{H}$ , **14a**;  $\text{R}=\text{Me}$ , **14b**;  $\text{R}=\text{Et}$ , **14c**;  $\text{R}=\text{Ph}$ , **14d**) y  $[\text{Pd}(\eta\text{-C}_9\text{H}_4\text{Bz-1-R}_2\text{-2,3})(\text{tmeda})]\text{OTf}$  ( $\text{R}=\text{H}$ , **14a'**;  $\text{R}=\text{Me}$ , **14b'**;  $\text{R}=\text{Et}$ , **14c'**;  $\text{R}=\text{Ph}$ , **14d'**) respectivamente. Las reacciones con el alquino asimétrico  $\text{PhC}\equiv\text{CMe}$  dan lugar de forma regioselectiva a  $[\text{Pd}(\eta\text{-C}_9\text{H}_4\text{Bz-1-Me-2-Ph-3})(\text{N}-\text{N})]\text{OTf}$  ( $\text{N}-\text{N}=\text{bpy}$ , **14e**;  $\text{N}-\text{N}=\text{tmeda}$ , **14e'**), cuando se parte, respectivamente de **2e** y **2e'**. La reacción de **2e'** con  $\text{PhC}\equiv\text{CH}$  también es regioselectiva, y da lugar a  $[\text{Pd}(\eta\text{-C}_9\text{H}_5\text{Bz-1-Ph-3})(\text{tmeda})]\text{OTf}$  (**14f'**), mientras que con **2e**, sin embargo, se forma una mezcla de los dos posibles regioisómeros  $[\text{Pd}(\eta\text{-C}_9\text{H}_5\text{Bz-1-Ph-3})(\text{bpy})]\text{OTf}$  (**14f**) y  $[\text{Pd}(\eta\text{-C}_9\text{H}_5\text{Bz-1-Ph-2})(\text{bpy})]\text{OTf}$  (**14f\***). Según los datos de difracción de rayos X de **14e** y **14f'**, la hapticidad del ligando indenilo es intermedia entre  $\eta^3$  y  $\eta^5$ , aunque más próxima a  $\eta^3$ . En vista de estos resultados, se ha propuesto una nueva escala para la tendencia de un grupo CR de un alquino a enlazarse al carbono cuando el alquino se inserta en un enlace carbono-paladio:  $\text{CO}_2\text{Et} \sim \text{CHO} \sim \text{C}(\text{O})\text{Me} \sim \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4} > \text{Me} \sim \text{Et} > \text{Ar} > {}^t\text{Bu} \sim \text{SiR}_3 > \text{H}$ .

11. Se han estudiado las reacciones de inserción de  $\text{XyNC}$  y, en menor grado,  ${}^t\text{BuNC}$ , en el enlace carbono-paladio de los complejos **1a-c**, **2b-c**, **3c,d**, y **8a**, obteniéndose diversos tipos de complejos: monoinsertados que contienen el ligando bpy,  $[\text{PdBr}[\text{C}(=\text{NXy})\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{Y})\text{-2}\}](\text{bpy})]$  ( $\text{Y}=\text{C}(\text{O})\text{Me}$ , **15c**;  $\text{Y}=\text{CN}$ , **15d**); monoinsertados con ligandos isocianuro, *trans*- $[\text{PdBr}[\text{C}(=\text{NR})\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{Y})\text{-2}\}](\text{CNR})_2]$  ( $\text{R}=\text{Xy}$ ,  $\text{Y}=\text{CH}=\text{CH}_2$ , **16a**;  $\text{R}={}^t\text{Bu}$ ,  $\text{Y}=\text{CH}=\text{CH}_2$ , **16a'**;  $\text{R}=\text{Xy}$ ,  $\text{Y}=\text{C}(\text{O})\text{Me}$ , **16c**;  $\text{R}={}^t\text{Bu}$ ,

Y=C(O)Me, **16c'**; R=Xy, Y=CN, **16d**) y *trans*-[Pd{C(=NXy){C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH=CH<sub>2</sub>)-2}}](CNXy)<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)]OTf (**21a**); y triinsertados con una estructura de quelato de cinco miembros, [PdBr{κ<sup>2</sup>-C(=NXy)C(=NXy)C[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(Y)-2](=NXy)}(CNXy)] (Y=C(O)Me, **19c**; Y=CN, **19d**). En la reacción de **2b** con seis equivalentes de XyNC se obtiene el complejo [PdBr{C(=NXy)C(NHXy)[=C(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>{C(O)N(Xy)-2})]}](CNXy)<sub>2</sub> (**17**), resultado de la inserción de tres isocianuros y la interacción de uno de ellos con el grupo formilo.

**12.** También se ha preparado el complejo *trans*-[PdBr{C(=NXy){C<sub>6</sub>H(OMe)<sub>3</sub>-2,3,4-(C(O)Me)-6}}](CNXy)<sub>2</sub> (**16c\***), análogo a **16c** pero con tres grupos metoxilo en el anillo aromático, por reacción de [Pd{C<sub>6</sub>H{C(O)Me}-6-(OMe)<sub>3</sub>-2,3,4}Br(bpy)] con tres equivalentes de XyNC.

**13.** Los complejos **19c** y **19d** también se forman por adición oxidante del correspondiente *orto*-bromoareno sobre [Pd(dba)<sub>2</sub>], en presencia de cuatro equivalentes de XyNC. En la reacción análoga con *orto*-bromobenzaldehído se obtiene el dímero [Pd<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>(XyNC)<sub>4</sub>] (**18**). Por reacción de **19c,d** con TlOTf se forman los complejos [Pd{κ<sup>2</sup>-C(=NXy)C(=NXy)C[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(Y)-2](=NXy)}(OTf)(CNXy)] (Y=C(O)Me, **20c**; Y=CN, **20d**), resultado de la sustitución de Br por OTf.

**14.** Por reacción con TlOTf de algunos complejos descritos en el punto 11 se han obtenido compuestos orgánicos de interés. Su formación parece ser debida a un proceso de hidrólisis, seguido de una tautomería o una interacción con el sustituyente en *orto*. Así, se describe la reacción de **16c**, **16c'** y **16c\*** con TlOTf, que da lugar a 2-(2,6-dimetilfenil)-3-metilen-2,3-dihidroisoindol-1-ona (**22**), 2-*tert*-butil-3-metilen-2,3-dihidroisoindol-1-ona (**22'**) y 2-(2,6-dimetilfenil)-4,5,6-trimetoxi-3-metilen-2,3-dihidroisoindol-1-ona (**22\***). La estructura de **22\*** descarta que el mecanismo de formación implique una transposición del grupo metilo. Los intentos de preparar estos productos de forma catalítica no han tenido éxito. La reactividad de **16c'** se ve alterada por la presencia de una pequeña cantidad de EtOH en el medio, que hace que además de **22'** se formen 2-acetil-*N-tert*-butilbenzamida (**23c'**), 7,14-bis *tert*-butilimino-5,12-dietoxi-5,12-dimetil-5,7,12,14-tetrahidro-6,13-dioxadibenzo[*a,f*]ciclododeceno (**24**) y el triflato del ester etílico del ácido 2-acetil-*N-tert*-butilbencimídico (**25**).

**15.** La reacción de **16a** con TlOTf en presencia de CO da lugar a *N*-(2,6-dimetilfenil)-2-vinilbenzamida (**23a**). Sorprendentemente, la presencia de CO es necesaria para la formación del producto. El complejo análogo con <sup>1</sup>BuNC, **16a'**, contiene una impureza que no se ha podido eliminar, y tal vez por este motivo en su reacción con TlOTf se forma, inesperadamente, *orto*-cianoestireno (**26**).

**16.** Por reacción de **17** con TlOTf se forman dos productos orgánicos tautómeros, *N*-(2,6-dimetilfenil)-2-(2,6-dimetilfenilamino)-2-[2-(2,6-dimetilfenil)-3-oxo-2,3-dihidroisoindol-1-iliden]acetamida (**27**) y el ácido *N*-(2,6-dimetilfenil)-2-(2,6-

dimetilfenilamino)-2-[2-(2,6-dimetilfenil)-3-oxo-2,3-dihidroisoindol-1-iliden]acetimídico (27'), que han podido ser separados y caracterizados. La presencia de una pequeña cantidad de EtOH en esta reacción da lugar a la formación, además, de un tercer producto, el éster etílico del ácido *N*-(2,6-dimetilfenil)-2-(2,6-dimetilfenilamino)-2-[2-(2,6-dimetilfenil)-3-oxo-2,3-dihidroisoindol-1-iliden]acetimídico (28).

17. En la reacción de **1c** y **2c** con CO en presencia de TlOTf y de EtOH se forma el compuesto orgánico dímero 7,14-dietoxi-7,14-dimetil-7*H*,14*H*-6,13-dioxadibenzo[*a,f*]ciclododecen-5,12-diona (**29**). La misma reacción con **1c** en ausencia de EtOH da lugar como producto mayoritario a 3-metilenftalida (**30**).

18. Se ha preparado el primer ligando "pincer" derivado del ferroceno, 1,3-*bis*[(di-*tert*butilfosfino)metil]ferroceno (**31**).

19. Los nuevos compuestos descritos en este trabajo han sido caracterizados mediante análisis elemental, espectroscopia infrarroja, RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  y  $^{31}\text{P}$  y, en algunos casos, espectrometría de masas. Se han resuelto las estructuras cristalinas de los compuestos **1a**, **1b**, **2b**, **2d**, **4c''**, **9d**, **10c**, **14e**, **14f'**, **15d**, **16d**, **17**, **18**, **19c**, **20c**, **20d**, **21a**, **22**, **22\***, **23a**, **23c'**, **27**, **28** y **30**.



**UNIVERSITY OF MURCIA**

**DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY**

**“SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND REACTIVITY OF  
*ORTHO*-SUBSTITUTED ARYLPALLADIUM(II) COMPLEXES.  
APPLICATIONS IN ORGANIC SYNTHESIS”**

**DISSERTATION**

**submitted in fulfillment of the requirements for the the degree of  
Doctor of Philosophy**

by

**Eloísa Martínez Viviente**

**2001**



**José Jesús Vicente Soler** and **José Antonio Abad Baños**, Full Professor and Lecturer, respectively, at the Inorganic Chemistry Department of the University of Murcia

CERTIFY

That this Dissertation, with the title “Synthesis, Characterization and Reactivity of *ortho*-Substituted Arylpalladium(II) Complexes. Applications in Organic Synthesis”, submitted by Eloísa Martínez Viviente, has been done under their supervision in the Inorganic Chemistry Department. They authorize its presentation to be qualified as Doctoral Thesis, in fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy.

Murcia, October 2001



Prof. Dr. José Vicente Soler.



Dr. J. Antonio Abad Baños.



# INDEX

<b>Abbreviations</b> .....	iii
<b>GENERAL INTRODUCTION</b> .....	<b>1</b>
Bibliography.....	7
<b>I. SYNTHESIS OF PALLADIUM COMPLEXES WITH <i>ORTHO</i>- FUNCTIONALIZED ARYL LIGANDS</b> .....	<b>9</b>
<b>I.1. Oxidative addition reactions</b> .....	<b>9</b>
I.1.1. Introduction.....	9
I.1.2. Synthesis of the products.....	14
<b>I.2. Wittig reactions</b> .....	<b>16</b>
I.2.1. Introduction.....	16
I.2.2. Synthesis of the products.....	17
<b>I.3. Obtention of cationic derivatives</b> .....	<b>19</b>
<b>I.4. Characterization</b> .....	<b>23</b>
I.4.1. Elemental analysis and molar conductivities.....	23
I.4.2. Spectroscopic properties.....	23
I.4.2.1. Infrared spectroscopy.....	23
I.4.2.2. Nuclear Magnetic Resonance.....	23
I.4.2.3. X-ray diffraction.....	31
<b>I.5. Bibliography</b> .....	<b>34</b>
<b>II. <sup>13</sup>C-NMR OF ARYLPALLADIUM COMPLEXES. IS THE METALLIC FRAGMENT AN IMPORTANT <math>\pi</math> DONOR?</b> .....	<b>37</b>
<b>II.1. Introduction</b> .....	<b>37</b>
<b>II.2 Assignment of the <sup>13</sup>C-NMR signals in 2b,b',c,d,d',f</b> .....	<b>40</b>
<b>II.3. Tables of data</b> .....	<b>44</b>
<b>II.4. Discussion and conclusions</b> .....	<b>46</b>
<b>II.5. Bibliography</b> .....	<b>53</b>
<b>III. REACTIVITY WITH ALKYNES</b> .....	<b>55</b>
<b>III.1. General Introduction</b> .....	<b>56</b>

<b>III.2. Synthesis of indenols and indenones.</b> .....	<b>56</b>
III.2.1. Introduction. ....	56
III.2.2. Synthesis of the products.....	57
III.2.3. Characterization.....	59
III.2.4. Discussion.....	63
<b>III.3. Synthesis of indenylpalladium complexes.</b> .....	<b>65</b>
III.3.1. Introduction. ....	65
III.3.2. Synthesis of the products.....	66
III.3.3. Characterization.....	67
III.3.3.1. Elemental analysis, conductivity and IR spectroscopy.....	67
III.3.3.2. Nuclear Magnetic Resonance. ....	67
III.3.3.3. X-Ray Diffraction. ....	72
III.3.4. Discussion.....	72
<b>III.4. Bibliography</b> .....	<b>74</b>
<b>IV. REACTIVITY WITH ISOCYANIDES AND CO.</b> .....	<b>79</b>
<b>IV.1. Introduction.</b> .....	<b>79</b>
<b>IV.2. Synthesis of the products.</b> .....	<b>82</b>
IV.2.1. Isocyanide insertion reactions. ....	82
IV.2.2. Synthesis of organic products. ....	85
IV.2.3. Reactions with CO. ....	88
<b>IV.3. Discussion.</b> ....	<b>89</b>
<b>IV.4. Characterization.</b> ....	<b>97</b>
IV.4.1. Elemental analysis and mass spectrometry. ....	97
IV.4.2. Infrared spectroscopy. ....	98
IV.4.3. Nuclear Magnetic Resonance.....	98
IV.4.4. X-Ray Diffraction.....	102
<b>IV.5. Bibliography</b> .....	<b>113</b>
<b>V. SYNTHESIS OF THE FIRST FERROCENE-DERIVED “PINCER”</b> <b>LIGAND.</b> .....	<b>117</b>
<b>V.1. Introduction.</b> .....	<b>117</b>
<b>V.2. Synthesis of 1,3-bis[(di-tertbutylphosphino)methyl]ferrocene.</b> ....	<b>119</b>
<b>V.4. Bibliography</b> .....	<b>122</b>
<b>VII. CONCLUSIONS.</b> .....	<b>125</b>

**Abbreviations**

aq	aqueous
bpy	2,2'-bipyridyl
Bu	butyl
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -butyl
<sup>n</sup> Bu	<i>n</i> -butyl
cod	1,5-cyclooctadiene
COSY	COrrrelation SpectroscopY
Cp	cyclopentadienyl
Cy	cyclohexyl
dba	dibenzylideneacetone
DME	1,2-dimethoxyethane
DMF	dimethylformamide
dppf	1,1'-bis(diphenylphosphino)ferrocene
dppp	1,3-bis(diphenylphosphino)propane
Et	ethyl
FAB	Fast Atom Bombardment
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Correlation"
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IR	infrared
L	neutral ligand
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
Mes	2,4,6-trimethylphenyl or mesityl
NOE	Nuclear Overhauser Effect.
NOESY	Nuclear Overhauser Effect SpectroscopY
OAc	acetate
Ph	phenyl
ppm	parts per million
py	pyridine
R	alkyl group
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
s	singlet
t	triplet
r.t.	room temperature
thf	tetrahydrofuran
tmeda	N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine
Tol	tolyl ( <i>p</i> -methylphenyl)
v.t.	virtual triplet
OTf	triflate (trifluoromethanesulfonate)
Xy	xylyl (2,6-dimethylphenyl)



## GENERAL INTRODUCTION

Organometallic Chemistry constitutes a link between classic Organic Chemistry and Inorganic Chemistry, as it studies the interaction of metallic ions with organic molecules. The metal-carbon bonds have a strong covalent character, and in many cases they have a  $\pi$  component, due to the participation of metal d orbitals. As a result of this, there is an alteration in the structure of the organic ligands. Very often they are activated and change their reactivity, which is the main feature of Organometallic Chemistry and the reason of its broad application in organic synthesis, both on laboratory and industrial scale.<sup>[1-3]</sup>

Palladium is one of the most important transition metals in organic synthesis, due to the wide range of carbon-carbon bond formation reactions in which it participates.<sup>[4,5]</sup> Other properties of this metal have also made it specially useful and versatile: palladium reagents are compatible with many functional groups, such as hydroxyl and carbonyl, which do not need to be protected; they are not generally very sensitive to oxygen or water, and therefore extremely careful handling is not required. Finally, palladium is less expensive than other noble metals such as rhodium, platinum and osmium, and it is not toxic. For all these reasons, it is being widely used as catalyst in a wide range of industrial processes.<sup>[6]</sup>

An intense research in palladium organometallic chemistry and its applications in organic synthesis is currently being carried out in many laboratories around the world.<sup>[7]</sup> Arylpalladium complexes are one of the main subjects of this effort, due to their participation in many catalytic carbon-carbon<sup>[8,9]</sup> or carbon-heteroatom (nitrogen,<sup>[10-13]</sup> oxygen<sup>[14,15]</sup> or phosphorus<sup>[16]</sup>) bond forming reactions. In our group, one of the research lines is the synthesis and the study of the reactivity of new *ortho*-substituted arylpalladium(II) complexes, including their applications in organic synthesis. This thesis is one of the results of this project. Prior to this work, other members of the group have prepared palladium(II) complexes with aryl ligands having in *ortho* nitro,<sup>[17]</sup> amine,<sup>[18-24]</sup> imine,<sup>[20,25]</sup> oxime,<sup>[26]</sup> phosphonium,<sup>[27]</sup> thioacetal,<sup>[28]</sup> formyl,<sup>[28,29]</sup> acetyl,<sup>[25]</sup> ethoxymethyl,<sup>[30]</sup> aryl-azo,<sup>[31]</sup> *N-tert*-butylcarbamoyl<sup>[32]</sup> and phenylvinyl<sup>[33]</sup> groups. Some examples are represented in Figure 0.1:

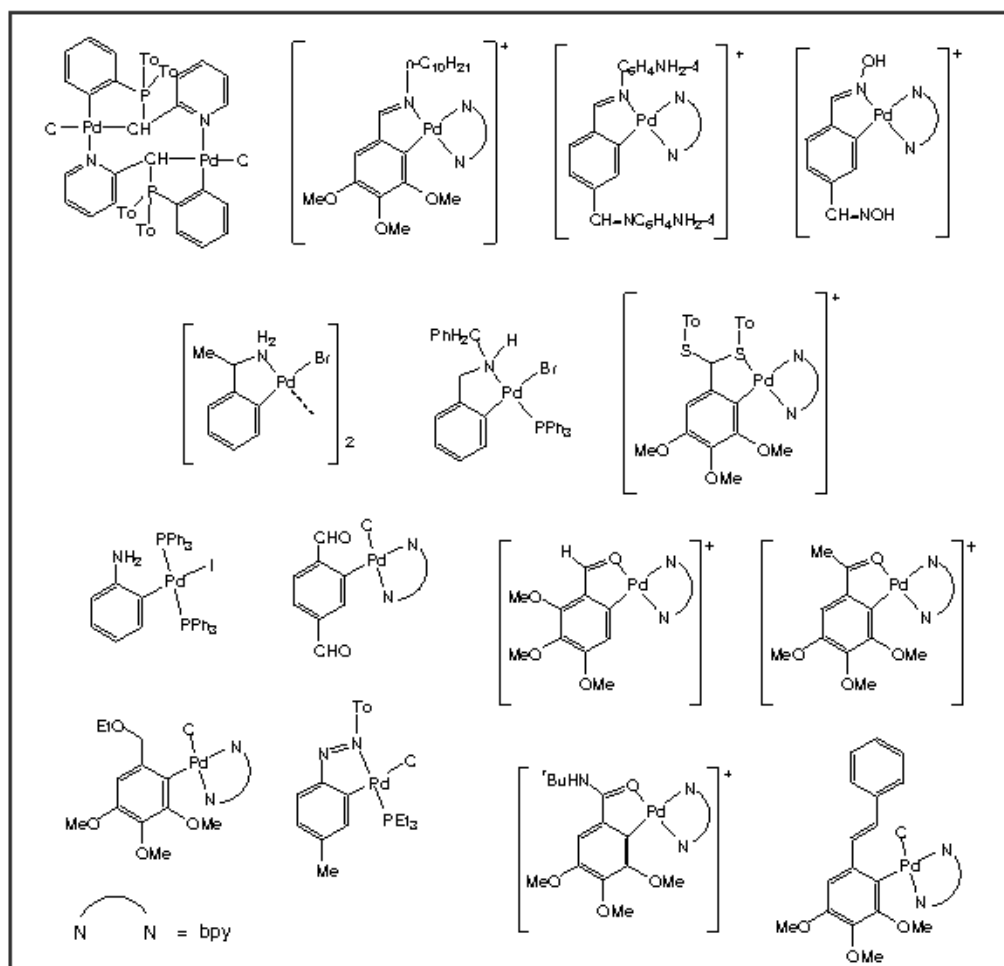


Figure 0.1.

Some examples of *ortho*-substituted arylpalladium complexes prepared in our research group.

In some of these complexes the *ortho* position of the substituent facilitates its coordination to the palladium, forming cyclopalladated compounds.<sup>[19-32]</sup> It also allows the interaction of the substituent with the metallic center, and its participation in the reactivity of the complex with unsaturated molecules such as alkynes, isocyanides or carbon monoxide, giving in some cases interesting organic compounds. The reactions with alkynes have been the most successful.<sup>[34]</sup> Thus, indenols and indenones have been obtained when the *ortho* substituent is a formyl group,<sup>[35]</sup> indenols, spirocycles and benzofulvenes when it is an acetyl group,<sup>[36-38]</sup> and spirocycles when it is ethoxymethyl or *N-tert*-butylcarbamoyl.<sup>[30,32]</sup> Moreover, a ketenimine has been obtained in the reaction of xylylisocyanide with complexes with a *N-tert*-butylcarbamoyl group in *ortho*.<sup>[32]</sup> Some examples are represented in Figure 0.2. These stoichiometric reactions could help to elucidate the mechanism of some palladium-catalyzed reactions where similar groups are involved, such as the catalytic synthesis of indenols and indenones by reaction of *ortho*-halobenzaldehydes and *ortho*-haloarylketones with alkynes,<sup>[39-42]</sup> or the synthesis of 3-oxo-1,3-dihydro-1-isobenzofuranyl alkanooates by reaction of *ortho*-bromobenzaldehyde with sodium alkanooates under CO pressure and in the presence of a catalytic amount of  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ .<sup>[43]</sup>

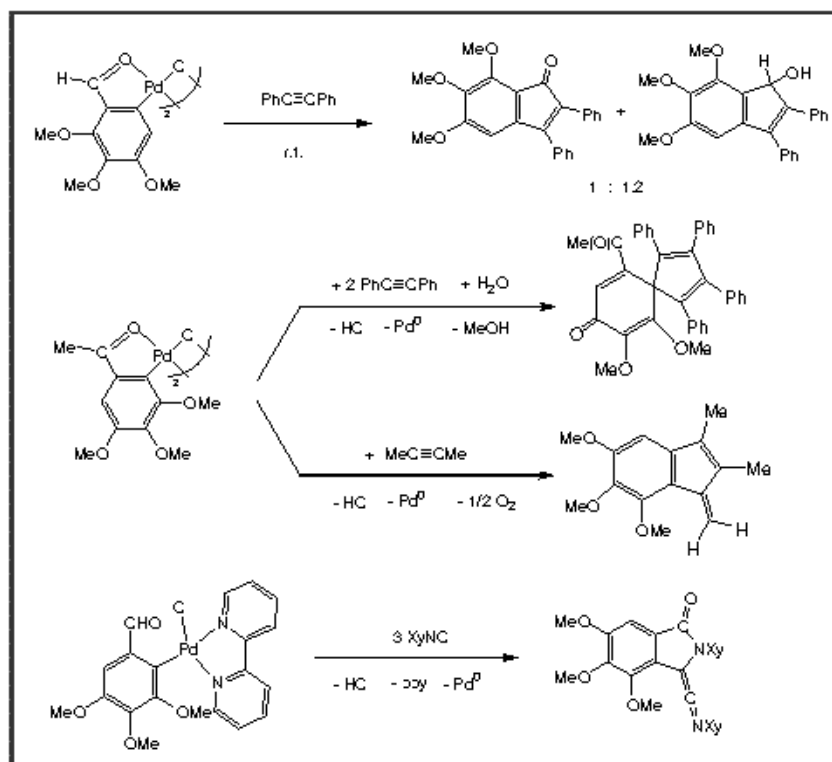


Figure 0.2.

Some examples of formation of organic products by reaction of *ortho*-substituted arylpalladium complexes with unsaturated molecules, which have been carried out in our research group.

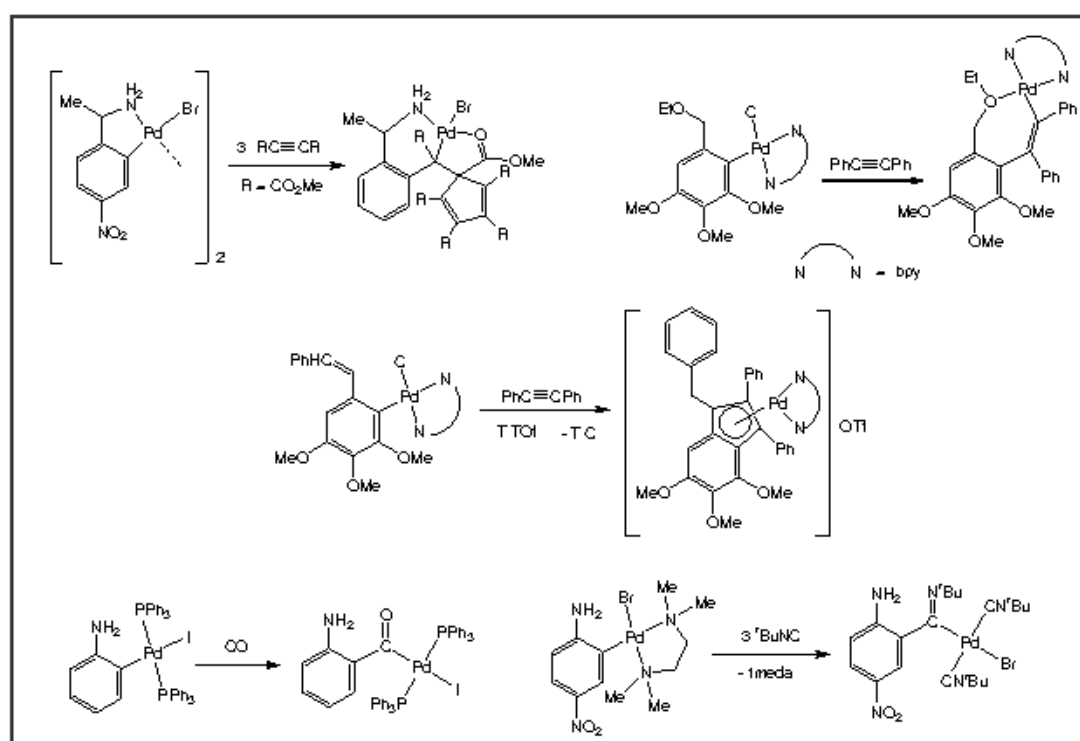


Figure 0.3.

Some examples of insertion of unsaturated molecules into the carbon-palladium bond of *ortho*-substituted arylpalladium complexes, which have been carried out in our research group.

The reactions of some of these *ortho*-substituted arylpalladium complexes with unsaturated molecules have also allowed the preparation of other palladium(II) species, which result from the insertion of the unsaturated molecules into the carbon-palladium

bond. Thus, alkyl,<sup>[22]</sup> alkenyl,<sup>[21,24,30]</sup>  $\pi$ -allyl<sup>[22,30]</sup> and indenyl derivatives<sup>[44]</sup> have been obtained by insertion of alkynes; acyl derivatives by insertion of carbon monoxide,<sup>[19,20,45]</sup> and iminoacyl derivatives by insertion of isocyanides.<sup>[46,47]</sup> Some examples are represented in Figure 0.3.

This work belongs to this research line. Our aim was to prepare new arylpalladium complexes having the groups CHO, C(O)Me, CH=CH<sub>2</sub> and CN in the *ortho* position, and no other substituents in the aryl ligand (Figure 0.4), and to study their reactivity towards unsaturated molecules, in order to expand the study of some of the already reported reactions and to find new ones which could lead to new applications in organic synthesis.

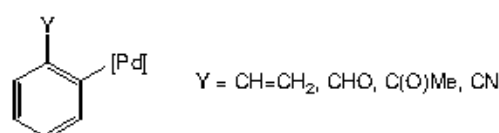


Figure 0.4.

There are several general synthetic methods for the synthesis of *ortho*-substituted arylpalladium(II) complexes. The most important are the direct cyclopalladation, transmetalation with other organometallic compounds, and oxidative addition reactions of *ortho*-haloarenes to palladium(0) compounds.

Cyclopalladation reactions require the presence of a substituent in the arene containing a donor atom which is capable of coordinating strongly to palladium (usually, a nitrogen atom), giving a stable cycle where the aryl group bonds to palladium through the *ortho* carbon. This is achieved by reaction with a palladium(II) compound, generally [Pd(OAc)<sub>2</sub>], PdCl<sub>2</sub> or a [PdCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> salt.<sup>[48]</sup> One example is represented in Figure 0.5:<sup>[24]</sup>

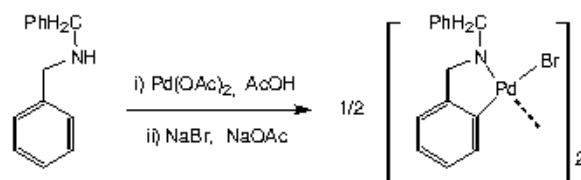


Figure 0.5.  
Example of direct cyclopalladation.

However, none of the four groups used in this work allows a direct cyclopalladation. Either they are not able to coordinate to a palladium in *ortho* (vinyl and cyano groups), or they do so very weakly (formyl and acetyl groups).

In the transmetallation reactions, an R group (alkyl or aryl) is transferred from a metallic center on to another. Among the most important transmetallation reagents are the organolithium and organomagnesium compounds. However, due to their reactivity, they are incompatible with many functional groups. They also have the problem that they very often transfer more than one R group. Organomercurials, on the contrary, do not have these inconvenients, are very easy to prepare and do not need to be stored under inert atmosphere. For these reasons, they have been used for a long time in our research group for the preparation of aryl derivatives of platinum,<sup>[49-51]</sup> gold,<sup>[52-54]</sup> rhodium,<sup>[55-57]</sup> tin,<sup>[58]</sup> thallium<sup>[59]</sup> and palladium.<sup>[60-62]</sup> In this way, palladium complexes containing the groups 2-formyl-4,5,6-trimethoxyphenyl,<sup>[29]</sup> 2-acetyl-4,5,6-trimethoxyphenyl,<sup>[25]</sup> 2-ethoxy-4,5,6-trimethoxyphenyl,<sup>[30]</sup> 2-*tert*-butylcarbamoyl-4,5,6-trimethoxyphenyl<sup>[32]</sup> and 2,5-diformyl<sup>[26]</sup> have been recently prepared:

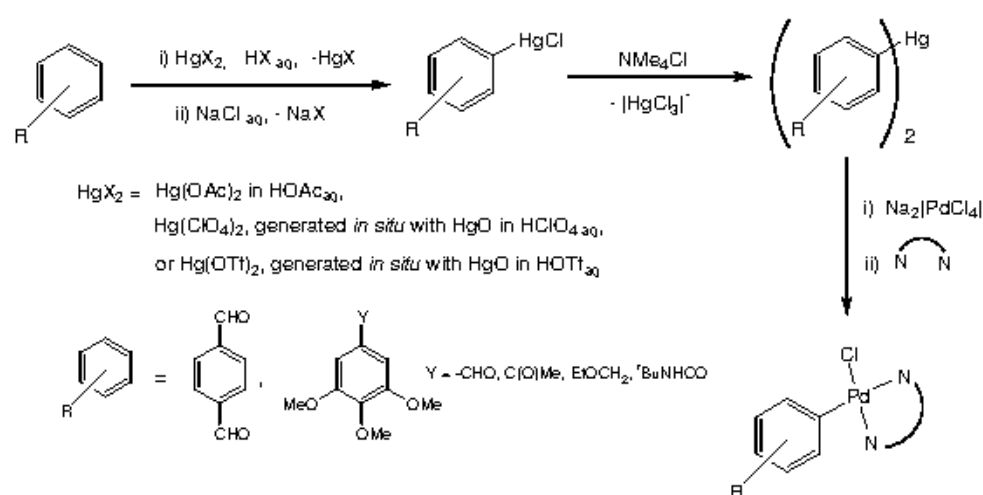


Figure 0.6.

Examples of preparation of palladium complexes by transmetalation reactions with organomercurials, which have been carried out in our research group.

Figure 0.6 shows that the first step is the mercuriation of the arene. This is an aromatic electrophilic substitution and it is subject to the orientation rules of this kind of reactions.<sup>[63]</sup> In the aryl groups represented in Figure 0.6, the distribution of the substituents in the ring determines that the mercuriation takes place only in the *ortho* position. This is not the case with the ligands used in this work (Figure 0.4), which have just one substituent: formyl, acetyl, cyano or vinyl. The first three are electronwithdrawing groups, so that the mercuriation of the arene would take place in the *meta* position, which is free. The vinyl group, which is a weak electron-donor, would direct the mercuriation to the *ortho* and *para* positions, giving a mixture of products.

Therefore, for the synthesis of the starting complexes the third method has been employed: oxidative addition of the *ortho*-bromoarenes, which are commercially

available, to a  $\text{Pd}^0$  compound (Figure 0.7). These reactions will be described in detail in Chapter I.

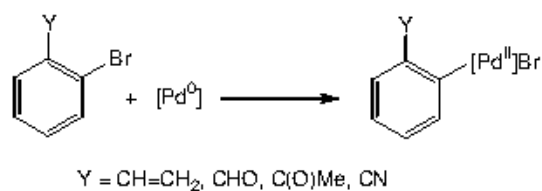


Figure 0.7.  
General method for the obtention of the starting complexes.

This is an English version of the original thesis, which is written in Spanish. It is not a complete translation, as some paragraphs have been omitted or reduced. Sometimes (for example, for the crystal structures) reference is made to the published articles for more information. This work is structured in six chapters. Chapter I describes the synthesis and characterization of some *ortho*-substituted arylpalladium complexes. Chapter II is a study of the  $^{13}\text{C}$  chemical shifts of some of them, which leads to conclusions about how they are influenced by the  $\pi$ -backbonding from palladium to the aryl ring. The reactivity with alkynes is described in Chapter III, and with isocyanides and CO in Chapter IV. Finally, Chapter V describes the synthesis of the first ferrocene-derived pincer ligand. Chapter VI, the Experimental Part, has not been translated.

**Bibliography.**

1. J. S. Thayer and H. Nienaber. *Adv. Organomet. Chem.* **1975**, *13*, 1.
2. G. W. Parshall. *Organometallics*, **1987**, *6*, 2376.
3. R. H. Crabtree and E. P. Fajarnés. "Química Organometálica de los Metales de Transición". Universidad Jaime I, Castellón, 1997.
4. J. Tsuji. "Palladium Reagents and Catalysts". John Wiley, Chichester, U. K., 1995.
5. R. F. Heck. "Palladium Reagents in Organic Synthesis". Academic Press, New York, 1985.
6. J. Tsuji. *Synthesis* **1990**, 750.
7. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576.
8. A. Suzuki. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 147.
9. R. C. Larock. *Pure Appl. Chem.* **1999**, *17*, 1435.
10. X. H. Bei, T. Uno, J. Norris, H. W. Turner, W. H. Weinberg, A. S. Guram and J. L. Petersen. *Organometallics*, **1999**, *18*, 1840.
11. J. Huang, G. Grasa and S. P. Nolan. *Org. Lett.* **2000**, *1*, 1307.
12. D. W. Old, M. C. Harris and S. L. Buchwald. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1403.
13. S. R. Stauffer, S. W. Lee, J. P. Stambuli, S. I. Hauck and J. F. Hartwig. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1423.
14. G. Mann, C. Incarvito, A. L. Rheingold and J. F. Hartwig. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3224.
15. A. Aranyos, D. W. Old, A. Kiyomori, J. P. Wolfe, J. P. Sadighi and S. L. Buchwald. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4369.
16. F. Y. Kwong and K. S. Chan. *Organometallics*, **2000**, *19*, 2058.
17. J. Vicente, A. Arcas, M. V. Borrachero, E. Molíns and C. Miravittles. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *441*, 487.
18. J. Vicente, J. A. Abad and J. A. Sánchez. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *352*, 257.
19. J. Vicente, J. A. Abad, A. D. Frankland and M. C. Ramírez de Arellano. *Chem. Commun.* **1997**, 959.
20. J. Vicente, J. A. Abad, A. D. Frankland and M. C. Ramírez de Arellano. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3067.
21. J. Vicente, I. Saura-Llamas and M. C. Ramírez de Arellano. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2529.
22. J. Vicente, I. Saura-Llamas, M. G. Palin and P. G. Jones. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2535.
23. J. Vicente, I. Saura-Llamas, M. G. Palin, P. G. Jones and M. C. Ramírez de Arellano. *Organometallics*, **1997**, *16*, 826.
24. J. Vicente, I. Saura-Llamas, J. Turpín, M. C. Ramírez de Arellano and P. G. Jones. *Organometallics*, **1999**, *18*, 2683.
25. J. Vicente, J. A. Abad, J. Gil-Rubio, P. G. Jones and E. Bembenek. *Organometallics*, **1993**, *12*, 4151.
26. J. Vicente, J. A. Abad, B. Rink, F.-S. Hernández and M. C. Ramírez de Arellano. *Organometallics*, **1997**, *16*, 5269.
27. J. Vicente, M. T. Chicote, M. C. Lagunas, P. G. Jones and E. Bembenek. *Organometallics*, **1994**, *13*, 1243.
28. J. Vicente, J. A. Abad, F. S. Hernández-Mata and P. G. Jones. *Organometallics*, **2001**, *20*, 1109.
29. J. Vicente, J. A. Abad and P. G. Jones. *Organometallics*, **1992**, *11*, 3512.
30. J. Vicente, J. A. Abad, R. Fernández-de-Bobadilla, P. G. Jones and M. C. Ramírez de Arellano. *Organometallics*, **1996**, *15*, 24.
31. J. Vicente, A. Arcas, D. Bautista and P. G. Jones. *Organometallics*, **1997**, *16*, 2127.
32. J. Vicente, J. A. Abad, K. F. Shaw, J. Gil-Rubio, M. C. Ramírez de Arellano and P. G. Jones. *Organometallics*, **1997**, *16*, 4557.
33. J. Vicente, J. A. Abad, R. Bergs, P. G. Jones and D. Bautista. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3093.
34. J. A. Abad. *Gazz. Chim. Ital.* **1997**, *127*, 119.
35. J. Vicente, J. A. Abad and J. Gil-Rubio. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *436*, C9.
36. J. Vicente, J. A. Abad, J. Gil-Rubio and P. G. Jones. *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *222*, 1.
37. J. Vicente, J. A. Abad, J. Gil-Rubio and P. G. Jones. *Organometallics*, **1995**, *14*, 2677.
38. J. Vicente, J. A. Abad and J. Gil-Rubio. *Organometallics*, **1996**, *15*, 3509.

39. R. C. Larock, M. J. Doty and S. Cacchi. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4579.
40. L. G. Quan, V. Gevorgyan and Y. Yamamoto. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3545.
41. L. G. Quan, V. Gevorgyan and Y. Yamamoto. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9485.
42. V. Gevorgyan, L. G. Quan and Y. Yamamoto. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4089.
43. C. S. Cho, D. Y. Baek and S. C. Shim. *J. Heterocycl Chem* **1988**, *36*, 289.
44. J. Vicente, J. A. Abad, R. Bergs, P. G. Jones and M. C. Ramírez de Arellano. *Organometallics*, **1996**, *15*, 1422.
45. J. Vicente, J. A. Abad, W. Förtsch, P. G. Jones and A. Fischer. *Organometallics*, **2001**, *20*, 2704.
46. J. López Serrano. "Tesis de Licenciatura". Universidad de Murcia. p. 42, 2000.
47. F. S. Hernández Mata "Tesis doctoral". Universidad de Murcia. p. 42, 2001.
48. A. D. Ryabov. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 403.
49. J. Vicente, M. T. Chicote, J. Martin, P. G. Jones, C. Fittschen and G. M. Sheldrick. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 2215.
50. J. Vicente, M. T. Chicote, J. Martin, P. G. Jones and C. Fittschen. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 881.
51. J. Vicente, J. A. Abad, F. Teruel and J. García. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *345*, 233.
52. J. Vicente, M. D. Bermúdez and J. Escribano. *Organometallics*, **1991**, *10*, 3380.
53. J. Vicente, M. D. Bermúdez, M. P. Carrillo and P. G. Jones. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1975.
54. J. Vicente, M. D. Bermúdez, F. J. Carrión and G. Martínez-Nicolás. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *480*, 103.
55. J. Vicente, J. Martin, M. T. Chicote, X. Solans and C. Miravittles. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1004.
56. J. Vicente, J. Martin, X. Solans and M. Font-Altaba. *Organometallics*, **1989**, *8*, 357.
57. J. Vicente, J. A. Abad, F. J. Lahoz and F. J. Plou. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1459.
58. J. Vicente, M. T. Chicote, M. C. Ramírez de Arellano and P. G. Jones. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1839.
59. J. Vicente, J. A. Abad, J. F. Gutierrez-Jugo and P. G. Jones. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 2241.
60. J. Vicente, A. Arcas, M. V. Borrachero and M. B. Hursthouse. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1655.
61. J. Vicente, M. T. Chicote, J. Martin, M. Artigao, X. Solans, M. Font-Altaba and M. Aguiló. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 141.
62. J. Vicente, A. Arcas, M. V. Borrachero, E. Molíns and C. Miravittles. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *359*, 127.
63. J. L. Wardell in "Comprehensive Organometallic Chemistry", Vol. 6, p. 243. Pergamon, Oxford, 1982.

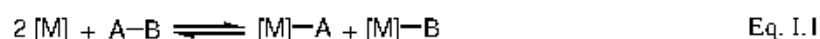
# I. SYNTHESIS OF PALLADIUM COMPLEXES WITH *ORTHO*-FUNCTIONALIZED ARYL LIGANDS.

Part of the results presented in this Chapter have been published in *Organometallics*.<sup>[1,2]</sup>

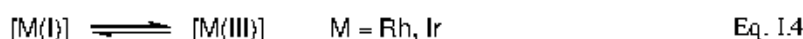
## I.1. OXIDATIVE ADDITION REACTIONS.

### I.1.1. Introduction.

In oxidative addition reactions a compound A-B adds to a metallic complex [M].<sup>[3-7]</sup> As a result, one or both fragments of the oxidant bond to the central atom of the complex, increasing both its oxidation state and its coordination number in one or two units:



The opposite reaction is the reductive elimination. Both of them are very common in the chemistry of transition metals, because of the availability of different easy accessible oxidation states. The most important systems are:



Oxidative additions are common for coordinatively unsaturated, electron-rich metal centers, in low oxidation states (mainly 0 and +1). Good  $\sigma$ -donor ligands, such as  $R_3P$ , bpy,  $R^-$  and  $H^-$ , favour the reaction, while  $\pi$ -acceptors, such as CO,  $CN^-$  and olefins, make it difficult, or even prevent it.

There is a wide range of A-B oxidants. They can be polar electrophiles such as H-X, R-X, RCO-X and  $RSO_2-X$ , non polar electrophiles such as  $X_2$ ,  $H_2$ ,  $R_3Si-H$ , RCO-H, R-H and Ar-H, multiple bonds like in  $O_2$  or carbonyls, and even strained hydrocarbons.<sup>[8]</sup> The last examples are illustrated in Figure I.1:

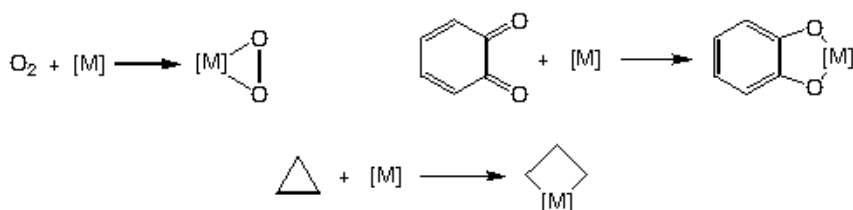
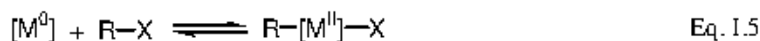


Figure 1.1.

Examples of oxidants with multiple bonds, or strained hydrocarbons.

The mechanism of these reactions is still being discussed.<sup>[9]</sup> The following three possibilities have been proposed: (a) concerted mechanism (b) bimolecular nucleophilic substitution ( $S_N2$ ) and (c) a radical mechanism. The mechanism depends on factors such as the formal charge of the complex, the nature of the metal and its ligands, the oxidant, and experimental conditions such as solvent, temperature and impurities. In all cases the reactions are favoured by an increase in the reductive ability of the metallic center and in the oxidant character of A-B.

When A, B or both are organic groups, oxidative addition reactions are very important for the formation of organometallic compounds. They are key processes in synthetic organometallic chemistry, and they participate in many useful catalytic and stoichiometric reactions in organic synthesis. The most widely used in this field are the additions of RX compounds, where R is an organic group (alkyl, aryl, vinyl, acyl etc.) and X an anion such as bromide, iodide, acetate or triflate:



These reactions allow the use of R groups containing reactive substituents such as carbonyls, amines, etc. which would be incompatible with organolithium or organomagnesium reagents.

This chapter describes the oxidative addition of aryl halides to  $Pd^0$  compounds. These reactions seem to take place through a  $S_N2$  mechanism:<sup>[10]</sup>

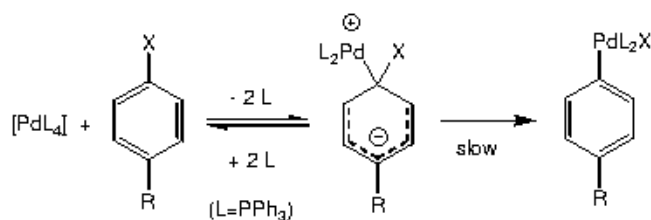


Figure 1.2.

Proposed  $S_N2$  mechanism for the oxidative addition of aryl halides to  $Pd^0$  compounds.

The reactivity decreases in the sequence  $\text{ArI} > \text{ArBr} \gg \text{ArCl}$ , showing that the cleavage of the C-X bond is the rate-determining step. The rate constant increases with the electron-withdrawing character of the R substituent ( $p\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} > p\text{-NCC}_6\text{H}_4\text{Cl} > p\text{-PhC(O)C}_6\text{H}_4\text{Cl}$ ),<sup>[11]</sup> which is consistent with a nucleophilic attack of the palladium on the aromatic carbon.

In the last years many carbon-carbon bond forming processes have been developed, for which a fundamental step is the oxidative addition of an RX compound to a  $\text{Pd}^0$  complex. Among the best-known are the palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organic halides with organometallic nucleophiles, which are powerful tools in organic synthesis.<sup>[12,13]</sup> These processes begin with the oxidative addition of the organic halide, RX, to a  $\text{Pd}^0$  substrate. The resulting  $\text{Pd}^{\text{II}}$  complex receives another organic group (R') in a transmetalation reaction with an organometallic compound and, finally, the two organic groups couple through a reductive elimination, which regenerates the initial  $\text{Pd}^0$  complex. Especially useful are the methods that use mild organometallic reagents as transmetalating agents, like, for example, tetraorganostannanes (Stille reaction)<sup>[14-16]</sup> and organoboranes (Suzuki reaction),<sup>[17]</sup> which are easily available and compatible with most functional groups. The general catalytic cycle for the Stille reaction is shown in Figure I.3.

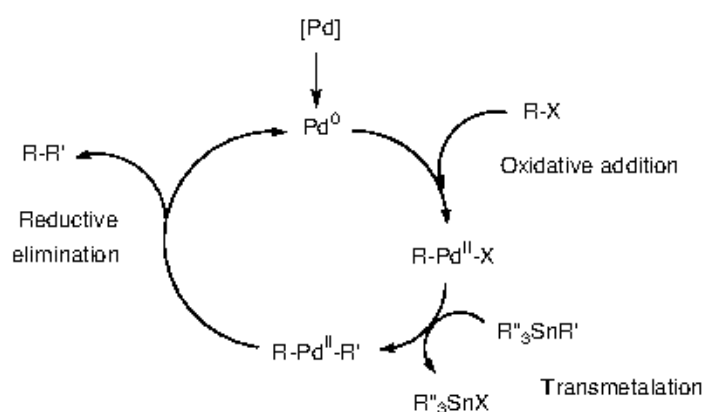


Figure I.3.  
General catalytic cycle for the Stille reaction.

The Heck reaction (Figure I.4) is another important palladium-catalyzed carbon-carbon bond forming process, where a vinylic hydrogen is substituted by the R group of an organic halide.<sup>[18,19]</sup> The first step is again the oxidative addition of RX to a  $\text{Pd}^0$  compound:

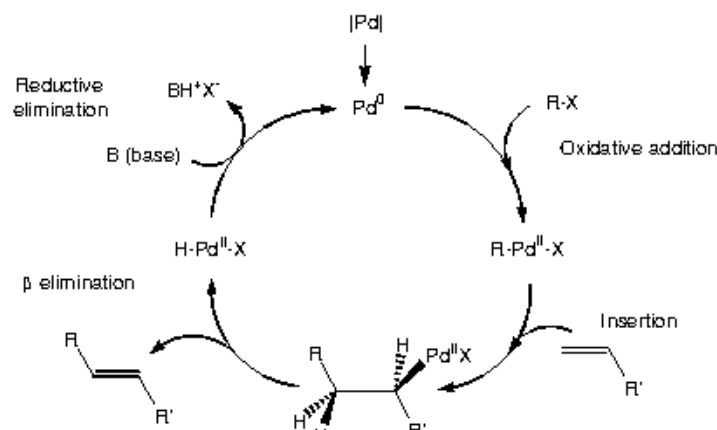


Figure 1.4.  
General catalytic cycle for the Heck reaction.

It is also worth mentioning the palladium-catalyzed arylation of amines, which has been recently developed simultaneously but independently by Hartwig and Buchwald:<sup>[20,21]</sup>

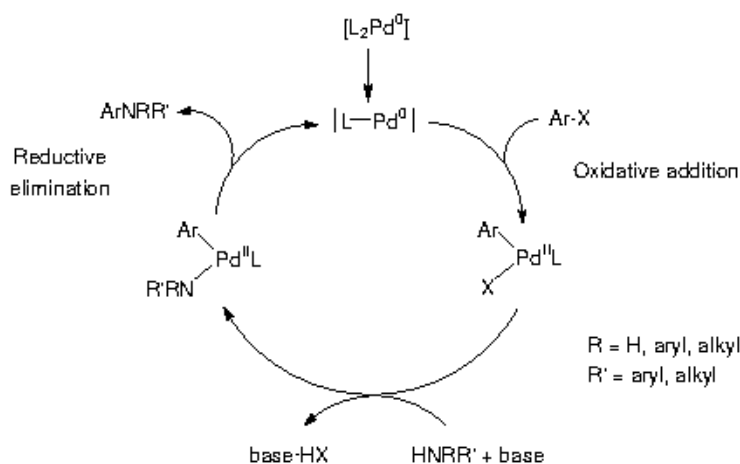


Figure 1.5.  
General catalytic cycle for the palladium catalyzed arylation of amines.

Due to these important applications, a great number of reactions of organic halides with  $\text{Pd}^0$  compounds has been described.<sup>[5,22]</sup> Considerable attention has been paid to phosphine complexes, especially  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ .<sup>[23-25]</sup> These are easily prepared and they are used in their stable chemical form,  $[\text{PdL}_4]$ , although it seems that in solution the dissociation of two phosphines takes place, affording dicoordinated species  $[\text{PdL}_2]$ , which are the real substrate of the oxidative addition:<sup>[26-28]</sup>

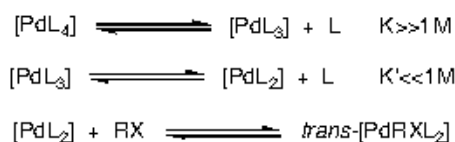


Figure 1.6.  
Proposed mechanism for the oxidative addition of aryl halides to  $[\text{PdL}_4]$  (L = phosphine).

Due to the low rate constant of the second step, the concentration of  $[\text{PdL}_2]$ , which is the active catalyst, is often very low, and this makes the overall kinetics very slow. To avoid this problem, several methods have been developed to generate the  $[\text{PdL}_2]$  moiety *in situ*. One of them is the reduction of  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$  by phosphines, generally  $\text{PPh}_3$ .<sup>[29,30]</sup> The mechanism in Figure I.7 has been proposed for this reaction. The second step would be an intramolecular redox reaction, a kind of reductive elimination:

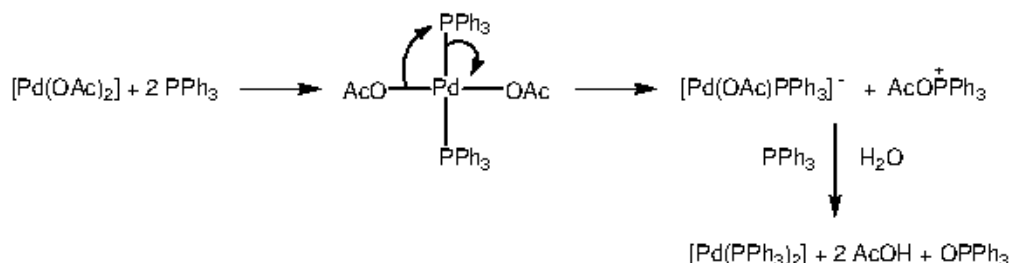


Figure I.7.

Proposed mechanism for the generation *in situ* of  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]$  from  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$  and  $\text{PPh}_3$ .

For the synthesis of the starting complexes of this work, a third method, developed in recent years,<sup>[31]</sup> has been used. It consists in introducing zerovalent palladium as  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]\cdot\text{dba}$  (dba=dibenzylidenacetone), in the presence of ligands such as phosphines, tmeda or bpy.

The structure of  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]\cdot\text{dba}$  is represented in Figure I.8. It has three bridging dba molecules between the two palladium atoms, and it crystallizes with a fourth dba molecule. From now on it will be written just as  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ .

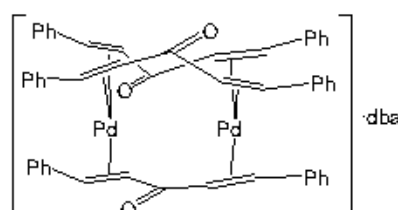


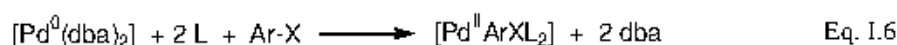
Figure I.8.

Structure of  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ .

Because the dba is a labile ligand, it was initially thought that it would be easily displaced from the metallic center by the other ligands (L), affording  $[\text{PdL}_2]$  in nearly quantitative yield.<sup>[32]</sup> It is now known, however, that  $[\text{Pd}(\text{dba})\text{L}_2]$  is generated instead, although it is in equilibrium with free dba and  $[\text{PdL}_2]$  (the active species which reacts with  $\text{RX}$  to give  $[\text{PdXRL}_2]$ ). In fact, NMR and cyclic voltametry studies of the reaction of  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$  with  $\text{PPh}_3$  show that the dba is a better ligand to  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]$  than  $\text{PPh}_3$ , and that the concentration of free  $[\text{PdL}_2]$  in a mixture of  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$  and  $\text{PPh}_3$  can be lower than in  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$  solutions under certain conditions.<sup>[33,34]</sup>

In any case, this method is being increasingly used<sup>[35]</sup> because it has important synthetic advantages. First of all,  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$  is easily prepared and it is air-stable, so that it can be handled and stored without any special precautions (in contrast, for example, with  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ ). Secondly, only two equivalents of phosphine are needed, so that expensive chiral phosphines can be used, and chiral catalysts can be generated *in situ*. Moreover, it is possible to prepare complexes with ligands other than phosphines, such as bpy, tmeda or phen, and finally, the products are easily separated from the byproducts.

The general equation for the reaction is:



In Section I.1.2 the preparation of a series of *ortho*-functionalized arylpalladium complexes using this method will be described. As this kind of compounds are intermediates in carbon-carbon bond forming reactions, their study could contribute to a better understanding of the important processes already mentioned.

### I.1.2 Synthesis of the products.

The synthesis of complexes **1a,a',b,c,d**, and **2b,b',c,d,d'** is described in reference 1 and in Figure I.9:

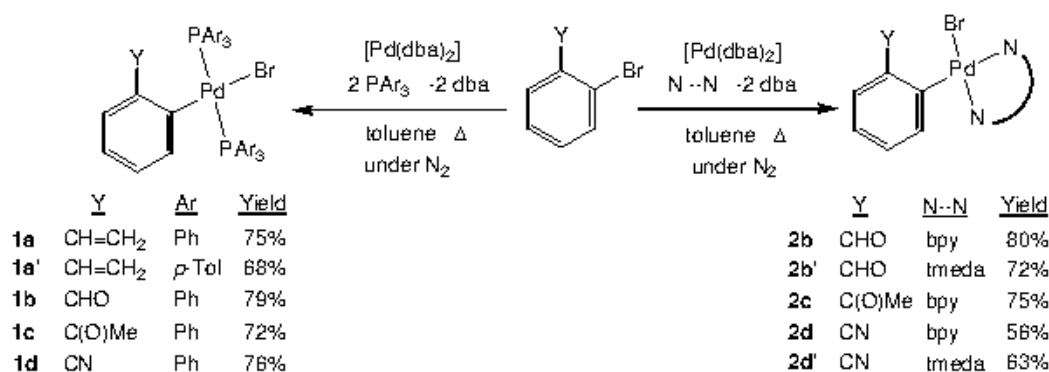


Figure I.9.

Synthesis of the starting complexes by oxidative addition reactions.

This method has not allowed the preparation of the bpy or tmeda complexes containing the *ortho*-vinylphenyl ligand. This is probably due to the fact that the vinyl group does not have the strong electron-withdrawing character of the other Y substituents (formyl, acetyl and nitrile). These products could not be obtained by displacement of the phosphine ligands in **1a** by bpy or tmeda either. It was also impossible to prepare the tmeda complex with the *ortho*-acetylphenyl ligand, or to obtain it by displacement of the bpy in **2c**.

We were also interested in the synthesis of complexes  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Y}-2)(\mu\text{-Br})(\text{PR}_3)_2]$  ( $\text{Y} = \text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $\text{CHO}$ ,  $\text{C}(\text{O})\text{Me}$  and  $\text{CN}$ ), in order to study their reactivity. As it is explained in reference 1, the oxidative addition in the presence of just one equivalent of  $\text{PPh}_3$  gave again **1b-d**, in low yields. However, following a procedure described by Yamamoto *et al.*, it was possible to prepare the dimers by reaction of **1b-d** with  $[\text{PdCl}_2(\text{NPh})_2]$  (Figure I.10).<sup>[36]</sup> The reaction with **1a** (*ortho*-vinylphenyl complex) led to products without the vinyl group which we could not characterize.

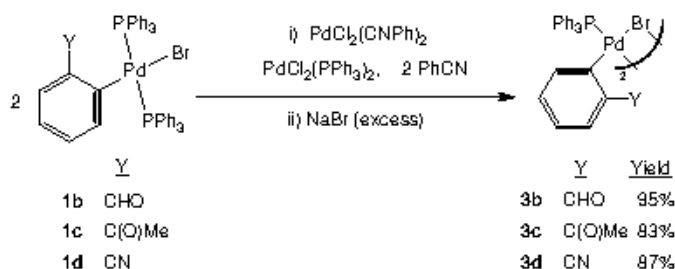


Figure I.10.

Synthesis of the dimers  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Y}-2)(\mu\text{-Br})(\text{PPh}_3)_2]$ .

On the contrary, the oxidative addition in the presence of one equivalent of  $\text{P}(o\text{-Tol})_3$  gave the dimers  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Y}-2)(\mu\text{-Br})(\text{P}(o\text{-Tol})_3)_2]$  [ $\text{Y} = \text{CHO}$  (**3b''**) and  $\text{CN}$  (**3d''**)] (Figure I.11). The different behaviour of  $\text{PPh}_3$  and  $\text{P}(o\text{-Tol})_3$  might be due to the greater steric hindrance in the second phosphine, which would favour the formation of dimers.

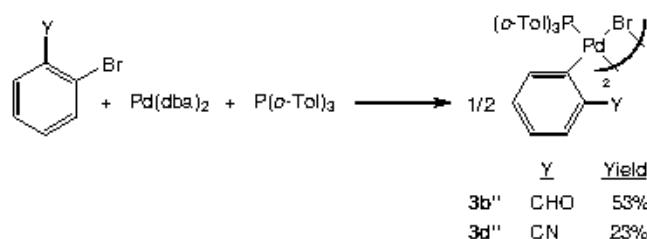


Figure I.11.

Synthesis of the dimers  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Y}-2)(\mu\text{-Br})(\text{P}(o\text{-Tol})_3)_2]$ .

The ligand  $\text{P}(o\text{-Tol})_3$  has been used in a large number of palladium-catalyzed processes where aryl halides are involved, such as Heck reactions<sup>[37-41]</sup> and cross-coupling reactions where carbon-carbon bonds are formed.<sup>[42]</sup> Although it is more expensive than  $\text{PPh}_3$ , it is used because it forms more active catalysts, due to its lability and its resistance to undergo quaternization.<sup>[42,43]</sup> The catalyst is  $[\text{Pd}\{\text{P}(o\text{-Tol})_3\}_2]$ , which can be obtained *in situ* by reduction of  $\text{Pd}^{\text{II}}$  complexes containing  $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ , or by addition of this phosphine to  $\text{Pd}^0$  complexes, such as  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ .<sup>[42,44,45]</sup> However, in spite of their involvement in these catalytic cycles, no oxidative addition of aryl halides to these  $\text{Pd}^0$  complexes had been described until the recent work of Hartwig and Buchwald, which simultaneously but independently have studied the arylation of amines catalyzed by palladium complexes containing the ligand  $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ .<sup>[20,21]</sup> Both groups

have carried out oxidative additions of *para*-substituted aryl halides to  $[\text{Pd}\{\text{P}(o\text{-Tol})_3\}_2]$ , obtaining and characterizing arylpalladium dimers (Figure I.12).<sup>[46]</sup> In solution there seems to be an equilibrium between the *cis* and *trans* isomers, the *trans* isomer being the most insoluble.

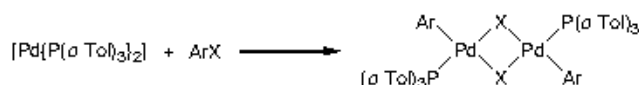


Figure I.12.

Obtention of dimers  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-Y-4})(\mu\text{-X})(\text{P}(o\text{-Tol})_3)_2]$  through oxidative addition of ArX to  $[\text{Pd}\{\text{P}(o\text{-Tol})_3\}_2]$ .

When Hartwig *et al.* tried to prepare these dimers by direct oxidative addition to  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ , in the presence of one equivalent of  $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ , they obtained very low yields and impurified products.<sup>[46,47]</sup> Buchwald *et al.* were more successful when they carried out the same reactions in benzene and at room temperature.<sup>[36]</sup> We have used refluxing toluene and our yields are 53% (**3b''**) and 23% (**3d''**). In the NMR spectra of **3b''** we have observed just one isomer, that we presume to be the *trans*. Due to the low solubility of **3d''** in all common solvents, it was not possible to measure its NMR spectra.

The reaction with the *ortho*-vinylphenyl ligand was not successful, and that with *ortho*-acetylphenyl gave the cyclopalladated monomer **4c''** (Figure I.13). Its structure has been confirmed by X-ray studies, as shown in reference 1.

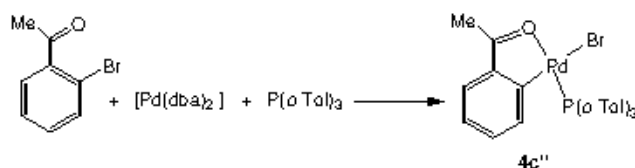


Figure I.13.

Synthesis of **4c''** through oxidative addition of *ortho*-bromoacetophenone to  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ , in the presence of  $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ .

## 1.2. WITTIG REACTIONS.

### 1.2.1. Introduction.

In spite of the potential interest of *ortho*-(alkenylaryl)palladium complexes in the fields of nonlinear optics<sup>[48]</sup> or organometallic polymers,<sup>[49]</sup> very few complexes of this kind are known.<sup>[50]</sup> Among them are those prepared in our research group by Wittig reaction of  $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}(\text{CHO})\text{-6-(OMe)}_3\text{-2,3,4}\}\text{Cl}(\text{N}-\text{N})]$  ( $\text{N}-\text{N} = \text{bpy}$  or *tmeda*), with the ylides  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHR}$  ( $\text{R} = \text{Cl}$ ,  $\text{Ph}$  or *2-py*).<sup>[2,51]</sup> Although the Wittig reaction is a widely used synthetic method for the preparation of organic alkenes from carbonyl compounds,<sup>[52]</sup> its application to coordinated ligands was restricted to a few chromium, wolframium, manganese, iron or cobalt complexes with cyclopentadienyl or arenes ligands.<sup>[48,53]</sup> The

reactions described in the next section are, together with those just mentioned,<sup>[2,51]</sup> the only examples of preparation of alkenylaryl palladium complexes through Wittig reactions.

### 1.2.2. Synthesis of the products.

The synthesis of **2e,e'** by reaction of **2b,b'** with  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHPh}$  is described in reference 2 and in Figure I.14:

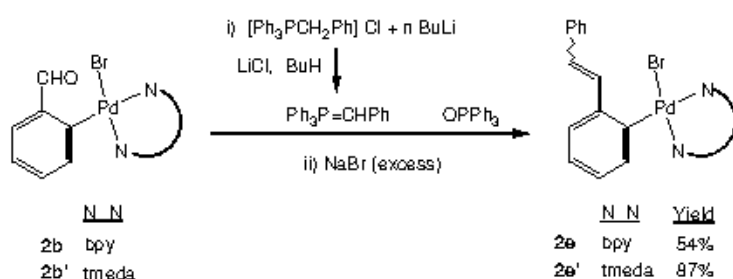


Figure I.14.  
Synthesis of **2e,e'** by Wittig reaction on **2b,b'**.

Similar reactions have been tried with  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ , generated *in situ* from  $[\text{CH}_3\text{PPh}_3]\text{Cl}$  and  $n\text{BuLi}$ , and with  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHC}(\text{O})\text{OMe}$ , but without success.

**2e** and **2e'** can also be obtained by oxidative addition of *ortho*-bromostyrene to  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ , in the presence of bpy or tmeda (Figure I.15 and reference 2). This procedure is less laborious and offers a better global yield in the case of **2e**, but a very small one for **2e'** (the synthesis through **2b** and **2b'**, gives a global yield of 43% for **2e** and 63% for **2e'**). The major isomers are the *Z* (*E*:*Z* ratio: 1:2 for **2e** and 1:2,5 for **2e'**).

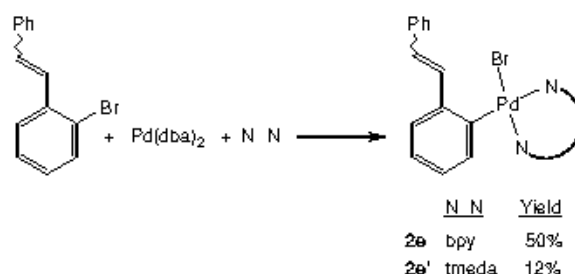


Figure I.15.  
Synthesis of **2e,e'** through oxidative addition.

The *ortho*-bromostyrene was prepared by reaction of *ortho*-bromobenzaldehyde with  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHPh}$  generated *in situ* (Figure I.16), in a similar reaction to the one described by Rice *et al.*<sup>[54]</sup> It is obtained as an *E/Z* mixture (the *Z* is the major isomer, but the *E/Z* ratio could not be determined). The *E* isomer had also been prepared by Darses *et*

*al.*,<sup>[55]</sup> through palladium-catalyzed cross-coupling of *ortho*-bromophenyldiazonium with *ortho*-phenylvinylboronic acid.

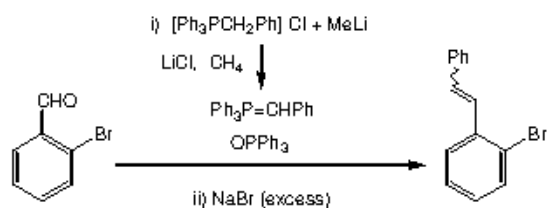


Figure I.16.

Obtention of *ortho*-bromostyrene from *ortho*-bromobenzaldehyde.

The behaviour of **2c** (*ortho*-acetylphenyl complex) was different from **2b,b'**, as shown in Figure I.17 and in reference 2. A 3-palladaindan-1-one (**5c**) is formed. It can be prepared in higher yield by reaction of **2c** with NaOMe in MeOH (Figure I.18). **5c**, together with  $[\text{Pd}\{\kappa^2\text{-(C}_6\text{H(C(O)CH}_2\text{)-6-(OMe)}_3\text{-2,3,4)}\}\text{(tmeda)}]$ , also prepared in our group,<sup>[51]</sup> are the only known examples of isolated and characterized 3-palladaindan-1-ones.<sup>[56]</sup>

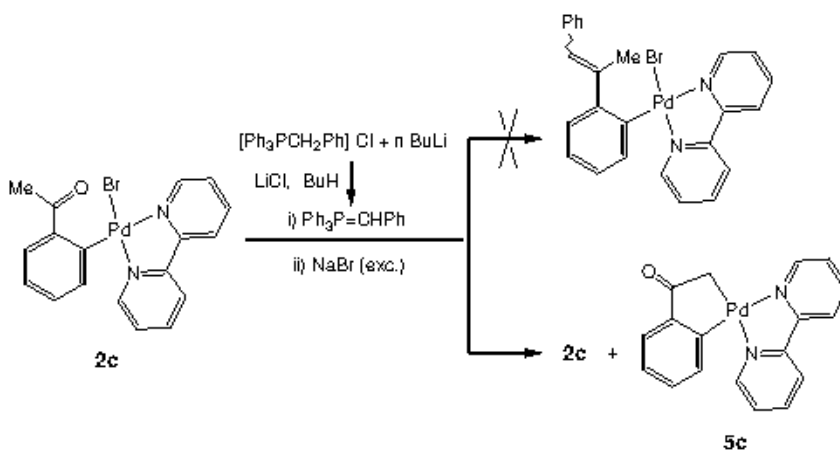


Figure I.17.

Formation of a 3-palladaindan-1-one, **5c**, in the reaction of **2c** with the ylide  $\text{Ph}_3\text{P=CHPh}$  generated *in situ*.

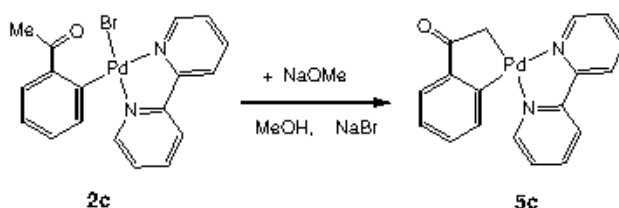


Figure I.18.

Obtention of **5c** by reaction of **2c** with NaOMe in MeOH.

The reactions of **5c** with  $\text{Ph}_3\text{P=CH}_2$  or  $\text{Ph}_3\text{P=CHPh}$ , have not been successful. With the first ylide no reaction takes place, and with the second a complex mixture is obtained.

### 1.3. OBTENTION OF CATIONIC DERIVATIVES.

The reaction of TlOTf with some of the products described in the previous sections produces the precipitation of TlBr. Due to the low coordinative ability of the triflate, the position of the Br can be occupied by an added ligand or by an atom of the *ortho* substituent of the aryl, either from the same molecule, forming a chelate, or from another molecule, forming dimers or trimers.

By reaction of **2b** and **2c** with TlOTf in the presence of one equivalent of pyridine the cationic complexes **6b** and **6c** are formed:<sup>[57]</sup>

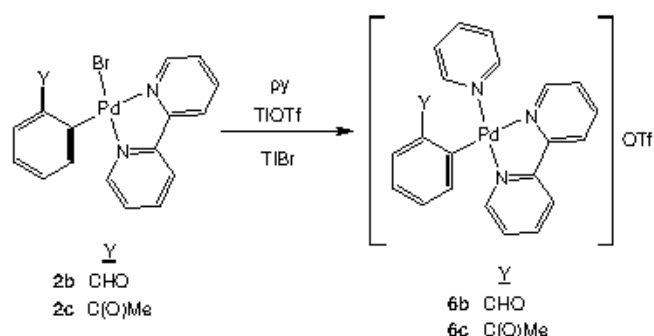


Figure 1.19.  
Synthesis of **6b,c** by reaction of **2b,c** with TlOTf and py.

The reaction of **2c** only with TlOTf gives the cyclopalladated complex **7c**. The analogous reaction with **2b** leads to a mixture of products (Figure 1.20 and reference 1). However, other members of our group were able to cyclopalladate a similar complex containing the ligand 6-formyl-2,3,4-trimethoxyphenyl.<sup>[58]</sup> The different behaviour of this ligand compared with **2b** is probably due to the activating effect of the three methoxy groups.

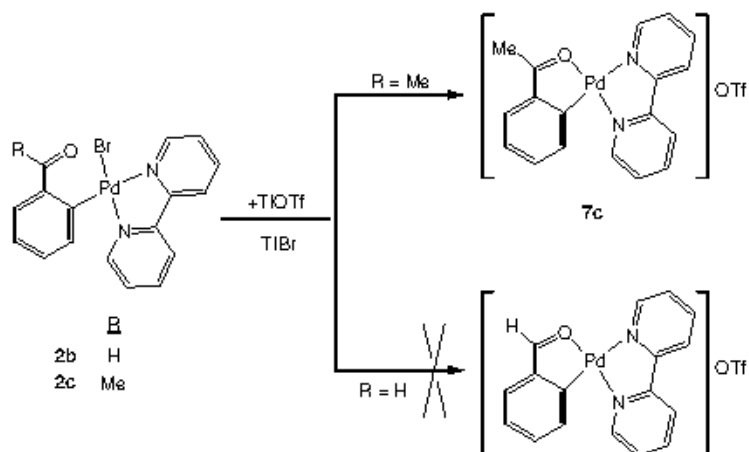


Figure 1.20.  
Reactivity of **2b** and **2c** with TlOTf.

The reactions of the *ortho*-(alkenylaryl)palladium complexes **1a**, **2e** and **2e'** with TlOTf lead to the formation of palladium metal and mixtures (Figure I.21). Probably, the double bond in *ortho* is not in an adequate position to coordinate to the metal. If an equivalent of bpy is added to the reaction of **1a** with TlOTf, the cationic complex **8a** is obtained (Figure I.22 and reference 1).

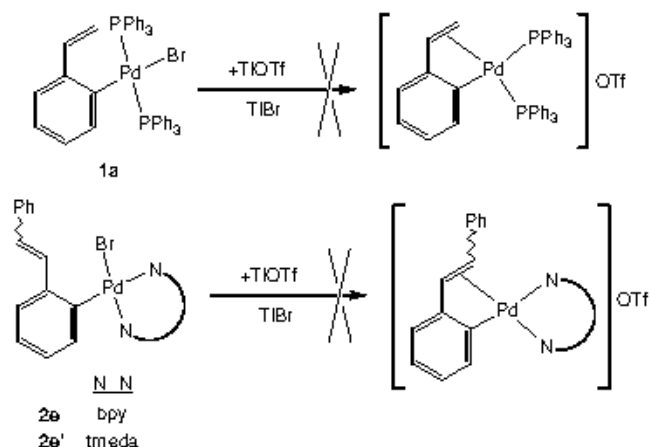


Figure I.21.

Failed attempts to coordinate to the palladium the alkenyl substituents in **1a** and **2e,e'**, by reaction with TlOTf.

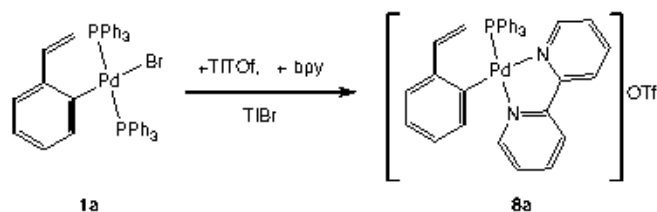


Figure I.22.

Synthesis of **8a** by reaction of **1a** with TlOTf and bpy.

The reactions of the *ortho*-(cyanophenyl)palladium complexes **1d**, **2d** and **2d'** with TlOTf give products which, according to their IR and NMR spectra, seem to be dimers of the general structure represented in Figure I.23. However, their elemental analysis, although close to the calculated, are not correct, and no suitable crystals for a X-ray diffraction study could be obtained, with the result that these compounds have not been characterized.

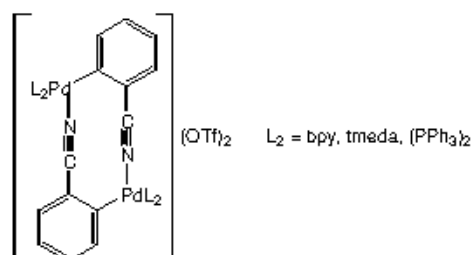


Figure I.23.

Suggested structure for the products formed in the reactions of **1d**, **2d** and **2d'** with TlOTf.

The reaction of **3d** with TlOTf allowed the isolation of a solid, which gave crystals suitable for X-ray diffraction studies (Figure I.43). It turned out to be a trinuclear cation formed by coordination, through the nitrogen atoms of the nitrile groups, of **3d** to the fragment that results from the loss of the Br bridges. The structure has a *trans* geometry. In solution, however, there is a mixture of two isomers (Figure I.24), which could be the *trans* (**9d**) and *cis* (**9d\***). The ratio **9d**:**9d\*** is 2:1.

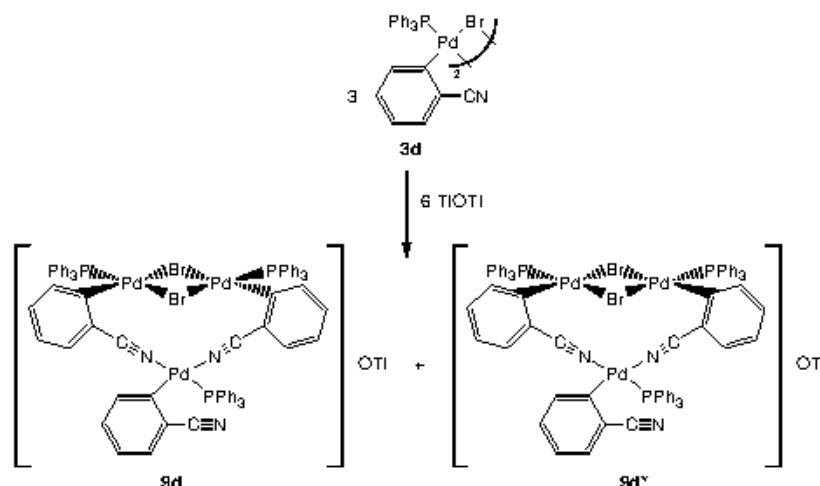


Figure I.24.

Oblention of the mixture of isomers **9d-9d'**, by reaction of **3d** with TlOTf.

Due to its low solubility, NMR spectra of **3d** could not be measured and we do not know if it is also a mixture of the *cis* and *trans* isomers. The NMR spectra of the similar dimer **3c** show only one isomer (probably the *trans*). If this were also the case in **3d**, the formation of **9d\*** should be due to an isomerization during the reaction with TlOTf. The only related reactions that we have found in the literature are represented in Figure I.25.<sup>[59]</sup>

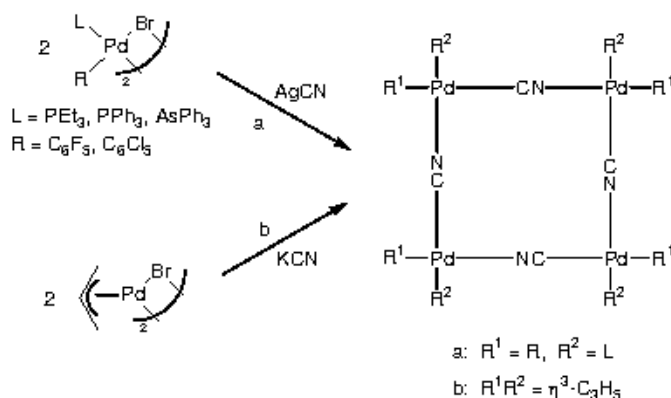


Figure I.25.

Synthesis of Pd<sup>II</sup> tetramers by reaction of halide-bridged dimer complexes with AgCN or KCN.

We have unsuccessfully tried to prepare other complexes where **3d** also acts as a quelate ligand to palladium (by reaction with [PdCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>]), platinum (by reaction with PtCl<sub>2</sub> and [PtCl<sub>2</sub>(PhCN)<sub>2</sub>]) or silver (by reaction with [Ag(ClO<sub>4</sub>)PPh<sub>3</sub>]).

The aquo-palladacycle **10c** is formed in the reaction of **3c** with TlOTf (Figure I.26). The similar reaction with **3b** gives a mixture of products.

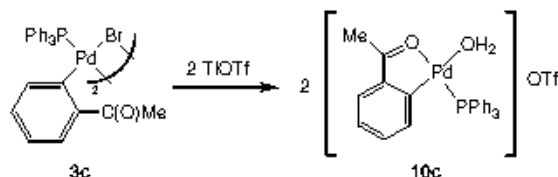


Figure I.26.  
Synthesis of **10c** by reaction of **3c** with TlOTf.

The results described in Sections I.1, I.2 and I.3 are summarized in Figure I.27

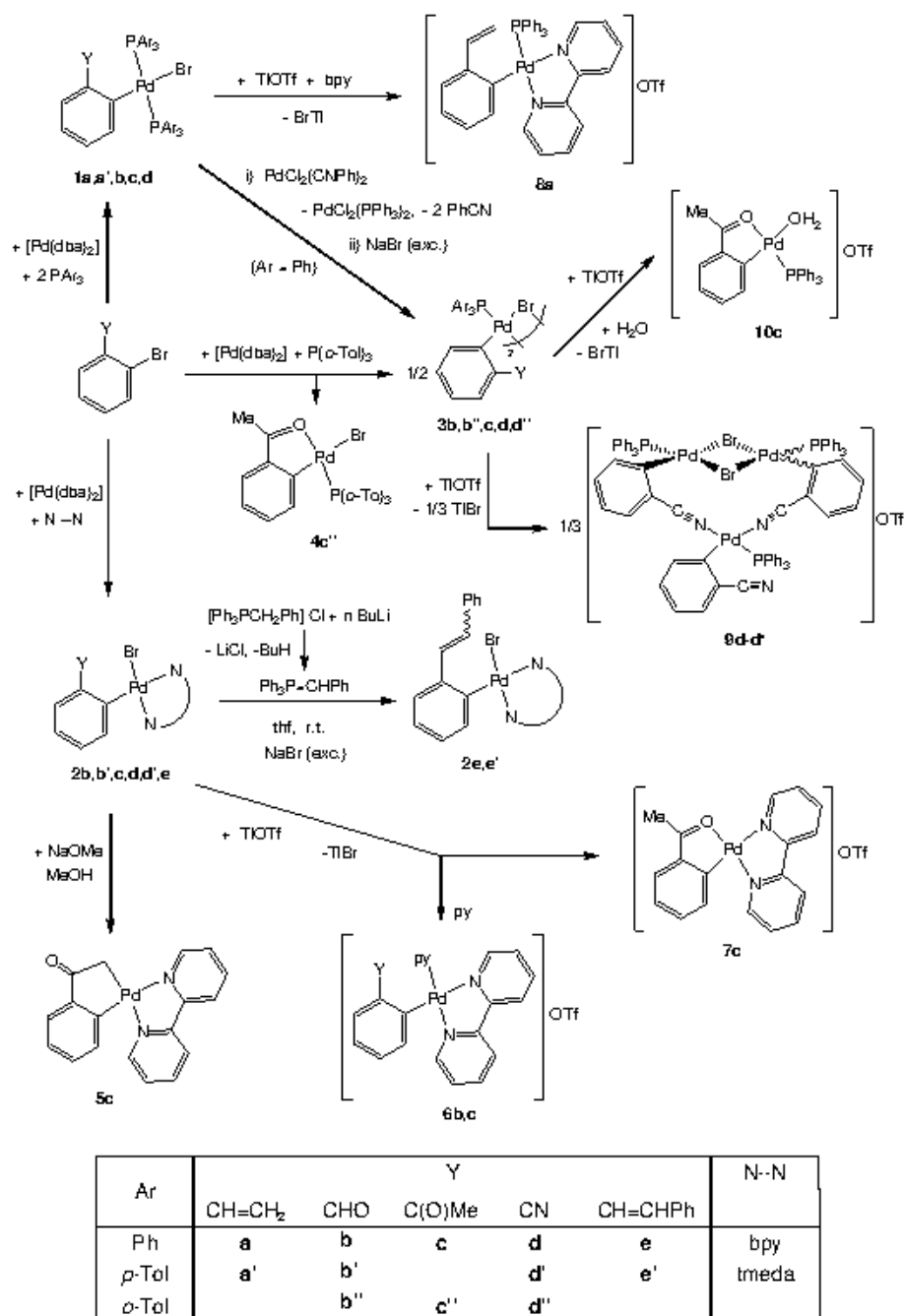


Figure I.27.  
Scheme of the results presented until now.

## I.4. CHARACTERIZATION.

The characterization of the products is described in references 1 (for **1a,a'**,**b,c,d**, **2b,b'**,**c,d,d'**, **3b,b''**,**c,d,d''**, **4c''**, **7c** and **8a**), 2 (for **2e,e'** and **5c**) and 57 (for **6b,c**). **9d-d\*** and **10c** have not been published yet.

### I.4.1. Elemental analysis and molar conductivities.

The elemental analysis and molar conductivities of the products are in agreement with the proposed structures.<sup>[60]</sup>

### I.4.2. Espectroscopic properties.

#### I.4.2.1. Infrared spectroscopy.

The  $\nu(\text{CO})$  bands in **1b,c**, **2b,b',c**, **3b,b'',c**, **5c** and **6b,c** appear between 1650 and 1700  $\text{cm}^{-1}$ . In the spectra of the palladacycles **4c''**, **7c** and **10c**, these bands are shifted to lower frequencies (1582-1586  $\text{cm}^{-1}$ ), due to the contribution of a resonance form where the C-O bond is a simple bond:<sup>[61]</sup>

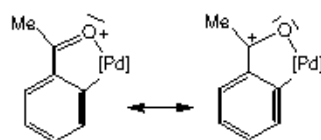


Figure I.28.

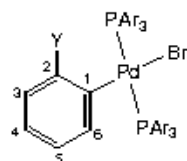
Resonance forms which explain the shift to lower frequencies of  $\nu(\text{CO})$  upon coordination of the carbonyl to the palladium.

The spectra of the *ortho*-cyanophenyl complexes, **1d**, **2d,d'**, **3d,d''** show  $\nu(\text{CN})$  bands in the range 2212-2220  $\text{cm}^{-1}$ . For **9d-d\*** this band is shifted to higher frequency (2248  $\text{cm}^{-1}$ ), due to the coordination of the nitrile to palladium (the side-band at 2214  $\text{cm}^{-1}$  belongs to the uncoordinated CN group). The aquo-complex **10c** gives a broad  $\nu(\text{O-H})$  band at 3386  $\text{cm}^{-1}$ .

#### I.4.2.2. Nuclear Magnetic Resonance.

The presence of just one signal in the  $^{31}\text{P}$ -NMR spectra of **1a,a'**,**b,c** and **d** confirms their *trans* geometry. Table I.1 contains the  $^{31}\text{P}$  and  $^{13}\text{C}$  chemical shifts. The resonances of the aryl *ipso* and *ortho* carbon atoms (except for **1c** and C2 for **1b**) appear as triplets, due to the coupling with the two phosphorus atoms. For **1d**, C2 is shielded by the anisotropic effect of the CN group.<sup>[62]</sup> The resonances of the *ipso*, *ortho* and *meta* carbon

atoms of the phosphines appear as virtual triplets, due to the coupling with the two phosphorus atoms in a second-order ABX system.



Y	CH=CH <sub>2</sub> 1a	CHO 1b	C(O)Me 1c	CN 1d	CH=CH <sub>2</sub> 1a'
Ar	Ph				p-Tol
<sup>13</sup> C aryl chemical shifts					
C <sub>1</sub>	158.3 (t, <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> =3)	168.5 (t, <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> =4)	165.7 (s)	167.1 (t, <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> =5)	158.9 (t, <sup>2</sup> J <sub>PC</sub> =3)
C <sub>2</sub>	142.0 (t, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> =3)	140.1 (s)	141.0 (s)	120.3 (t, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> =4)	142.0 (t, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> =3)
C <sub>3</sub>	126.7 (s)	133.0 (s)	133.2 (s)	132.8 (s)	126.5 (s)
C <sub>4</sub>	126.2 (s)	131.1 (s)	121.8 (s)	129.7 (s)	125.8 (s)
and C <sub>5</sub>	122.7 (s)	122.5 (s)		122.2 (s)	122.2 (s)
C <sub>6</sub>	135.6 (t, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> =5)	135.1 (t, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> =5)	135.3 (s broad)	135.7 (t, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> =5)	135.6 (t, <sup>3</sup> J <sub>PC</sub> =5)
CH=CH <sub>2</sub>	141.1 (t, <sup>4</sup> J <sub>PC</sub> =2)				141.4 (t, <sup>4</sup> J <sub>PC</sub> =2)
CH=CH <sub>2</sub>	111.6 (s)				111.3 (s)
CO		194.5 (s)	198.4 (s)		
CN				121.8 (s)	
Me			26.8 (s)		
<sup>13</sup> C-phosphine chemical shifts					
C <sub>ipso</sub>	131.3 (vt, J=23)	130.7 (vt, J=23)	131.3 (vt, J=22)	130.6 (vt, J=23)	128.4 (vt, J=23)
C <sub>ortho</sub>	134.7 (vt, J=6)	134.5 (vt, J=6)	134.7 (vt, J=5)	134.7 (vt, J=6)	134.6 (vt, J=6)
C <sub>meta</sub>	127.7 (vt, J=5)	127.9 (vt, J=5)	127.7 (s broad)	127.9 (vt, J=5)	128.4 (vt, J=5)
C <sub>para</sub>	129.7 (s)	129.8 (s)	129.5 (s)	129.9 (s)	139.5 (s)
Me					21.6 (s)
<sup>31</sup> P-phosphine chemical shifts					
	22.9	23.2	23.0	23.3	21.0

Table 1.1.  
<sup>13</sup>C and <sup>31</sup>P chemical shifts in 1a, 1a', 1b, 1c and 1d.

The <sup>13</sup>C chemical shifts in the aquo-complex 10c are:

	aryl	PPh <sub>3</sub>
	C1: 154.6	C: 132.0, d, <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> =26
	C2: 147.9	C <sub>o</sub> : 135.0, d, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> =12
	CH <sub>β</sub> : 139.0, d, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> =10	C <sub>m</sub> : 129.8, d, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> =11
	CH: 134.7, 127.5 and 125.3	C <sub>p</sub> : 131.8, s
	C=O: 216.6	
	Me: 24.8	OTf: 126.3, q, <sup>2</sup> J <sub>FC</sub> =318

Table 1.2.  
<sup>13</sup>C chemical shifts in 10c.

Just with monodimensional spectra it has not been possible to distinguish between the aryl carbon atoms C2, C3 and C5 in the phosphine complexes (C6 is easily assigned because it is a triplet, and in **1c** by comparison with the others). For the bpy and tmeda complexes, **2b,b'**, **d,d'** and **d''**, HMQC, HMBC and COSY spectra have been measured, in order to assign the signals of all the aryl carbons (see Section II.2 and Table II.2 in Chapter II).

In the *ortho*-(vinylphenyl)palladium complexes **1a,a'** and **8a**, the presence of the vinyl group is confirmed by their <sup>1</sup>H-NMR spectra, which show the corresponding signals with coupling constants of 17-18 Hz (*trans*), 11 Hz (*cis*) and 1 Hz (*gem*) (Figure I.29). In **8a**, the resonances are at lower field, due to the cationic nature of the compound.

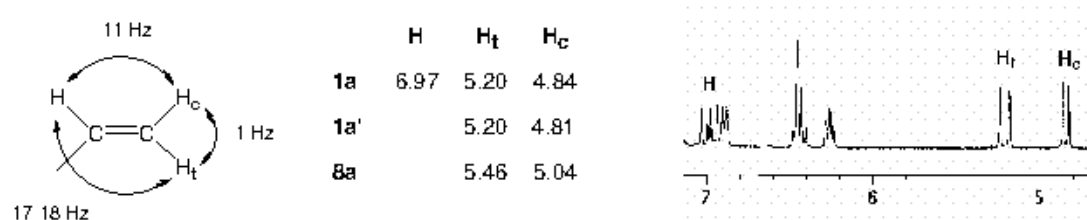
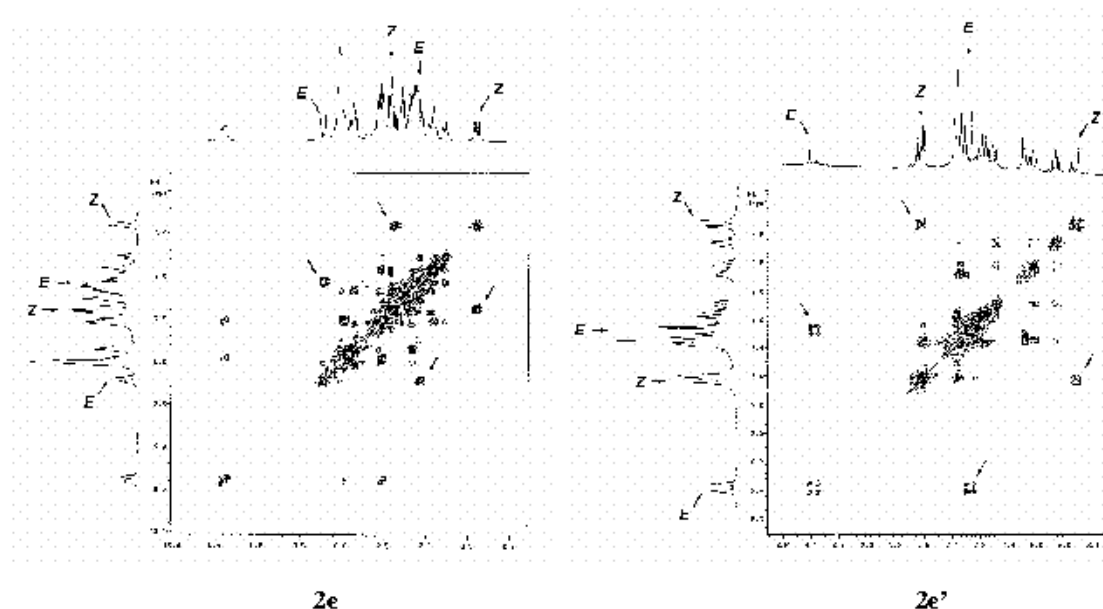


Figure I.29. <sup>1</sup>H-NMR signals for the vinyl group in **1a,a'** and **8a**. Expansion of the <sup>1</sup>H-NMR of **1a**.

In **2e,e'** the signals of the -CH=CH-, group are also characteristic. They allow the distinction between the *E* and *Z* isomers (the first one will have a higher coupling constant than the second: <sup>3</sup>J<sub>HH</sub>: 16 Hz vs 12 Hz). Only one of the protons of each isomer can be observed. The other, which is among the aromatic protons, can be detected by COSY experiments.



	2e	2e'
<i>E</i>	8.22 and 7.10 ppm, ( $^3J_{\text{HH}} = 16\text{Hz}$ )	8.38 and 7.28 ppm ( $^3J_{\text{HH}} = 16\text{Hz}$ )
<i>Z</i>	7.37 and 6.40 ppm ( $^3J_{\text{HH}} = 12\text{Hz}$ )	6.52 and 7.61 ppm ( $^3J_{\text{HH}} = 12\text{Hz}$ )

Figure 1.30.  
COSY spectra and  $^1\text{H}$  chemical shifts in **2e** and **2e'**.

As expected, in the *ortho*-(formylphenyl)palladium complexes **1b**, **2b,b'** and **3b''**, the signal of the formyl hydrogen appears as a singlet at low field. As shown in Figure I.31, there is a significant difference between this chemical shift for **1b** and the other three compounds. This could be due to the magnetic anisotropy induced by one phenyl group of the  $\text{PPh}_3$  ligands in **1b**. This difference is not so important in the  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra (probably, the induced magnetic field is lower in the position of the carbon).

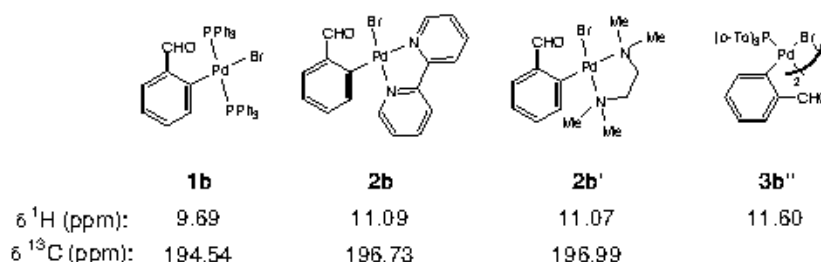


Figure I.31.  
 $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  chemical shifts of the complexes with the *ortho*-formylphenyl ligand.

A noteworthy feature of the  $^1\text{H}$ -NMR spectra of the *tmeda* complexes **2b'** and **2d'** is that they show four resonances corresponding to the methyl groups of the *tmeda* ligand, indicating a hindered rotation of the aryl around the carbon-palladium bond.<sup>[63-65]</sup>

The  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra of **2c** at room temperature show a broadening of the signals corresponding to the *bpy* ligand, whereas the resonances of the aryl ligand appear as sharp signals. In the  $^1\text{H}$ -NMR spectrum at  $-60^\circ\text{C}$  all the signals are sharp:

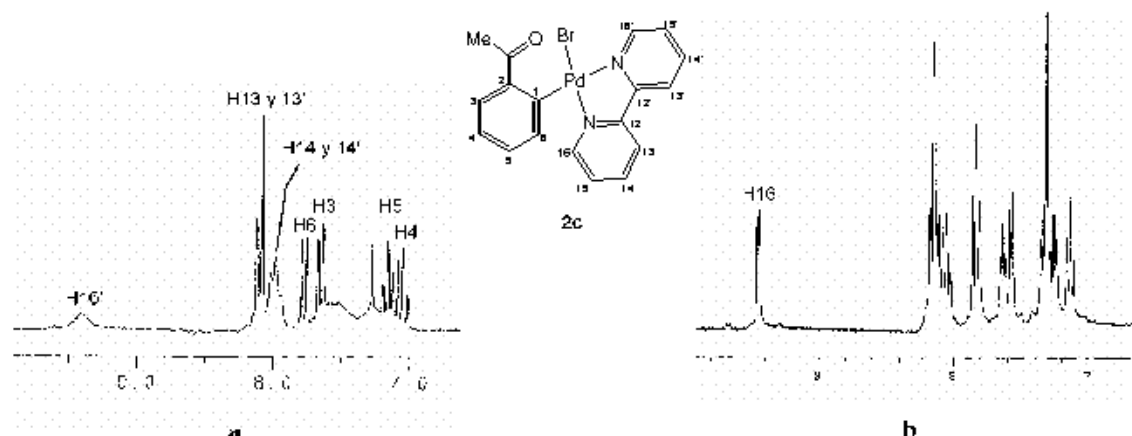


Figure 1.34.  
Expansions of the  $^1\text{H}$ -NMR spectra of **2c**, at room temperature (a) and at  $-60^\circ\text{C}$  (b).

Complexes **3c** and **6c** are also fluxional at room temperature. Their  $^1\text{H-NMR}$  spectra show fluxionality due to the aryl group and the  $\text{PPh}_3$  ligand for **3c** (Figure I.32), and to the aryl group and the bpy ligand, but not to the py, for **6c**. (Figure I.33). At  $-60^\circ\text{C}$  the  $^1\text{H}$  signals are sharp for both products. The other complex containing the *ortho*-acetylphenyl ligand, which has been characterized by NMR (**4c''**), is not fluxional. These characteristics are summarized in Figure I.34.

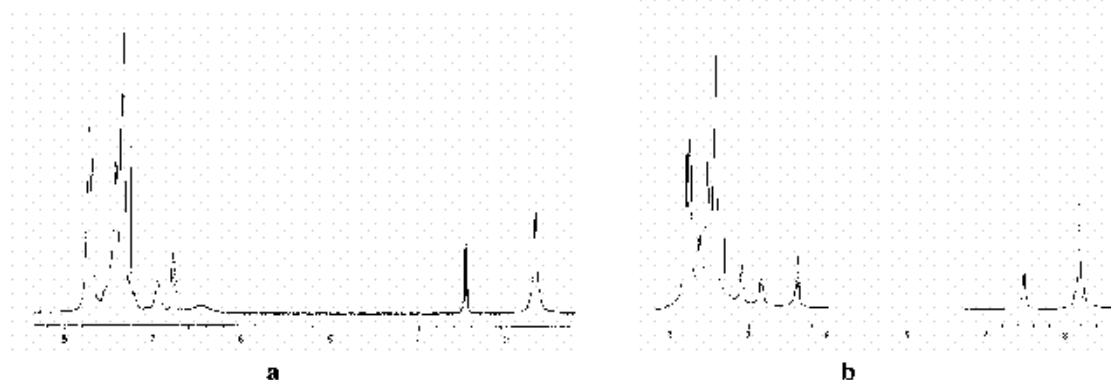


Figure I.32. Expansions of the  $^1\text{H-NMR}$  spectra of **3c**, at room temperature (a) and at  $-60^\circ\text{C}$  (b).

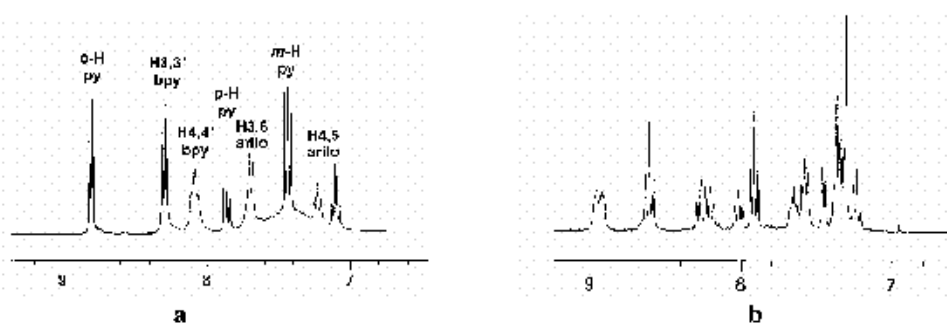


Figure I.33. Aromatic region of the  $^1\text{H-NMR}$  spectra of **6c**, at room temperature (a) and at  $-60^\circ\text{C}$  (b).

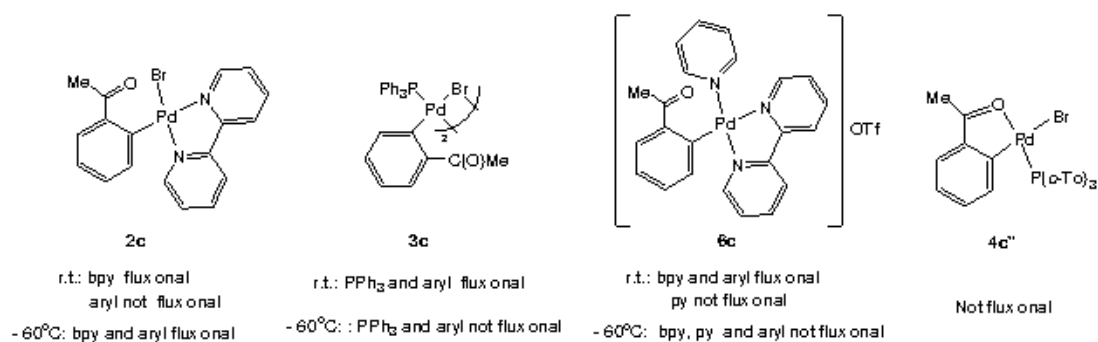


Figure I.34. Fluxional characteristics of **2c**, **3c**, **6c** and **4c''**.

The fluxional behaviour of **2c**, **3c** and **6c** could be due to a change in the coordination mode of the aryl group, from monocoordinate to chelate, forming a

pentacoordinate species and/or square-planar complexes resulting from displacement of the Br ligand. The second possibility would be similar to the formation of the cyclopalladated complex **7c** from **2c**. For **3c** there could be an equilibrium between the dimeric form and a monomeric form similar to **4c''**. The latter probably exists only in the monomeric form due to steric reasons.

Complex **3b''**, containing the *ortho*-formylphenyl ligand, is also fluxional. Its <sup>1</sup>H-NMR spectrum at room temperature shows broad signals, but not at -60°C (Figure I.35). The reason could be also the existence of coordination and decoordination processes of the formyl group in solution.

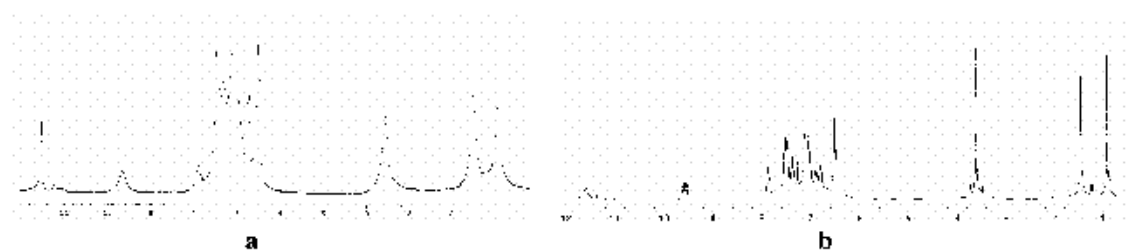


Figure I.35.  
<sup>1</sup>H-NMR spectrum of **3b''** at room temperature (a) and at -60°C (b).

For the complexes with the same ligand, **2b** and **2b'**, no fluxionality can be detected in the <sup>1</sup>H-NMR spectra at room temperature. However, a phase-sensitive NOESY experiment reveals a slow exchange process among all the methyl protons of the tmeda ligand (as well as the methylene protons) for **2b'** and between the two halves of the bpy for **2b**.

A phase-sensitive NOESY spectrum has two phases. The phase with the opposite sign as the diagonal contains the cross-peaks due to NOE and the phase with the same sign as the diagonal contains the cross-peaks due to exchange processes which have a rate constant of the order of  $\tau_m^{-1}$ , where  $\tau_m$  is the mixing time chosen for the experiment.<sup>[66,67]</sup>  $\tau_m$  is usually around 0.8 s, so that the rate constants observed will be around  $1.25 \text{ s}^{-1}$  (they correspond to exchange processes which are slow in the NMR time scale, and thus do not produce broad signals in the <sup>1</sup>H spectra).<sup>[68]</sup>

The phase-sensitive NOESY spectrum of **2b'** is reproduced in Figure I.36. The cross-peaks due to exchange between the two halves of the bpy can be seen in phase (a) (the white arrows indicate COSY artifacts).

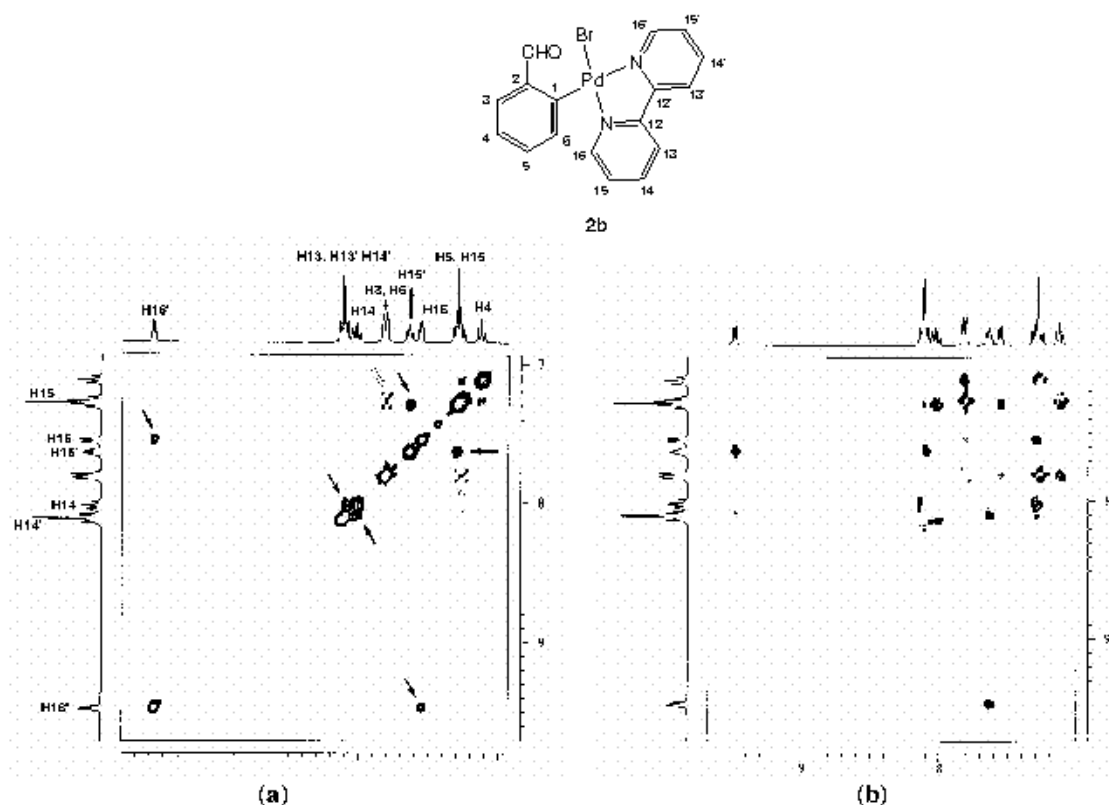


Figure I.36.

Phase-sensitive NOESY spectrum of **2b**. The white arrows indicate COSY artifacts.

(a): Phase with the same sign as the diagonal (the black arrows indicate the cross-peaks due to exchange processes).

(b): Phase with opposite sign as the diagonal, where the cross-peaks due to NOE can be seen.

Figure I.37 shows the region of the NOESY spectrum of **2b'** corresponding to the *meta* signals, and to the phase with the same sign as the diagonal. The black arrows indicate the exchange peaks between all the methyl groups, and the white arrows those between the two  $\text{CH}_2$  groups.

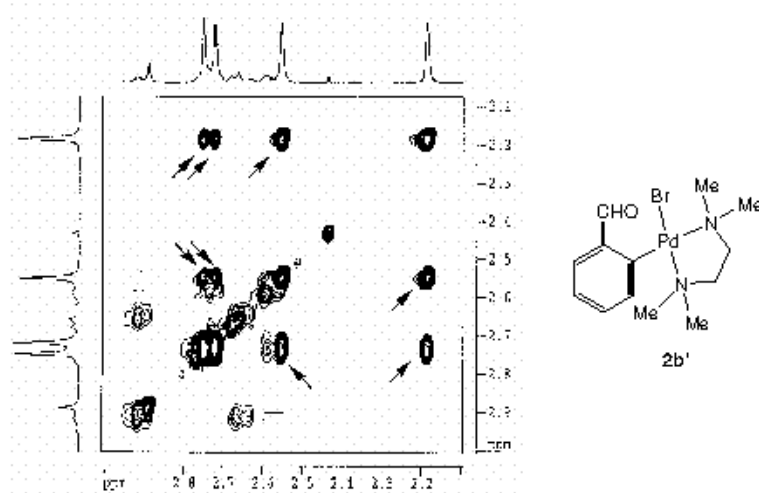


Figure I.37.

Expansion of the phase-sensitive NOESY spectrum of **2b'**, showing the exchange phase. Black arrows indicate the exchange peaks among all the methyl groups, and white arrows between the two  $\text{CH}_2$ .

This exchange in the *tmeda* is not observed in the similar complexes with the ligands *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CN, *p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *p*-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *o*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CN and C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>, confirming that it is produced by the coordination of the *ortho*-carbonyl to palladium.

In the complexes with P(*o*-Tol)<sub>3</sub>, **3b''**, **3d''** and **4c''** there are two possible conformations for this ligand (Figure I.38): *exo*<sub>3</sub> (with the three tolyl groups in *exo* positions) and *exo*<sub>2</sub> (with one tolyl group in an *endo* position).<sup>[69]</sup> There are many examples of both in the literature.<sup>[36]</sup>

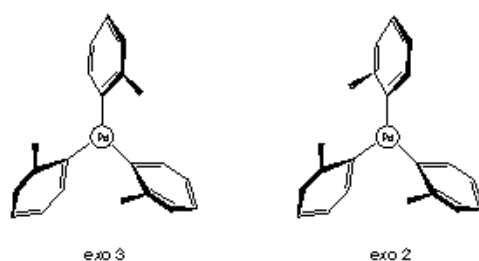


Figure I.38.  
Possible conformations for the P(*o*-Tol)<sub>3</sub> ligand.

The three methyl groups are equivalent in the *exo*<sub>3</sub> conformation, and inequivalent in the *exo*<sub>2</sub>. The <sup>1</sup>H-NMR spectra of **3b''** (Figure I.39) and **4c''** (Figure I.40) show three signals for these groups, which can be assigned to the *exo*<sub>2</sub> conformation. The doublet of doublets at low field (around 9 ppm) corresponds to the H6 proton of the *endo* ring, which is forced into close proximity to the palladium d<sub>2z</sub> orbital. These spectra also show that the rotation around the palladium-phosphorus bond is free. Otherwise there would be different rotamers, each of them showing three signals for the methyl groups.<sup>[36]</sup> **3d''** is not soluble enough to measure its NMR spectra.

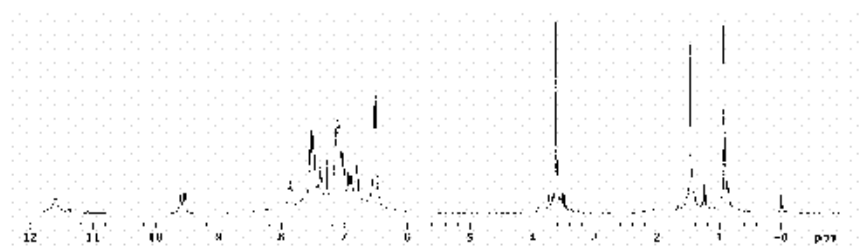
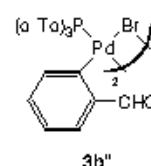


Figure I.39.  
<sup>1</sup>H-NMR spectrum of **3b''** at -60°C.



**3b''**

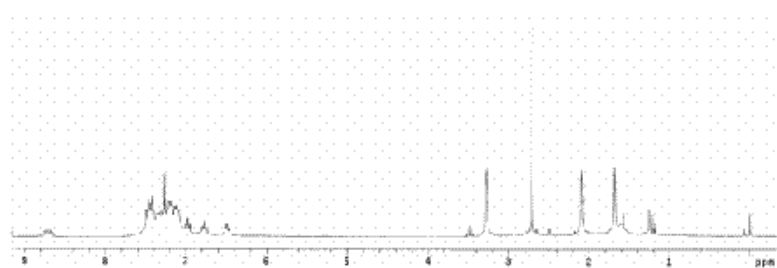
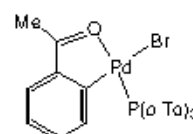


Figure I.40.  
<sup>1</sup>H-NMR spectrum of **4c''**.



**4c''**

The  $^{31}\text{P}$ -NMR spectrum of the mixture **9d-9d\*** (Figure I.41) shows the presence of two products. As the elemental analysis corresponds to the expected for **9d**, the other product must be an isomer, for which we propose the structure represented in Figure I.42. In the  $^{31}\text{P}$ -NMR, the resonances between 31 and 32 ppm would belong to the AB-systems formed by the phosphorus atoms 1 and 2 in both isomers, while the peaks around 28,8 ppm would correspond to phosphorus 3. In the  $^1\text{H}$ -NMR (Figure I.41) there are two signals around 6 ppm, which have been assigned to the *ortho*-hydrogens indicated in Figure I.42. They would be shielded due to the magnetic anisotropy of the CN group.<sup>[62]</sup> The integrals of these  $^1\text{H}$  signals and of the quantitative  $^{31}\text{P}$ -NMR show a 1:2 ratio of the two isomers, being **9d** probably the major one.

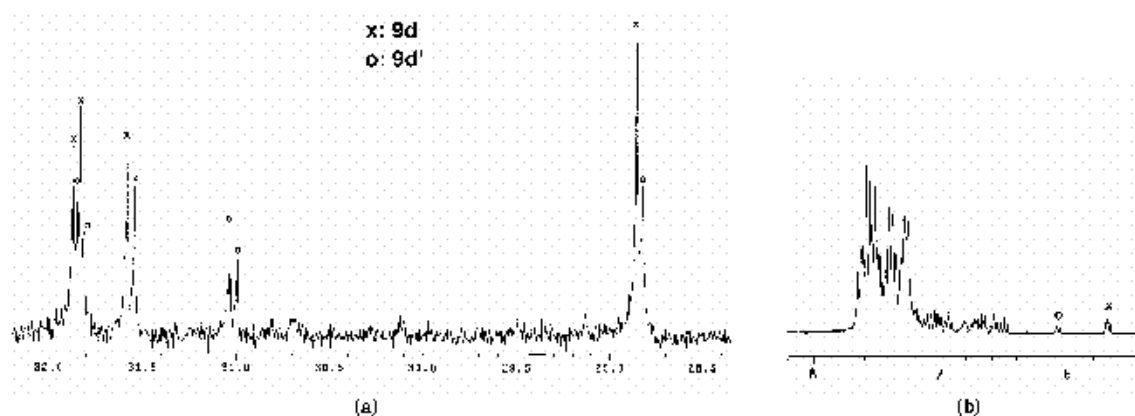


Figure I.41.  
Sections of the  $^{31}\text{P}$ -NMR (a) and  $^1\text{H}$ -NMR (b) of **9d-9d\***.

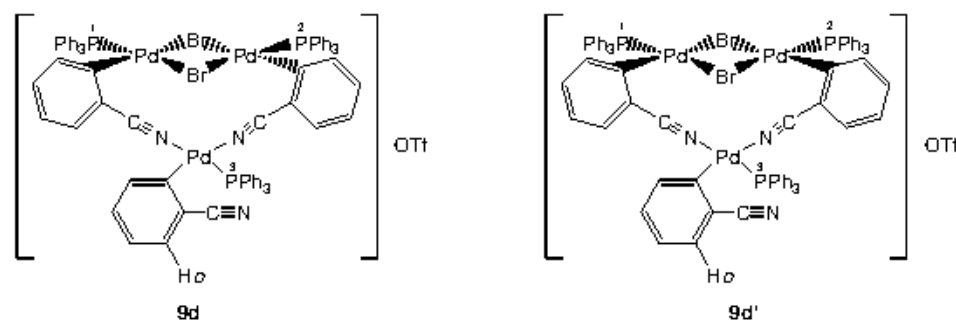


Figure I.42.  
Structures of **9d** y **9d\***.

### I.4.2.3. X-Ray Diffraction.

The crystal structures of complexes **1a**·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, **1b**·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, **2b**, **2d** and **4c''** are reproduced and commented in reference 1.

The crystal structures of **9d** and **10c** have also been solved. The structure of **9d** (Figure I.43) shows that **3d** is coordinated as a quelate (through the nitrogen atoms of the nitrile groups), to the fragment that results from the loss of the Br bridges. The bond lengths Pd-Br, Pd-P and Pd-C and the angles Br-Pd-Br are similar to those found in other

dimers with the same structure as **3d**,<sup>[46,47]</sup> showing that it has not suffered a great distortion upon coordination. Only the Pd-Br-Pd bond decreases from 95.97°, found in a complex similar to **3d**, to 83.789(12) and 83.341(11)° in **9d**, which is not surprising considering that the coordination of the two nitrogen atoms to the same palladium requires a bigger bending of the molecule.

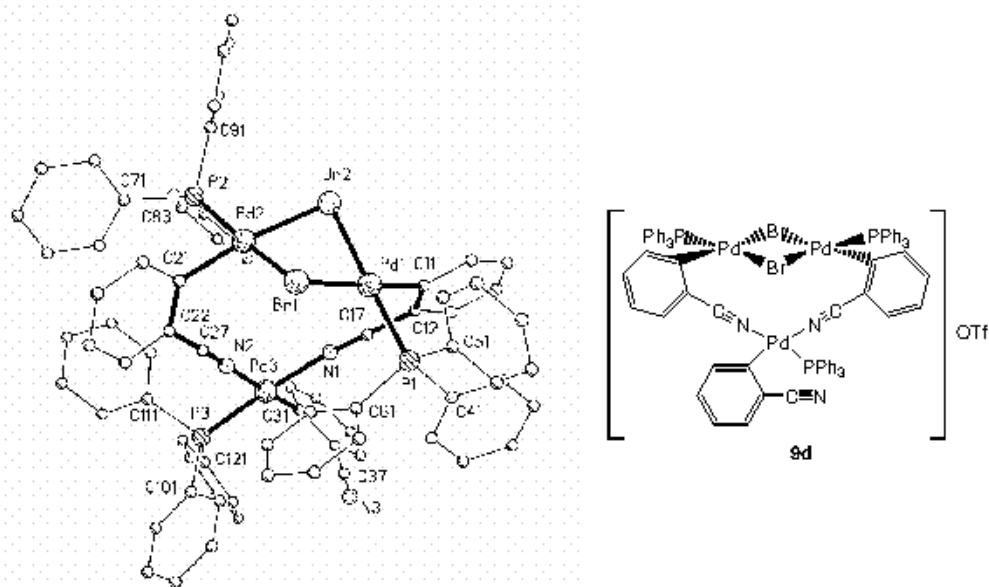


Figure 1.43.  
Crystal structure of **9d**.

<b>Pd(1)-C(11)</b>	1.993(3)	<b>C(11)-Pd(1)-P(1)</b>	87.96(8)
<b>Pd(1)-P(1)</b>	2.2609(8)	<b>C(11)-Pd(1)-Br(2)</b>	91.61(8)
<b>Pd(1)-Br(2)</b>	2.5204(4)	<b>P(1)-Pd(1)-Br(2)</b>	178.86(2)
<b>Pd(1)-Br(1)</b>	2.5204(4)	<b>C(11)-Pd(1)-Br(1)</b>	178.34(8)
<b>Pd(2)-C(21)</b>	1.983(3)	<b>P(1)-Pd(1)-Br(1)</b>	93.39(2)
<b>Pd(2)-P(2)</b>	2.2516(8)	<b>Br(2)-Pd(1)-Br(1)</b>	87.022(12)
<b>Pd(2)-Br(1)</b>	2.4963(4)	<b>C(21)-Pd(2)-P(2)</b>	89.87(8)
<b>Pd(2)-Br(2)</b>	2.5451(4)	<b>C(21)-Pd(2)-Br(1)</b>	88.83(8)
<b>Pd(3)-C(31)</b>	1.992(3)	<b>P(2)-Pd(2)-Br(1)</b>	169.84(2)
<b>Pd(3)-N(1)</b>	2.088(2)	<b>C(21)-Pd(2)-Br(2)</b>	172.36(8)
<b>Pd(3)-N(2)</b>	2.102(3)	<b>P(2)-Pd(2)-Br(2)</b>	94.84(2)
<b>Pd(3)-P(3)</b>	2.2522(8)	<b>Br(1)-Pd(2)-Br(2)</b>	87.578(12)
<b>C(12)-C(17)</b>	1.434(4)	<b>C(31)-Pd(3)-N(1)</b>	88.30(11)
<b>C(22)-C(27)</b>	1.444(4)	<b>C(31)-Pd(3)-N(2)</b>	176.26(12)
<b>N(1)-C(17)</b>	1.144(3)	<b>N(1)-Pd(3)-N(2)</b>	91.39(9)
<b>N(2)-C(27)</b>	1.141(4)	<b>C(31)-Pd(3)-P(3)</b>	88.36(9)
<b>C(37)-N(3)</b>	1.139(5)	<b>N(1)-Pd(3)-P(3)</b>	175.69(7)
<b>C(32)-C(37)</b>	1.436(5)	<b>N(2)-Pd(3)-P(3)</b>	92.12(7)
<b>Pd(2)-Br(1)-Pd(1)</b>	83.789(12)	<b>N(3)-C(37)-C(32)</b>	178.2(5)
<b>Pd(2)-Br(2)-Pd(1)</b>	83.341(11)	<b>O(1)-C(17)-C(12)</b>	117.99(12)

Table 1.7.  
Selected bond lengths (Å) and angles (°) of **9d**.

The structure of **10c** (Figure I.44), shows the PPh<sub>3</sub> *trans* to the aryl oxygen, as expected. As in **4c''**, the coordination of the carbonylic oxygen leads to a slight lengthening of the C=O bond (1.2521(17) Å) with respect to the average value in ketones (1.221 Å).

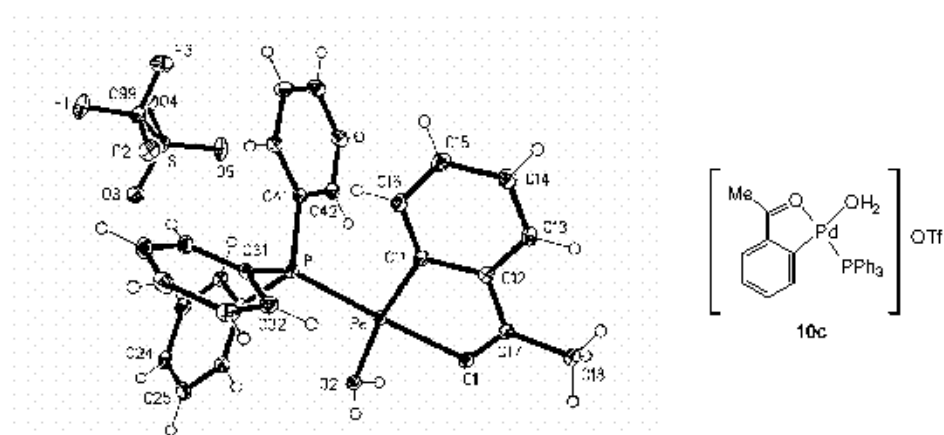


Figure I.44.  
Crystal structure of **10c**.

Pd-C(11)	1.9838(13)	C(11)-Pd-O(1)	81.91(5)
Pd-O(1)	2.1045(10)	C(11)-Pd-O(2)	170.39(5)
Pd-O(2)	2.1373(10)	O(1)-Pd-O(2)	88.79(4)
Pd-P	2.2268(4)	C(11)-Pd-P	95.32(4)
O(1)-C(17)	1.2521(17)	O(1)-Pd-P	177.22(3)
C(17)-C(18)	1.498(2)	O(2)-Pd-P	93.98(3)
P-C(41)	1.8163(14)	C(17)-O(1)-Pd	122.75(9)
P-C(31)	1.8171(13)	O(1)-C(17)-C(18)	117.29(12)
P-C(21)	1.8256(14)	O(1)-C(17)-C(12)	117.99(12)

Table I.3.  
Selected bond lengths (Å) and angles (°) of **10c**.

## 1.5. Bibliography.

1. J. Vicente, J. A. Abad, E. Martínez-Viviente, M. C. Ramírez de Arellano and P. G. Jones. *Organometallics*, **2000**, *19*, 752.
2. J. Vicente, J. A. Abad, R. Bergs, M. C. Ramírez de Arellano, E. Martínez-Viviente and P. G. Jones. *Organometallics*, **2000**, *19*, 5597.
3. P. M. Maitlis, P. Espinet and M. J. H. Russel in "Comprehensive Organometallic Chemistry" pp. 243-263, Vol. 6, p. 243. Pergamon, Oxford, 1982.
4. A. J. Pearson. "Metallo-organic Chemistry". pp 29-34. John Wiley, Chichester, U. K., 1985.
5. A. Yamamoto. "Organotransition Metal Chemistry" pp. 222-244. Ed. Wiley, New York, 1986.
6. J. P. Collman, H. L. S., J. R. Norton and R. G. Finke. "Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry". pp 279-321. University Science Books., Mill Valley CA, 1987.
7. J. Tsuji. "Palladium Reagents and Catalysts", p. 5,". John Wiley, Chichester, U. K., 1995.
8. H. Collman. "Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry", p. 282 and references therein. University Science Books., Chichester, U. K., 1980.
9. H. Collman. "Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry", p. 184. University Science Books., Chichester, U. K., 1980.
10. J. K. Stille and K. S. Lau. *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 434.
11. A. Yamamoto. "Organotransition Metal Chemistry", p. 228. Ed. Wiley, New York, 1986.
12. J. Tsuji. "Palladium Reagents and Catalysts". John Wiley, Chichester, U. K., 1995.
13. F. Diederich and P. J. Stang. "Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions". Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
14. J. K. Stille. *Angew. Chem.* **1986**, *25*, 504.
15. T. N. Mitchell. *Synthesis* **1992**, 803.
16. K. Ritter. *Synthesis* **1993**, 803.
17. N. Miyaoura and A. Suzuki. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
18. R. F. Heck. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 146.
19. R. F. Heck. "Comprehensive Organic Synthesis". Pergamon Press, Oxford, 1991.
20. J. F. Hartwig. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2047.
21. B. H. Yang and S. L. Buchwald. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 125.
22. P. M. Maitlis, P. Espinet and M. J. H. Russel in "Comprehensive Organometallic Chemistry". Vol. 6, pp. 243-263. Pergamon, Oxford, 1982.
23. Y. Sie, S. C. Ng, B. M. Wu, F. Xue, T. C. W. Mak and T. S. A. Hor. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *175*, 531.
24. R. Ros, M. Lenarda, T. Boschi and R. Roulet. *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *25*, 15.
25. J. Vicente, J. A. Abad and J. A. Sánchez. *J. Organomet. Chem.* **1988**, *352*, 257.
26. L. Malatesta and C. Cariello. *J. Chem. Soc.* **1958**, 2323.
27. R. G. Pearson and J. Rajaram. *Inor. Chem.* **1974**, *13*, 246.
28. B. E. Mann and A. Musco. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1673.
29. C. Amatore, A. Jutand and M. A. Mbarki. *Organometallics*, **1992**, *11*, 3009.
30. C. Amatore, E. Carre, A. Jutand and M. A. Mbarki. *Organometallics*, **1995**, *14*, 1818.
31. T. I. Wallow, F. E. Goodson and B. M. Novak. *Organometallics*, **1996**, *15*, 3708.
32. C. Amatore, A. Jutand, F. Khalil, M. A. Mbarki and L. Mottier. *Organometallics*, **1993**, *12*, 3168.
33. C. Amatore, G. Broeker, A. Jutand and F. Khalil. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5176.
34. C. Amatore and A. Jutand. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *180*, 511.
35. W. A. Herrmann, W. R. Thiel, C. Brossmer, K. Ofele, T. Priermeier and W. Scherer. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *461*, 51.
36. R. A. Widenhoefer, H. A. Zhong and S. L. Buchwald. *Organometallics*, **1996**, *15*, 2745.
37. B. A. Patel, L. C. K. Kao, N. A. Cortese, J. V. Minkiewicz and R. F. Heck. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3898.
38. B. A. Patel, J. E. Dickerson and R. F. Heck. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 5018.

39. W. Fischetti, K. T. Mark, F. G. Stakem, J. I. Kim, A. L. Rheingold and R. F. Heck. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 948.
40. T. A. Mitsudo, W. Fischetti and R. F. Heck. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1640.
41. B. A. Patel and R. F. Heck. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3898.
42. V. Farina and B. Krishnan. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9585.
43. C. B. J. Ziegler and R. F. Heck. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2941.
44. A. Z. Rubezhov. *Russ. Chem. Rev.* **1988**, *57*, 2078.
45. M. Huser, M. T. Youinou and J. A. Osborn. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *28*, 1386.
46. F. Paul, J. Patt and J. Hartwig. *Organometallics*, **1995**, *14*, 3030.
47. F. Paul, J. Patt and J. F. Hartwig. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5969.
48. T. M. Gilbert, F. J. Hadley, C. B. Bauer and R. D. Rogers. *Organometallics*, **1994**, *13*, 2024 and references therein.
49. G. Minghetti, L. Baratto and F. Bonati. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *102*, 397.
50. R. G. Miller, R. D. Stauffer, D. R. Fahey and D. R. Parnell. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1511.
51. J. Vicente, J. A. Abad, R. Bergs, P. G. Jones and D. Bautista. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3093.
52. O. I. Kolodiaznyi. "Phosphorus Ylides: Chemistry and Applications in Organic Synthesis". Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1999.
53. E. J. Miller, C. A. Weigelt, J. A. Serth, R. Rusyid, J. Brenner, L. A. Luck and M. Godlewsky. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *440*, 91 and therein references.
54. J. E. Rice and Z. W. Cai. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1415.
55. S. Darses, T. Jeffery, J. L. Brayer, J. P. Demoute and J. P. Genet. *Bull. Soc. Chim. France* **1996**, *133*, 1095.
56. J. Campora, P. Palma and E. Carmona. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *195*, 207.
57. J. Vicente, J. A. Abad, B. López-Peláez-de-Dios, E. Martínez-Viviente and P. G. Jones. Accepted in *Organometallics*.
58. J. Vicente, J. A. Abad and P. G. Jones. *Organometallics*, **1992**, *11*, 3512.
59. R. Usón, J. Forniés and M. A. Usón. *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1983**, *113*, 513.
60. W. J. Geary. *Coord. Chem. Rev.* **1971**, *7*, 81.
61. Y. H. Huang and J. A. Gladysz. *J. Chem. Educ.* **1988**, *65*, 298.
62. H. Günther. "NMR-Spektroskopie" p.79. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1992.
63. J. Vicente, J. A. Abad, R. Fernández-de-Bobadilla, P. G. Jones and M. C. Ramírez de Arellano. *Organometallics*, **1996**, *15*, 24.
64. J. Vicente, J. A. Abad, B. Rink, F.-S. Hernández and M. C. Ramírez de Arellano. *Organometallics*, **1997**, *16*, 5269.
65. J. M. Brown, J. J. Perez-Torrente, N. W. Alcock and H. J. Clase. *Organometallics*, **1995**, *14*, 207.
66. Bruker. "AVANCE user's guide". Chapter 13, 1995.
67. H. Günther "NMR-Spektroskopie" pp 361-364. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1992.
68. H. Friebolin. "Ein und zweidimensionale NMR-Spektroskopie" p. 259. VCH, Weinheim, 1992.
69. J. A. S. Howell, M. G. Palin, P. C. Yates, P. McArdle, D. Cunningham, Z. Goldschmidt, H. G. Gottlieb and D. Hezroni-Langerman. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1992**, 1769.



## II. $^{13}\text{C}$ -NMR OF ARYLPALLADIUM COMPLEXES. IS THE METALLIC FRAGMENT AN IMPORTANT $\pi$ -DONOR?

The results presented in this Chapter have been published in *Magnetic Resonance in Chemistry*.<sup>[1]</sup>

### II.1. Introduction.

The reactivity of organic ligands in organometallic complexes can be modified through their interactions with the metallic center.<sup>[2-4]</sup> As mentioned in Chapter I, arylpalladium complexes are intermediates in important catalytic processes in organic synthesis, such as the Heck reaction<sup>[5-12]</sup> (Figure I.4) and the arylation of amines<sup>[13,14]</sup> (Figure I.5). The study of the nature of the bonding between the metallic center and the aryl carbon in these organo-palladium intermediates is essential for a better understanding of these reactions, because it markedly affects how readily a subsequent organic transformation can occur. Indeed, it is known that for  $p\text{-R-C}_6\text{H}_4$   $\sigma$ -bonded aryl complexes of e.g.  $\text{Pd}^{\text{II}}$ , the aryl migration to a CO ligand depends on the donor capability of the aryl group.<sup>[15]</sup> For the reductive elimination of amines from  $[\text{Pd}\{\text{N}(\text{tolyl})_2\}(p\text{-R-C}_6\text{H}_4)(\text{dppf})]$  complexes, the rate increases with electron-withdrawing groups on the aryl,<sup>[5]</sup> and in the Heck reaction, electron-withdrawing substituents on the aryl ring will slow the migratory insertion of an aryl carbon ligand on to a complexed olefin.

As commented in reference 1, the question of  $\pi$ -back-bonding from  $\text{Pd}^{\text{II}}$  to a  $\sigma$ -bound unsaturated carbon has been discussed periodically. NMR data, specially  $^{13}\text{C}$ -NMR, and their relation with the electronic properties of the ligands or the aryl substituents (represented by the Hammett<sup>[16,17]</sup> or Taft<sup>[18-20]</sup> constants) have very often been used in these discussions.

For monosubstituted benzenes,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}$ , it has been observed that the influence of the inductive, resonance and anisotropic effects of the substituent is very low on the chemical shift of the *meta* carbon atoms, but important for those in *ipso*, *ortho* and *para* positions. There is a good correlation between  $\delta(\text{C}_{para})$  and the Taft's constants,  $\sigma_{\text{R}}$  and  $\sigma_{\text{R}}^{\circ}$ , of the X substituent, showing that the chemical shifts of this carbon atom are determined by  $\pi$  resonance effects. The correlation is better if  $[\delta(\text{C}_{para}) - \delta(\text{C}_{meta})]$  is represented (Figure II.1). It seems that in this way only the pure resonance interactions of the substituent with the aryl ring are considered.<sup>[21]</sup>

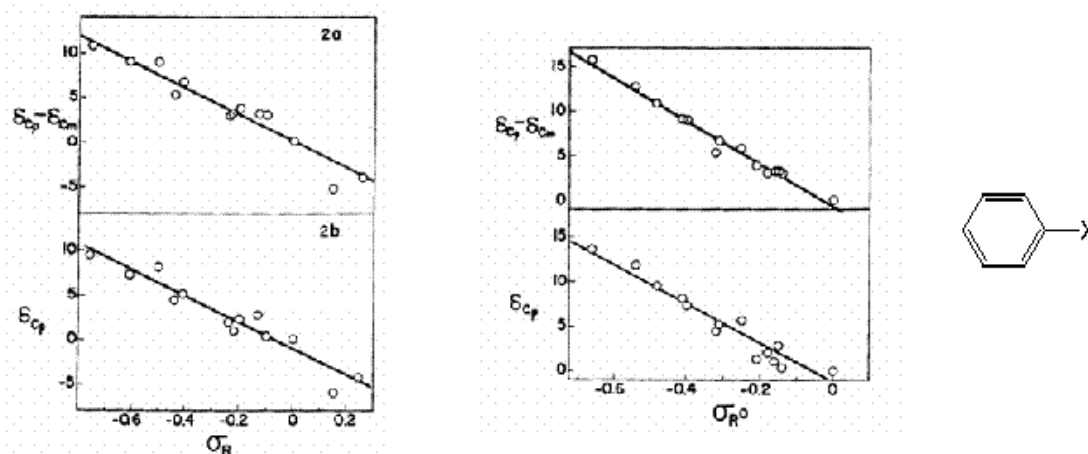


Figure II.1.

Representation of  $[\delta(\text{C}_{para}) - \delta(\text{C}_{meta})]$  and  $\delta(\text{C}_{ipso})$  vs  $\sigma_R$  and  $\sigma_R^\circ$ , in a series of monosubstituted benzenes.

When the X substituent is a metallic fragment, for example, a palladium atom with its ligands (Figure II.2), the chemical shifts of the ring carbon atoms undergo the following general changes: the *ipso* carbon is always shifted to higher frequencies relative to the free ligand, the *para* carbon is slightly shielded and the *ortho* carbons, on the contrary, slightly deshielded. The variations in the chemical shift of the *meta* carbons are very low, and usually also to higher field.<sup>[22-26]</sup>

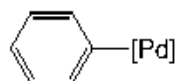


Figure II.2.

Stang *et al.* have prepared several bis(*trans*-Pd(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>X)Ar (M=Pt or Pd, R=Ph or Et, X=Br or I, Ar=1,4-benzene, 4,4'-biphenyl, 4,4''-ter-*p*-phenyl, 4,4'-tolane or 4,4'-benzophenone) and, like in monosubstituted benzenes, they have found a linear correlation between  $[\delta(\text{C}_{ipso}) - \delta(\text{C}_{ortho})]$  and  $\sigma_R$  of the substituent (with  $\sigma_R^\circ$  the correlation is poorer) (Figure II.3). They conclude that there is a linear correlation between the chemical shift of the *ipso* carbon and the  $\pi$  electron density on it.<sup>[27]</sup>

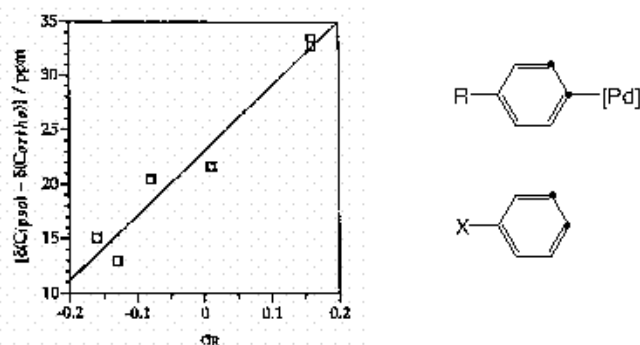


Figure II.3.

Representation of  $[\delta(\text{C}_{ipso}) - \delta(\text{C}_{ortho})]$  vs  $\sigma_R$  for  $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{[Pd]}$  (it is equivalent to  $[\delta(\text{C}_{para}) - \delta(\text{C}_{meta})]$  in  $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_5$ ).

As for the *para* carbon, Vilarrasa *et al.* explain its chemical shift in a series of *trans*- $[\text{MBr}(\text{R-C}_6\text{H}_4)(\text{PEt}_3)_2]$  complexes ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ), as a consequence of the transfer of  $\pi$  electron density from the palladium to the ring ( $\pi$ -back-bonding). From the shielding of this carbon atom they conclude that the  $[\text{PdBr}(\text{PEt}_3)_2]$  fragment is almost as good a  $\pi$ -donor as the OH group.<sup>[23]</sup> Like Parshall,<sup>[28]</sup> they propose the existence of the following resonance forms:

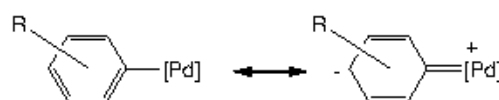


Figure II.4.

However, this suggestion cannot explain why the *ortho* carbon, unlike the *para*, is not shielded by the  $\pi$ -back-bonding, but, on the contrary, it shifts to higher frequencies with respect to the free ligand. This is not consistent with the existence of a third resonance form where the negative charge is on that carbon atom (Figure II.5). This contradiction has been explained as a consequence of the anisotropic effect of the palladium.<sup>[23,27]</sup>

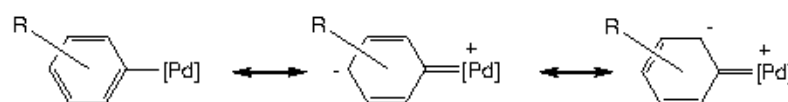


Figure II.5.

Possible resonance forms in palladium aryl complexes.

Recently, Prof. Paul Pregosin has made a contribution to this topic, analyzing the  $^{13}\text{C-NMR}$  signals of the following arylpalladium complexes:<sup>[25,26]</sup>

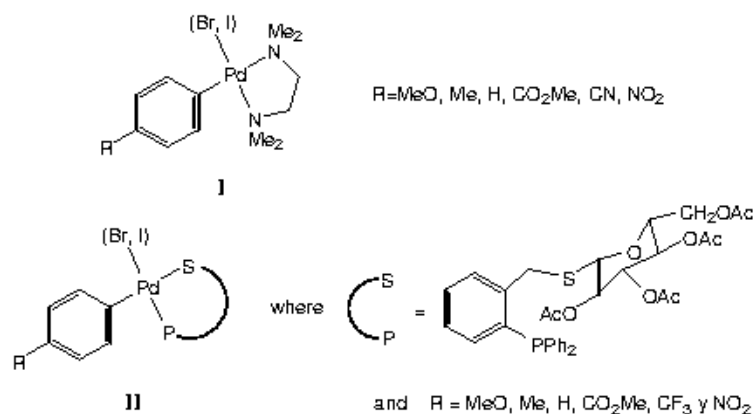


Figure II.6.

To this study were added, during a short stay in his group, a series of acetate-bridged dinuclear cyclometallated *N*-nitrosoniline compounds (**III**), a mononuclear Cp

compound (IV), complexes **2b,b',c,d** and **d'**, which have been described in Chapter I, and a new complex, **2f**, similar to **2b,c,d** but with no substituent in *ortho* on the aryl ring.<sup>[1]</sup> **2f** was prepared by oxidative addition of bromobenzene to  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$  in the presence of bpy. The yield was very low (5%), due to decomposition. However, the few milligrams obtained were enough for the assignment of the  $^{13}\text{C}$ -NMR signals.

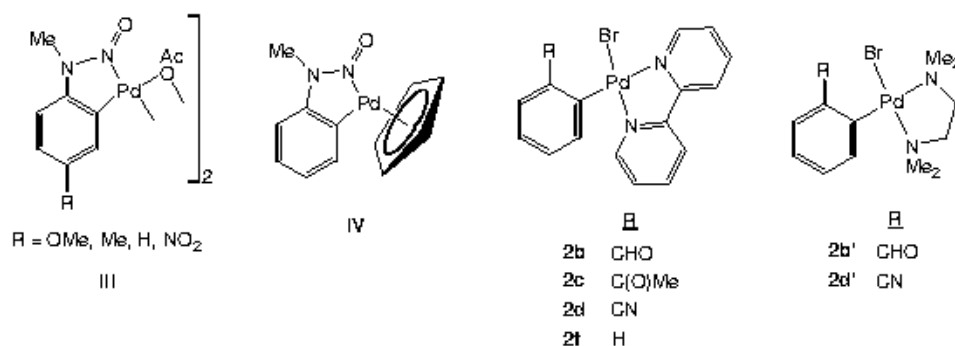
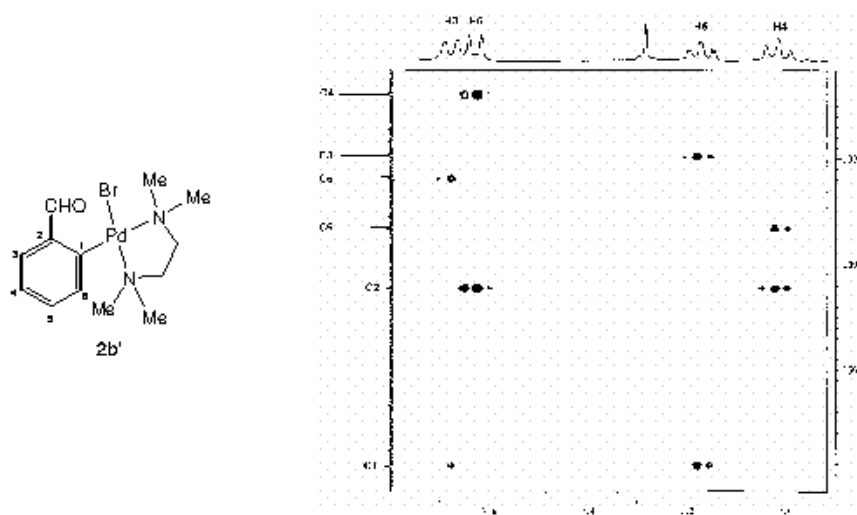


Figure II.7.

In these compounds, the unambiguous assignment of the chemical shifts of the aryl carbons was possible by means of HMQC and HMBC spectra. Those of **2b,b',c,d,d'** and **f** are reproduced in Section II.2. The results obtained and the subsequent conclusions are commented in Section II.3. All the complexes in Figures II.6 and II.7 are included in the discussion, as their data have all contributed to it.

## II.2 Assignment of the $^{13}\text{C}$ -NMR signals in **2b,b',c,d,d',f**.

The assignment of the  $^{13}\text{C}$ -NMR signals in **2b,b',c,d,d',f** has been made with the help of the following one-bond (HMQC) and long-range (HMBC)  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  correlations:

Figure II.8.  
Section of the HMBC spectrum of **2b'**.

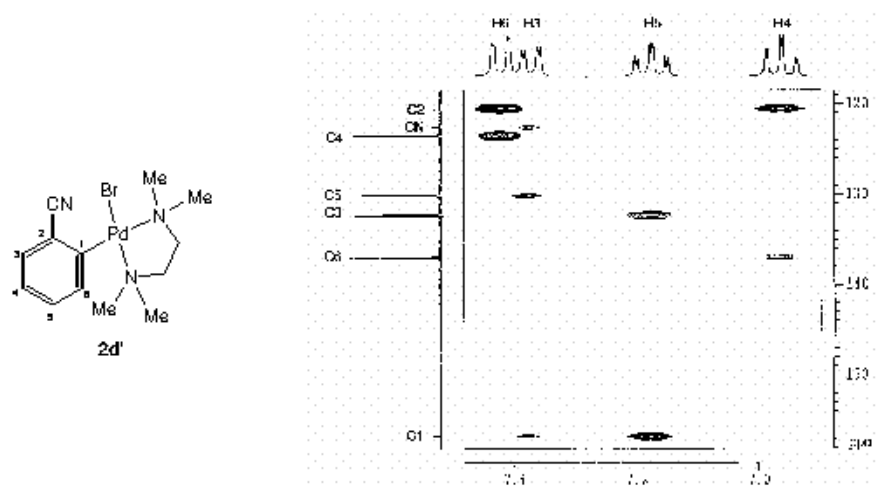


Figure II.9.  
Section of the HMBC spectrum of **2d'**.

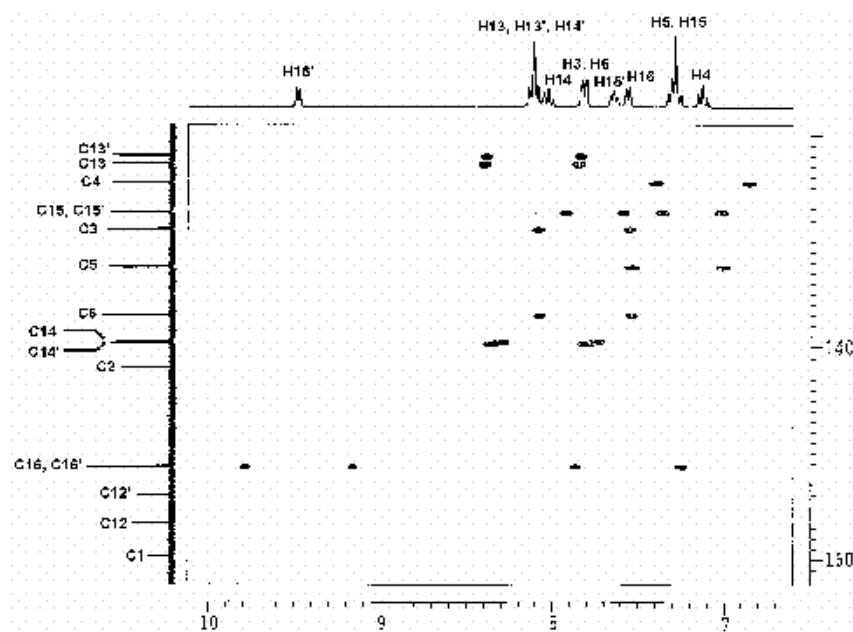
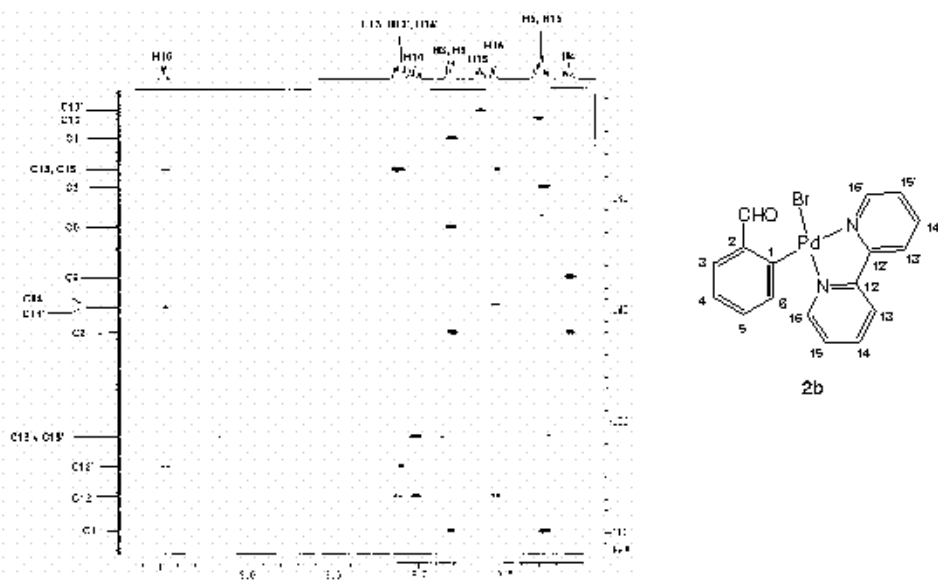


Figure II.10.  
Sections of the HMBC (above) and HMQC spectra of **2b**.

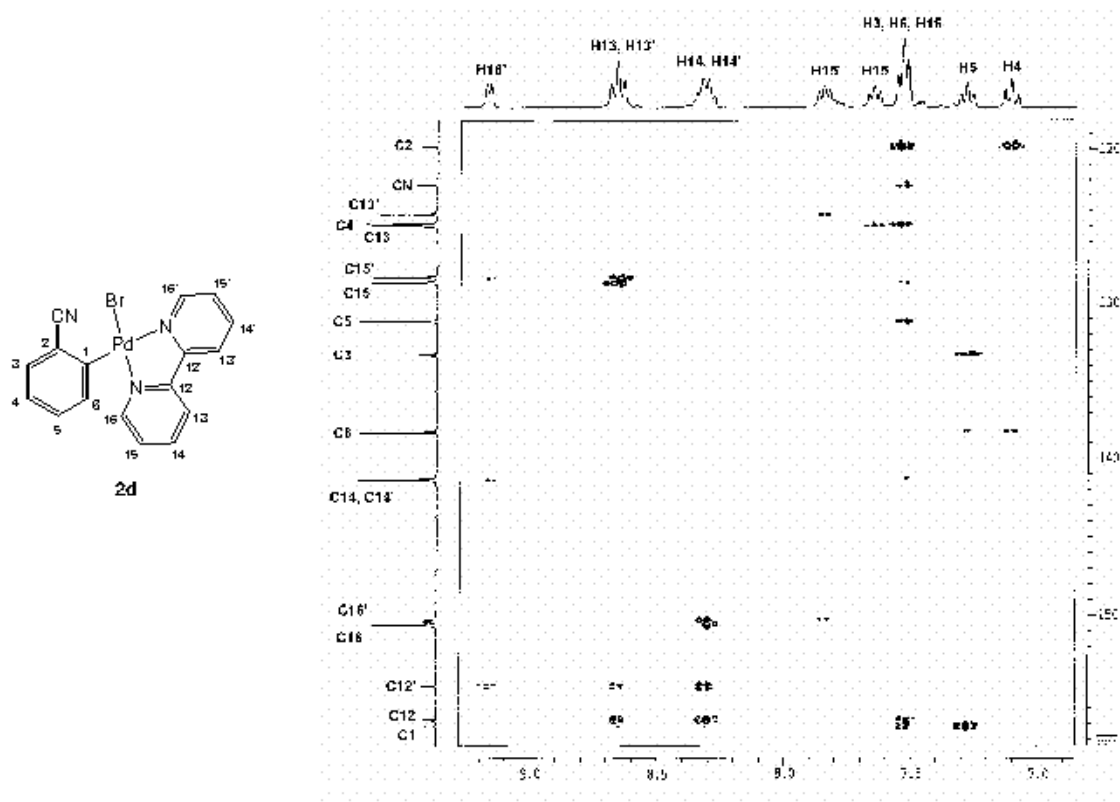


Figure 11.11.  
Section of the HMBC spectrum of **2d**.

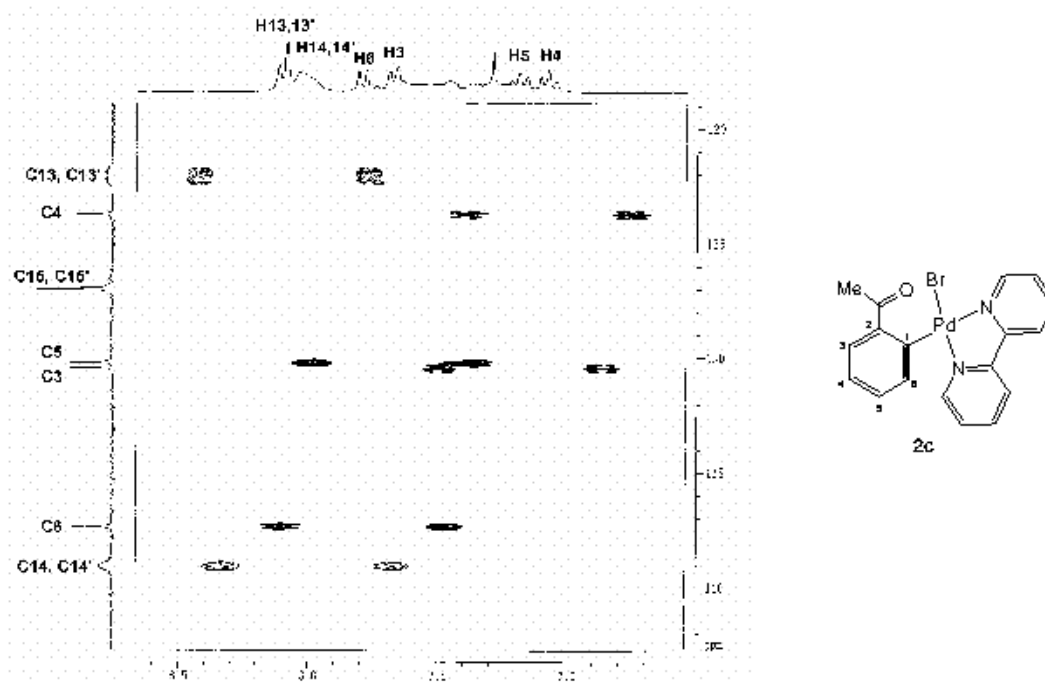


Figure 11.12.  
Section of the HMQC spectrum of **2c**.

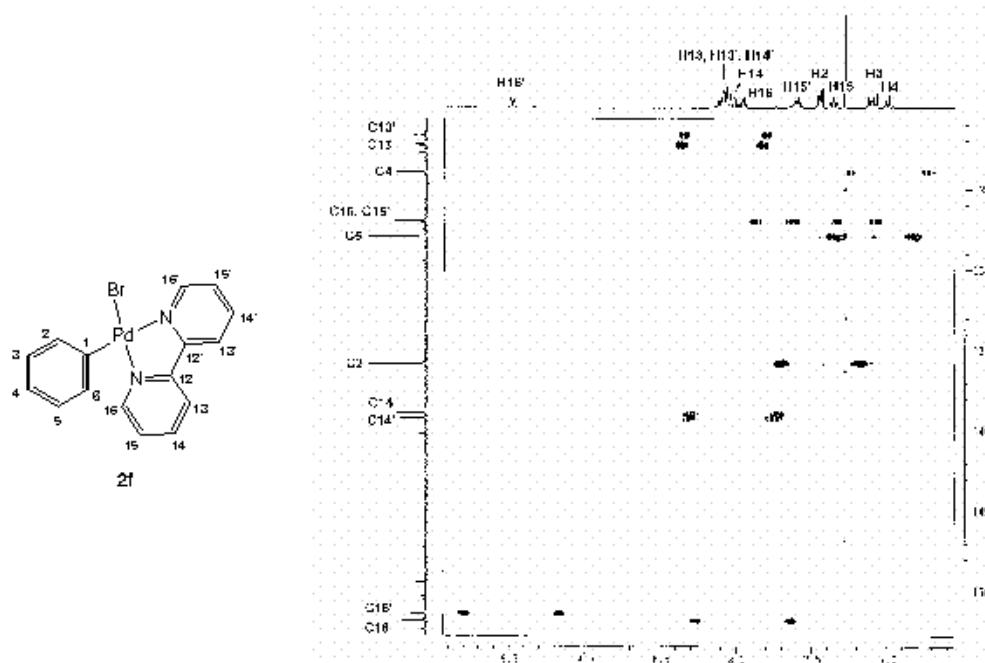


Figure II.13.  
HMQC spectrum of [PdBr(Ph)(bpy)] (2f).

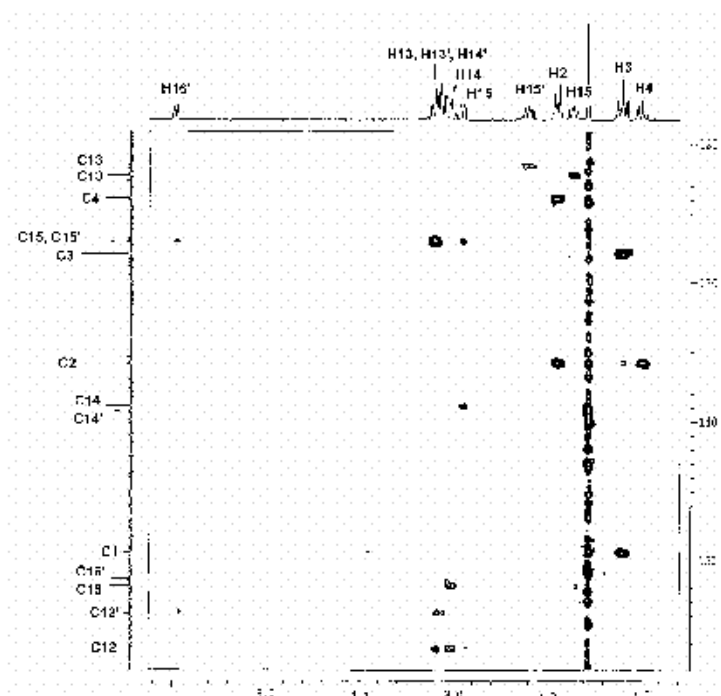


Figure II.14.  
HMBC spectrum of [PdBr(Ph)(bpy)] (2f).

The assigned signals are tabulated in Table II.2. The numbers in brackets indicate the variation of the chemical shifts upon coordination:  $\Delta\delta = \delta(\text{complex}) - \delta(\text{free ligand})$ . The following data from Kalinowski *et al.* have been taken as reference:<sup>[29]</sup>

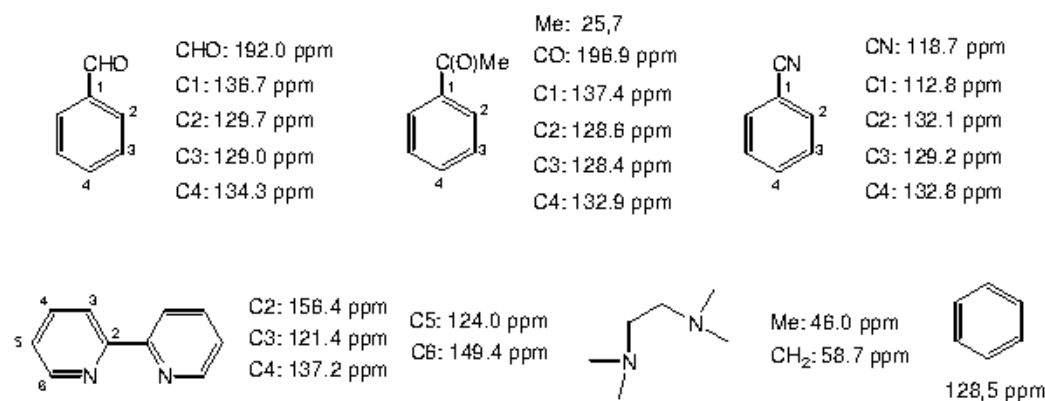


Figure II.15.  
 $^{13}\text{C-NMR}$  data of the Free ligands.

## II.4 Tables of data.

The  $^{13}\text{C-NMR}$  data for complexes I-IV are collected in Tables II.3 and II.4. Table II.5 contains the range of values of  $\Delta\delta$  for the different carbon atoms in the different complexes:



R	I						II			
	MeO	Me	H	CO <sub>2</sub> Me	CN	NO <sub>2</sub>	MeO	Me	H	CO <sub>2</sub> Me
C1	132.1 (11.3)	140.1 (14.6)	145.2 (16.7)	156.6 (23.8)	159.6 (26.8)	162.0 (27.4)	136.3 (15.5)	143.3 (17.8)	149.0 (20.5)	159.4 (26.6)
C2	136.5 (7.0)	136.4 (8.0)	136.8 (8.3)	136.9 (8.2)	136.6 (7.4)	137.3 (7.9)	137.5 (8.0)	137.2 (8.4)	138.0 (9.5)	137.6 (9.2)
C3	113.3 (-0.8)	128.0 (-1.2)	126.9 (-1.6)	127.1 (-3.2)	129.4 (0.3)	120.4 (-3.2)	113.4 (-0.7)	128.1 (-1.1)	127.3 (-1.2)	126.8 (-2.9)
C4	156.9 (-3.0)	131.9 (-3.0)	123.0 (-5.5)	125.4 (-5.1)	106.8 (-6.2)	145.5 (-2.9)	156.1 (-3.8)	131.4 (-6.3)	122.6 (-5.9)	124.4 (-6.1)

Table II.3.

	I	II	III	IV	2'	2
$\Delta\delta(\text{C1})$	+11.3 $\Leftrightarrow$ +27.4	+15.5 $\Leftrightarrow$ +32.8	+19.2 $\Leftrightarrow$ +24.1	+32.5	+29.3 $\Leftrightarrow$ +24.0	+24.1 $\Leftrightarrow$ +29.8
$\Delta\delta(\text{C2})$	+7.0 $\Leftrightarrow$ +8.3	+8.0 $\Leftrightarrow$ +9.5	-0.5 $\Leftrightarrow$ +5.0	+7.0	+5.0 $\Leftrightarrow$ +6.8	+4.7 $\Leftrightarrow$ +7.0
$\Delta\delta(\text{C6})$			+2.6 $\Leftrightarrow$ +7.1	-4.2	+7.1	+7.5 $\Leftrightarrow$ +8.5
$\Delta\delta(\text{C3})$	-3.2 $\Leftrightarrow$ +0.3	-2.9 $\Leftrightarrow$ -0.7	-8.4 $\Leftrightarrow$ -0.8	-4.9	-0.8 $\Leftrightarrow$ -0.5	-1.4 $\Leftrightarrow$ +1.1
$\Delta\delta(\text{C5})$			-3.5 $\Leftrightarrow$ -2.1	-4.2	-3.0 $\Leftrightarrow$ -3.1	-2.9 $\Leftrightarrow$ -2.3
$\Delta\delta(\text{C4})$	-3.0 $\Leftrightarrow$ -6.2	-3.8 $\Leftrightarrow$ -6.3	-3.0 $\Leftrightarrow$ -4.8	-4.8	-5.5 -6.2	-5.1 $\Leftrightarrow$ -5.3

Table II.5.

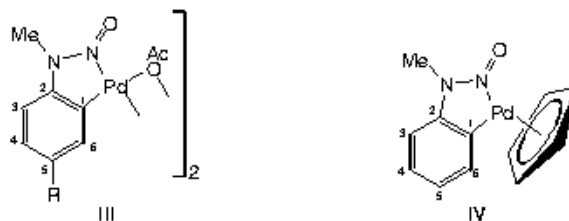
Range of values for  $\Delta\delta = \delta(\text{complex}) - \delta(\text{free ligand})$  for the aryl carbon atoms in the different complexes.



R	CHO, 2b'		CHO, 2b	C(O)Me, 2d		H, 2f
	CN, 2d'			CN, 2c		
N---N	tmeda		bpy			
C1	159.0 (29.3)	156.1 (24.0)	159.5 (29.8)	152.7 (24.1)	156.2 (24.1)	149.4 (20.9)
C2	141.7 (5.0)	119.6 (6.8)	141.4 (4.7)	144.4 (7.0)	118.9 (6.1)	135.8 (7.3)
C3	128.9 (-0.8)	131.6 (-0.5)	128.3 (-1.4)	129.7 (1.1)	132.4 (0.3)	127.9 (-0.6)
C4	123.5 (-5.5)	123.0 (-6.2)	124.0 (-5.0)	123.3 (-5.1)	123.9 (-5.3)	123.9 (-4.6)
C5	131.3 (-3.0)	129.7 (-3.1)	132.0 (-2.3)	130.0 (-2.9)	130.2 (-2.6)	127.9 (-0.6)
C6	136.1 (7.1)	136.3 (7.1)	136.5 (7.5)	136.9 (8.5)	137.3 (8.1)	135.8 (7.3)
CO	197.0 (5.0)		196.7 (4.7)	203.2 (6.3)		
CN		122.0 (3.3)			121.4 (2.7)	
Me				30.3 (4.6)		
C12, C12'			156.1; 153.4 (-0.3) (-3.0)		155.8; 153.7 (-0.6) (-2.7)	156.3; 153.8 (-0.1) (-2.6)
C16, C16'			150.6 (1.2)	151.0 (1.6)	149.7; 149.4 (0.3) (0.0)	151.8; 151.4 (2.8) (1.8)
C14, C14'			139.1; 139.2 (1.9) (2.0)	138.7 (1.5)	140.4 (3.2)	138.4; 139.1 (1.2) (1.9)
C15, C15'			126.8 (2.8)	126.8 (2.8)	127.7; 127.4 (3.7) (3.4)	127.0 (3.0)
C13, C13'			122.4; 121.7 (1.0) (0.3)	121.7 (0.3)	124.0; 123.3 (2.6) (1.9)	122.2; 121.6 (0.8) (0.2)
tmeda Me	51.7; 49.7 (5.7) (3.7)	51.1; 49.8 (5.1) (3.8)				
	49.3; 48.0 (3.3) (2.0)	48.9; 47.9 (2.9) (1.9)				
tmeda	62.7; 58.5 (4.0) (-0.2)	62.5; 58.3 (3.8) (-0.4)				
CH <sub>2</sub>						

Table II.2.

<sup>13</sup>C chemical shifts and their variation upon coordination ( $\Delta\delta = \delta(\text{complex}) - \delta(\text{free ligand})$ ) in the complexes **2b**, **2b'**, **2c**, **2d**, **2d'** and **f**. The bpy carbon atoms are assigned for both rings, in the order indicated in the first column (first Cx and second Cx').



R	MeO	Me	H	NO <sub>2</sub>	
C1	140.9 (19.5)	138.7 (19.2)	138.7 (19.7)	138.9 (24.1)	151.5 (32.5)
C2	135.1 (5.0)	139.4 (-0.8)	141.7 (-0.5)	146.3 (-0.8)	140.5 (7.0)
C3	112.3 (-0.8)	111.1 (-8.4)	111.3 (-7.7)	111.5 (-6.4)	114.1 (-4.9)
C4	111.8 (-5.5)	125.9 (-4.3)	125.5 (-3.8)	122.0 (-3.3)	124.5 (-4.8)
C5	155.7 (-3.5)	134.8 (-2.7)	124.7 (-2.4)	143.8 (-2.1)	122.9 (-4.2)
C6	117.6 (7.1)	134.4 (4.2)	133.5 (4.2)	127.9 (2.6)	141.3 (12.0)
OMe	55.8				
Me		21.3			

Table II.4.

## II.5 Discussion and conclusions.

The different families of complexes studied differ notably in the  $\pi$ -acceptor character of the rest of the ligands:

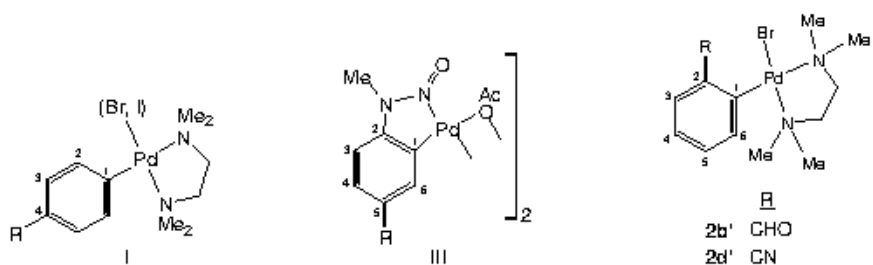


Figure II.16.

Complexes with no  $\pi$ -acceptor ligands other than the aryl.

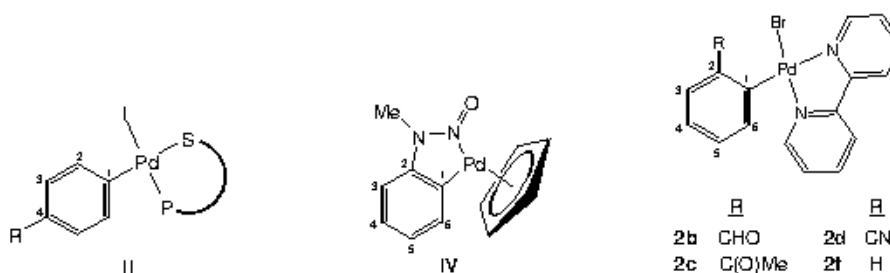


Figure II.17.

Complexes with  $\pi$ -acceptor ligands other than the aryl.

In **I**, **III** and **2b',d'** the tmeda and the acetate ligands are relatively good  $\sigma$ -donors, but not  $\pi$ -acceptors, so that the  $\pi$ -back-bonding from the palladium to the aryl group should be favoured with respect to **II**, **IV** and **2b,c,d**, where the P,S-ligand, the Cp and the bpy compete also for the metal electron density. If the high-frequency shift in C4 were a consequence of this  $\pi$ -back-bonding, one should expect significant differences in  $\Delta\delta(\text{C4})$  from one type of complex to another, but this is not the case, as shown in Table II.5.

Moreover, in complexes **I**,  $\Delta\delta(\text{C4})$  does not seem to follow the donor or acceptor character of the substituent on the *para* carbon. Thus, when  $\text{R}=\text{OMe}$ ,  $\Delta\delta(\text{C4})=-3.0$  ppm, and when  $\text{R}=\text{NO}_2$ ,  $\Delta\delta(\text{C4})=-2.9$  ppm. If charge on the C4 carbon were to be the determining factor for its chemical shift, one might expect more differentiation.

In **I** and **II**, which have an R group in *para*, one might be tempted to rationalize a much larger amount of delocalization by considering that the negative charge resides on the *para*-substituent and not on C4, as shown in Figure II.18 for  $\text{R}=\text{CO}_2\text{Me}$ . However, in **I**, the  $\Delta\delta$  values for the CO and CN carbon atoms are just +0.6 and +1.0 respectively, suggesting no major changes at these centers.

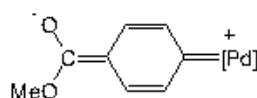


Figure II.18.

In addition, as it has been commented in Section II.1, if the palladium to aryl  $\pi$ -back-bonding were important, it should similarly affect the *ortho* and *para* carbon atoms, according to the following resonance forms:

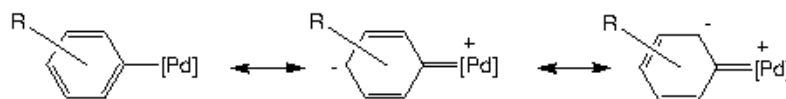


Figure II.19.

Resonance Forms For the  $\pi$ -back-bonding From Pd to the aryl.

Again this is not the case. On the contrary, as shown in Table II.5, the *ortho* carbon atoms are shielded with respect to the free ligand (some authors have tried to explain this as a consequence of the anisotropic effect of the palladium).<sup>[23,27]</sup>

But the stronger indication that it is not possible to correlate the chemical shifts of the aryl carbon atoms with their  $\pi$  electron density is the following: in **2b,c** and **d**,  $\Delta\delta$  for the bpy C14 and 14' is between 1.5 and 3.2 ppm; that is, unlike the aryl *para*

carbons, the *para* carbons of the bpy are deshielded. Why should the  $\pi$ -back-bonding be stronger to the  $\text{C}_6\text{H}_5\text{R}$  anion than to the neutral pyridine rings in the bipyridyl chelate?

To be sure that the R groups were not creating a problem, the unsubstituted analog  $[\text{PdBr}(\text{Ph})(\text{bpy})]$  (**2f**) was prepared. The carbon chemical shifts show here the same general trend: high frequency shift for the aryl *ipso* carbon and the *para* carbons of the bpy, and low frequency shift for the aryl *para* carbon.

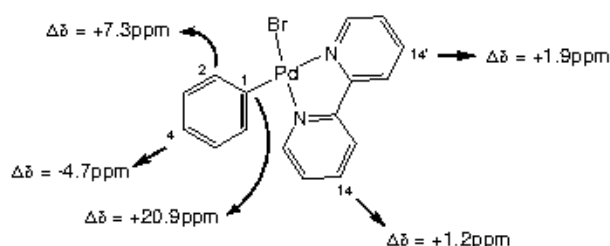


Figure II.20.

In view of this, it must be concluded that there is no correlation between  $\Delta\delta(\text{C4})$  and the  $\pi$ -donor character of the metallic fragment (unlike with substituted benzenes). The simplistic ideas about electron donors and acceptors based on low- or high-frequency shifts of the *para* carbon atoms are most likely not applicable when transition metals are the substituents. The metal orbitals in question have different sizes and energies as those of carbon, nitrogen or oxygen in the usual substituents and, consequently, should not be treated as their analogs. It is now widely accepted that  $^{13}\text{C}$  chemical shifts depend upon the paramagnetic contribution to the total screening, as explained briefly below.<sup>[29,30]</sup>

It is known that the screening constant ( $\sigma$ ) is composed of several terms: diamagnetic, paramagnetic and others, which include the influence of the magnetic anisotropy of the neighbouring groups, the induced ring currents, the electric fields (in the case of molecules with polar groups) and the intermolecular interactions:<sup>[30,31]</sup>

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p + \text{others} \quad \text{Eq. II.2}$$

The two first terms,  $\sigma_d$  and  $\sigma_p$ , are due to the influence of the electrons which are in close proximity to the observed nucleus.  $\sigma_d$  is due to the electron density with spheric symmetry and  $\sigma_p$  to that without spheric symmetry.  $\sigma_p$  is negative and its absolute value is always lower than  $\sigma_d$ , so that the total screening is always positive. It is given by the following equation:

$$\sigma_p \propto -\frac{1}{r^3} \sum_j^{oc} \sum_k^{des} \frac{S}{(E_k - E_j)} \quad \text{Eq. II.3}$$

$E_k$  and  $E_j$  are the molecular orbital energies for unoccupied and occupied levels, respectively,  $S$  is a sum involving the p-orbital coefficients of the atomic orbitals used in making up the molecular orbitals, and  $r$  is the mean radius of those atomic orbitals. According to this equation,  $\sigma_p$  is inversely proportional to what we might call a medium excitation energy for electronic transitions in the valence shell:

$$\sigma_p \propto -\frac{1}{\Delta E} \quad \text{Eq. II.4}$$

All the electronic transitions to  $\sigma^*$  and  $\pi^*$  orbitals are important for the estimation of  $\Delta E$  (not the  $\pi \rightarrow \pi^*$  transitions, which are forbidden by symmetry rules), although usually the major influence comes from the lowest energy transition. In the H atom,  $\Delta E$  is very large, and so  $\sigma_p$  is of secondary importance. However, for heavier atoms, such as <sup>13</sup>C, there are low-lying excited states, so that  $\Delta E$  is small and  $\sigma_p$  plays the most important role. The effects of the neighbouring groups, which are very important in <sup>1</sup>H-NMR, play here a minor role.

The smaller  $\Delta E$  is, the more important the contribution of  $\sigma_p$  to the total shielding will be and, as  $\sigma_p$  is negative,  $\sigma$  will be lower. That is, the nucleus will be more deshielded and its chemical shift will be higher:

$$A \downarrow \Delta E \rightarrow \uparrow \sigma_p \rightarrow \downarrow \sigma \rightarrow \uparrow \nu \rightarrow \uparrow \delta \quad \text{Eq. II.5}$$

$$A \uparrow \Delta E \rightarrow \downarrow \sigma_p \rightarrow \uparrow \sigma \rightarrow \downarrow \nu \rightarrow \downarrow \delta \quad \text{Eq. II.6}$$

The charge density also influences the value of  $\sigma_p$ , through the  $r^{-3}$  term. A partial negative charge produces an expansion of the orbitals (an increase in  $r$ ) and, thus, a decrease in  $|\sigma_p|$ , which causes the shielding of the corresponding carbon. A partial positive charge has the opposite effect.

$$\text{Carga (-)} \rightarrow \uparrow r \rightarrow \downarrow \sigma_p \rightarrow \uparrow \sigma \rightarrow \downarrow \nu \rightarrow \downarrow \delta \quad \text{Eq. II.7}$$

$$\text{Carga (+)} \rightarrow \downarrow r \rightarrow \uparrow \sigma_p \rightarrow \downarrow \sigma \rightarrow \uparrow \nu \rightarrow \uparrow \delta \quad \text{Eq. II.8}$$

This influence of the electron density is the reason why in many organic compounds it is possible to explain the <sup>13</sup>C chemical shifts with the help of resonance structures, as we have seen in Section II.1 for  $\delta(C_{para})$  in monosubstituted benzenes.

In organometallic complexes both factors ( $r$  and  $\Delta E$ ) are important. That is, the <sup>13</sup>C chemical shifts are not directly related to charge at a specific carbon atom, but to the

energy difference between occupied and unoccupied molecular orbitals. This is nicely demonstrated by C1 for phenyllithium, in which the resonance of the formally anionic carbon appears at higher frequency than in benzene ( $\Delta\delta(\text{C1})=58.1$  ppm).<sup>[25]</sup> The reason is that the negative charge raises the energies of the relevant filled molecular orbitals, thus lowering  $\Delta E$ .

Due to this relation between  $\Delta E$  and  $\delta$ , a greater *trans* influence of a ligand causes a higher chemical shift of the *ipso* carbon. We find one example in complexes **I** and **II**, where for the same R group the chemical shift of the *ipso* carbon in **II** is between 3 and 4 ppm higher than in **I**:

R	MeO	Me	H	CO <sub>2</sub> Me
$\delta$ C1 in <b>I</b>	132.1	140.1	145.2	156.6
$\delta$ C1 in <b>II</b>	136.3	143.3	149.0	159.4

Table II.6.  
Chemical shifts for the *ipso* carbon in complexes **I** and **II**.

Due to the greater *trans* influence of the thioether sulfide (in **II**) compared with the nitrogen of the tmeda (in **I**), the Pd-C1 bond in **II** is more labile than in **I**, that is,  $\Delta E$  is smaller and, according to Equation II.5,  $\delta(\text{C1})$  increases.

$\delta(\text{C1})$  in **2b, b', c, d** and **d'** is also higher (152.7-159.5 ppm) than in **III** (138.7-140.9 ppm), because N-donor ligands are better  $\sigma$ -donors than a bridging acetate, and so their *trans* influence is more important.

The observation of  $\delta(\text{C1})$  reveals another general characteristic of Pd<sup>II</sup> arylcomplexes, which has already been mentioned in Section II.1: that the resonance of their *ipso* carbon is shifted to higher frequencies with respect to that of the free ligand.<sup>[12,15,22,23,27,32-38]</sup> For the complexes studied here, the values  $\Delta\delta(\text{C1})$  are the following:

$\Delta\delta(\text{C}_{ipso})(\text{ppm})$ : **I**: between +11.3 and +27.4; **III**: between +19.2 and +24.1; **2b', d'**: +29.3 and +24.0  
**II**: between +15.5 and +32.8; **IV**: +32.5; **2b, 2c, 2d**: between +24.1 and +29.8

Table II.7.  
 $\Delta\delta(\text{C}_{ipso})$  values.

Focusing in complexes **I** and **II** (Table II.3), it can be seen that, unlike  $\Delta\delta(\text{C4})$ ,  $\Delta\delta(\text{C1})$  depends strongly on the nature of the *para* substituent (it increases with its withdrawing character). Moreover, as shown in Figure II.21 for both groups of complexes, there is an excellent linear correlation between  $\Delta\delta(\text{C1})$  and the Hammett

constant, with similar slopes, suggesting that  $\Delta\delta(\text{C1})$  depends on a classical  $\pi$  interaction between the R group and the ring.[26]

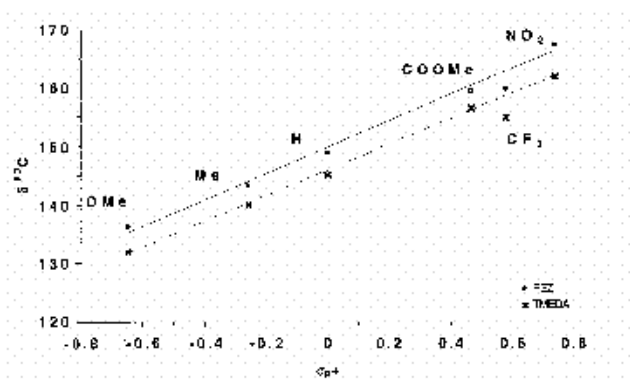


Figure II.21.  
Plot of  $\delta(\text{C}_{ipso})$  against  $\sigma_p^+$ . [26]

It has already been commented that in phenyllithium there is a similar high-frequency shift for the *ipso* carbon, with  $\Delta\delta(\text{C1})=58.1$  ppm. Pregosin *et al.* considered it convenient to compare the C1 chemical shifts in complexes **I** with those for related lithium compounds.[25] Unfortunately, these data could not be found in the literature and, consequently, they decided to calculate the corresponding screening constants,  $\sigma_p$ , using computational methods. They came to the conclusion that  $|\sigma_p|$  increases substantially with increasing capability of R to withdraw electron density (according to Equation II.5, this would cause a parallel increase in the chemical shifts of the *ipso* carbon atoms, as in complexes **I**). If we define  $\Delta|\sigma_p|$  as the difference between the absolute values of the calculated screening constants for the aryllithium compounds and for the arenes ( $\Delta|\sigma_p| = |\sigma_p|_{\text{calculated ArLi}^-} - |\sigma_p|_{\text{calculated Ar}}$ ), there is a fairly good linear correlation between  $\Delta|\sigma_p|$  and  $\Delta\delta(\text{C1})$  for complexes **I** (the bigger  $\Delta|\sigma_p|$ , the bigger  $\delta(\text{C1})$ ). This means that similar factors are operating to affect the chemical shift of C1 in both the palladium and the hypothetical lithium compounds. Since we need not consider d-orbitals for the lithium compounds,  $\pi$ -back-bonding can be discarded as a major source of  $\delta(\text{C1})$  in complexes **I**. Most likely, the major contribution to  $\delta(\text{C1})$  is made by the relative energies of the molecular orbitals concerned with the Pd-C1 bond (which are very affected by the nature of the R substituent). The nature of the *trans* ligand only affects the Pd-C1  $\sigma$  bond, producing the already commented slight increase in  $\delta(\text{C1})$  for **II** with respect to **I** (see Table II.7). If  $\pi$ -back-bonding were an important factor, a change in the *trans* ligand should produce bigger differences (for example, in the slopes of Figure II.21, which are identical).

For the *para* carbon atoms (C4), it is likely that there is a weak interaction between filled metal-type d orbitals and an empty antibonding phenyl orbital (Figure II.22). This would result in a slight increase in the energy of the last one. If the lower-lying filled

carbon-based orbitals remain at about the same energy (since the interaction is weak), the increase in the energy of the  $\pi^*$  orbital would result in an increase in  $\Delta E$  and, according to Equation II.6, a modest low frequency shift of  $\delta(\text{C4})$ .<sup>[25]</sup>

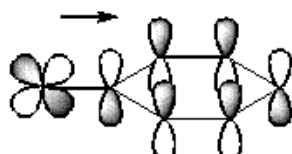


Figure II.22.

$\pi$ -back-bonding between a filled metal d orbital and an empty  $\pi^*$  ligand orbital.

The same effect would produce the slight shielding observed in the *meta* carbon atoms (C3 and C5 in Table II.5).<sup>[25]</sup>

As for the low frequency shift of C2, it can be assigned to the proximity of the palladium atom and/or a positive inductive effect, but not to a resonance effect, because it is not very dependent on the palladium coordination sphere (in *trans*-[PdBr(*p*-MeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(PEt<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]  $\Delta\delta(\text{C}_{ortho})$  is also around 8.0 ppm, very similar to the values in **I** and **II**).<sup>[39]</sup> Further, in the unrelated compounds PhI, AsH<sub>2</sub>Ph, SnMe<sub>3</sub>Ph and PbPhMe<sub>3</sub>,  $\Delta\delta(\text{C}_{ortho}) = 8.0, 7.8, 7.4$  and 8.0 ppm respectively,<sup>[29]</sup> so that such an effect at C2 was to be expected.

In summary, chemical shifts for the aryl carbon atoms in Pd<sup>II</sup> arylcomplexes are not related with a strong  $\pi$ -donor effect from the palladium into the aryl ring. They depend on small changes in the molecular orbitals, produced by weak  $\pi$  interactions with the palladium orbitals, and which affect the paramagnetic contribution to the total screening constant. The resonance effects produced by other substituents in the aryl are more important.

## II.6 Bibliography.

1. E. Martínez-Viviente, P. S. Pregosin and M. Tschoerner. *Magn. Reson. Chem.* **2000**, *38*, 23.
2. J. K. Kochi. "Organometallic Mechanisms and Catalysis". Academic Press, New York, 1978.
3. J. D. Atwood. "Inorganic and Organometallic Reaction Mechanisms". Brooks/Cole, Monterey, CA, 1985.
4. L. S. Hegedus, "Transition Metals in the Synthesis of Complex Organic Molecules". University Science Books, Mill Valley, CA, 1994.
5. M. S. Driver and J. F. Hartwig. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8232.
6. M. S. Driver and J. F. Hartwig. *Organometallics*, **1997**, *16*, 5706.
7. B. C. Hamann and J. F. Hartwig. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3694.
8. G. Mann, D. Baranano, J. F. Hartwig, A. L. Rheingold and I. A. Guzei. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9205.
9. M. J. Calhorda, J. M. Brown and N. A. Cooley. *Organometallics*, **1991**, *10*, 1431.
10. P. L. Alsters, J. Boersma, W. J. J. Smeets, A. L. Spek and G. van Koten. *Organometallics*, **1993**, *12*, 1639.
11. V. V. Grushin, C. Bensimon and H. Alper. *Organometallics*, **1995**, *14*, 3259.
12. M. Tschoerner, P. S. Pregosin and A. Albinati. *Organometallics*, **1999**, *18*, 670.
13. J. F. Hartwig. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2047.
14. B. H. Yang and S. L. Buchwald. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 125.
15. G. K. Anderson and R. J. Cross. *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 67.
16. L. P. Hammet. *Chem. Rev.* **1935**, *17*, 2485.
17. L. P. Hammet. "Physical Organic Chemistry". McGraw-Hill Book Co. Inc, New York, 1940.
18. R. W. Taft. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2436.
19. R. W. Taft. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5352.
20. J. Bromilow, R. T. C. Brownlee, V. O. López and R. W. Taft. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4766.
21. H. C. Clark and J. E. H. Ward. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1741.
22. B. E. Mann and B. F. Taylor. "<sup>13</sup>C NMR Data for Organometallic Compounds". Academic Press, London, U. K., 1981.
23. J. Granell, G. Muller, M. Rocamora and J. Vilarrasa. *Magn. Reson. Chem.* **1986**, *24*, 243.
24. P. S. Pregosin, R. Favez, R. Roulet, T. Boschi, R. A. Michelin and R. Ros. *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *45*, L7.
25. M. Tschoerner, R. W. Kunz and P. S. Pregosin. *Magn. Reson. Chem.* **1999**, *37*, 91.
26. M. Tschoerner and P. S. Pregosin. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *290*, 95.
27. J. Manna, C. J. Kuehl, J. A. Whiteford and P. J. Stang. *Organometallics*, **1997**, *16*, 1897.
28. G. W. Parshall. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 704.
29. H. O. Kalinowski, S. Berger and S. Braun. "<sup>13</sup>C NMR Spektroskopie". Georg Thieme, Stuttgart, 1984.
30. H. Günther, "NMR-Spektroskopie" pp 440-442. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1992.
31. H. Friebolin, "Ein und zweidimensionale NMR-Spektroskopie". pág. 44. VCH, Weinheim, 1992.
32. P. S. Pregosin and R. Rüedi. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *273*, 401.
33. A. Albinati, S. Affolter and P. S. Pregosin. *Organometallics*, **1990**, *9*, 379.
34. P. S. Pregosin and F. Wombacher. *Magn. Reson. Chem.* **1991**, *29*, 106.
35. W. A. Herrmann, W. R. Thiel, C. Brossmer, K. Ofele, T. Priermeier and W. Scherer. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *461*, 51.
36. P. F. Engel, M. Pfeffer and J. Fischer. *Organometallics*, **1994**, *13*, 4751.
37. W. A. Herrmann, C. Brossmer, T. Priermeier and K. Ofele. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *481*, 97.
38. F. Calderazzo. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *400*, 303.
39. J. Granell, D. Sainz, J. Sales, X. Solans and M. Font-Altava. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1785.



### III. REACTIVITY WITH ALKYNES

The results presented in Section III.3 of this Chapter have been published in *Organometallics*.<sup>[1]</sup> Those included in Section III.2 have been accepted in the same journal for its publication.<sup>[2]</sup>

#### III.1. GENERAL INTRODUCTION.

The ability of many unsaturated organic molecules to insert into carbon-metal bonds is well-known. In many cases, the resulting complexes suffer the loss of the metallic fragment to afford organic products. These processes are basic steps in many transition metal-catalyzed organic reactions and, in particular, in palladium-catalyzed reactions. Consequently, the study of the insertion reactions of unsaturated molecules into the carbon-palladium bond, and the subsequent depalladation processes to give organic molecules, is relevant to the understanding of the mechanism of important palladium-catalyzed reactions such as, for example the Heck reaction, based in the insertion of olefins into carbon-palladium bonds.<sup>[3]</sup>

The first works on the reactivity of palladium organometallic complexes with alkynes were due mainly to the group of Maitlis,<sup>[4]</sup> who studied the oligomerization of alkynes in the presence of palladium complexes. Later, many cyclopalladated compounds have been prepared, and their reactivity with alkynes has been studied, mainly in the groups of Pfeffer,<sup>[5]</sup> Heck<sup>[6,7]</sup> and Larock,<sup>[8,9]</sup> apart from ours.<sup>[10-18]</sup> A very ample organic and organometallic chemistry has been developed. A great part of this research has been carried out with palladacycles containing a nitrogen atom coordinated to palladium,<sup>[5,19]</sup> although there are also studies with other palladium derivatives.<sup>[5,16,19]</sup>

In the reactions of arylpalladium complexes with alkynes, the insertion of one, two or three alkynes into the carbon-palladium bond has been described, giving in most cases products of the types A-C represented in Figure III.1.<sup>[5,19-28]</sup> Through depalladation processes, some of this complexes give new organic products such as spirocycles,<sup>[20,29]</sup> indenols, indenones,<sup>[10]</sup> carbocycles<sup>[6,20,30-34]</sup> and heterocycles where the heteroatom is oxygen,<sup>[35-37]</sup> sulphur<sup>[38-40]</sup> or nitrogen.<sup>[19,24,32,35,36,41-46]</sup> In some cases, the palladation reaction and the insertion of the alkyne are part of a catalytic cycle.<sup>[8,9,34,47-57]</sup>

This Chapter describes the reactivity with alkynes, in the presence of TlOTf, of some of the complexes described in Chapter I. With **2b,c** and **6b,c** indenols and indenones have been obtained (Section III.2), and with **2e,e'** indenylpalladium complexes (Section III.3).

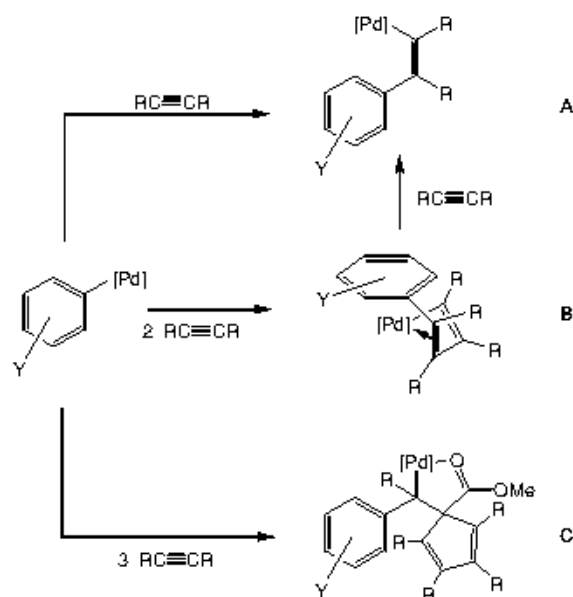


Figure III.1.  
Insertion reactions of alkynes in arylpalladium complexes.

## III.2. SYNTHESIS OF INDENOLS AND INDENONES.

### III.2.1. Introduction.

Indenones have been used as fungicides, estrogen binding receptors and fermentation activators. They are also useful intermediates in the synthesis of some natural products such as steroids or gibberellins.<sup>[58-62]</sup> They can be prepared following classical organic synthetic methods<sup>[63-65]</sup> or by metal-mediated reactions using alkynes and carbonyl complexes of rhodium,<sup>[66]</sup> nickel,<sup>[67]</sup> iron<sup>[68,69]</sup> and manganese.<sup>[70,71]</sup> The metal-catalyzed synthesis of indenones has been achieved from *ortho*-alkynyl-substituted  $\alpha$ -diazoacetophenone in the presence of rhodium(II) carboxylates,<sup>[72,73]</sup> from *ortho*-bromo-, *ortho*-iodobenzaldehyde<sup>[34,58]</sup> or *ortho*-iodobenzonitrile<sup>[74]</sup> and alkynes in the presence of palladium catalysts, or by reaction of aryl chlorides with internal alkynes, catalyzed by  $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ .<sup>[75]</sup>

Indenols are intermediates in the synthesis of organic compounds such as indenyl chrysanthemates, which have insecticidal properties.<sup>[76,77]</sup> Other indenols have shown analgesic and myorelaxation activity.<sup>[78]</sup> These substances can be prepared from *ortho*-manganated aryl ketones or benzaldehydes and alkynes.<sup>[71,79-82]</sup> More recently, a palladium-catalyzed synthesis of indenols has been reported.<sup>[83-85]</sup>

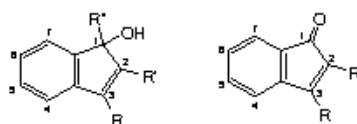


Figure III.2.

General scheme, with numbering, of 2,3-disubstituted indenols and indenones.

In our research group, the reactivity of 6-formyl-2,3,4-trimethoxyphenyl-, 2-formyl-3,4,5-trimethoxyphenyl- and 6-acetyl-2,3,4-trimethoxyphenylpalladium complexes with alkynes has been studied and, depending on the reaction conditions, the charge of the complex, the nature of the ligands coordinated to the palladium atom, and the alkyne substituents, indenols, indenones, benzofulvenes and spirocyclic compounds have been obtained after the insertion of the alkynes into the carbon-palladium bond.<sup>[10,12-14,17]</sup> Some examples are reproduced in Figure III.3. Indenols were preferably formed when starting from cationic complexes in the presence of moisture or added water. Neutral or anionic complexes gave mixtures of indenol and indenone, depending on the amount of water present in the solvent. Indenones were the only product under anhydrous conditions or starting from an anionic complex.<sup>[14]</sup> Neutral *ortho*-acetylaryl complexes led to benzofulvenes or spirocyclic compounds, depending on whether or not an aryl group was present in the alkyne.<sup>[12]</sup>

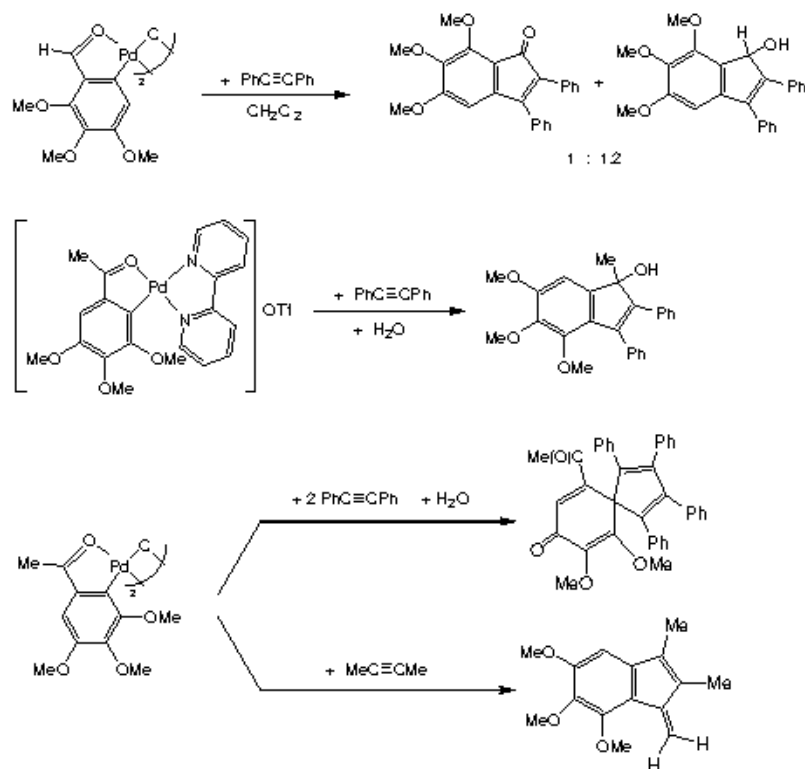


Figure III.3.

Insertion reactions of alkynes into arylpalladium complexes.

In this section we extend this study to complexes **2b** and **2c**, so as to their cationic derivatives **6b** and **6c**, to check if there are any differences in the reactivity due to the absence of the three methoxy groups, both in neutral complexes and in cationic ones.

### III.2.2. Synthesis of the products.

The reactions of **2b,c** and **6b,c** with  $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ ,  $\text{EtC}\equiv\text{CEt}$  and  $\text{MeC}\equiv\text{CPh}$  are described in Figures III.4, III.5 and III.6.

The neutral complexes **2b** and **2c** react with one equivalent of alkyne and  $\text{TiOTf}$ , producing the precipitation of a mixture of  $\text{TlBr}$  and  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{bpy})_2](\text{OTf})_2$ <sup>[14,86]</sup> and the formation of the indenols **11a-c** and **13a-c** respectively, with small amounts of the indenones **12a-c** in the first case:

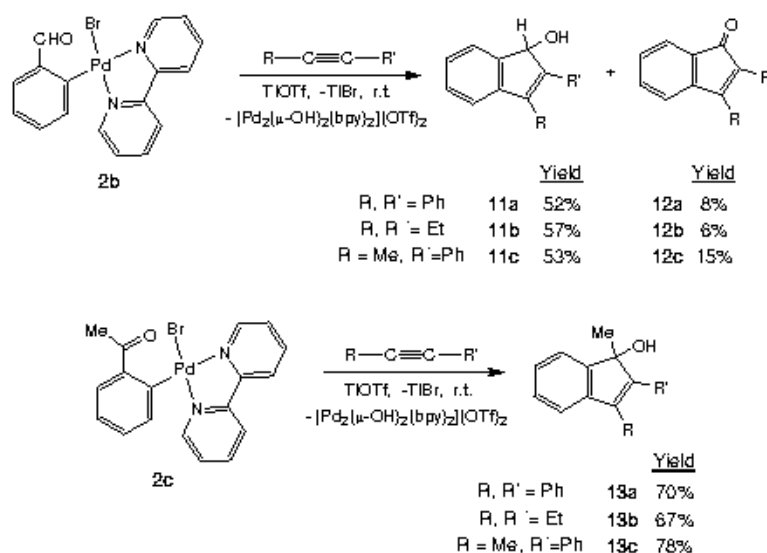


Figure III.4.

Synthesis of indenols **11a-c** and **13a-c** and indenones **12a-c** by reaction of **2b** and **2c** with alkynes and  $\text{TiOTf}$ .

The cationic complex **6b** does not react with alkynes at room temperature. At  $90^\circ\text{C}$ , it reacts with decomposition to  $\text{Pd}^0$  and formation of the indenones **12a-c**:

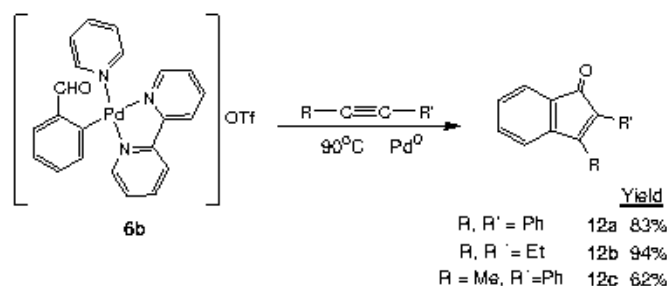


Figure III.5.

Synthesis of indenones **12a-c** by reaction of **6b** with alkynes.

In the reaction of **6c** with  $\text{PhC}\equiv\text{CMe}$  at r.t.  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{bpy})_2](\text{OTf})_2$  precipitates and **13c** is formed (Figure III.5).

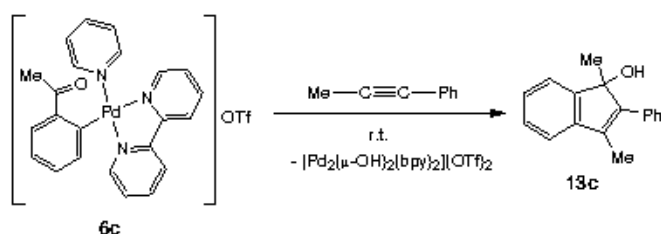


Figure III.6.

Synthesis of indenol **13c** by reaction of **6c** with  $\text{PhC}\equiv\text{CMe}$ .

At  $90^\circ\text{C}$ , **13c** is also formed, but with decomposition to  $\text{Pd}^0$ . It is noteworthy that in all cases the reactions with the asymmetric alkyne  $\text{PhC}\equiv\text{CMe}$  afford regioselectively the isomers with the Ph group in position 2. This result will be discussed in Section III.2.4.

### III.2.3. Characterization.

The IR and NMR spectra of indenones **12a-c** and indenols **13a,b** are in agreement with those found in the literature.<sup>[67,79]</sup> The new compounds **11a-c** and **13c** have been characterized by its elemental analysis and spectroscopical data, from which the most relevant are presented below.

In the IR spectra of **11a-c** and **13c** the  $\nu(\text{OH})$  band is between  $3250$  and  $3500\text{ cm}^{-1}$ .

In the  $^1\text{H-NMR}$  spectra of **11a-c** the most characteristic signals are those of the protons from the  $\text{CHOH}$  group, which couple with one another with  $^5J_{\text{HH}} = 8\text{-}9\text{ Hz}$  [ $\delta(\text{CHOH})$ : 5.64, 4.94 and 5.55 ppm and  $\delta(\text{CHOH})$ : 1.90, 1.68 and 1.64 ppm, respectively].

In **11c**, the methyl group couples through five bonds with the methynic proton (the methyl is a doublet with  $^5J_{\text{HH}} = 2\text{ Hz}$  and the methynic proton a broad signal). It is not uncommon to find these long-range couplings when the bonds between the two atoms are in a zigzag disposition, as in this case:<sup>[87]</sup>

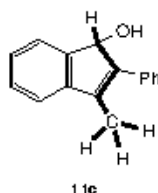


Figure III.7.

Zigzag disposition of the bonds between the methyl group and the methynic proton in **11c**.

The relative positions of the methyl and phenyl groups in **11c** and **13c** have been established by NOE experiments (see reference 1 and Figures III.8 and III.9).

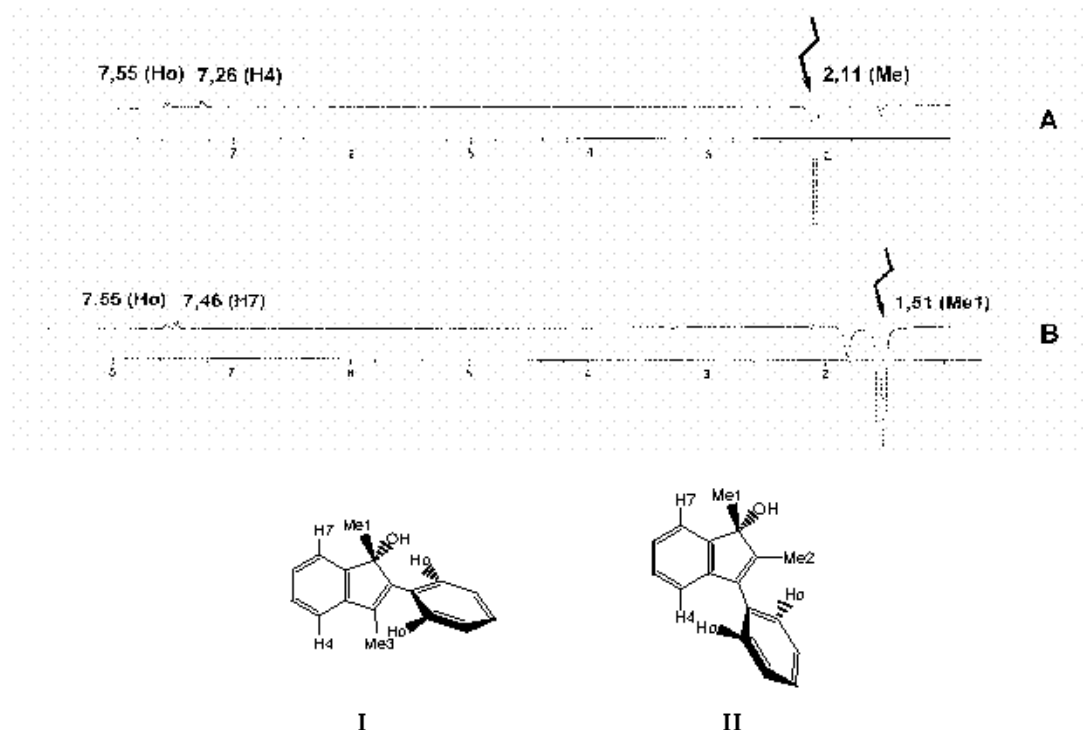


Figure III.8.  
NOE-Diff spectra of **13c**, and possible regioisomers.

Upon irradiation on the methyl signal at 2.11 ppm, positive NOEs are clearly observed in the aromatic region, in the doublets at 7.55 ppm and 7.26 ppm (A). Upon irradiation on the methyl signal at 1.51 ppm, there are positive NOEs again at 7.55 ppm, and in another doublet at 7.46 ppm (B). Thus, each methyl is close to two aromatic protons, one of them common for both. This is agreement just with structure **I**. The chemical shifts and NOEs are shown in Figure III.9. The singlet at 1.51 ppm has been assigned to the Me1 in analogy with **13a,b** (1.60 and 1.49 ppm respectively).<sup>[79]</sup>

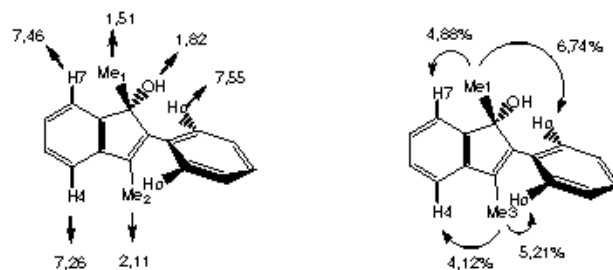


Figure III.9.  
Chemical shifts and NOEs in **13c**.

The NOE-Diff spectrum for **11c** is reproduced in Figure III.10. Upon irradiation on the methyl signal at 2.25 ppm, a positive NOE is observed in two aromatic signals (7.52 and 7.30 ppm). This is only possible in structure **I**, where the methyl group is close to two different aromatic protons. In analogy with **13c**, the signal at 7.52 ppm would be Ha, and that at 7.30 ppm, H4 (Figure III.10).

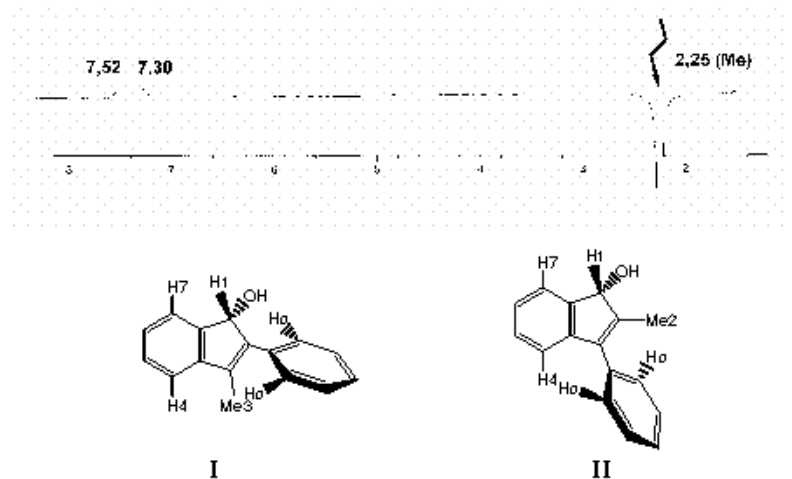


Figure III.10.  
NOE-DiFF spectrum of **11c** and possible regioisomers.

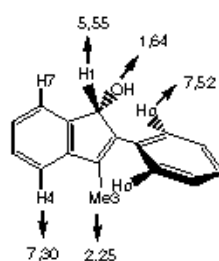


Figure III.11.  
Chemical shifts and NOEs in **11c**.

The structures of **11c** and **13c** have also been confirmed by HMBC spectra. In Figure III.12 a section of the HMBC spectrum of **11c** is reproduced. If the structure were **II**, there should be an intense three-bond correlation between the methylic protons and the CHOH carbon. As just a weak four-bond coupling is observed, the correct structure must be **I**. Besides, there is another weak four-bond correlation between the methylic protons and a CH aromatic carbon, what is only possible in **I**. Finally, there are three cross-peaks between the methylic protons and quaternary aromatic carbons, which correspond to the two  $^3J_{\text{CH}}$  and one  $^2J_{\text{CH}}$  in **I** (in **II** they would be just a  $^3J_{\text{CH}}$  and a  $^2J_{\text{CH}}$ ).

The relevant section of the HMBC spectrum of **13c** is reproduced in Figure III.13. There is just one correlation between the quaternary carbon of the CMeOH group and one of the methyl signals, indicating that the structure is **I** (in **II** there would be two intense correlations, one with each methyl signal, due to the two-bond and three-bond couplings). The  $^1\text{H}$  signal at 1.51 ppm corresponds consequently to the Me1. Its  $^{13}\text{C}$  chemical shift, 23.7 ppm, is similar to those of **13a,b** (24.02 and 23.28 ppm respectively).<sup>[79]</sup> Unlike in **11c**, here the four-bond correlation between the CMeOH carbon and the protons of the Me3 (at 2.11 ppm) cannot be seen. The three cross-peaks between these protons and the aromatic quaternary carbons correspond to the two  $^3J_{\text{CH}}$  and one  $^2J_{\text{CH}}$  in **I** (in **II** they would be just one  $^3J_{\text{CH}}$  and one  $^2J_{\text{CH}}$ ). The  $^{13}\text{C}$  chemical shift of the Me3, 11.5 ppm, is similar to the value in **11c** (11.7 ppm).<sup>[77]</sup>

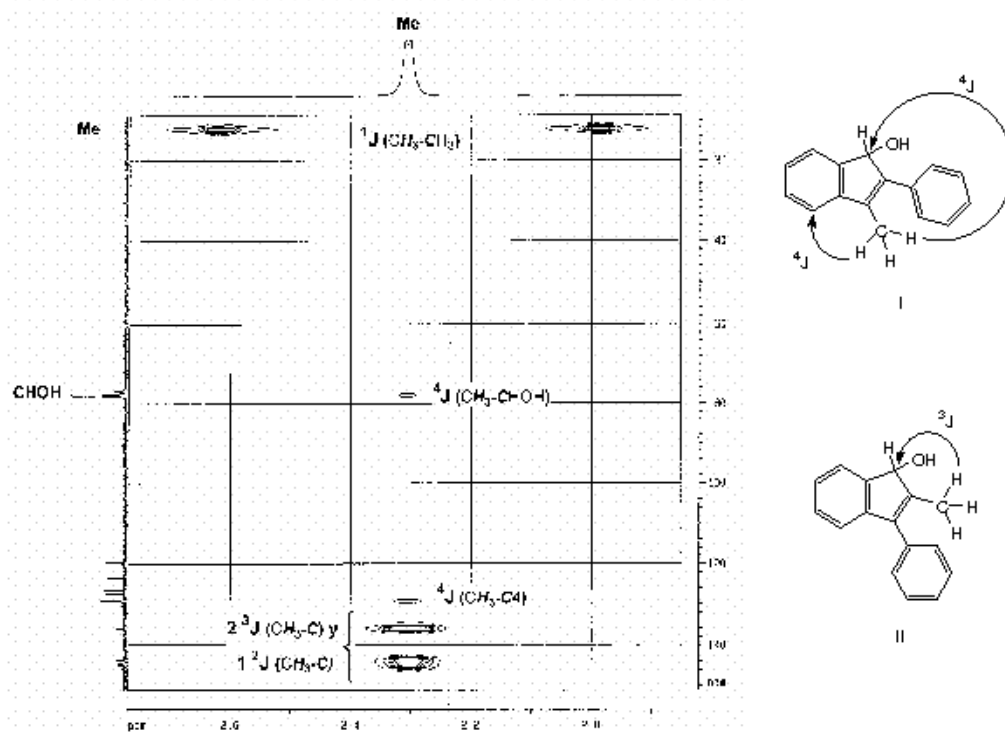


Figure III.12.  
Section of the HMBC spectrum of **11c**.

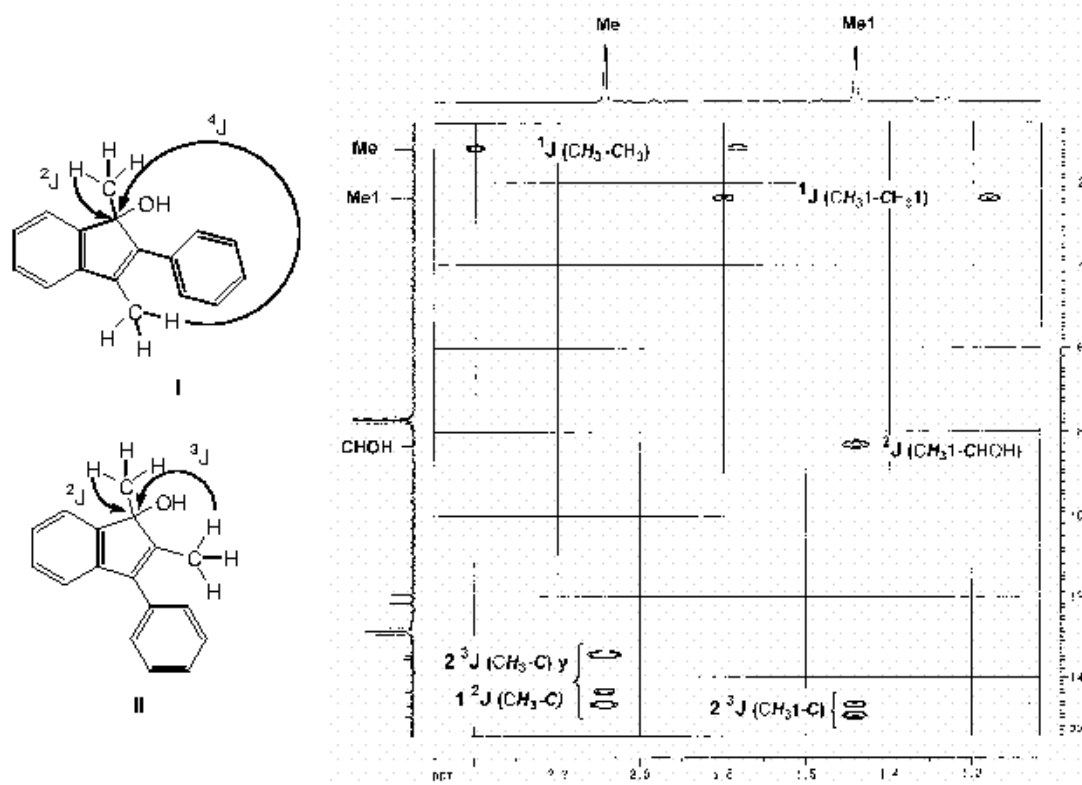


Figura III.13.  
Sección del espectro HMBC de **13c**.

### III.2.4. Discussion.

Indenols **13a,b** have already been prepared by Liebeskind *et al.*, by reaction of  $[\text{Mn}\{\kappa^2\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{Me-2}\}(\text{CO})_4]$  with  $\text{Me}_3\text{NO}$  and the corresponding alkynes.<sup>[79]</sup> The similar reaction of  $[\text{Mn}\{\kappa^2\text{-C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{NMe}_2\text{-2}\}(\text{CO})_4]$  with  $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$  (without  $\text{Me}_3\text{NO}$ ) gave indenone **12a**.<sup>[71]</sup>

Yamamoto *et al.* have recently prepared **13a,c** by the reaction of *ortho*-bromoacetophenone with alkynes, catalyzed by  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ .<sup>[83,85]</sup> Larock *et al.* have also described the palladium-catalyzed reactions of *ortho*-iodobenzonitrile<sup>[74]</sup> and *ortho*-iodo- or *ortho*-bromobenzaldehyde<sup>[88]</sup> with alkynes, which give **12a,c**. These indenones had also been prepared by Kokubo *et al.*, by reaction of benzoyl chloride with alkynes, catalyzed by  $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ ,<sup>[75]</sup> and by Liebeskind *et al.* from *ortho*-diiodobenzene, the alkynes and  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ .<sup>[67]</sup> The same authors have also published the synthesis of **12b**, catalyzed by  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ , from *ortho*-diiodobenzene,  $\text{EtC}\equiv\text{CEt}$ ,  $\text{CO}$  and  $\text{Zn}$ . The reactions with  $\text{PhC}\equiv\text{CMe}$  were not regioselective in any of these works.

Similar reactions to those described in Section III.2.2 have been carried out using compounds containing the nitro-substituted ligand  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CHO})\text{-2-(NO}_2\text{)-5}$ . The results were the same than with **2b** and **6b**: formation of indenols with the neutral complex and of indenones with the cationic one (at  $90^\circ\text{C}$ ). With  $\text{PhC}\equiv\text{CMe}$  there is also high regioselectivity.<sup>[2]</sup>

As commented in Section III.1, these reactions have as immediate precedent those carried out in our research group with 6-formyl-2,3,4-trimethoxyphenyl-, 6-acetyl-2,3,4-trimethoxyphenyl- and 2-formyl-3,4,5-trimethoxyphenylpalladium complexes, which react with alkynes to give indenols and indenones. According to the mechanism that was proposed then,<sup>[14]</sup> the reaction of **2b,c** with the alkynes and  $\text{TfOTf}$  would follow the **A-D** route in Figure III.14.

First, the insertion of the alkyne into the carbon-palladium bond would take place, forming the vinylpalladium intermediate **A**. The elimination of  $\text{Br}^-$  with  $\text{TfOTf}$  ( $\text{TfBr}$  precipitates) would favour the coordination of the alkyne, which is the previous step to the insertion.<sup>[23]</sup> Similar monoinserted complexes have been isolated<sup>[5,13,17,28,44,89-91]</sup> or postulated as intermediates in palladium-catalyzed reactions in organic synthesis.<sup>[1,41,74,92-94]</sup> Then, there would be an addition of the carbon-palladium bond to the carbonyl, giving the palladium indenolate **B**. Similar species have been isolated in the reaction of a cyclopalladated phenyl, 2-pyridyl ketone with alkynes.<sup>[19]</sup> Finally, the aquo-complex **C** would be formed, with the moisture present in the solvent, and its hydrolysis would produce the precipitation of  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{bpy})_2](\text{OTf})_2$  and the formation of indenol **D**.

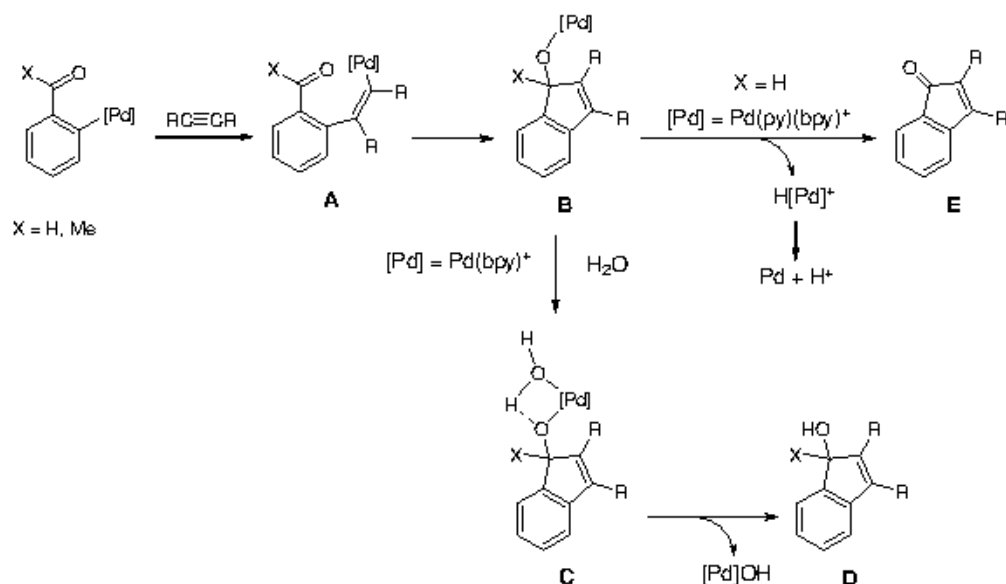


Figure III.14.  
Proposed mechanism for the formation of indenols and indenones.

With the cationic complex **6b**, there is no reaction with the alkynes at room temperature. Probably, the presence of the pyridine ligand prevents the coordination of the alkyne and, therefore, the insertion reaction to give **A** (Figure III.14). On heating at 90°C for 20 h. such insertion could take place, giving the indenolato-complex **B**. From now on the mechanism would be different from that with the neutral complexes. The pyridine ligand blocks the coordination position to be occupied by water, preventing the hydrolytic process which through **C** would lead to the indenol. Instead of that, **B** would decompose through a  $\beta$ -hydrogen elimination, forming indenone **E** and a palladium hydride. This would decompose to  $\text{Pd}^0$  liberating protons which would react with py or bpy to give the corresponding salts. In the processes of oxidation of alcohols to carbonyl compounds using palladium complexes, the formation of related alkoxo intermediates has been proposed, which would evolve to carbonyl compounds through a  $\beta$ -hydrogen elimination.<sup>[95,96]</sup> This mechanism has also been suggested for the decomposition of some alkoxopalladium complexes.<sup>[97,98]</sup>

With this mechanism the different behaviour of **2b** (formation of indenols) and **6b** (formation of indenones and decomposition to  $\text{Pd}^0$ ) is explained. However, in the reactions with **2b**, small amounts of the indenones were formed (8-15%), implying that the route  $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{E}$  competes, although irrelevantly, with the main route  $\text{A} \rightarrow \text{D}$ .

The cationic complex **6c** behaves differently from **6b**. Thus, it reacts at room temperature with  $\text{PhC}\equiv\text{CMe}$  to give the indenol **13c** and  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{bpy})_2](\text{OTf})_2$  (like **2b**). This difference between **6c** and **6b** could be due to an easier replacement of the pyridine ligand by the alkyne in **6c**, and to the fact that in the intermediate **B** the  $\beta$ -hydrogen elimination is not possible, so that the coordination of water and subsequent hydrolytic process  $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{D}$  could take place in spite of the presence of pyridine (step

**B** → **E** would require the cleavage of a C-C bond). When the reaction is carried out in the same conditions as with **2b** (90°C, 20h) **13c** is also obtained, but instead of the byproduct  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-OH})_2(\text{bpy})_2](\text{OTf})_2$ , palladium metal was formed, maybe due to the decomposition of the hydroxocomplex.

With the asymmetrical alkyne  $\text{PhC}\equiv\text{CMe}$  only the product with the methyl group in position 3 is obtained. This regioselectivity must have its origin in the alkyne insertion step. There are many precedents for this.<sup>[8,35,42,43,45,54]</sup> Our research group has proposed the following empirical scale for the tendency of a CR group of an alkyne to be bonded to the carbon, when the alkyne inserts into the carbon-palladium bond:<sup>[1]</sup>



The results obtained with  $\text{PhC}\equiv\text{CMe}$  are in agreement with this scale ( $\text{Me} > \text{Ph}$ ).

### III.3. SYNTHESIS OF INDENYLPALLADIUM COMPLEXES.

#### III.3.1. Introduction.

It is well-known that transition metal indenyl complexes display a higher reactivity in stoichiometric and catalytic reactions than their cyclopentadienyl analogues.<sup>[99-101]</sup> Besides, some rhodium, iridium and early transition metal catalysts with substituted indenyl ligands show increased activity and lifetimes compared with the corresponding unsubstituted derivatives.<sup>[102-104]</sup> However, very few substituted indenyl complexes are known, most of them being alkyl-, aryl-,<sup>[99,102-111]</sup> halo-<sup>[112,113]</sup> or ferrocenyindenyl derivatives.<sup>[114]</sup> Several impure (methyl- or (phenylindenyl)palladium complexes, prepared from the reaction of cyclopropenes and  $[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$  have been reported in a preliminary communication.<sup>[115]</sup> Apart from those, the only known indenylpalladium complexes are  $[\text{Pd}_2(\mu\text{-}\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7)_2(\text{CNR})_2]$  ( $\text{R} = {}^t\text{Bu}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}_{2-2,6}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_{3-2,4,6}$  and  $\text{C}_6\text{H}_2{}^t\text{Bu}_{3-2,4,6}$ ),<sup>[116]</sup>  $[\text{Pd}_2(\eta^3\text{-C}_9\text{H}_7)_2(\mu\text{-Cl})_2]$ ,<sup>[117,118]</sup>  $[\text{Pd}(\eta\text{-C}_9\text{H}_7)\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2(\text{PMe}_3)\}]$ ,<sup>[119]</sup> and those prepared in our research group by reaction of  $[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}(\text{E-CH=CHPh})\text{-6-(OMe)}_{3-2,3,4}\}(\text{tmeda})]$  or  $\text{E-} + \text{Z-}[\text{PdCl}\{\text{C}_6\text{H}(\text{CH=CHPh})\text{-6-(OMe)}_{3-2,3,4}\}(\text{bpy})]$  with alkynes in the presence of TlOTf.<sup>[1,15]</sup> As this is a new method for the synthesis of highly functionalized indenylpalladium complexes, we decided to check its generality, studying its application to complexes **2e,e'** (without the three methoxy groups) and with other alkynes (symmetric or asymmetric).

### III.3.2. Synthesis of the products.

**2e** and **2e'** react with the alkynes  $\text{RC}\equiv\text{CR}$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$ ) and  $\text{TiOTf}$  forming the indenyl complexes **14a,b,c,d** and **14'a,b,c,d** respectively.

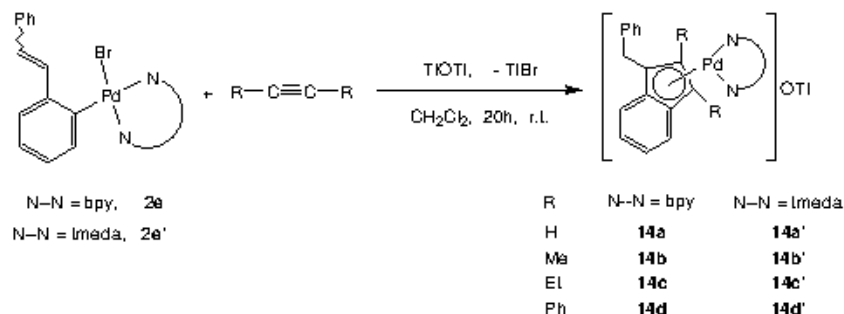


Figure III.15.

Synthesis of indenylpalladium complexes **14a-d** and **14a'-d'**, by reaction of **2e** and **2e'** with alkynes and  $\text{TiOTf}$ .

The alkyne was used in a 100% excess, and the reactions were carried out at room temperature and without precautions against oxygen or moisture. The yields are between 53 and 83%.

With the asymmetric alkynes  $\text{PhC}\equiv\text{CMe}$  and  $\text{PhC}\equiv\text{CH}$  only one regioisomer is formed, except in the reaction of **2e** with  $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ , which gives a 1,5:1 mixture of **14f** and **14f'**:

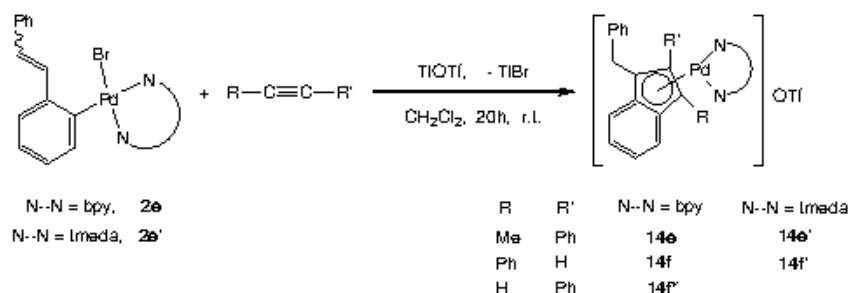


Figure III.16.

Synthesis of indenylpalladium complexes **14e,e',f,f'** and **f'**, by reaction of **2e** and **2e'** with asymmetric alkynes and  $\text{TiOTf}$ .

The attempts to obtain **14f** from **14f'**, by displacement of the *tmeda* ligand with 50-fold excess of bipyridine have been unsuccessful.

### III.3.3. Characterization.

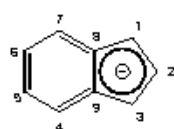
#### III.3.3.1 Elemental analysis, mass spectroscopy, conductivity and IR spectroscopy.

Compounds **14** gave correct elemental analysis or high-resolution FAB mass spectra. Their IR spectra show the expected  $\nu(\text{S}=\text{O})$  bands for the triflate, between 1030 and 1272  $\text{cm}^{-1}$ , and also their conductivity in solution is in the expected range. For details see reference 1.

#### III.3.3.2 Nuclear Magnetic Resonance.

The methylenic protons of the benzyl substituent in the indenyl complexes **14** are inequivalent. In the  $^1\text{H}$ -NMR they appear as an AB system, between 3.29 and 3.89 ppm and with  $^2J_{\text{HH}} = 14\text{--}15$  Hz (except in **14f\*** and **14f'**, where they give a deceptively simple singlet).

The  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ -NMR data of these compounds are collected in Tables III.1 and III.2. The assignment of the  $^{13}\text{C}$ -NMR signals is tentative, and it is based on the comparison between data of the different complexes and those of the free indenyl anion:<sup>[120,121]</sup>



C1	91,8	93,2	91,2	C2	114,5	117,8	114,5
C3	91,8	93,2	91,2	C4	120,6	118,4	119,6
C5	116,4	111,0	114,5	C6	116,4	111,0	114,5
C7	120,6	118,4	119,6	C8	127,5	131,0	127,9
			C9	127,5	131,0	127,9	

Figure III.17.  
 $^{13}\text{C}$  chemical shifts of the indenyl ligand.

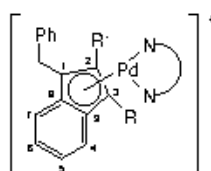


Figure III.18.  
Numbering scheme in the indenylpalladium complexes **14**.

The X-ray structure of **14e** (see reference 1) shows that the methyl group is in the position 3. As the chemical shifts of the methylic carbon atoms and protons of **14e** and **14e'** are very similar (11.0 and 10.8 ppm in  $^{13}\text{C}$  and 1.68 ppm and 1.38 ppm in  $^1\text{H}$ , respectively) an analogous structure was assigned to **14e'**.

The chemical shifts of the methyl groups in **14b,b'** have been assigned by comparison with **14e,e'**.

Tabla III.1  
Desplazamientos químicos, en ppm, de los carbonos del ligando indolilo en 14a-f a  $^{\circ}\text{C}$ . Los espectros de 14d y 14e se midieron en  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .

	C	C-2 y C-Ph-2 y 3	CH (incluidos CH-5 y CH-6' bpy)	CH-5 y CH-6	CH-2	C-1 y C-3	CH-3	CH <sub>3</sub>	R-2 y R-3
14a 75 MHz	1370, 1369, 1355		129.0, 128.5 (2C), 128.2 127.7, 127.4, 127.4	119.0, 117.0	112.6	96.5	80.5	32.8	
14a' 75 MHz	1367, 136.5, 135.9		128.9, 128.2, 127.6 127.5, 127.1	117.4, 115.9	112.3	94.2	77.6	32.9	
14b 75 MHz	1373, 136.6, 134.7	126.5	128.9, 128.3, 127.9 127.7, 127.5, 127.1	116.1, 115.8		91.5, 91.4		31.1	12.7 (Me-2) 10.5 (Me-3)
14b' 50 MHz	1372, 136.3, 134.9	126.4	128.8, 128.1, 127.2 127.0, 126.9	114.8, 114.5		88.8, 88.7		31.0	12.4 (Me-2) 10.2 (Me-3)
14c 75 MHz	1369, 135.6, 135.2	131.5	128.9, 128.1, 128.0, 127.7 127.6, 127.4, 127.1	116.3, 116.2		96.7, 91.7		31.0	19.3 y 18.8 (CH) 16.4 y 11.5 (Me)
14c' 75 MHz	136.4, 135.1 (2C)	131.9	128.9, 127.8, 127.3 127.1, 127.0	115.2, 114.9		94.1, 89.4		30.8	18.7 (2 CH) 17.4 y 11.6 (Me)
14d 75 MHz	1352, 134.6, 133.9	131.2, 130.5 129.9	131.0, 129.8, 129.5, 129.2, 129.0, 128.7 128.6 (2C), 128.5, 127.8, 127.7, 127.1, 127.0	117.5, 118.5		94.2, 94.9		31.1	Incluidos en las columnas 2' y 3'
14d' 50 MHz	135.4, 134.8, 132.9	131.5, 130.8 130.4	130.9, 129.1, 129.0, 128.9, 128.7, 128.6, 128.5 128.4, 127.9, 127.7, 126.8	117.4, 117.0		91.5, 93.0		30.9	Incluidos en las columnas 2' y 3'
14e 50 MHz	136.8, 135.6, 135.0	131.3, 130.7	130.7, 128.8, 128.7, 128.5 128.3, 128.2, 127.7, 127.3, 126.9	117.1, 116.5		93.2, 91.5		31.0	11.0 (Me-3)
14e' 75 MHz	136.1 135.2 (2C)	130.7, 132.2	130.5, 129.1, 128.9, 128.5 128.2, 128.0, 127.5, 126.9	115.9, 115.4		90.8, 88.9		31.1	10.8 (Me-3)
14f + 14f' 50 MHz	137.4, 135.6, 134.9 137.2, 135.5, 134.4	132.9, 132.1 131.8	129.8, 129.2, 128.9, 128.7 128.3, 127.6, 127.4, 127.1	118.4, 118.3 117.7, 117.6	109.7 14f	95.8, 94.7 91.7	80.5 14f'	32.6 30.9	
14f 75 MHz	137.4, 135.8, 134.1	132.7		117.8, 116.4	110.4	93.0, 91.8		32.9	Incluidos en las columnas 2' y 3'

Tabla III.2  
Desplazamientos químicos, en ppm, de los carbonos de los ligandos bpy y unida en 14e-f-a'-c', así como de parte de los protones. Los espectros de 140 y 14 e se midieron en CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

	<sup>13</sup> C-RMN				<sup>13</sup> C-RMN		<sup>1</sup> H-RMN		NCH <sub>3</sub>
	C-2, C-2'	CH-6, CH-6'	CH-4, CH-4'	CH-3, CH-3'	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH, Ph	R-2 y R-3	
14a	153.7	156.7	141.3	124.4			3.35 (dd)	Cf-2: 6.84 (d)	
75:300 MHz	152.6	152.0	140.8	124.1			<sup>3</sup> J <sub>Hb</sub> = 15	CH-3: 6.30 (d)	
14a'					61.8	43.9, 43.1	3.35 (dd)	Cf-2: 6.90 (d)	2.89, 2.79
75:300 MHz					60.9	51.9, 51.7	<sup>3</sup> J <sub>Hb</sub> = 15	CH-3: 5.64 (d)	2.70, 2.59
14b	153.0	152.3 (2C)	141.1 (2C)	124.4 (2C)			3.74 (dd)	Me-2: 2.41	
75:300 MHz	151.4						<sup>3</sup> J <sub>Hb</sub> = 15	Me-3: 1.73	
14b'					61.1 (2C)	51.8, 51.6	3.41 (dd)	Me-2: 2.40	2.77, 2.69
50:200 MHz						51.4, 51.1	<sup>3</sup> J <sub>Hb</sub> = 15	Me-3: 1.47	2.59, 2.52
14c	153.0	152.1 (2C)	141.1 (2C)	124.4 (2C)			3.41 (dd)	Me: 1.41 (0), 0.97 (0)	
75:300 MHz	151.8						<sup>3</sup> J <sub>Hb</sub> = 15	2 CH <sub>2</sub> : 2.6-2.2 (m)	
14c'					61.2 (2C)	51.9, 51.7	3.41 (dd)	Me: 1.33 (0), 1.18 (0)	2.76, 2.67
75:300 MHz						51.3 (2C)	<sup>3</sup> J <sub>Hb</sub> = 15	CH <sub>2</sub> : 3.0-2.5, 2.2-2.1	2.58, 2.52
14d	153.4 (2C)	152.5	141.4	124.4			3.80 (dd)		
300 MHz		151.9	141.1	123.7			<sup>3</sup> J <sub>Hb</sub> = 14		
14d'					62.0	53.4, 52.0	3.37 (dd)		3.05, 2.64
50:200 MHz					61.4	51.2, 49.0	<sup>3</sup> J <sub>Hb</sub> = 14		2.50, 2.05
14e	153.2	152.5	141.2	124.1			3.75 (dd)	Ph-2: 7.38 (s)	
50:200 MHz	153.2	151.4	141.1	124.0			<sup>3</sup> J <sub>Hb</sub> = 14	Me-3: 1.68 (s)	
14e'					61.4 (2C)	52.6, 51.8	3.29 (dd)	Me-3: 1.38 (s)	2.91, 2.65
75:300 MHz						51.3 (2C)	<sup>3</sup> J <sub>Hb</sub> = 15	Ph-2: 7.40-7.51 (m)	2.63, 2.54
14f + 14f'							3.89 (s) 14f'	CH-2: 6.93 (s) 14f	
50:200 MHz							3.66 (dd), <sup>3</sup> J <sub>Hb</sub> = 15 14f	CH-3: 6.43 (s) 14f'	
14f					61.5	52.3, 51.4	3.34 (s)	CH-2: 7.03 (s)	2.76, 2.50
75:300 MHz					61.1	51.2, 49.1			2.14, 2.05

The X-ray structure of **14f'** shows that the phenyl group is placed in position 3 (see reference 1). The chemical shifts of CH-2 are 110.4 ppm ( $^{13}\text{C}$ ) and 7.03 ppm ( $^1\text{H}$ ). The last assignment has been confirmed by NOE-Diff experiments: irradiation on the CH<sub>2</sub> at 3.34 ppm produces an increase in the signal at 7.03 ppm (CH-2) and vice versa.

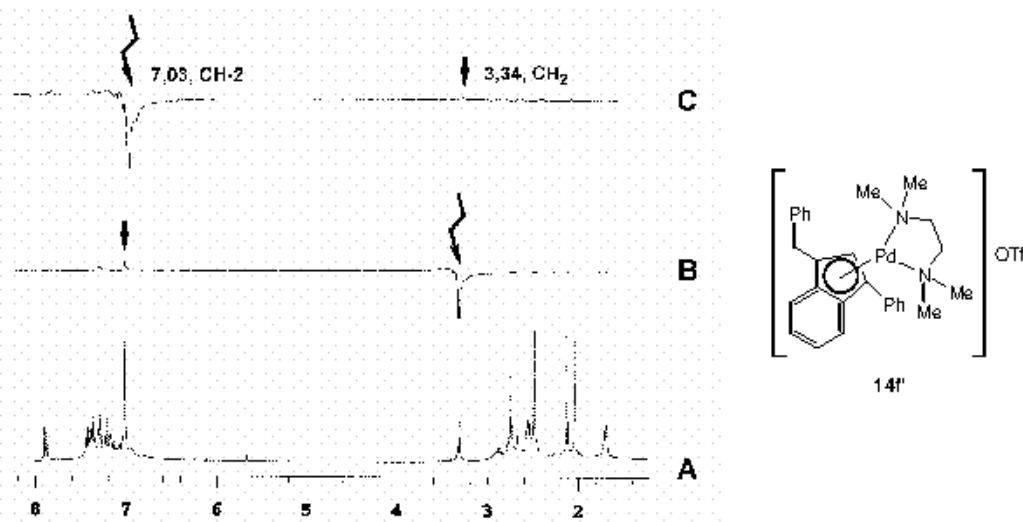


Figure III.19.

NOE-Diff spectra of **14f**. A.  $^1\text{H}$ -NMR. B. NOE-Diff spectrum, with irradiation on the methylene. C. NOE-Diff spectrum, with irradiation on the CH-2.

These data allow the assignment of the CH-2 signals in **14f** and CH-3 in **14f'** in the NMR spectra of the mixture of both (see Tables III.1 and III.2). From the integral of the proton signals it is deduced that the ratio **14f**:**14f'** is 1.5:1. The  $^1\text{H}$ -NMR assignment is confirmed also by NOE-Diff experiments (Figure III.20), which also allow the distinction between the CH<sub>2</sub> signals of each isomer. Thus, the intensity of the peak at 6.93 ppm increases upon irradiation of the AB system at 3.65 ppm, showing that it belongs to **14f** (B spectrum), while there is no NOE between the peak at 6.43 ppm and the other CH<sub>2</sub> group (at 3.89 ppm, C spectrum), as it was to be expected in **14f'**.

In **14a,a'** the signals for the CH-2 and 3 in the  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR are assigned by analogy with **14f,f'** and **f'**. These two protons couple with each other, giving doublets with  $^3J_{\text{HH}} = 3$  Hz.

As shown in Table III.3, the groups in position 2 appear at higher frequency than those in position 3, both in the  $^1\text{H}$ - as in the  $^{13}\text{C}$ -NMR. This shift could be due to the magnetic anisotropy of the benzyl substituent.

	Me-2	Me-3	CH-2	CH-3
$^{13}\text{C}$	12.4, 12.7	10.2-11.0	109.7-112.6	77.6-80.5
$^1\text{H}$	2.40, 2.41	1.38-1.73	6.84-7.03	5.64-6.43

Table III.3.

$^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  chemical shifts for the substituents in positions 2 and 3 in **14a,a'**, **b,b'**.

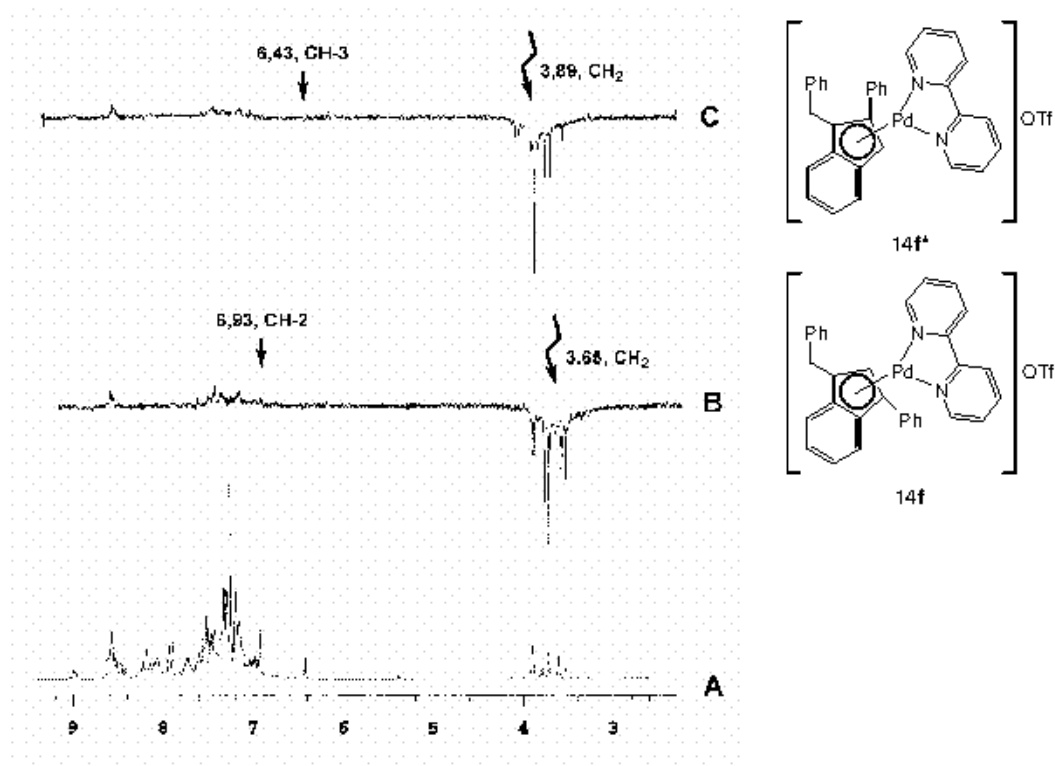


Figure III.20.

NOE-Diff spectra of the mixture **14f-f\***. A.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum. B. NOE-Diff, spectrum, with irradiation on the methylene in **14f**. C. NOE-Diff spectrum, with irradiation on the methylene in **14f\***.

As shown in Table III.1, in the  $^{13}\text{C-NMR}$  spectra there are always two CH groups at lower frequency than the rest (between 119.0 and 114.5 ppm). In analogy with the free indenyl anion (Figure III.16) they have been tentatively assigned to the carbon atoms CH-5 and CH-6. There are also two quaternary carbon atoms at lower frequency (between 88.7 and 96.7 ppm). One of them has been assigned to C-1 and the other to C-3, while C-2 would be between 126.4-132.9 ppm. This assignment of C-2 and C-3 is based in the data for **14a,a'**, where they are CH groups, and for **14f'**, where only the carbon in 2 is a CH. In the two first complexes, the signal in the range 126.4-132.9 ppm, and one at low frequency, disappear, while in **14f'** only the first signal disappears. This assignment is in agreement with what has been observed in the  $^{13}\text{C-NMR}$  spectra of allylpalladium complexes, where the central atom of the allyl group is at lower frequency than the terminal atoms, as shown in the following example:<sup>[122]</sup>

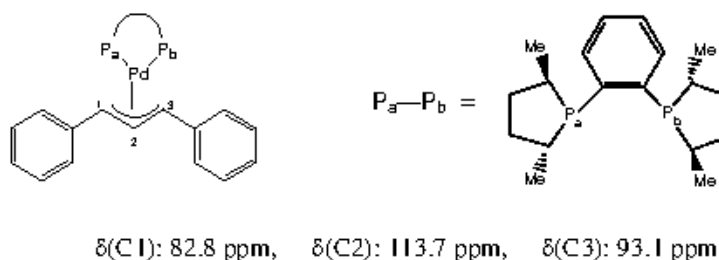


Figure III.21.

Chemical shifts of the carbon atoms 1,2 and 3 in an allylpalladium complex.

### III.3.3.3. X ray diffraction studies.

The crystal structures of **14e** and **14f'** are presented and discussed in reference 1.

### III.3.4. Discussion.

The described reactions are a general method for the synthesis of highly functionalized indenylpalladium complexes. They worked well with acetylene and mono- and disubstituted aryl and alkyl acetylenes. Dimethylacetylenedicarboxylate (MeCOOC≡CCOOMe) gave a mixture of unidentified products. The reactivity of the *ortho*-alkenylaryl palladium complexes **1a,a'** was different from what has been described for **2e,e'** (they gave a mixture of products), maybe due to the presence of phosphine ligands in these complexes, instead of bpy and tmeda.

With the terminal alkynes, PhC≡CH and HC≡CH, the reactions are very clean, something uncommon in the reactions of these alkynes with arylpalladium complexes, which usually give intractable mixtures.<sup>[5,19]</sup>

The following mechanism has been proposed for the formation of the indenyl complexes **14**<sup>[15]</sup> (see also reference 1):

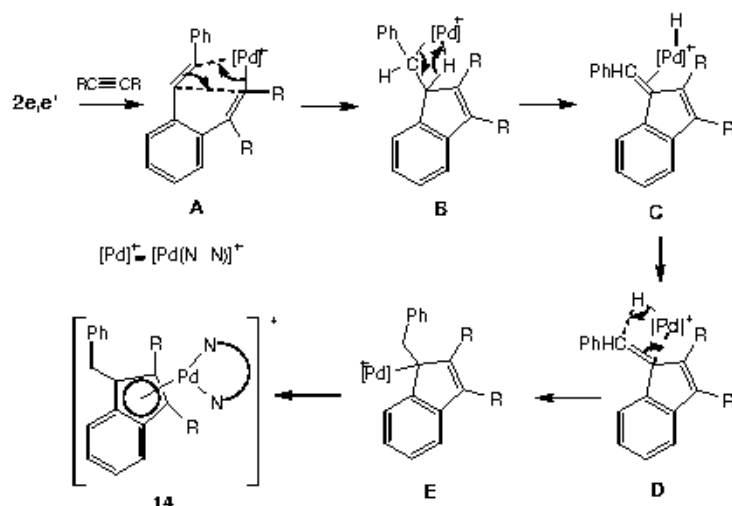


Figure III.22.

Proposed mechanism for the formation of indenyl complexes **14**.

The observed regioselectivity with the asymmetric alkynes PhC≡CMe and PhC≡CH (with this one, only in the reaction with the tmeda complex **2e**), must have its origin in the alkyne-insertion step, as commented in Section III.2.4. In page 65, the following empirical scale for the tendency of a CR group of an alkyne to bond to the carbon when the alkyne inserts into a carbon-palladium bond was proposed:<sup>[1]</sup>



However, the results with **14e** and **14f** indicate the following order: Me > Ph > H. The same happens in the similar reaction of [PdCl{C<sub>6</sub>H(*E*-CH=CHPh)-6-(OMe)<sub>3</sub>-2,3,4}(tmeda)] with PhC≡CH and TlOTf.<sup>[15]</sup> In view of this results, and the fact that the position of hydrogen in this scale had been determined just by a single example where the proposed mechanism did not include an insertion step,<sup>[56]</sup> we propose a new scale, where the position of the hydrogen has changed:



Finally, the attempts to obtain rhodium or iron indenyl complexes by reaction of compounds **14** with RhCl<sub>3</sub>, [RhCl(cod)] and FeCl<sub>2</sub> have been unsuccessful.

**III.4 BIBLIOGRAPHY.**

1. J. Vicente, J. A. Abad, R. Bergs, M. C. Ramírez de Arellano, E. Martínez-Viviente, and P. G. Jones. *Organometallics* **2000**, *19*, 5597.
2. J. Vicente, J. A. Abad, B. L. P.-d. -Dios, E. Martínez-Viviente, and P. G. Jones, *Organometallics*, in press.
3. R. F. Heck, "Palladium Reagents in Organic Synthesis," Academic Press, New York, 1985.
4. P. M. Maitlis. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *200*, 161.
5. M. Pfeffer. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1990**, *109*, 567.
6. G. Wu, A. L. Rheingold, S. J. Geib, and R. F. Heck. *Organometallics* **1987**, *6*, 1941.
7. L. J. Silverberg, G. Z. Wu, A. L. Rheingold, and R. F. Heck. *J. Organomet. Chem.* **1991**, *409*, 411.
8. R. C. Larock and E. K. Yum. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6689.
9. R. C. Larock, E. K. Yum, M. J. Doty, and S. J. Cacchi. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3270.
10. J. Vicente, J. A. Abad, and J. Gil-Rubio. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *436*, C9.
11. J. Vicente, M. D. Bermúdez, and F. J. Carrión. *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *220*, 1.
12. J. Vicente, J. A. Abad, J. Gil-Rubio, and P. G. Jones. *Organometallics* **1995**, *14*, 2677.
13. J. Vicente, J. A. Abad, R. Fernández-de-Bobadilla, P. G. Jones, and M. C. Ramírez de Arellano. *Organometallics* **1996**, *15*, 24.
14. J. Vicente, J. A. Abad, and J. Gil-Rubio. *Organometallics* **1996**, *15*, 3509.
15. J. Vicente, J. A. Abad, R. Bergs, P. G. Jones, and M. C. Ramírez de Arellano. *Organometallics* **1996**, *15*, 1422.
16. J. A. Abad. *Gazz. Chim. Ital.* **1997**, *127*, 119.
17. J. Vicente, J. A. Abad, K. F. Shaw, J. Gil-Rubio, M. C. Ramírez de Arellano, and P. G. Jones. *Organometallics* **1997**, *16*, 4557.
18. J. Vicente, I. Saura-Llamas, J. Turpín, M. C. Ramírez de Arellano, and P. G. Jones. *Organometallics* **1999**, *18*, 2683.
19. F. Maassarani, M. Pfeffer, J. Spencer, and E. Wehman. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *466*, 265.
20. J. Dupont, M. Pfeffer, L. Theurel, M. A. Rotteveel, A. Decian, and J. Fischer. *New J. Chem.* **1991**, *15*, 551.
21. F. Maassarani, M. Pfeffer, and G. L. Borgne. *Organometallics* **1990**, *9*, 3003.
22. J. P. Sutter, M. Pfeffer, A. Decian, and J. Fischer. *Organometallics* **1992**, *11*, 386.
23. A. D. Ryabov, R. Vaneldik, G. Leborgne, and M. Pfeffer. *Organometallics* **1993**, *12*, 1386.
24. N. Beydoun, M. Pfeffer, A. Decian, and J. Fischer. *Organometallics* **1991**, *10*, 3693.
25. C. Lopez, X. Solans, and D. Tramuns. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *471*, 265.
26. J. Albert, J. Granell, J. Sales, and X. Solans. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *379*, 177.
27. J. Vicente, I. Saura-Llamas, J. Turpín, M. C. Ramírez de Arellano, and P. G. Jones. *Organometallics* **1999**, *18*, 2683.
28. T. Yagyu, K. Osakada, and M. Brookhart. *Organometallics* **2000**, *19*, 2125.
29. J. Vicente, J. A. Abad, J. Gil-Rubio, and P. G. Jones. *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *222*, 1.
30. M. Pfeffer, M. A. Rotteveel, J.-P. Sutter, A. De Cian, and J. Fisher. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *371*, C21.
31. M. Catellani, B. Marmioli, M. C. Fagnola, and D. Acquotti. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *507*, 157.
32. G. Wu, A. L. Rheingold, and R. F. Heck. *Organometallics* **1986**, *5*, 1922.
33. M. Pfeffer, J. P. Sutter, M. A. Rotteveel, A. Decian, and J. Fischer. *Tetrahedron* **1992**, *48*, 2427.
34. W. Tao, L. J. Silverberg, A. L. Rheingold, and R. F. Heck. *Organometallics* **1989**, *8*, 2550.
35. M. Pfeffer, J. P. Sutter, A. Decian, and J. Fischer. *Organometallics* **1993**, *12*, 1167.
36. M. Pfeffer, M. A. Rotteveel, G. Leborgne, and J. Fischer. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 2147.
37. B. M. Trost and F. D. Toste. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6305.
38. J. Dupont and M. Pfeffer. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *321*, C13.

39. J. Spencer, M. Pfeffer, A. Decian, and J. Fischer. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1005.
40. J. Spencer, M. Pfeffer, N. Kyritsakas, and J. Fischer. *Organometallics* **1995**, *14*, 2214.
41. J. Spencer and M. Pfeffer. *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 419.
42. A. Bahsoun, J. Dehand, M. Pfeffer, M. Zinsius, S.-E. Bouaoud, and G. Le Borgne. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, , 547.
43. N. Beydoun and M. Pfeffer. *Synthesis* **1990**, , 729.
44. F. Maassarani, M. Pfeffer, and G. Le Borgne. *Organometallics* **1987**, *6*, 2029.
45. F. Maassarani, M. Pfeffer, and G. Le Borgne. *Organometallics* **1987**, *6*, 2043.
46. G. Wu, A. L. Rheingold, and R. F. Heck. *Organometallics* **1987**, *6*, 2386.
47. S. S. Park, J. K. Choi, E. K. Yum, and D. C. Ha. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 627.
48. B. M. Trost, M. T. Sorum, C. Chan, A. E. Harms, and G. Ruhter. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 698.
49. D. Fancelli, M. C. Fagnola, D. Severino, and A. Bedeschi. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2311.
50. M. C. Fagnola, I. Candiani, G. Visentin, W. Cabri, F. Zarini, N. Mongelli, and A. Bedeschi. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2307.
51. H. C. Zhang, K. K. Brumfield, and B. E. Maryanoff. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 2439.
52. D. Wensbo, A. Eriksson, T. Jeschke, U. Annby, S. Gronowitz, and L. A. Cohen. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2823.
53. H. Yamada, S. Aoyagi, and C. Kibayashi. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3027.
54. R. C. Larock, M. J. Doty, and S. J. Cacchi. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3270.
55. C. Coperet, T. Sugihara, G. Z. Wu, I. Shimoyama, and E. Negishi. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3422.
56. H. Y. Liao and C. H. Cheng. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3711.
57. R. C. Larock and Q. P. Tian. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2002.
58. R. C. Larock, M. J. Doty, and S. Cacchi. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4579.
59. J. A. Wendt, P. J. Gauvreau, and R. D. Bach. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9921.
60. D. L. J. Clive, Y. Tao, A. Khodabocus, Y.-J. Wu, A. G. Angoh, S. M. Bennet, C. N. Boddy, L. Bordeleau, D. Kellner, G. Kleiner, D. S. Middleton, C. J. Nichols, S. R. Richardson, and P. G. Vernon. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11275.
61. G. M. Anstead, R. J. Altenbach, S. R. Wilson, and J. A. Katzenellenbogen. *J. Med. Chem.* **1988**, , 31.
62. G. M. Anstead, S. R. Wilson, R. Scott, and J. A. Katzenellenbogen. *J. Med. Chem.* **1989**, *32*, 2163.
63. P. Galatsis, J. J. Manwell, and J. M. Blackwell. *Can. J. Chem.* **1994**, *72*, 1656 y referencias allí citadas.
64. T. Keumi, K. Matsuura, N. Nakayama, T. Tsubota, T. Morita, I. Takahashi, and H. Kitajima. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 557.
65. G. M. Anstead, J. L. Ensign, C. S. Peterson, and J. A. Katzenellenbogen. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1485.
66. P. Hong, B. Cho, and H. Yamazaki. *Chem. Lett.* **1979**, , 339.
67. L. S. Liebeskind and M. S. South. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 5426.
68. I. R. Butler, W. R. Cullen, W. E. Lindsell, P. N. Preston, and S. J. Rettig. *Chem. Commun.* **1987**, , 2627.
69. I. R. Butler, J. E. Elliot, and J. J. Houde. *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 1308.
70. R. C. Cambie, L. Chua Mui Mui, P. S. Rutledge, and P. D. Woodgate. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *464*, 171.
71. N. P. Robinson, L. Main, and B. K. Nicholson. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *364*, C37.
72. A. Padwa, K. E. Krumpke, Y. Gareau, and U. Chiacchio. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2523.
73. A. Padwa, D. J. Austin, Y. Gareau, J. M. Kassir, and S. L. Xu. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2637.
74. R. C. Larock, Q. P. Tian, and A. A. Pletnev. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3238.
75. K. Kokubo, K. Matsumasa, M. Miura, and M. Nomura. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6941.

76. Kurakay Co Ltd Jpn Kokai Tokkyo Koho JP 81, 740 (Cl. C07C69/017). *Chem. Abstr.* **1982**, 96, 68724b.
77. Kurakay Co Ltd Jpn Kokai Tokkyo Koho JP 82, 945 (Cl. C07C69/013). *Chem. Abstr.* **1982**, 96, 199935u.
78. K. Samula and B. Cichy. *Acta Pol. Pharm* **1985**, 42, 256.
79. L. S. Liebeskind, J. R. Gasdaska, J. S. McCallum, and S. J. Tremont. *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 669.
80. R. C. Cambie, M. R. Metzler, P. S. Rutledge, and P. D. Woodgate. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 381, C26.
81. R. C. Cambie, M. R. Metzler, P. S. Rutledge, and P. D. Woodgate. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 398, C22.
82. G. R. Clark, M. R. Metzler, G. Whitaker, and P. D. Woodgate. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 513, 109.
83. L. G. Quan, V. Gevorgyan, and Y. Yamamoto. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3545.
84. V. Gevorgyan, L. G. Quan, and Y. Yamamoto. *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 4089.
85. L. G. Quan, V. Gevorgyan, and Y. Yamamoto. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9485.
86. S. Wimmer, P. Castan, F. L. Wimmer, and N. P. Johnson. *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 142, 13.
87. H. Günther, "NMR-Spektroskopie. pp 115-118,". Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1992.
88. R. C. Larock, M. J. Doty, and S. Cacchi. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 4579.
89. T. Yagyu, M. Hamada, K. Osakada, and T. Yamamoto. *Organometallics* **2001**, 20, 1087.
90. M. Benito, C. Lopez, X. Morvan, X. Solans, and M. Fontbardia. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, , 4470.
91. G. Zhao, Q. G. Wang, and T. C. W. Mak. *J. Organomet. Chem.* **1999**, 574, 311.
92. R. C. Larock and C. K. Reddy. *Org. Lett.* **2000**, 2, 3325.
93. K. R. Roesch and R. C. Larock. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 412.
94. Q. P. Tian and R. C. Larock. *Org. Lett.* **2000**, 2, 3329.
95. T. F. Blackburn and J. Schwartz. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, , 157.
96. Y. Tamaru, Y. Yamada, K. Inoue, Y. Yamamoto, and Z. Yoshida. *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 1286.
97. T. Yoshida, T. Okano, and S. Otsuka. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, , 1945.
98. M. L. Steingerwald, W. A. Goddard, III, and D. A. Evans. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 1994.
99. T. M. Frankcom, J. C. Green, A. Nagy, A. K. Kakkar, and T. B. Marder. *Organometallics* **1993**, 12, 3688.
100. B. M. Trost and R. J. Kulawiec. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2027.
101. J. M. O'Connor and C. P. Casey. *Chem. Rev.* **1987**, 87, 307.
102. E. Hauptman, S. Saboetienne, P. S. White, M. Brookhart, J. M. Garner, P. J. Fagan, and J. C. Calabrese. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8038.
103. C. Bonifaci, A. Cecon, A. Gambaro, P. Ganis, L. Mantovani, and S. Santi. *J. Organomet. Chem.* **1994**, 475, 267.
104. H. J. R. De Boer and B. W. Royan. *J. Mol. Catal.* **1994**, 90, 171 y referencias allí citadas.
105. R. L. Halterman. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 965.
106. A. Razavi, J. L. Atwood, and M. Tanaka. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7529 y referencias allí citadas.
107. A. K. Kakkar, S. F. Jones, N. J. Taylor, S. Collins, and T. B. Marder. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, , 1454.
108. J. Lewis, R. P. R., and G. N. Ward. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, , 755.
109. D. O'Hare, V. Murphy, G. M. Diamond, P. Arnold, and P. Mountford. *Organometallics* **1994**, 13, 4689 y referencias allí citadas.
110. A. Cecon, C. J. Elsevier, J. M. Ernsting, A. Gambaro, S. Santi, and A. Benzo. *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 204, 15.
111. G. Erker, M. Aulbach, M. Knickmeier, D. Wingbermuehle, C. Kruger, M. Nolete, and S. Werner. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4590.
112. M. B. Honan, J. L. Atwood, I. Bernal, and W. A. Herrmann. *J. Organomet. Chem.* **1979**, 179, 403.

113. Y. H. Han, M. J. Heeg, and C. H. Winter. *Organometallics* **1994**, *13*, 3009.
114. P. Scott, U. Rief, J. Diebold, and H. H. Brintzinger. *Organometallics* **1993**, *12*, 3094.
115. R. A. Fiato, P. Mushak, and M. A. Battiste. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, , 869.
116. T. Tanase, T. Nomura, T. Fukushima, Y. Yamamoto, and K. Kobayashi. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4578.
117. K. Nakasuji, M. Yamaguchi, I. Murata, K. Tatsumi, and A. Nakamura. *Organometallics* **1984**, *3*, 1257.
118. E. Samuel and M. Bigorgne. *J. Organomet. Chem.* **1969**, *19*, 9.
119. F. M. Alfás, T. R. Belderrain, E. Carmona, C. Graiff, M. Paneque, and A. Tiripicchio. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *577*, 316.
120. U. Edlung. *Org. Magn. Resonan.* **1977**, *9*, 593.
121. O. A. Taylor and P. E. Rakita. *Org. Magn. Resonan.* **1974**, *6*, 644.
122. D. Drago and P. S. Pregosin. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, , 3191.



## IV. REACTIVITY WITH ISOCYANIDES AND CO

### IV.1. INTRODUCTION.

Isocyanides (or isonitriles) and carbon monoxide are isoelectronic compounds and thus their chemical behaviour as ligands has many similarities. For example, both tend to coordinate to metals in low oxidation states, such as  $\text{Cr}^0$ ,  $\text{Mo}^0$ ,  $\text{W}^0$ ,  $\text{Mn}^0$ ,  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Ni}^0$  or  $\text{Pd}^0$ .<sup>[1,2]</sup> However, there are also differences between them:<sup>[3]</sup>

- Unlike CO, isocyanides have a considerable dipolar moment, with the negative pole on the carbon. ( $\mu_{\text{CNPh}} = 3.44$  Debye,  $\mu_{\text{CO}} = 0.1$  Debye).
- It is not so common for isocyanides to act as bridging ligands as for CO, although there are some examples, such as  $[(\text{RNC})_3\text{Co}((\mu\text{-CNR})_2)\text{Co}(\text{CNR})_3]$  or  $[\text{Pd}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_5)_2(\mu\text{-XyNC})_2]$ .<sup>[4]</sup>
- There is always a decrease in the  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  stretching band upon coordination of CO to a metal, while the  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  band of coordinated isonitriles may shift both to higher or lower wavenumbers with respect to the free ligand.
- Metallic isocyanides show a major tendency than carbonyls to exist in high oxidation states ( $\text{M}^{\text{II}}$ ,  $\text{M}^{\text{III}}$ ). An example of this are the  $\text{Pd}^{\text{II}}$  complexes described in this Chapter.

The two last differences are due to the fact that isocyanides are better  $\sigma$ -donors than carbonyls. The  $\sigma$  component of the M-CO or M-CNR bond is due to a transfer of electron density from the HOMO of the ligand (with  $\text{sp}\sigma^*$  symmetry), to empty metallic d orbitals, and the  $\pi$  component is due to a transfer of electron density from filled metallic d orbitals to the  $\text{p}\pi^*$  LUMO of the ligand (Figure IV.1). Thus, the  $\sigma$  component causes an increase, and the  $\pi$  component a decrease, in the C-O or C-N bond order. In metallic carbonyls, the  $\pi$  component is the most important and, consequently, there is a decrease in the  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$  upon coordination. In the isocyanide complexes, the importance of the  $\pi$  component depends on the nature of the metal and the R group of the isocyanide, so that in some cases there is an increase and in others a decrease of the  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  upon coordination.

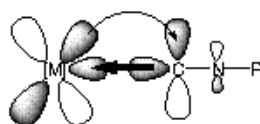


Figure IV.1.  
 $\sigma$  and  $\pi$  components of the M-CNR bond.

There are many  $\text{Pd}^0$  carbonyls, both with terminal and bridging CO,<sup>[5]</sup> while the examples with  $\text{Pd}^{\text{II}}$  are very rare.<sup>[6]</sup> In organometallic complexes, an insertion of the CO into the carbon-palladium bond usually takes place, giving  $\text{Pd}^{\text{II}}$  acyls or aroyls.<sup>[7-9]</sup> This seems to be the determining step in the palladium-catalyzed carbonylation of organic compounds,<sup>[10-13]</sup> as well as in the copolymerization of CO and alkenes.<sup>[12,14-16]</sup> Due to their importance, the insertion reactions of CO have been extensively investigated.<sup>[17]</sup> In our research group, the reactions of *ortho*-aminophenylpalladium complexes with CO have recently been studied, and an insertion product with an unexpected oxidation of the *ortho*-aminobenzoyl ligand has been obtained:<sup>[18,19]</sup>

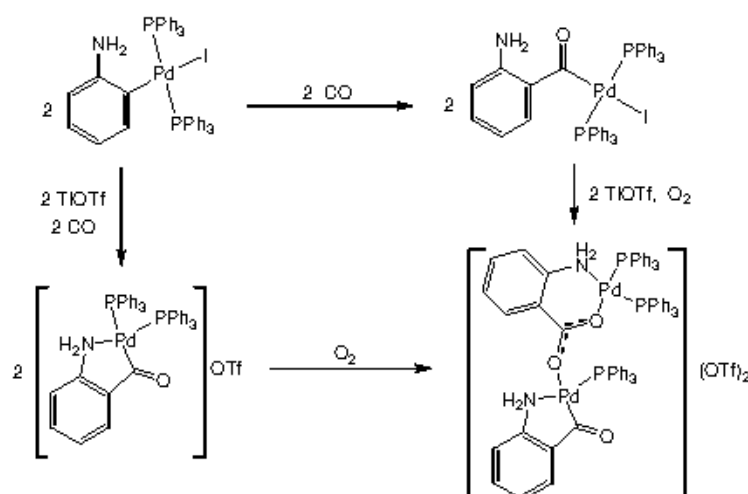


Figure IV.2.

Example of an insertion of CO into the carbon-palladium bond, followed by an oxidation of the resulting ligand.

Isocyanides, on the contrary, coordinate to  $\text{Pd}^{\text{II}}$  to give stable compounds, which are more easily isolated than carbonyls.<sup>[20]</sup> In the case of organopalladium complexes, the coordination of the isocyanide to the metal may take place,<sup>[20,21]</sup> although more frequently iminoacyl derivatives are formed, due to the insertion of the isocyanide into the carbon-palladium bond (in alkyl,<sup>[8,22-25]</sup> aryl,<sup>[7,9,26-28]</sup> vinyl<sup>[29]</sup> or alkynyl complexes<sup>[30]</sup>). In fact, isocyanide organopalladium complexes are considered intermediates in the formation of iminoacyl complexes through the mechanism represented in Figure IV.3.<sup>[25-27,30,31]</sup> In a first step, the isocyanide would substitute one of the ligands; then, the R group would migrate to the isocyanide carbon and the ligand would coordinate again. The second step would be rate-determining and it would be favoured by an increase in the electrophilic character of the isocyanide.<sup>[25]</sup>

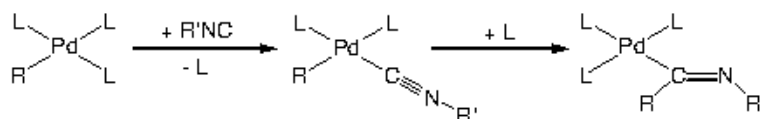


Figure IV.3.

Proposed mechanism for the insertion of isocyanides into carbon-palladium bonds.

The chemistry of Pd<sup>II</sup> with isocyanides is potentially more extensive than with CO, due to the major stability and accessibility of the complexes, and to the wide range of possible R groups in the isocyanide. Apart from the interest of isonitrile insertion reactions on their own, they have also been extensively studied because they shed light on the analogous reactions with the isoelectronic CO, which are more important in homogeneous catalysis.<sup>[32]</sup> However, also here there are differences between them. For example, while multiple insertions of CO into the carbon-palladium bond are unknown, they are common with isocyanides, which have given many examples of diinsertions,<sup>[23,27,30,33]</sup> and triinsertions (where the product is usually stabilized by the formation of a five-membered chelate (Figure IV.4)).<sup>[22,23]</sup> Selective double insertions in dinuclear palladium complexes (Figure IV.5)<sup>[34]</sup> and the consecutive and alternate insertion of CO and isocyanides have also been described (Figure IV.6).<sup>[18,35]</sup>

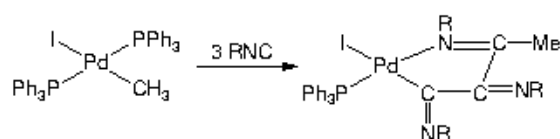


Figure IV.4.  
Triinsertion of isocyanide into a carbon-palladium bond.

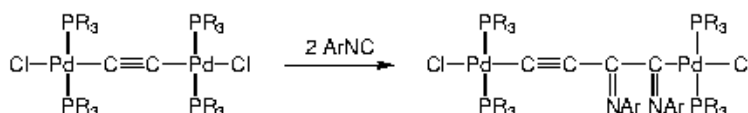


Figure IV.5.  
Selective diinsertion of isocyanide in a dinuclear palladium complex.

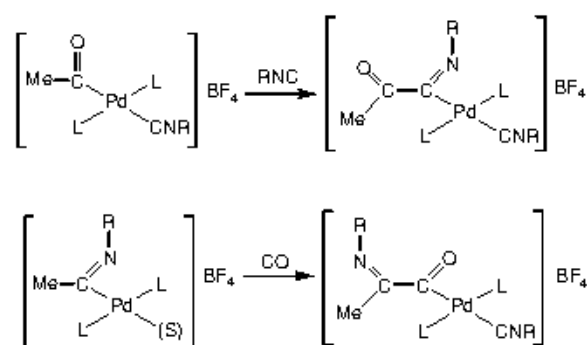


Figure IV.6.  
Insertion of isocyanide and CO into a carbon-palladium bond.

The formation of oligomeric compounds, which implies a higher number of isocyanide insertions, has been observed in the palladium-catalyzed asymmetric helicoidal polymerization of isocyanides.<sup>[36,37]</sup>

In other cases, the insertion of the isocyanide into the carbon-palladium bond can be followed by a transformation in the resulting ligand to give, for example, a coordinated  $\beta$ -ketoimine fragment<sup>[31]</sup> or, after a depalladation process, organic compounds.<sup>[4,26,31,38-41]</sup> Recently, in our research group a highly functionalized ketenimine has been prepared, by reaction of a 2,3,4-trimethoxy-6-formylphenylpalladium complex with  $XyNC$ :<sup>[21]</sup>

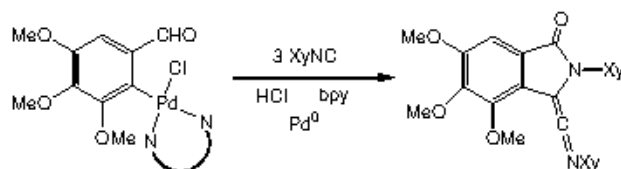


Figure IV.7.

Obtention of a highly functionalized ketenimine by reaction of an arylpalladium complex with  $XyNC$ .

This Chapter describes the reactivity with isocyanides ( $XyNC$  and  $tBuNC$ ) of the arylpalladium complexes of type **1**, **2** and **3**. New  $Pd^{II}$  complexes have been obtained, as a result of the insertion and coordination of the isocyanides. The decomposition of these complexes results in the formation of organic products. This research could contribute to the development of new palladium-mediated methods for the synthesis of heterocycles.

## IV.2. SYNTHESIS OF THE PRODUCTS.

### IV.2.1 Isocyanide insertion reactions.

The reactivity of compounds **1-3** with isocyanides is summarized in Figure IV.8.

The *ortho*-acetylphenyl and *ortho*-cyanophenyl complexes **2c** and **2d** react with one equivalent of  $XyNC$  to give the monoinserted products **15c** and **15d**. With three or more equivalents of the isocyanide, the bpy is displaced and **16c** and **16d** are formed. The *ortho*-formylphenyl complex **2b** shows a different behaviour, as it does not react with  $XyNC$  to give complexes of type **15** or **16**. Instead of them, in the presence of five or more equivalents of the isocyanide, in acetone, under  $N_2$  and after 20h, compound **17** is formed, as a result of the insertion of three isocyanides into the carbon-palladium bond and the attack of the nitrogen atom of one of them on the formyl carbon.

The  $PPh_3$  complexes **1c,d** and **3c,d** also react with three equivalents of  $XyNC$ , to give **16c** and **16d**, but these reactions must be carried out under  $N_2$  and the products must be isolated immediately. With longer reaction times (and also under  $N_2$ ), two more isocyanide molecules are inserted and one of the nitrogen atoms coordinates to the

palladium, to give a five-membered chelate (**19c** and **19d**). If no  $N_2$  atmosphere is used, mixtures are obtained. If  $PPh_3$  is added to solutions of **16c,d**, mixtures are also obtained.

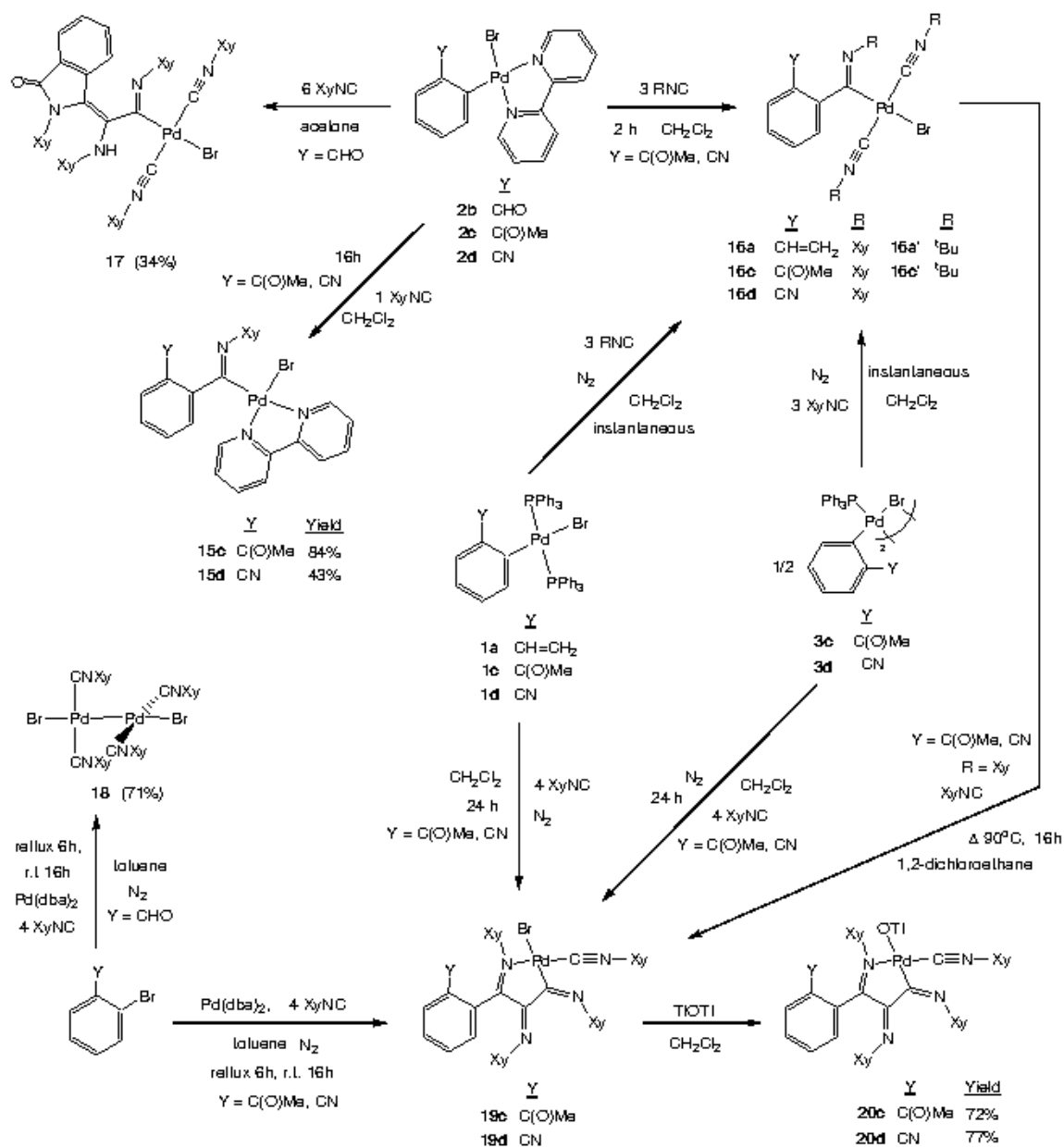


Figure IV.8.  
Reactivity of **1a-d**, **2b-d** and **3b,c** with isocyanides.

In the reaction of **1a** (*ortho*-vinylphenyl complex) with three equivalents of  $XyNC$ , and under  $N_2$  a monoinserted product, **16a**, can also be isolated during the first minutes. With longer reaction times, however, a complex mixture of products is formed.

The complexes with the *ortho*-formylphenyl ligand and  $PPh_3$  (**1b** and **3b**) react with  $XyNC$  giving mixtures of compounds which could not be separated.

**16c,d** transform into **19c,d** when heated in 1,2-dichloroethane in the presence of one equivalent of  $XyNC$ . In the same conditions, **16a** gives a mixture of products.

**19c,d** can also be obtained by oxidative addition of *ortho*-bromoacetophenone or *ortho*-bromobenzonitrile to  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$  in the presence of four equivalents of  $\text{XyNC}$ . In the same conditions, *ortho*-bromostyrene gives a mixture of products, and with *ortho*-bromobenzaldehyde **18** is formed.

**8a** reacts with three equivalents of  $\text{XyNC}$ , under  $\text{N}_2$ , to give the cationic complex **21a** (Figure IV.9). The same reaction with **7c** gives a mixture of products (Figure IV.10). Mixtures are also obtained when **15c** or **16c** are reacted with  $\text{TlOTf}$ , with the aim of coordinating the acetyl oxygen to palladium.

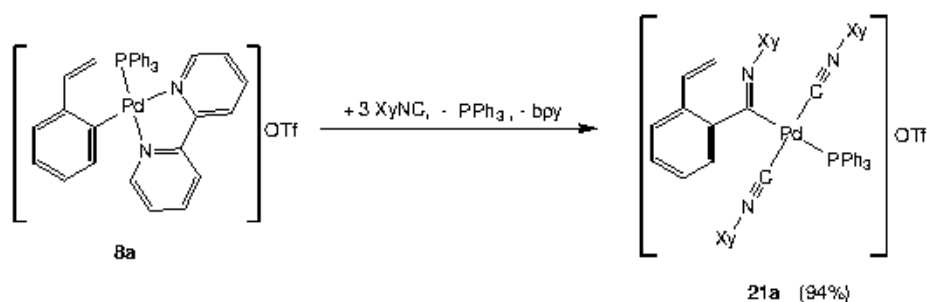


Figure IV.9.  
Synthesis of **21a** from **8a**.

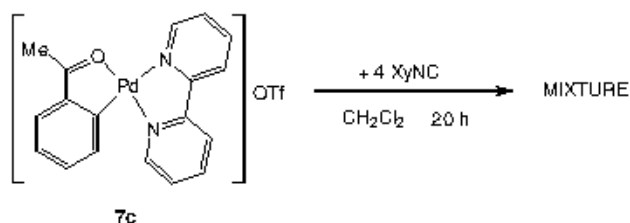


Figure IV.10.  
Reaction of **7c** with  $\text{XyNC}$ .

Complexes **16a'** and **16c'** have also been prepared, in order to compare their reactivity in the synthesis of organic compounds with that of **16a** and **16c** (see next section). They were obtained by reaction of **1a** and **2c** with  $^t\text{BuNC}$  instead of  $\text{XyNC}$ . (Figure IV.8). **16a'** could not be prepared in pure form, due to the presence of an impurity with similar solubility, which is detected by signals in the aromatic region in the  $^1\text{H-NMR}$  spectrum and by a peak at 29,4 ppm in the  $^{31}\text{P-NMR}$  spectrum. It can be partially eliminated by repeated recrystallization from  $\text{Et}_2\text{O}$ /hexane, or by washing with hexane, but with a loss of nearly 50% of the product.

### IV.2.2. Synthesis of organic products.

The decomposition of the complexes described in the previous section could lead to organic products. A possible way to do this would be by reaction with TlOTf, which would produce the precipitation of TlBr and the substitution of Br<sup>-</sup> by OTf<sup>-</sup>, which due to its lability would cause the decomposition.

Indeed, by reaction of **16c** and **16c'** with TlOTf the isoindolinones **22** and **22'**, are obtained (Figure IV.11). **22** is a white solid which has been characterized by X-ray diffraction, while **22'** is a liquid which decomposes in a few days, although it could be characterized by NMR and mass spectroscopy.

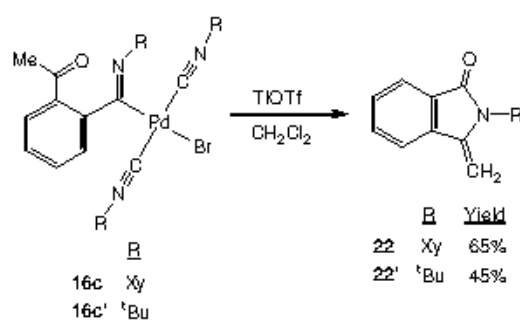


Figure IV.11.  
Obtention of **22** and **22'** by decomposition of **16c** and **16c'**.

For a better understanding of the mechanism of these reactions (see page 94) complex **16c\*** (analogous to **16c** but with three methoxy substituents in the aryl group) was prepared by reaction of  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{C}(\text{O})\text{Me}\}-6-(\text{OMe})_3-2,3,4)\text{Br}(\text{bpy})]$ <sup>[42]</sup> with three equivalents of XyNC. The reaction of **16c\*** with TlOTf gives the isoindolinone **22\***:

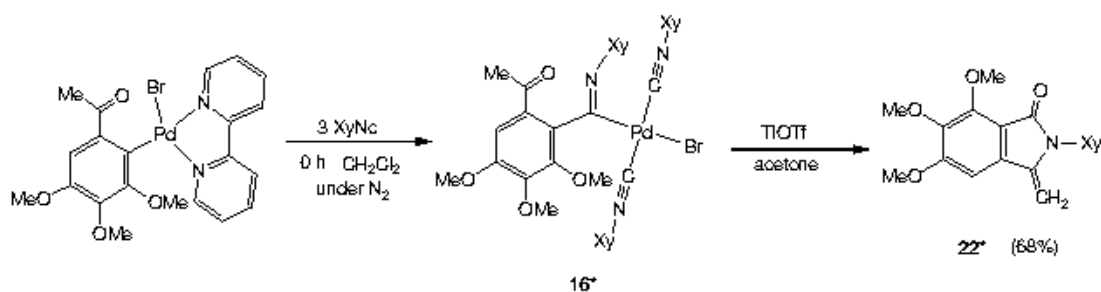


Figure IV.12.  
Synthesis of **16c\*** and **22\***.

We have unsuccessfully tried to prepare **22** by reaction of *ortho*-bromoacetophenone and XyNC, catalyzed by **16c** (10%, acetone at r.t., or DMF at 90°C, Tl<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) or by [Pd(dba)<sub>2</sub>] (10%, DMF, 90°C, TlOTf).

A curious result is obtained when the reaction of **16c'** with TlOTf is carried out in undistilled  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . In this case, the mixture of products shown in Figure IV.13 is obtained. Some of them contain an ethoxy group which must come from the EtOH present in commercial  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (around 0,1 %). In contrast, the reaction of **16c** with TlOTf to give **22** is not affected by the presence of EtOH.

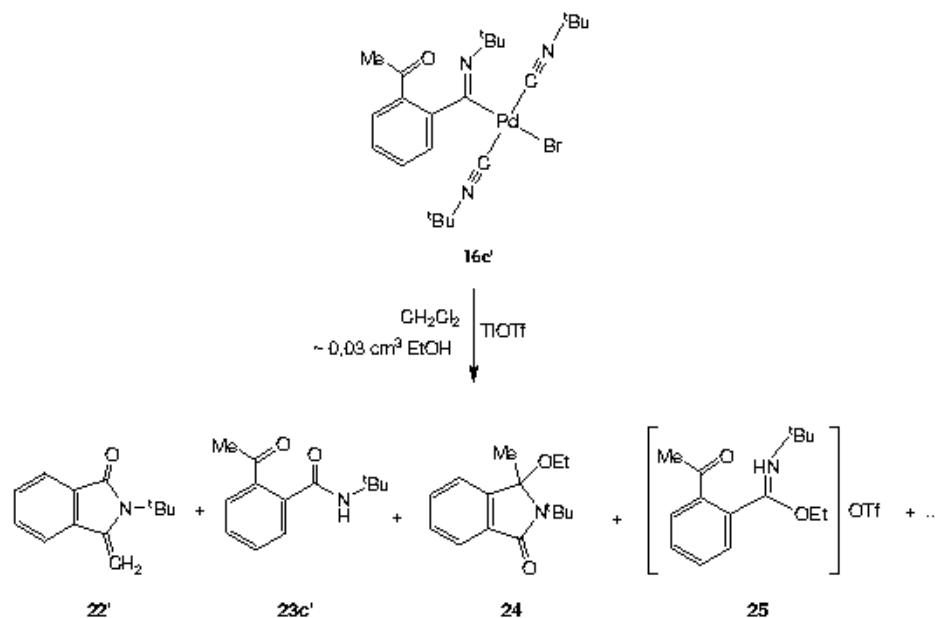


Figure IV.13.  
Additional products to **22'**, Formed in the reaction of **16c'** with TlOTf in the presence of EtOH.

The product distribution depends on the amount of EtOH present. When the  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  is doubly distilled (first over  $\text{P}_2\text{O}_5$  and then over  $\text{CaCO}_3$ ) the EtOH is completely eliminated, and only **22'** is formed. If a drop of EtOH is added to this distilled  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in the reaction, the result is 17% **22'**, 32% **23c'** and 24% **24**, plus a yellow oil formed by **25** and another product which could not be identified (although it seems to be a  $^t\text{BuNC}$  polymer). With a larger amount of EtOH ( $1 \text{ cm}^3$  EtOH in  $15 \text{ cm}^3$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), or if it is used as solvent, a mixture of other products is obtained, from which only **23c'** could be identified.

The reaction of **16d** (*ortho*-cyanophenylcomplex) with TlOTf gives a mixture of products which could not be identified. The same happens with **16a** (*ortho*-vinylphenylcomplex), although in this case, if CO is bubbled through the reaction, it is possible to isolate the amide **23a** (Figure IV.14). Surprisingly, this compound is not obtained if  $\text{N}_2$  or  $\text{H}_2$  are bubbled instead of CO, or if a few drops of distilled water are added to the reaction.

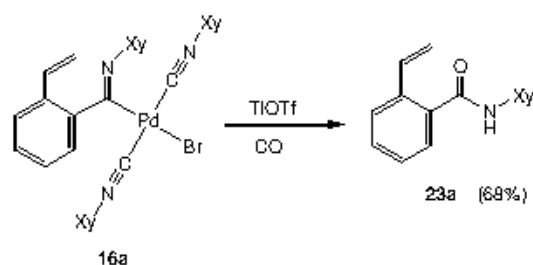


Figure IV. 14.  
Formation of **23a** by decomposition of **16a** in the presence of CO.

In contrast, the similar reaction with **16a'** (with or without CO), gives unexpectedly *ortho*-cyanostyrene (**26**)

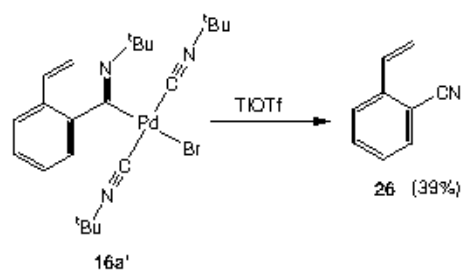


Figure IV. 15.  
Formation of *ortho*-cyanostyrene, **26**, from **16a'**.

In the reaction of **17** with TlOTf there is also decomposition to metallic palladium. In this case two tautomeric species are formed: **27** and **27'**, in a 2:3 ratio (yield: 71%, Figure IV.16). They can be separated by difference of solubility in Et<sub>2</sub>O: when a solution of both products in Et<sub>2</sub>O is evaporated to dryness and the solvent is readded, the major product is not redissolved (see Chapter VI, Experimental Part). This is probably due to the formation of hydrogen bonds.

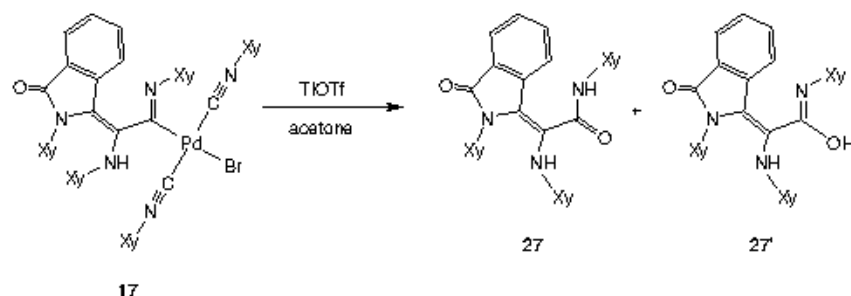


Figure IV. 16.  
Synthesis of the tautomers **27** and **27'** from **17**.

**27** and **27'** are stable and they do not interconvert in the solid state. However, when **27'** is dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and refluxed for 16h, it completely transforms into **27**. In CDCl<sub>3</sub> solution, **27** is stable for days, while **27'** transforms partially into it **27** at room temperature.

When the same reaction is carried out in undistilled  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , the presence of EtOH produces again the formation of another product, **28**, which is similar to **27'** but with an ethoxy group instead of the hydroxy group (Figure IV.17). The ratio **27**:**27'** depends on the amount of EtOH present (the yield of **28** is in the range 15-40%). It is easily separated from the mixture **27**+**27'** by preparative thin layer chromatography. If the reaction is carried out in distilled  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , with the addition of one drop of EtOH, the yields are 18% for **28** and 58% for **27**+**27'** (ratio **27**:**27'**: 2:1).

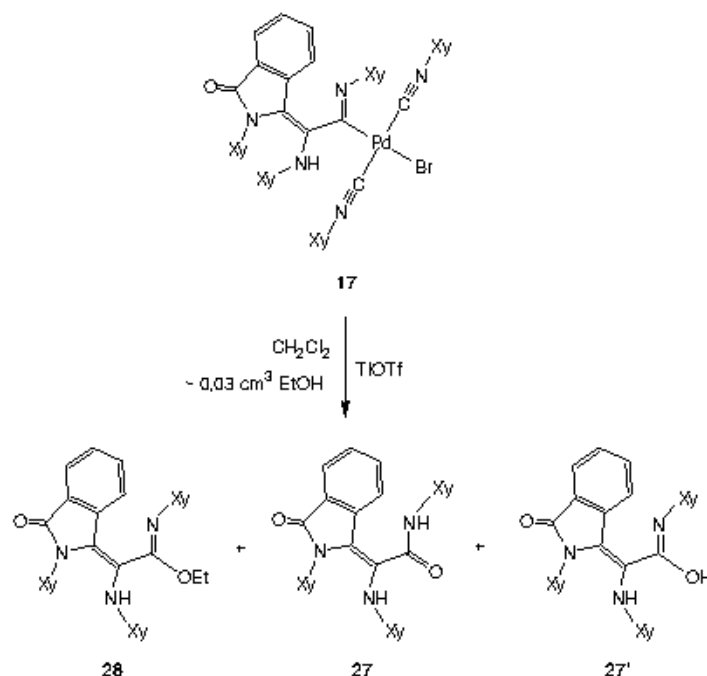


Figure IV.17.

Formation of **28**, apart from **27** and **27'**, due to the presence of EtOH in the reaction of **17** with TlOTf.

The other tri-inserted complexes, **19c** and **19d**, do not decompose in the reaction with TlOTf. The Br ligand is substituted by OTf, forming **20c** and **20d** (Figure IV.8). This might be due to the great stability of the five-membered chelate structure.

### IV.2.3. Reactions with CO.

The reactions with CO of the complexes described in Chapter I and Section IV.2.1 have not led to new complexes where this group is inserted into the carbon-palladium bond. The only products isolated in these reactions are **29** and **30**, as shown below.

When **1c** and **2c** react with CO and TlOTf in undistilled  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  the organic product **29** is formed, due to the presence of EtOH in the solvent (Figure IV.18). The result is the same if a drop of EtOH is added to the distilled  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  in the reaction.

When **2c** is treated with CO in the absence of EtOH (with distilled CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> or acetone as solvents), mixtures of products are formed, which could not be identified. However, in the same reaction with **1c** it was possible to isolate 3-methylenephthalide (**30**) in a 32% yield. (Figure IV.19).

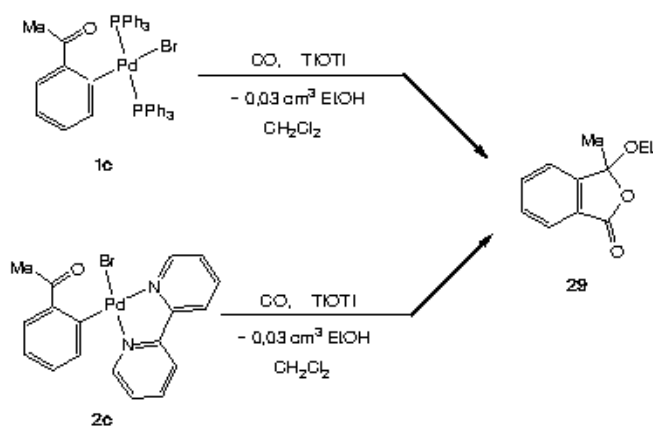


Figure IV.18.  
Synthesis of **29** by reaction of **1c** or **2c** with CO and TlOTf, in the presence of EtOH.

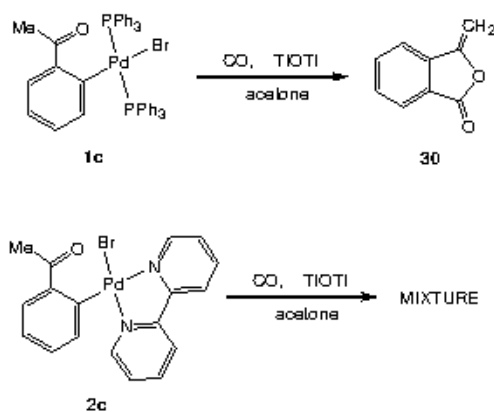


Figure IV.19.  
Formation of **30** by reaction of **1c** with CO and TlOTf, in the absence of EtOH. In the same reaction with **2c** mixtures are formed.

### IV.3. DISCUSSION.

The insertion of an isocyanide into a carbon-palladium bond is a well-known process.<sup>[7,26-28]</sup> Most of the research in this field has been carried out with phosphine complexes,<sup>[9,23,27,31,34,43]</sup> and only in a few cases with bpy complexes.<sup>[25,44]</sup>

The results with **2c** and **2d** (Figure IV.8) are similar to those obtained by Delis *et al.*:<sup>[25]</sup> monoinsertion without displacement of the bpy when one equivalent of XyNC is used (**15c,d**), and with displacement of that ligand when three equivalents of XyNC are added (**16c,d**). When the reaction is carried out in a 1:2 ratio, however, **15c,d** were also formed (although a bit impurified), while in the methylcomplexes of Delis *et al.* the bpy

is displaced.<sup>[25]</sup> The behaviour of **2c,d** is also different from that of the *ortho*-aminophenyl palladium complexes studied by other members of our research group, where the bpy is always displaced, even in the reaction with just one equivalent of the isocyanide.<sup>[44]</sup>

In phosphine complexes it is normal to have multiple insertions, and there are precedents of triinserted complexes similar to **19c,d**.<sup>[22,23]</sup> Triinsertions have also been described with other metals (and without phosphines), such as manganese,<sup>[45,46]</sup> iron<sup>[47]</sup> and nickel.<sup>[48-50]</sup> Many investigations have shown that the isocyanides insert stepwise into the carbon-palladium bond.<sup>[23]</sup> Whether mono, di or triinsertion takes place, depends on electronic and steric factors which are not yet well determined.<sup>[22,23]</sup>

The result of the oxidative addition of the *ortho*-bromoarenes  $C_6H_4BrY$  to  $[Pd(dba)_2]$  in the presence of  $XyNC$  depends on the nature of the Y group:

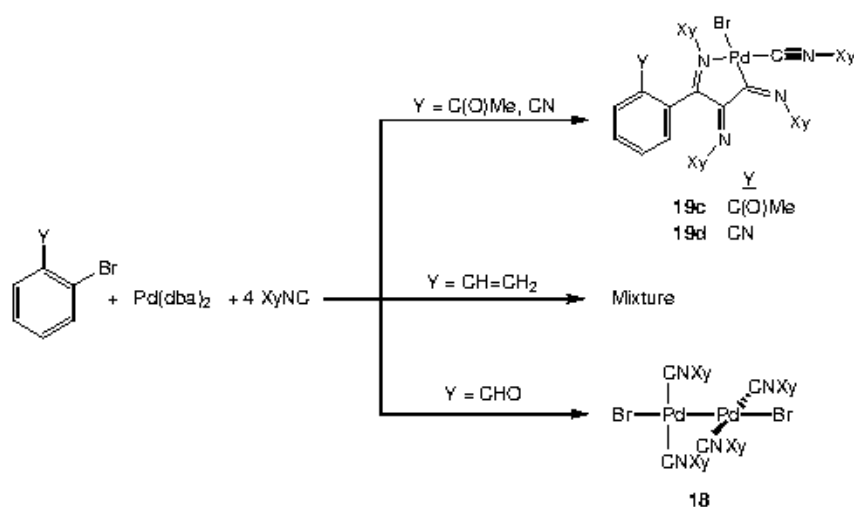


Figure IV.20.  
Oxidative addition of  $o-C_6H_4BrY$  to  $[Pd(dba)_2]$  in the presence of  $XyNC$ .

When  $Y=NH_2$ , other members of our research group have obtained a cyclopalladated compound:<sup>[44]</sup>

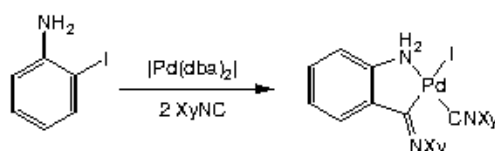


Figure IV.21.  
Oxidative addition of *ortho*-iodoaniline to  $[Pd(dba)_2]$  in the presence of  $XyNC$ .

The  $Pd^I$  dimer **18** had previously been prepared, by reaction of  $[Pd_2(\mu-Br)_2(P^tBu_3)_2]$  with  $XyNC$ .<sup>[51,52]</sup> Similar complexes had been obtained by reaction of isocyanides with  $[Pd(dba)_2]$  and  $[PdCl_2(PhCN)_2]$ ,<sup>[53,54]</sup> although the first procedure had been the

conproportion of  $[\text{Pd}(\text{}^t\text{BuNC})_4]$  and  $[\text{PdX}_2(\text{}^t\text{BuNC})_4]$ .<sup>[55]</sup> They are the simplest examples for the study of palladium-palladium interactions, which are very important for the use of polynuclear complexes as catalysts.<sup>[56]</sup> Although they contain  $d^9$  ions, these dimers are diamagnetic due to the intermetallic bond.

For the formation of **17** from **2b** we propose the mechanism in Figure IV.22. First, the triinsertion of the isocyanide and the displacement of the bpy would take place, followed by the attack of the nitrogen atom of the first isocyanide to the carbonylic carbon, the deprotonation of the formyl group and the protonation of the nitrogen of other inserted isocyanide. The driving force for this process would be the stability of the final product. In the similar reaction with **2c** (*ortho*-acetylphenyl complex), this deprotonation cannot take place and so the attack of an isocyanide nitrogen to the carbonyl does not lead to a stable product. Instead of that, the nitrogen atom coordinates to the palladium, leading to the five-membered chelate **19c**.

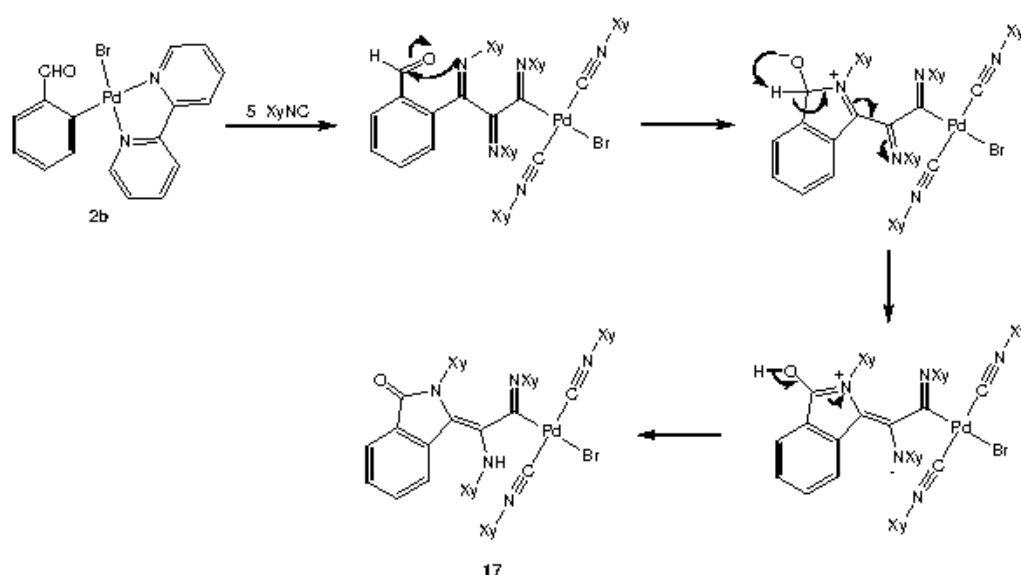


Figure IV.22.

Proposed mechanism for the formation of **17**.

Many of the complexes described decompose when they react with TfOTf. In some of these reactions, organic products are formed, generally due to the substitution of the metallic fragment by an OH group, which comes from the small amount of water present in the solvent ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  or acetone). As shown in Figure IV.23, the elimination of the Br ligand and its substitution by the labile triflate would favour the nucleophilic attack of water on the iminic carbon. This substitution would be followed by transformations such as a simple tautomerism in **23a** (Figure IV.24), or an interaction with the Y group in **22** and **22'** (Figure IV.25).  $\text{TfBr}$ ,  $\text{HOTf}$ ,  $\text{Pd}^0$  and 2 RNC would be formed as byproducts (they will not be included in the following schemes).

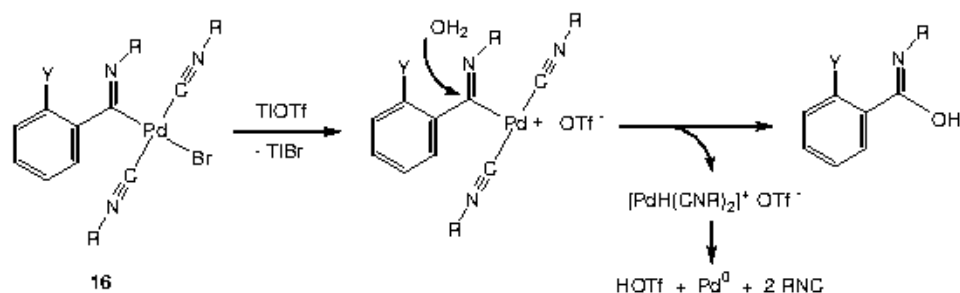
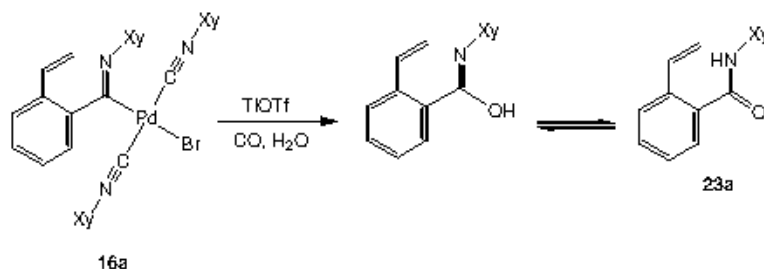
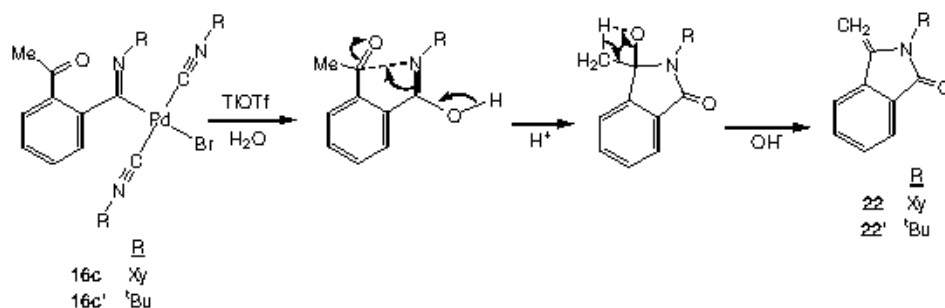


Figure IV.23.

Proposed mechanism for the formation of organic products in the reaction of complexes **16** with TlOTf.

Figure IV.24.  
Formation of **23a**.Figure IV.25.  
Formation of **22** and **22'**.

It is difficult to explain why the presence of CO is necessary for the synthesis of **23a** (complex mixtures are obtained if N<sub>2</sub> or H<sub>2</sub> are bubbled instead, or if a few drops of distilled water are added to the reaction). Maybe the CO forms a cationic carbonyl complex, which favours the attack of water. In its absence the reaction would follow other routes.

Complex **16a'** was prepared with the aim of comparing its reactivity with that of **16a**. However, as it was commented in page 84, it contains an impurity which could not be eliminated. When it is reacted with TlOTf, the major product is not an amide similar to **23a**, but *ortho*-cyanostyrene (**26**) (Figure IV.26). Its <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C-NMR spectra coincide with those reported.<sup>[57]</sup> This unexpected behaviour could be due to the impurity present in **16a'**.

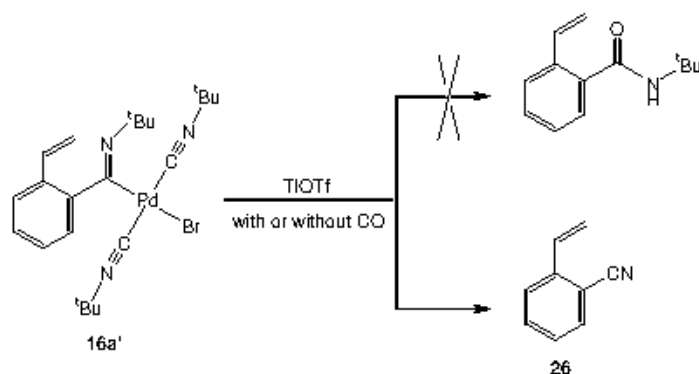


Figure IV.26.

Reaction of **16a'** with  $\text{TiOTf}$ . Instead of an amide similar to **23a**, *o*-cyanostyrene is formed.

**22** and **22'** belong to a type of compounds called isoindolinones (phthalamidines). They have attracted considerable interest because of their reported pharmacological activity, especially those with an alkylidene substituent in position 3.<sup>[58-65]</sup> Besides, several natural occurring alkaloids (neuvamine,<sup>[58,59]</sup> lennoxamine,<sup>[58,60]</sup> pictonamine<sup>[66]</sup>), or molecules with antitumor activity, contain an isoindolinone moiety. The few reported methods of synthesis of 3-alkylideneisoindolin-1-ones do not use isocyanides.<sup>[67-71]</sup>

The formation of **22** and **22'** from **16a** and **16a'**, can be explained by two different mechanisms. The already commented hydrolysis, followed by an attack on the acetyl group (Figure IV.27. A) and another one, more complicated, involving a transposition of the methyl group. (Figure IV.27. B)

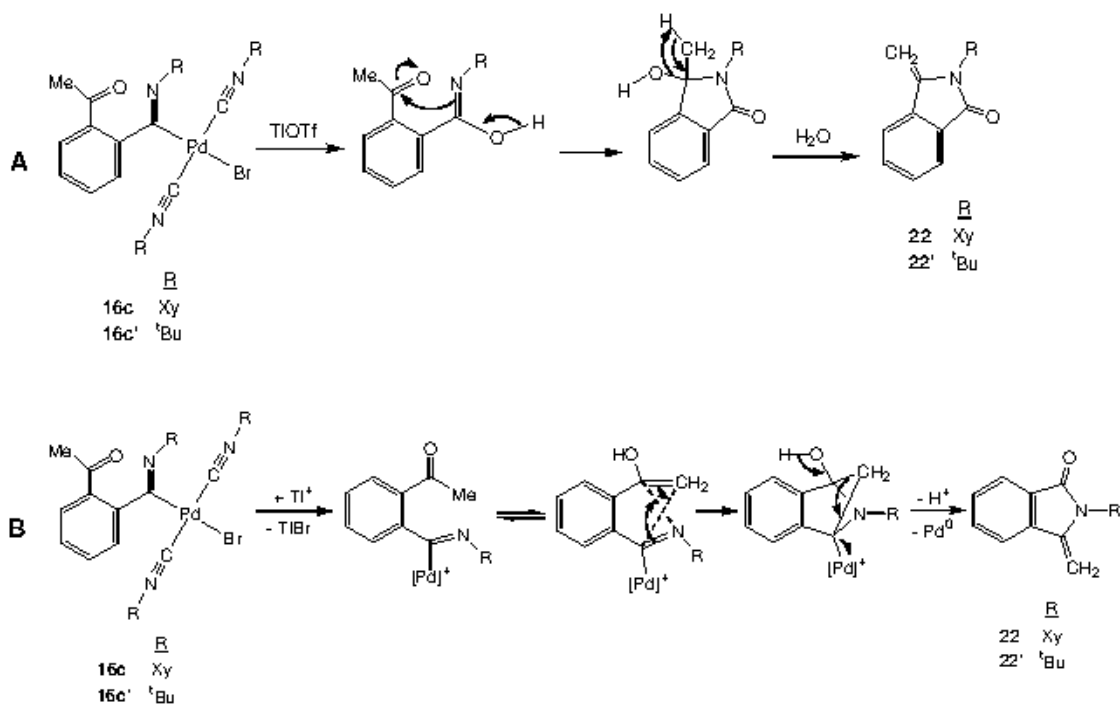


Figure IV.27.

Two possible mechanisms for the synthesis of **22** and **22'** from **16a**, **a'**.

**A:** hydrolysis, followed by an attack on the acetyl group. **B:** transposition of the methyl group.

In order to discard one of them, complex **16c\*** was prepared. It is the analogous to **16c** but with three methoxy substituents in the aryl group. Its reaction with TlOTf gives the isoindolinone **22\*** (Figure IV.28), which has been characterized by X-ray diffraction studies (Figure IV.51). The position of the three methoxy groups in this product is the expected for the hydrolysis mechanism (A).

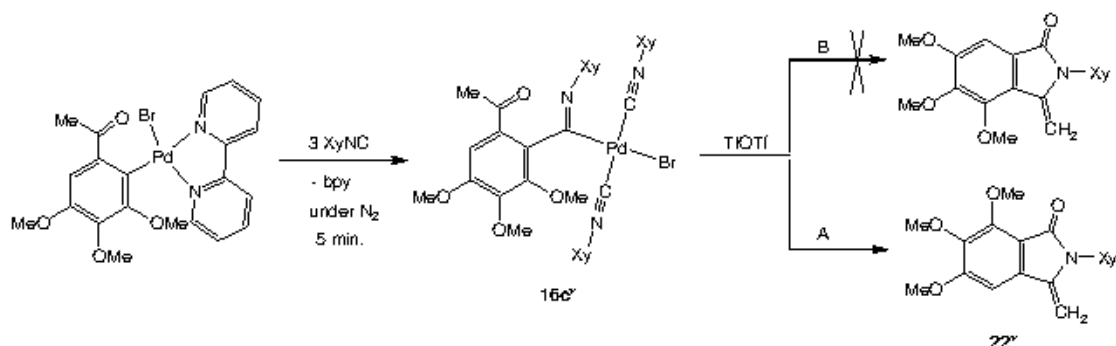


Figure IV.28.  
Synthesis of **16c\*** from  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{Me}-6-(\text{OMe})_3-2,3,4)\text{Br}(\text{bpy})]$  and of **22\*** from **16c\***.  
Route A: hydrolysis. Route B: transposition of the methyl.

The formation of **27** and **27'** in the reaction of **17** with TlOTf, would also be due to a hydrolysis process. In contrast to **23a** (Figure IV.24), here both tautomers can be isolated:

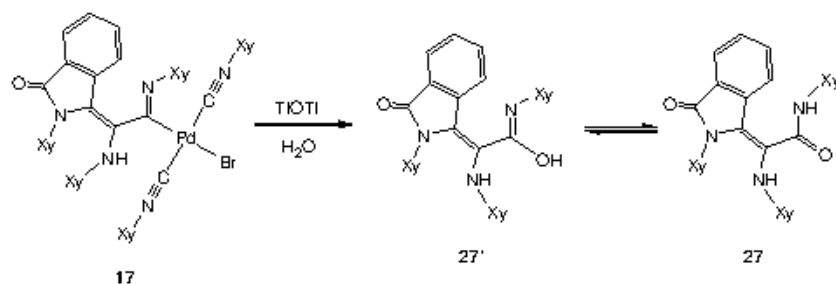


Figure IV.29.  
Synthesis of **27** and **27'** from **17**.

The formation of **28** (analogous to **27'** but with an ethoxy group instead of the hydroxy group) when this reaction is carried out in the presence of EtOH (Figure IV.17) would be due to the nucleophilic attack of EtOH, instead of H<sub>2</sub>O, on the iminic carbon of **17**.

The presence of EtOH also changes the result of the reaction of **16c'** with TlOTf. Together with **22'**, other organic products are obtained (Figure IV.30). The formation of **23c'** would be due to the same hydrolysis-tautomerism process described in Figure IV.24 for **23a**. This process would compete with the hydrolysis-cyclization with loss of H<sub>2</sub>O, which would lead to **22'** (Figure IV.25).

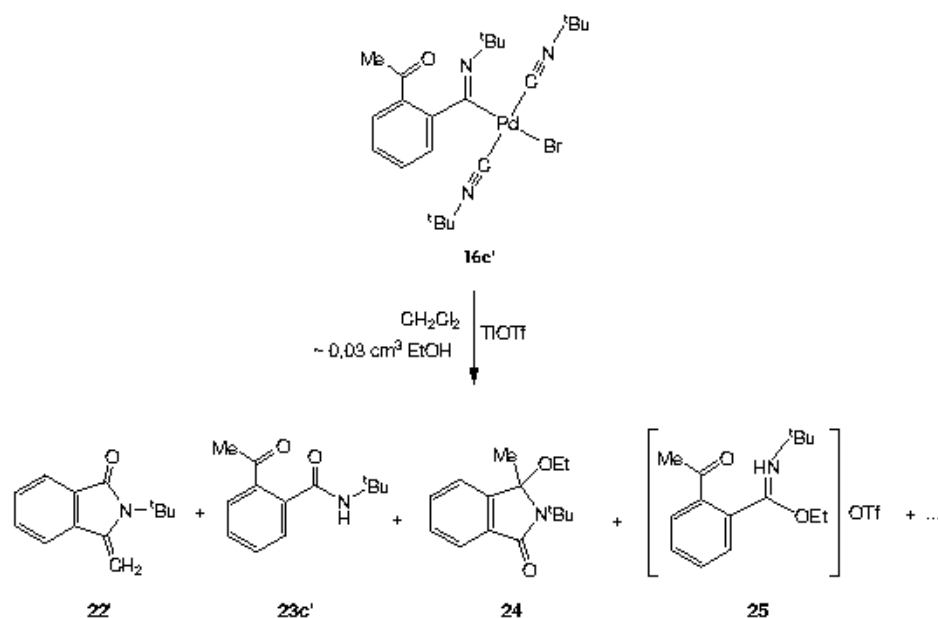


Figure IV.30.  
Reaction of **16c'** with TiOTf in the presence of EtOH.

The dimer **24** would be a consequence of the nucleophilic attack of EtOH, instead of H<sub>2</sub>O, on the iminic carbon. Addition of the C-OEt bond to the carbonyl group followed by isomerization would lead to the lactam **24**, as shown in Figure IV.31.

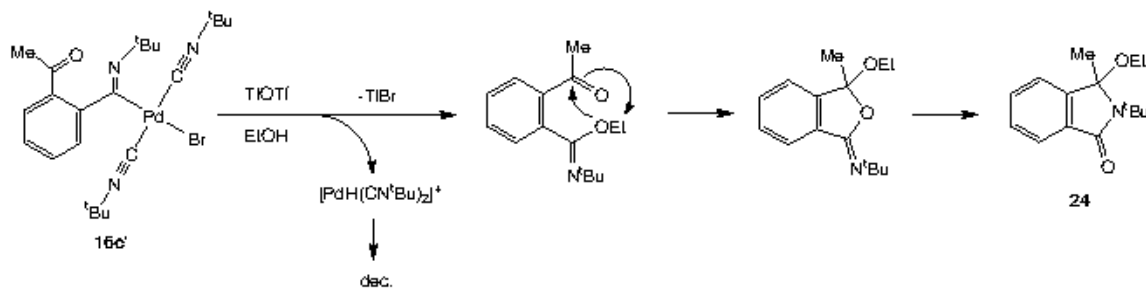


Figure IV.31.  
Proposed mechanism for the formation of **24**.

If the intermediate **A** is protonated, compound **25** would be formed (Figure IV.32). Although it has not been possible to separate it from another product, which seems to be a result of the polymerization of <sup>t</sup>BuNC, its structure has been deduced from the <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C-NMR spectra of the mixture (see Experimental Part, Chapter VI)

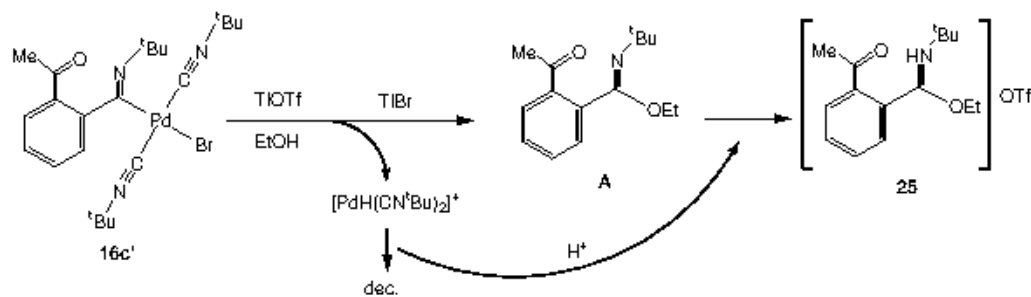


Figure IV.32.  
Proposed mechanism for the formation of **25**.

For **29**, which is formed in the reaction of **2c** or **1c** with CO and TlOTf in the presence of EtOH, we propose a structure similar to **24**, with an O in the position of the N<sup>t</sup>Bu. Its formation would follow a similar mechanism, with the difference that the first step would be the insertion of a CO molecule into the carbon-palladium bond.

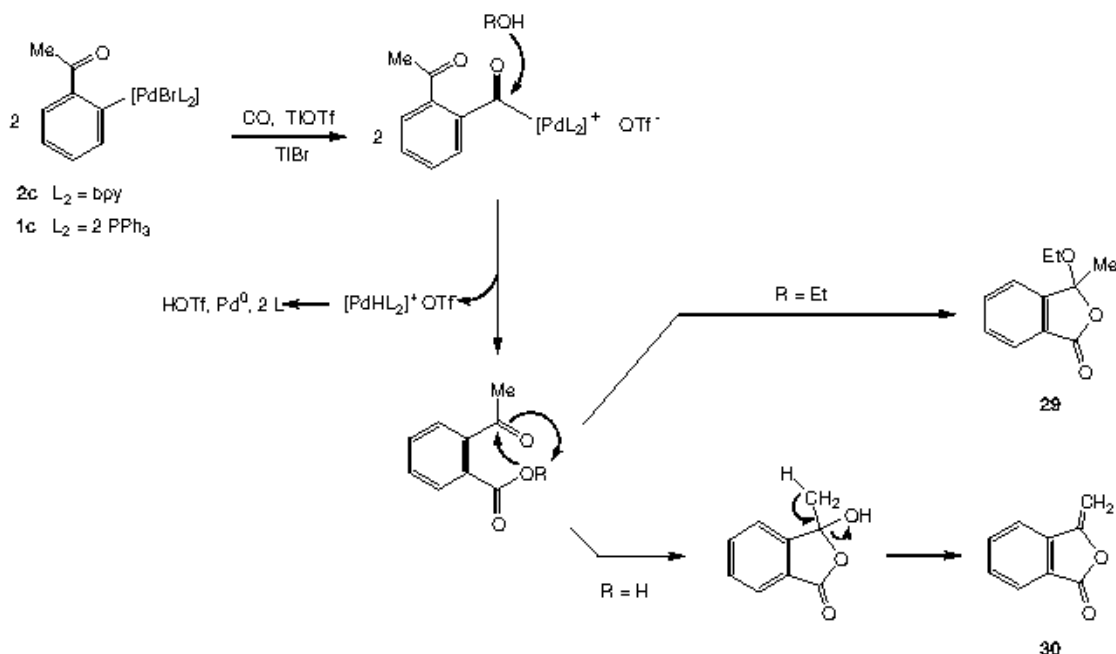


Figure IV.33.  
Proposed mechanism for the formation of **29** and **30**.

Finally, **30** would also be the result of the insertion of CO into the carbon-palladium bond of **1c**, followed now by hydrolysis and cyclization with loss of H<sub>2</sub>O, due to an intramolecular nucleophilic attack of the OH group on the acetyl carbon.

**30** is a 3-alkyldenphtalide, an important group of natural and synthetic compounds with a wide range of biological activity, which are intermediates in the synthesis of several drugs and natural products.<sup>[72,73]</sup> There are many organic methods for their synthesis,<sup>[72,73]</sup> and also palladium-catalyzed procedures. **30** had been prepared by carbonylative cyclization of *ortho*-bromoacetophenone (catalyst: [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], yield:

83%),<sup>[74]</sup> and of *ortho*-triflyloxyacetophenone (catalyst: [Pd(OAc)<sub>2</sub>], dppp and Et<sub>3</sub>N; yield: 94%),<sup>[75]</sup> so as by heteroannulation of *ortho*-iodobenzoic acid with acetylene (catalyst: [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], CuI and Et<sub>3</sub>N; yield: 27%).<sup>[76,77]</sup>

## IV.4. CHARACTERIZATION.

### IV.4.1. Elemental analysis and mass spectroscopy.

Satisfactory elemental analysis have been obtained for all the compounds described in this Chapter, with the following exceptions:

We have not been able to obtain good elemental analysis for **15c,d** (the percentage of C is respectively 2 and 2,5 points less than expected), although the structures of these complexes have been confirmed by IR and <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C-NMR spectra for **15c**, and X-ray diffraction studies for **15d** (Figure IV.44). It was not possible to measure the NMR spectra of this compound due to its low solubility (the crystals for X-ray diffraction were obtained directly from the filtrate of the reaction).

**16a'** contains an impurity which could not be completely eliminated. However, its FAB<sup>+</sup> mass spectrum shows the expected signals at *m/z* 458 (M<sup>+</sup>-Br) and 375 (M<sup>+</sup>-Br-XyNC). The high-resolution spectrum of the first one gave a value in full agreement with the proposed formula.

The elemental analysis of **17** is 1,5 points low on C, but its structure has been confirmed by NMR and X-ray diffraction studies (Figure IV.54). In the mass spectrum there are signals resulting from the loss of two isocyanides and Br (*m/z* 604, 15%), and two isocyanides, Br and Pd (*m/z* 404, 100%). It cannot be purified by chromatography because it decomposes.

**24** is an oily product which has been characterized by NMR. Its FAB<sup>+</sup> mass spectra shows the signal of the molecular ion (*m/z* 247).

Since compound **25** could not be separated from another product (probably a <sup>1</sup>BuNC polymer), its structural assignment is based on NMR and IR data, as well as the GC/MS spectrum of the mixture.

The E.I. mass spectra of the tautomers **27** and **27'** are identical. Finally, the mass spectrum of **29** shows the molecular ion at *m/z* 192. Intense peaks at *m/z* 386 (M<sup>+</sup>+2) and 385 (M<sup>+</sup>+1) must be due to dimerization inside the spectrometer.

#### IV.4.2. Infrared spectroscopy.

In the complexes with coordinated isonitriles the stretching band  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  is in the range 2176-2196  $\text{cm}^{-1}$ , while the  $\nu(\text{C}=\text{N})$  band of the inserted isocyanides is between 1606 and 1660  $\text{cm}^{-1}$ . The *ortho*-cyanophenyl complexes, **15d**, **16d**, **19d** and **20d**, have a  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  band in the range 2214-2226  $\text{cm}^{-1}$ .

The  $\nu(\text{C}=\text{O})$  frequency of the *ortho*-acetylphenyl complexes, **15c**, **16c,c'**, **19c** and **20c** is between 1634 and 1698  $\text{cm}^{-1}$ . In the other two complexes with a carbonyl group (**16c\*** and **17**), the frequencies are 1704 and 1702  $\text{cm}^{-1}$  respectively.

The absorptions at 1308 and 1316  $\text{cm}^{-1}$  in **20c** and **20d** (respectively) could correspond to the  $\nu(\text{S}=\text{O})$  of the covalent triflate<sup>[78]</sup> (in the anionic triflates, like **21a**, this band is around 1270  $\text{cm}^{-1}$ ).

As for the organic compounds, the  $\nu(\text{C}=\text{O})$  band of the amides **22**, **22'**, **22\***, **23a**, **23c'**, **27**, **27'** and **28** is between 1650 and 1794  $\text{cm}^{-1}$ , while in the esters **29** and **30** it is at 1770 and 1784  $\text{cm}^{-1}$  respectively, values which are in the expected range.<sup>[79]</sup> The  $\nu(\text{N-H})$  absorption in **23a**, **23c'**, **27**, **27'** and **28**, and  $\nu(\text{O-H})$  in **27'**, are in the region 3280-3420  $\text{cm}^{-1}$ . In the mixture of **25** + another product, the  $\nu(\text{N-H})$  of **25** is 3420  $\text{cm}^{-1}$ .

#### IV.4.3. Nuclear Magnetic Resonance.

In **16a,c,d**, **16a',c',c\*** and **21a** there is just one methyl signal for the inserted isocyanide, and another for the two coordinated ones, showing that a free rotation around the N-Xy bond makes the two methyl groups equivalent. In **19c,d** and **20c,d** there are three XyNC groups which show two different signals for their methyl groups. They must be the three inserted XyNC groups, which suffer a major steric hindrance than the other one (see the crystal structures in Figures IV.47, 48 and 49). On the contrary, in **17** and its organic derivatives (**27**, **27'** and **28**), there is free rotation in all the XyNC groups (each gives just one methyl signal). Their crystal structures (Figures IV.54, 55 and 56) show that the steric hindrance for the rotation is for these products substantially less than for **19c,d** and **20c,d**.

By comparison of the <sup>13</sup>C-NMR spectra of **15c**, **16c**, **16c'**, **16d** and **18**, and those of phenylisocyanide and benzylidenphenylamine,<sup>[80]</sup> some of the signals of the RNC groups can be tentatively assigned (Figure IV.35). The <sup>1</sup>H-NMR spectrum of the Pd<sup>I</sup> dimer **18** coincides with that found in the literature.<sup>[52]</sup>



of the CH<sub>2</sub> protons, which form an AB system coupled with the adjacent methyl group (a ddq, Figure IV.38). This diastereotropic character indicates that there is a chiral center in the molecule, as in the proposed structure. The <sup>13</sup>C-NMR is also in agreement with this structure. The signal at 168.0 ppm is the expected for an aryl-ester.[81]

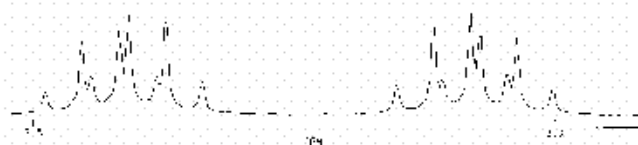


Figure IV.38.  
Expansion of the <sup>1</sup>H-NMR of **29**, showing the CH<sub>2</sub> group.

In order to confirm the structure of **29**, an HMBC spectrum was measured. It is not possible to see the four-bond coupling between the carbonylic carbon and the methylic protons, due to the low intensity of the carbon signal. However, all the other couplings confirm the proposed structure:

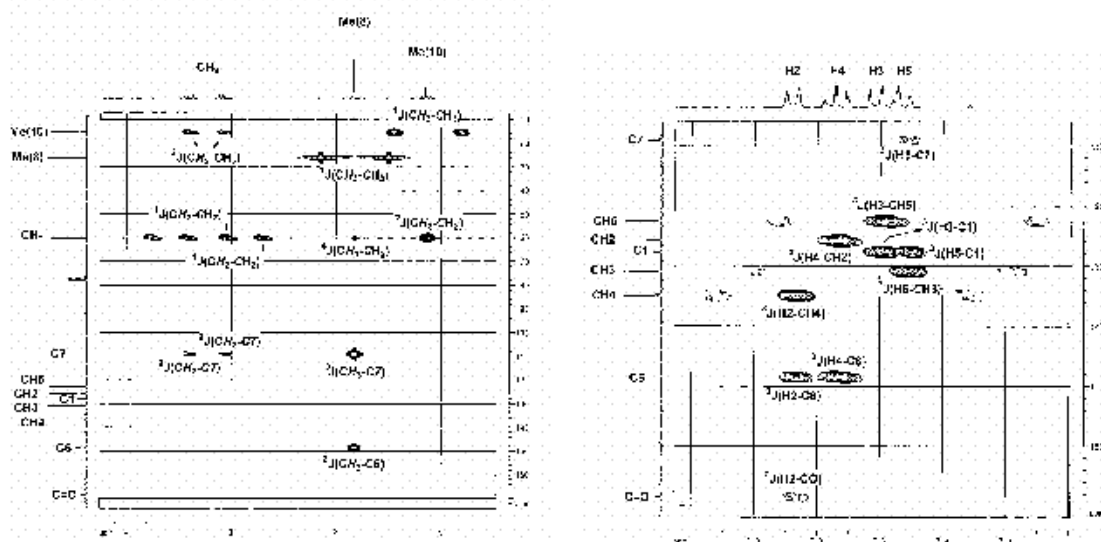
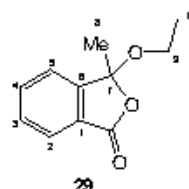
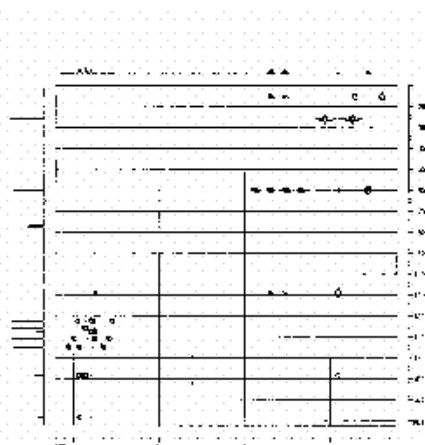


Figure IV.39.  
HMBC spectrum of **29** (with expansions).

**24** has been assigned a structure similar to **29**, with the CO position occupied by a <sup>1</sup>BuNC group. This would be in agreement with the <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C-NMR spectra. In the <sup>1</sup>H-NMR, the AB system of the methylenic protons can be clearly seen:

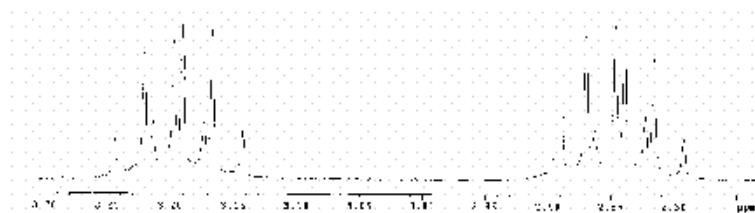


Figure IV.40.  
Expansion of the CH<sub>2</sub> signals in the <sup>1</sup>H-NMR of **24**.

The HMBC spectrum of **24** also corresponds with the proposed structure:

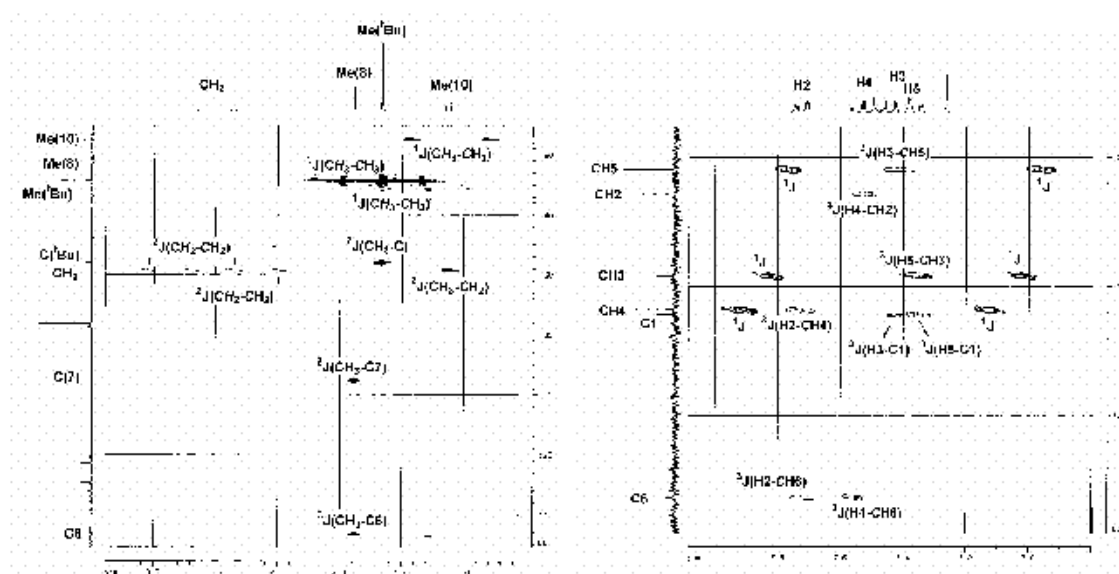
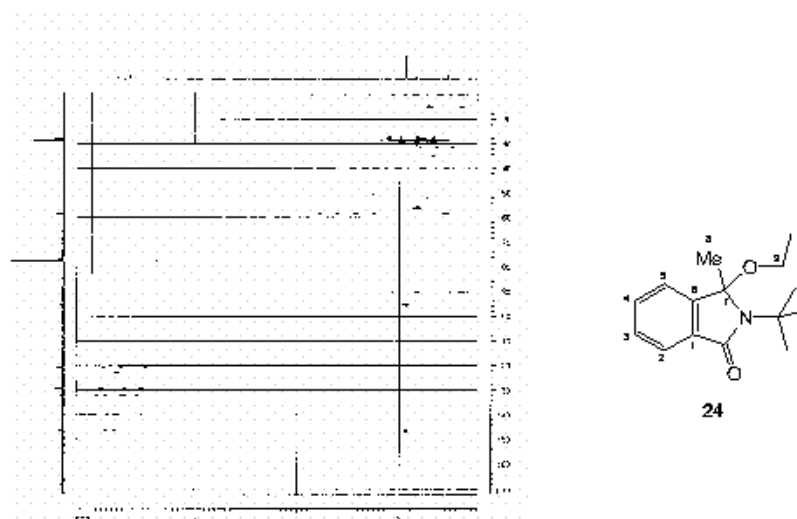


Figure IV.41.  
HMBC spectrum of **24** (with expansions).

The  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of **30** coincide with those found in the literature.<sup>[77]</sup> We have assigned all the signals through HMBC and COSY experiments:

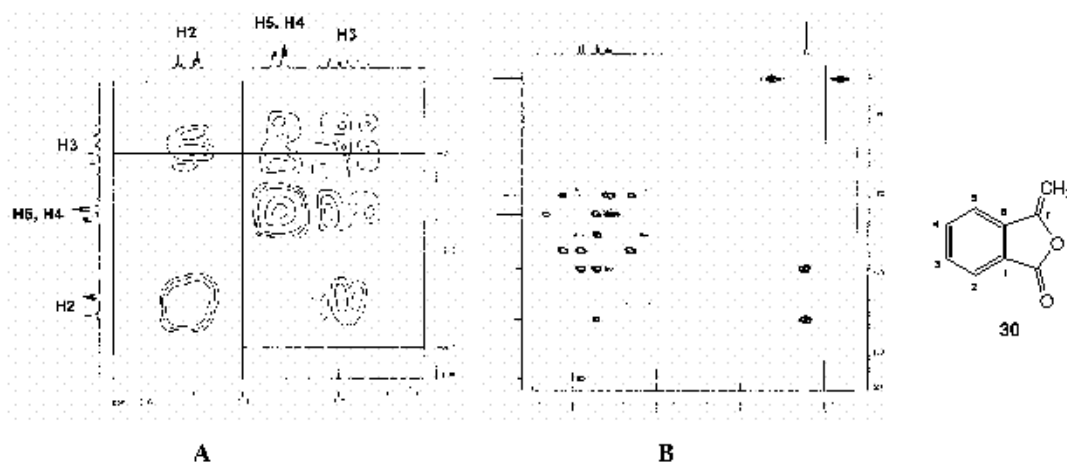


Figure IV.42. A. Section of the COSY spectrum of **30**. B. HMBC spectrum of **30**.

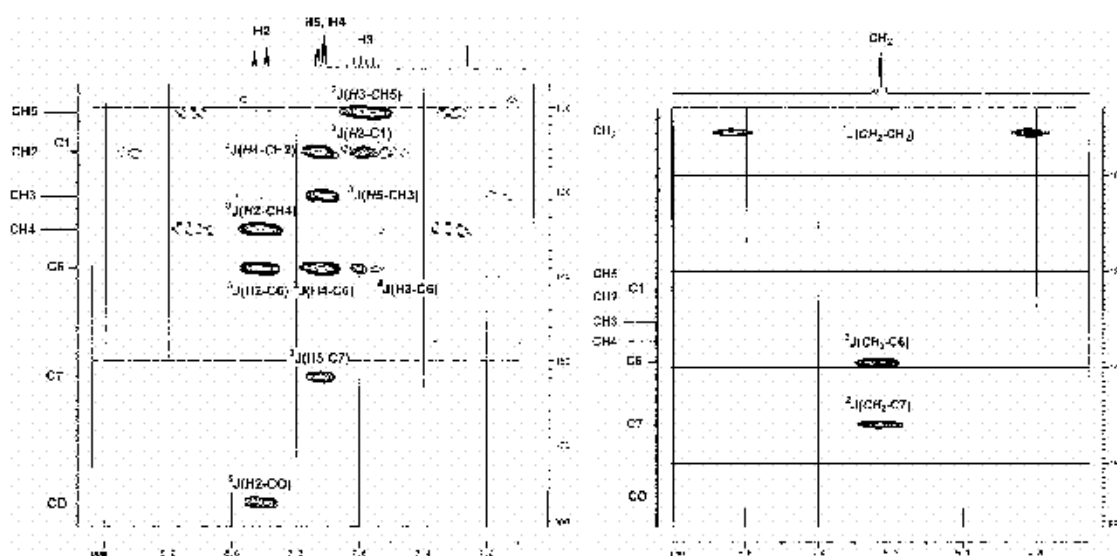


Figure IV.43. Expansions of the HMBC spectrum of **30**.

#### IV.4.4. X-Ray Diffraction.

The structures of the compounds **15d**, **16d**, **21a** (monoinserted complexes), **17**, **19c**, **20c**, **20d** (triinserted complexes), **22**, **22\***, **23a**, **23c'**, **27**, **28**, **30** (organic products), and the Pd<sup>I</sup> dimer **18**, have been solved by monocystal X-ray diffraction.

All the complexes show square planar coordination. As expected, the coordinated isocyanides have a linear structure, with C-N-C<sub>x</sub> bond angles between 172 and 179° and C≡N bond lengths around 1.150 Å. The inserted isocyanides are angular, with C-N-C<sub>x</sub> bond angles between 120 and 128° and C=N bond lengths between 1.25 and 1.29 Å.

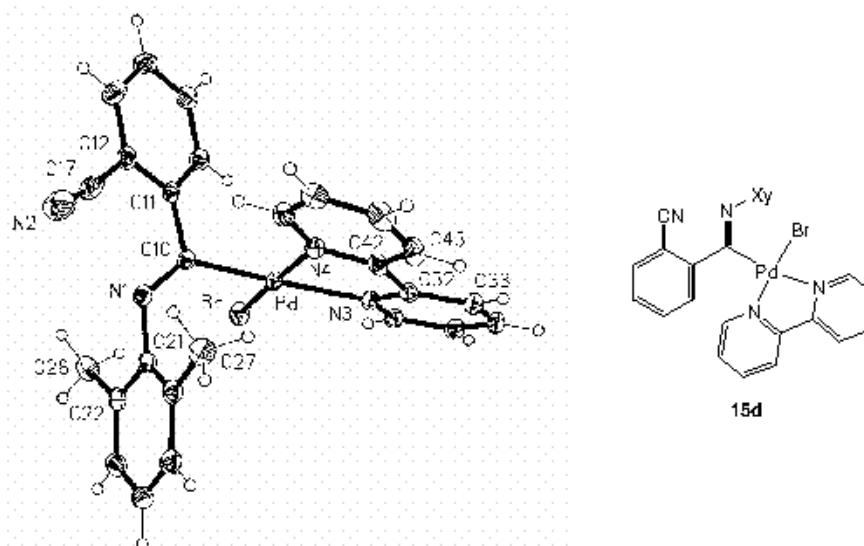


Figure IV.44.  
Crystal structure of 15d.

<b>Pd-Br</b>	2.4259(3)	<b>C(10)-Pd-N(4)</b>	94.95(8)
<b>Pd-N(3)</b>	2.1441(17)	<b>C(10)-Pd-N(3)</b>	173.30(7)
<b>Pd-N(4)</b>	2.0655(18)	<b>N(4)-Pd-N(3)</b>	78.44(7)
<b>Pd-C(10)</b>	1.988(2)	<b>C(10)-Pd-Br</b>	89.15(6)
<b>N(1)-C(10)</b>	1.265(3)	<b>N(4)-Pd-Br</b>	175.29(5)
<b>N(1)-C(21)</b>	1.418(3)	<b>N(3)-Pd-Br</b>	97.50(5)
<b>C(10)-C(11)</b>	1.499(3)	<b>C(10)-N(1)-C(21)</b>	126.33(19)
<b>N(2)-C(17)</b>	1.146(3)	<b>N(2)-C(17)-C(12)</b>	172.6(3)

Table I.1.  
Selected bond lengths (Å) and angles (°) for 15d.

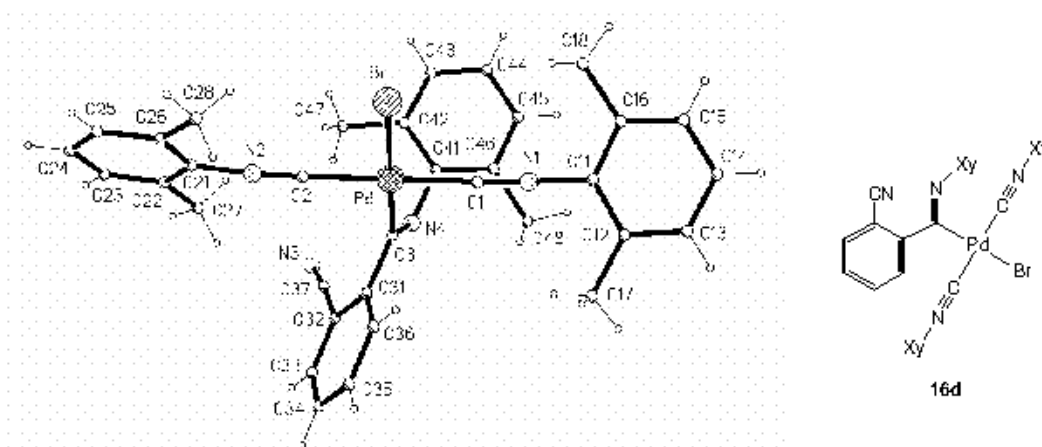


Figure IV.45.  
Crystal structure of 16d.

<b>Pd-Br</b>	2.5333(5)	<b>C(1)-Pd-C(2)</b>	178.41(13)
<b>Pd-C(1)</b>	1.969(3)	<b>C(1)-Pd-C(3)</b>	90.36(12)
<b>Pd-C(2)</b>	1.984(3)	<b>C(2)-Pd-C(3)</b>	88.14(12)
<b>Pd-C(3)</b>	2.035(3)	<b>C(1)-Pd-Br</b>	89.53(8)
<b>C(1)-N(1)</b>	1.146(4)	<b>C(2)-Pd-Br</b>	91.98(8)

C(2)-N(2)	1.146(4)	C(3)-Pd-Br	179.61(10)
C(3)-N(4)	1.267(4)	C(11)-N(1)-C(1)	178.2(3)
C(37)-N(3)	1.140(4)	C(21)-N(2)-C(2)	172.1(3)
N(3)-C(37)-C(32)	174.6(3)	C(41)-N(4)-C(3)	121.9(3)

Table 1.2.  
Selected bond lengths (Å) and angles (°) for **16d**.

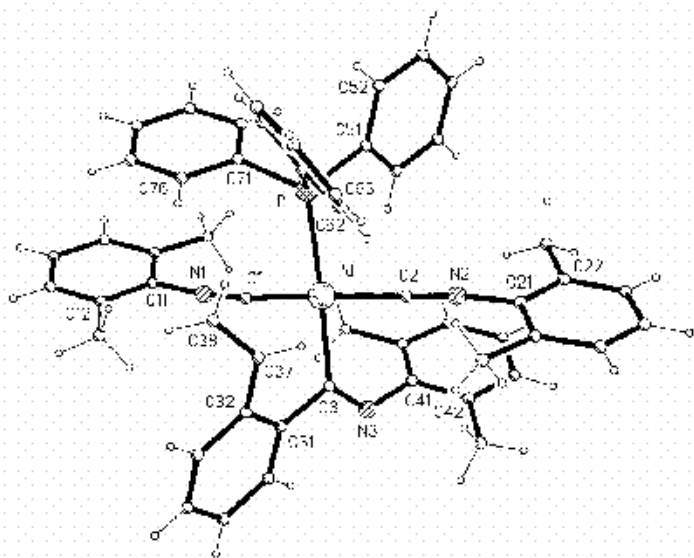
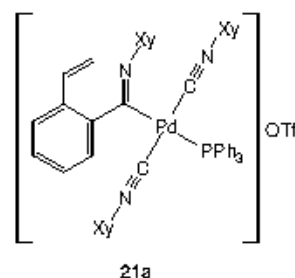


Figure IV.46.  
Crystal structure of **21a**.



Pd-P	2.3991(5)	C(1)-Pd-C(2)	169.67(7)
Pd-C(1)	1.9875(18)	C(1)-Pd-C(3)	87.40(7)
Pd-C(2)	1.9893(17)	C(2)-Pd-C(3)	88.57(7)
Pd-C(3)	2.0726(18)	C(1)-Pd-P	91.10(5)
C(1)-N(1)	1.151(2)	C(2)-Pd-P	93.53(5)
C(2)-N(2)	1.151(2)	C(3)-Pd-P	175.91(5)
C(3)-N(3)	1.259(2)	C(11)-N(1)-C(1)	171.89(18)
C(37)-C(38)	1.331(3)	C(21)-N(2)-C(2)	172.96(18)
C(38)-C(37)-C(32)	125.0(2)	C(41)-N(3)-C(3)	126.64(16)

Table 1.3.  
Selected bond lengths (Å) and angles (°) for **21a**.

The Pd-C-C-C-N ring in **19c**, **20c** and **20d** has an envelope conformation. Other similar structures with palladium,<sup>[23,82]</sup> nickel<sup>[50]</sup> and manganese<sup>[46]</sup> have been published. The N(4)-C(40)-C(30)-N(3) torsion angle is 60.7° in **19c** and **20c** and 53.9° in **20d**, larger than in the similar published palladium structures (36°<sup>[23]</sup> and 43°<sup>[82]</sup>). It has been suggested that this torsion is the first step in the formation of the helicoidal structure in the palladium-catalyzed asymmetric polymerization of isocyanides.<sup>[23]</sup> The Pd-C(50), Pd-C(40) and Pd-N(2) bond lengths are similar in the three complexes.

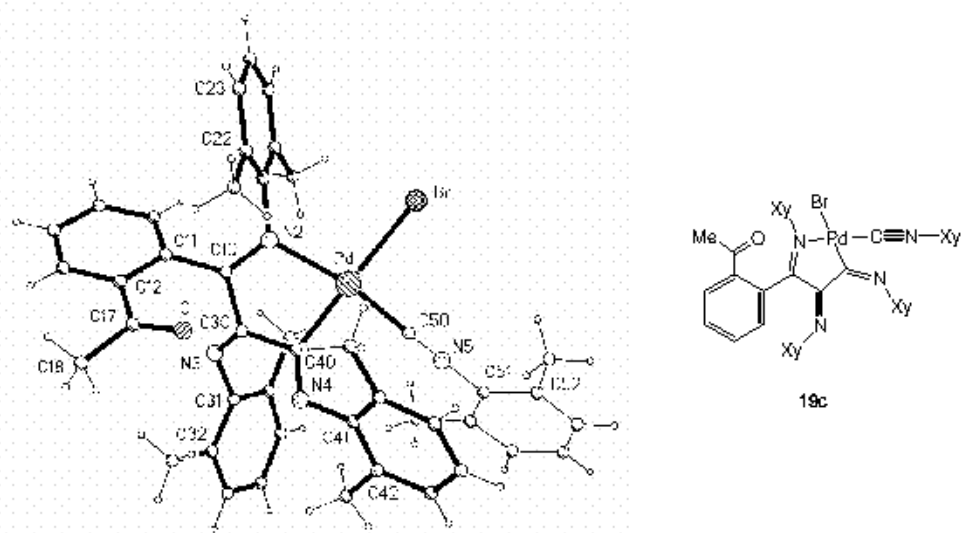


Figure IV.47.  
Crystal structure of 19c.

<b>Pd-Br</b>	2.5390(2)	<b>C(50)-Pd-C(40)</b>	90.54(6)
<b>Pd-C(50)</b>	1.9327(16)	<b>C(40)-Pd-N(2)</b>	80.72(5)
<b>Pd-C(40)</b>	1.9936(15)	<b>C(50)-Pd-Br</b>	89.47(4)
<b>Pd-N(2)</b>	2.1243(12)	<b>C(50)-Pd-N(2)</b>	166.75(6)
<b>O-C(17)</b>	1.217(2)	<b>C(40)-Pd-Br</b>	174.19(4)
<b>N(2)-C(10)</b>	1.2908(19)	<b>N(2)-Pd-Br</b>	100.23(3)
<b>N(3)-C(30)</b>	1.2704(19)	<b>C(10)-N(2)-C(21)</b>	120.62(13)
<b>N(4)-C(40)</b>	1.2624(19)	<b>C(30)-N(3)-C(31)</b>	121.78(13)
<b>N(5)-C(50)</b>	1.150(2)	<b>C(40)-N(4)-C(41)</b>	122.88(13)
<b>N(4)-C(40)-C(30)-N(3)</b>	60.7	<b>C(50)-N(5)-C(51)</b>	177.04(16)

Table I.4.  
Selected bond lengths (Å) and angles (°) for 19c.

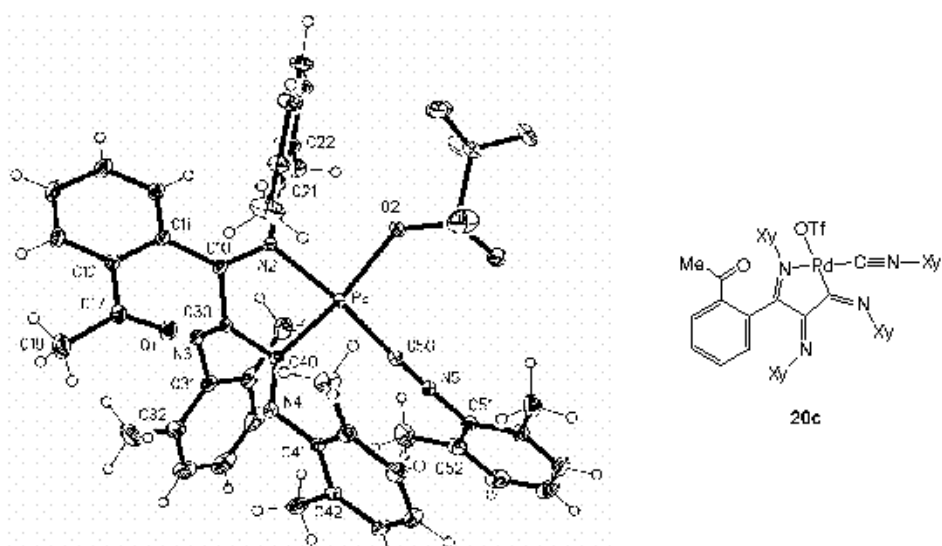


Figure IV.48.  
Crystal structure of 20c.

Pd-O(2)	2.1678(15)	C(50)-Pd-C(40)	92.71(8)
Pd-C(50)	1.959(2)	C(40)-Pd-N(2)	81.56(7)
Pd-C(40)	1.9772(19)	C(50)-Pd-O(2)	94.25(8)
Pd-N(2)	2.0935(16)	C(50)-Pd-N(2)	173.13(7)
O(1)-C(17)	1.221(3)	C(40)-Pd-O(2)	171.54(7)
N(2)-C(10)	1.283(3)	N(2)-Pd-O(2)	91.16(6)
N(3)-C(30)	1.268(3)	C(10)-N(2)-C(21)	123.98(17)
N(4)-C(40)	1.252(2)	C(30)-N(3)-C(31)	121.28(18)
N(5)-C(50)	1.147(3)	C(40)-N(4)-C(41)	123.52(18)
N(4)-C(40)-C(30)-N(3)	60,7	C(50)-N(5)-C(51)	178.1(2)

Table 1.5.  
Selected bond lengths (Å) and angles (°) for **20c**.

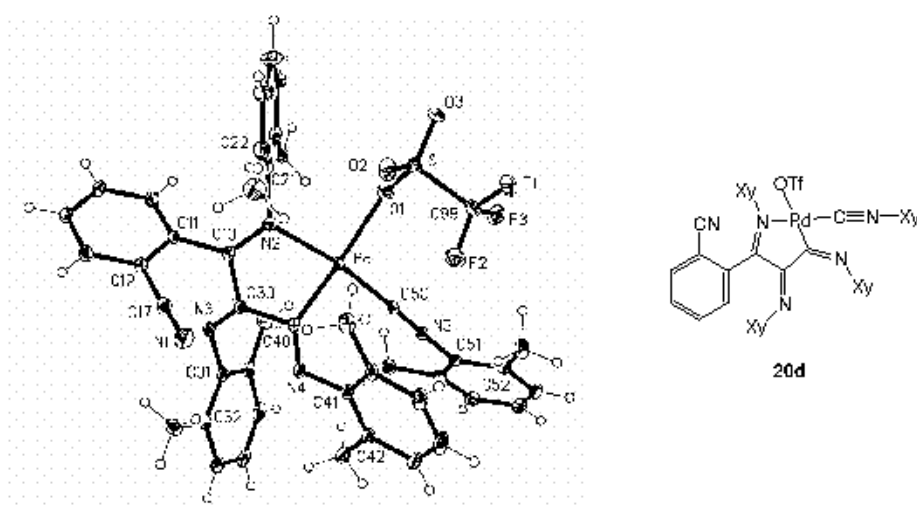


Figure IV.49.  
Crystal structure of **20d**.

Pd-O(1)	2.189(15)	C(50)-Pd-C(40)	90.62(7)
Pd-C(50)	1.9619(19)	C(40)-Pd-N(2)	81.01(7)
Pd-C(40)	1.9681(18)	C(50)-Pd-O(1)	95.32(7)
Pd-N(2)	2.1086(15)	C(50)-Pd-N(2)	168.39(7)
N(1)-C(17)	1.144(3)	C(40)-Pd-O(1)	172.06(7)
N(2)-C(10)	1.291(2)	N(2)-Pd-O(1)	93.81(6)
N(3)-C(30)	1.268(2)	C(10)-N(2)-C(21)	122.84(16)
N(4)-C(40)	1.255(2)	C(30)-N(3)-C(31)	120.53(15)
N(5)-C(50)	1.154(2)	C(40)-N(4)-C(41)	125.34(16)
N(4)-C(40)-C(30)-N(3)	53,9	C(50)-N(5)-C(51)	176.12(19)

Table 1.6.  
Selected bond lengths (Å) and angles (°) for **20d**.

The crystal structures of **22** and **22\*** show a nearly planar arrangement of the isoindolinone ring, the oxygen and the methylenic carbon. This plane forms an angle with the xylyl group of 88° in **22** and 79° in **22\***. The bond lengths and angles are similar to those of other 3-alkylideneisoindolin-1-ones.<sup>[70,83,84]</sup>

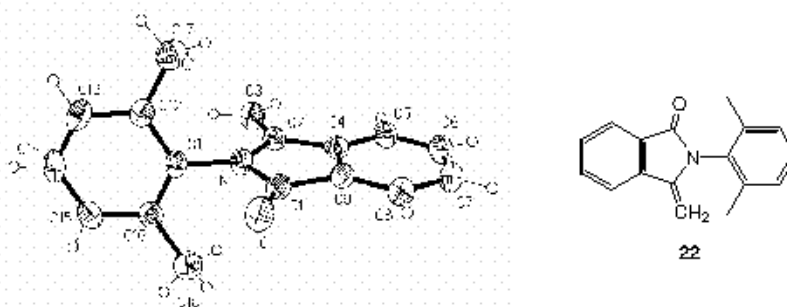


Figure IV.50.  
Crystal structure of **22**.

O-C(1)	1.2152(16)	C(1)-N-C(11)	124.89(11)
C(1)-N	1.3853(17)	C(2)-N-C(11)	122.62(10)
C(1)-C(9)	1.4862(18)	O-C(1)-N	125.25(12)
C(2)-C(3)	1.3260(19)	C(1)-N-C(2)	112.35(11)
C(2)-N	1.4173(16)	C(9)-C(1)-O	129.50(13)
C(2)-C(4)	1.4698(19)	C(3)-C(2)-C(4)	129.61(13)
N-C(11)	1.4355(16)	C(3)-C(2)-N	125.06(12)
N-C(2)-C(4)	105.33(11)	N-C(1)-C(9)	105.25(11)

Table I.7.  
Selected bond lengths (Å) and angles (°) for **22**.

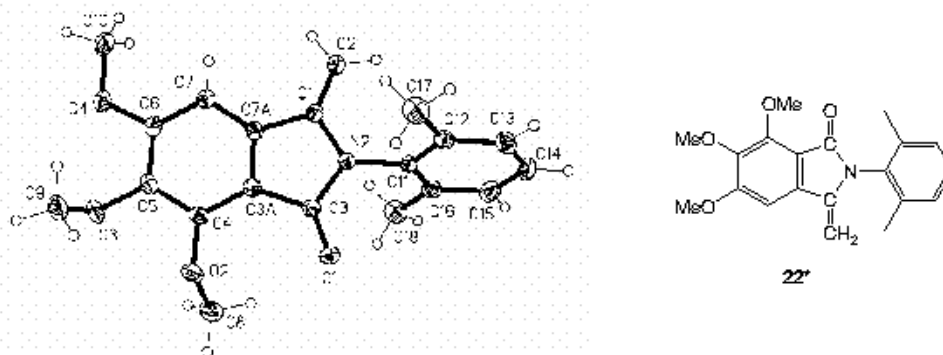


Figure IV.51.  
Crystal structure of **22\***.

O(1)-C(3)	1.2214(14)	C(3)-N(2)-C(11)	123.35(10)
C(3)-N(2)	1.3853(15)	C(1)-N(2)-C(11)	124.18(9)
C(3)-C(3A)	1.4760(16)	O(1)-C(3)-N(2)	124.34(11)
C(1)-C(2)	1.3283(17)	C(3)-N(2)-C(1)	112.26(10)
C(1)-N(2)	1.4171(15)	C(3A)-C(3)-O(1)	130.20(11)
C(1)-C(7A)	1.4713(17)	C(2)-C(1)-C(7A)	129.36(11)
N(2)-C(11)	1.4352(15)	C(2)-C(1)-N(2)	125.51(11)
N(2)-C(1)-C(7A)	105.13(10)	N(2)-C(3)-C(3A)	105.46(10)

Table I.8.  
Selected bond lengths (Å) and angles (°) for **22\***.

In **23a**, the molecules are connected through intermolecular N-H...O=C hydrogen bonds, forming rows. Curiously, this is not the case in the similar compound **23c'**.

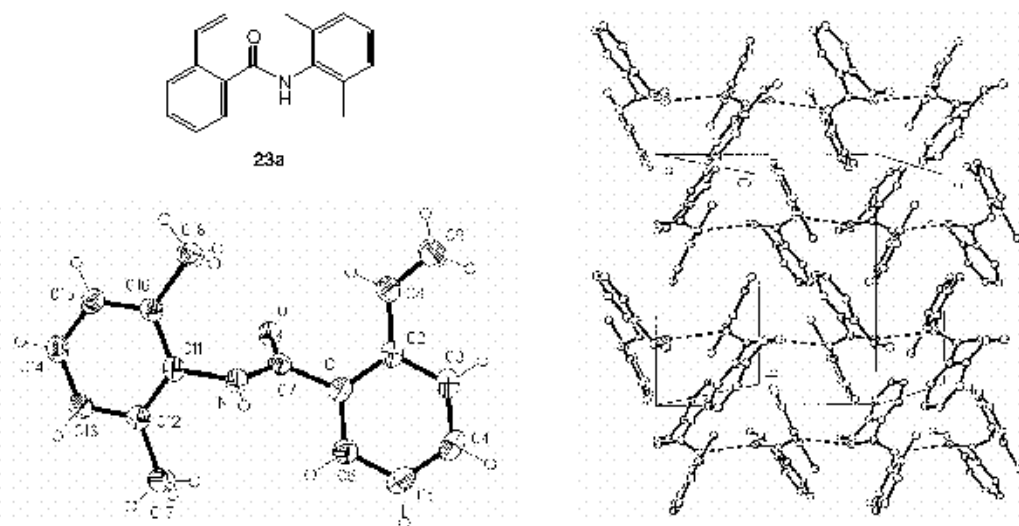


Figure IV.52.  
Crystal structure of 23a.

C(7)-O	1.2348(15)	O-C(7)-N	122.63(12)
C(7)-N	1.3472(17)	O-C(7)-C(1)	121.73(12)
C(1)-C(7)	1.4989(18)	N-C(7)-C(1)	115.56(11)
C(11)-N	1.4381(17)	C(7)-N-C(11)	122.68(11)
C(8)-C(9)	1.319(2)	C(9)-C(8)-C(2)	126.23(14)
N-H	0.887(15)	N-H...O	175.9(13)
N-H...O	2.8839(16)	H...O	1.999(16)

Table I.9.  
Selected bond lengths (Å) and angles (°) For 23a.

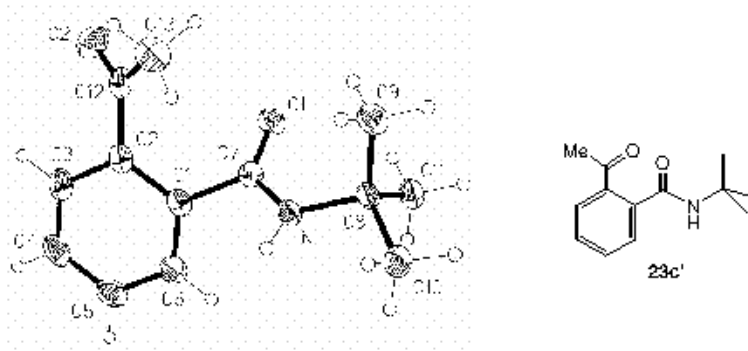


Figure IV.53.  
Crystal structure of 23c'.

C(7)-O(1)	1.2400(16)	O(1)-C(7)-N	124.33(13)
C(7)-N	1.3354(17)	O(1)-C(7)-C(1)	120.11(12)
C(1)-C(7)	1.5033(19)	N-C(7)-C(1)	115.54(12)
C(8)-N	1.4804(17)	C(7)-N-C(8)	124.97(12)
C(12)-O(2)	1.2178(18)	O(2)-C(12)-C(2)	119.03(14)

Table I.10.  
Selected bond lengths (Å) and angles (°) For 23c'.

Complex **17** and its organic derivatives **27** and **28** contain a 3-alkylideneisoindolin-1-one moiety, like **22** and **22\***. This ring is also planar, and the alkylidene C=C bond length is in **17**, **27** and **28** slightly larger than in **22** and **22\*** (~1.36 Å vs ~1.33 Å).

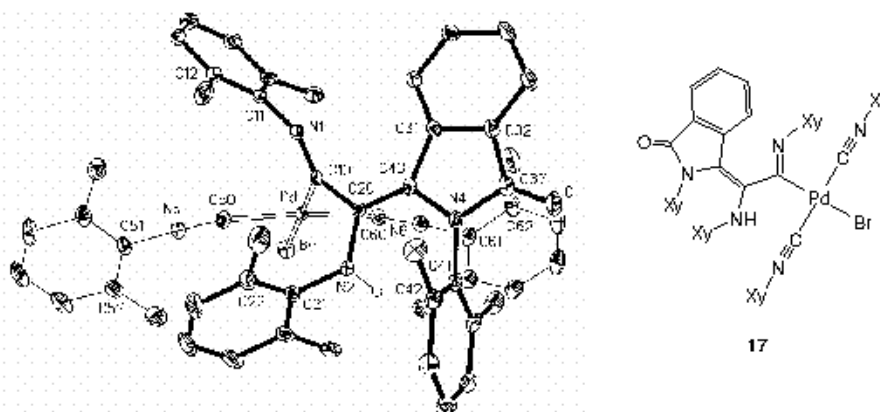


Figure IV.54.  
Crystal structure of **17**.

<b>Pd-Br</b>	2.5288(4)	<b>C(50)-Pd-C(60)</b>	173.50(12)
<b>Pd-C(50)</b>	1.986(3)	<b>C(50)-Pd-C(10)</b>	93.09(11)
<b>Pd-C(60)</b>	1.999(3)	<b>C(60)-Pd-C(10)</b>	90.64(11)
<b>Pd-C(10)</b>	2.031(3)	<b>C(50)-Pd-Br</b>	88.25(9)
<b>O-C(37)</b>	1.220(3)	<b>C(60)-Pd-Br</b>	88.30(8)
<b>C(20)-C(40)</b>	1.368(4)	<b>C(10)-Pd-Br</b>	176.82(7)
<b>N(4)-C(40)</b>	1.439(3)	<b>C(37)-N(4)-C(40)</b>	112.3(2)
<b>N(4)-C(37)</b>	1.384(4)	<b>C(40)-N(4)-C(41)</b>	127.9(2)
<b>N(1)-C(10)</b>	1.267(3)	<b>C(10)-N(1)-C(11)</b>	127.9(3)
<b>N(2)-C(20)</b>	1.378(3)	<b>C(20)-N(2)-C(21)</b>	125.8(2)
<b>N(5)-C(50)</b>	1.150(4)	<b>C(50)-N(5)-C(51)</b>	174.5(3)
<b>N(6)-C(60)</b>	1.151(4)	<b>C(60)-N(6)-C(61)</b>	173.7(3)

Table I.11.  
Selected bond lengths (Å) and angles (°) for **17**.

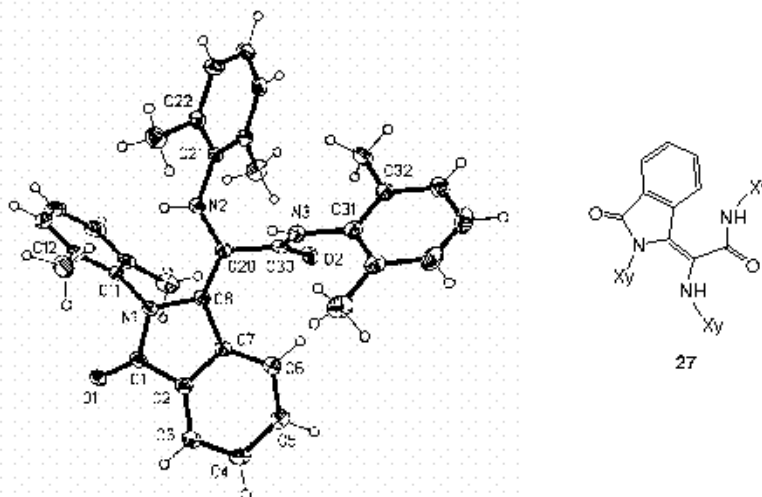


Figure IV.55.  
Crystal structure of **27**.

C(1)-O(1)	1.234(2)	C(1)-N(1)-C(11)	120.86(17)
C(8)-C(20)	1.357(3)	C(8)-N(1)-C(11)	126.79(16)
N(1)-C(1)	1.379(3)	C(2)-C(1)-N(1)	106.00(17)
N(1)-C(8)	1.438(2)	C(1)-N(1)-C(8)	111.79(17)
C(20)-N(2)	1.372(3)	N(1)-C(8)-C(7)	105.17(17)
C(30)-N(3)	1.358(3)	C(30)-N(3)-C(31)	123.47(18)
C(30)-O(2)	1.224(2)	C(20)-N(2)-C(21)	128.62(19)
C(20)-C(30)	1.519(3)		

Table 1.12.  
Selected bond lengths (Å) and angles (°) for 27.

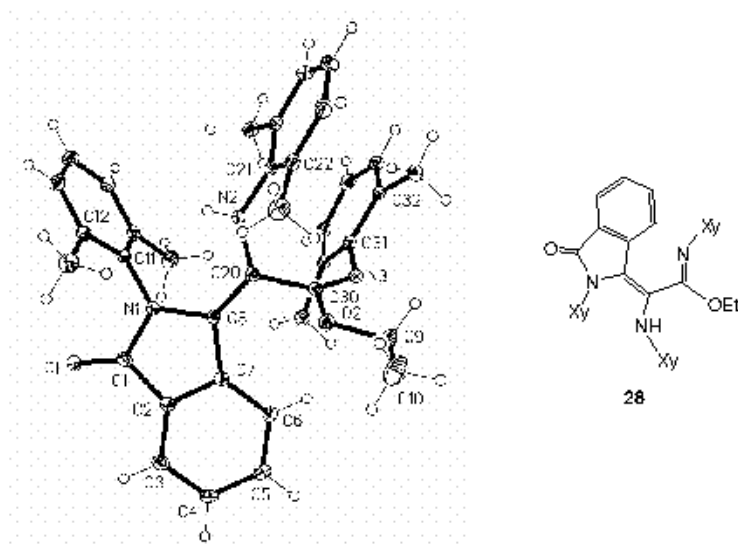


Figure IV.56.  
Crystal structure of 28. Se omiten los hidrógenos para mayor claridad.

C(1)-O(1)	1.222(2)	C(1)-N(1)-C(11)	119.33(14)
C(8)-C(20)	1.358(2)	C(8)-N(1)-C(11)	128.07(13)
N(1)-C(1)	1.390(2)	C(2)-C(1)-N(1)	105.89(14)
N(1)-C(8)	1.440(2)	C(1)-N(1)-C(8)	111.84(13)
C(20)-N(2)	1.386(2)	N(1)-C(8)-C(7)	104.53(13)
C(30)-N(3)	1.265(2)	C(30)-N(3)-C(31)	125.65(15)
C(30)-O(2)	1.352(2)	C(20)-N(2)-C(21)	129.05(15)
C(20)-C(30)	1.514(2)		

Table 1.13.  
Selected bond lengths (Å) and angles (°) for 28.

Although the 3-methylenphtalide 30 had already been described, its X-ray diffraction structure had not been solved until now.

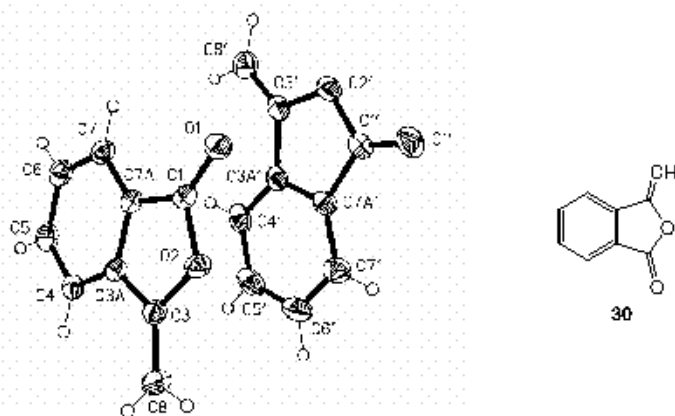


Figure IV.57.  
Crystal structure of **30**.

C(1)-O(1)	1.202(2)	O(1)-C(1)-O(2)	121.18(14)
C(1)-O(2)	1.3804(19)	O(1)-C(1)-C(7A)	131.40(15)
O(2)-C(3)	1.4027(19)	C(1)-O(2)-C(3)	109.98(12)
C(3)-C(8)	1.323(2)	C(8)-C(3)-O(2)	121.57(14)
C(3)-C(3A)	1.463(2)	C(8)-C(3)-C(3A)	131.00(15)
C(1)-C(7A)	1.472(2)	C(7A)-C(1)-O(2)	107.41(13)
		C(3A)-C(3)-O(2)	107.43(13)

Table I.14.  
Selected bond lengths (Å) and angles (°) for **30**.

The crystal structure of the Pd<sup>I</sup> dimer **18** had not been published either, although those of similar complexes [Pd<sub>2</sub>I<sub>2</sub>(CNMe)<sub>4</sub>]<sup>[85]</sup> and [Pd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(CN<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sup>[54]</sup> were known. The Pd-Pd bond length in **18** (2.5269(3) Å) is similar to the value in those complexes (2.533(1) Å and 2.532(2) Å respectively). The coordination around each palladium in **18** is planar, and the dihedral angle between the two coordination planes is 84° (85.3° in [Pd<sub>2</sub>I<sub>2</sub>(CNMe)<sub>4</sub>]<sup>[85]</sup> and 82.7° in [Pd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(CN<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>]<sup>[54]</sup>).

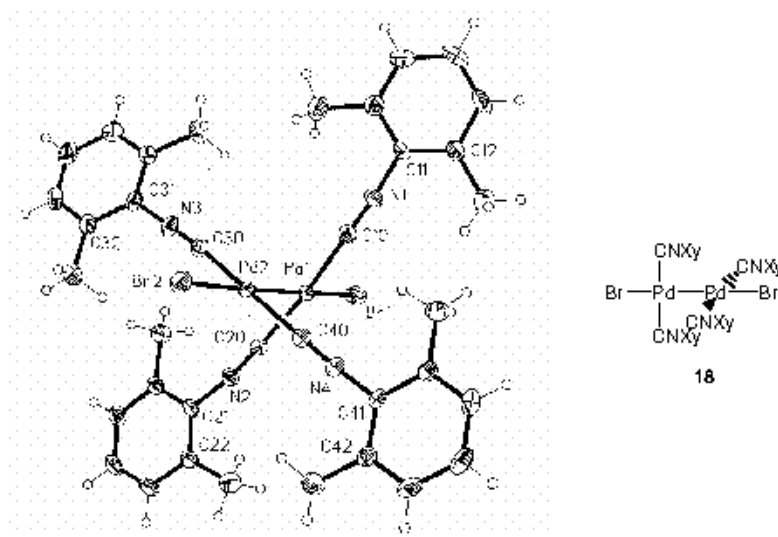


Figure IV.58.  
Crystal structure of **18**.

<b>Pd(1)-Pd(2)</b>	2.5269(3)	<b>C(20)-Pd(1)-C(10)</b>	170.78(8)
<b>Pd(1)-Br(1)</b>	2.5193(3)	<b>C(20)-Pd(1)-Br(1)</b>	97.02(6)
<b>Pd(1)-C(10)</b>	1.966(2)	<b>C(10)-Pd(1)-Br(1)</b>	91.89(6)
<b>Pd(1)-C(20)</b>	1.957(2)	<b>C(20)-Pd(1)-Pd(2)</b>	80.62(6)
<b>Pd(2)-Br(2)</b>	2.5294(3)	<b>C(10)-Pd(1)-Pd(2)</b>	90.36(6)
<b>Pd(2)-C(30)</b>	1.963(2)	<b>Br(1)-Pd(1)-Pd(2)</b>	176.382(9)
<b>Pd(2)-C(40)</b>	1.956(9)	<b>C(40)-Pd(2)-C(30)</b>	170.07(8)
<b>N(1)-C(10)</b>	1.153(2)	<b>C(40)-Pd(2)-Pd(1)</b>	83.23(6)
<b>N(2)-C(20)</b>	1.151(2)	<b>C(30)-Pd(2)-Pd(1)</b>	87.33(6)
<b>N(3)-C(30)</b>	1.155(2)	<b>C(40)-Pd(2)-Br(2)</b>	98.41(6)
<b>N(4)-C(40)</b>	1.161(2)	<b>C(30)-Pd(2)-Br(2)</b>	91.12(6)
<b>C(20)-N(2)-C(21)</b>	172.3(2)	<b>Pd(1)-Pd(2)-Br(2)</b>	177.803(9)
<b>C(30)-N(3)-C(31)</b>	178.8(2)	<b>C(10)-N(1)-C(11)</b>	171.8(2)
		<b>C(40)-N(4)-C(41)</b>	172.9(2)

*Table 1.15.*  
Selected bond lengths (Å) and angles (°) for **18**.

## IV.5. BIBLIOGRAPHY.

1. P. M. Trechel. *Adv. Organomet. Chem.* **1973**, *11*, 21.
2. F. A. Cotton and G. Wilkinson. "Advanced Inorganic Chemistry" 5th ed. pp 255-259 and 1141. J. Wiley & Sons, New York, 1989.
3. C. Elschenbroich and A. Salzer. "Organometallics, A concise Introduction". V. C. H. Weinheim (Alemania), pp. 240-241, Weinheim, New York, 1992.
4. T. Tanase, T. Fukushima, T. Nomura, Y. Yamamoto and K. Kobayashi. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 32.
5. P. M. Maitlis, P. Espinet and M. J. H. Russel in "Comprehensive Organometallic Chemistry", pp. 247 and 275-277, Vol. 6. Pergamon, Oxford, 1982.
6. P. M. Maitlis, P. Espinet and M. J. H. Russel in "Comprehensive Organometallic Chemistry", pp. 280-284, Vol. 6. Pergamon, Oxford, 1982.
7. J. Dupont and M. Pfeffer. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3193.
8. Y. Kayaki, I. Shimizu and A. Yamamoto. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 917.
9. Y. J. Kim, S. W. Song, S. C. Lee, S. W. Lee, K. Osakada and T. Yamamoto. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1775.
10. R. F. Heck. "Palladium Reagents in Organic Synthesis". Academic Press, New York, 1985.
11. J. Tsuji. "Palladium Reagents and Catalysts". John Wiley, Chichester, U. K., 1995.
12. Y. Yamamoto. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 433.
13. E. Negishi, C. Coperet, S. M. Ma, T. Mita, T. Sugihara and J. M. Tour. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5904.
14. K. J. Cavell. *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *155*, 209.
15. A. Yamamoto. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 337.
16. J. H. Groen, B. J. de Jong, J. M. Ernsting, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Vrieze, W. J. J. Smeets and A. L. Spek. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *537*, 3.
17. E. J. Kuhlmann and J. J. Alexander. *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 195.
18. J. Vicente, J. A. Abad, A. D. Frankland and M. C. Ramírez de Arellano. *Chem. Commun.* **1997**, 959.
19. J. Vicente, J. A. Abad, A. D. Frankland and M. C. Ramírez de Arellano. *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3067.
20. P. M. Maitlis, P. Espinet and M. J. H. Russel in "Comprehensive Organometallic Chemistry", pp. 284-292, Vol. 6. Pergamon, Oxford, 1982.
21. J. Vicente, J. A. Abad, K. F. Shaw, J. Gil-Rubio, M. C. Ramírez de Arellano and P. G. Jones. *Organometallics* **1997**, *16*, 4557.
22. Y. Yamamoto and H. Yamakazi. *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 438.
23. Y. Yamamoto, T. Tanase, T. Yanai, T. Asano and K. Kobayashi. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *456*, 287.
24. P. Veyra and C. Floriani. *Organometallics* **1993**, *12*, 4899.
25. J. G. P. Delis, P. G. Aibel, K. Vrieze, P. Vanleeuwen, N. Veldman, A. L. Spek and F. J. R. Vanneer. *Organometallics* **1997**, *16*, 2948.
26. Y. Yamamoto and H. Yamazaki. *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *41*, 229.
27. B. Crociani, M. Sala, A. Polo and G. Bombieri. *Organometallics* **1986**, *5*, 1369.
28. R. Usón, J. Fornies, P. Espinet, L. Pueyo and E. Lalinde. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *299*, 251.
29. S. Otsuka and K. Ataka. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 327.
30. K. Onitsuka, T. Joh and S. Takahashi. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *464*, 247.
31. P. Veya, C. Floriani, A. Chiesivilla and C. Rizzoli. *Organometallics* **1993**, *12*, 4899.
32. J. P. Collman, H. L. S., J. R. Norton and R. G. Finke. "Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry". University Science Books., Mill Valley CA, 1987.
33. J. F. van Baar, J. M. Klerks, P. Overbosch, D. J. Stufkens and K. Vrieze. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *112*, 95.
34. K. Onitsuka, H. Ogawa, T. Joh, S. Takahashi, Y. Yamamoto and H. Yamazaki. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1531.
35. A. Yamamoto. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 1027.

36. Y. Ito, T. Miyake, S. Hatano, R. Shima, T. Ohara and M. Suginome. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11880.
37. F. Takei, K. Yanai, K. Onitsuka and Takahashi. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 983.
38. Y. Yamamoto and H. Yamazaki. *Synthesis* **1976**, 750.
39. K. Gehrig, A. J. Klaus and P. Rys. *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 2603.
40. R. D. O'Sullivan and A. W. Parkins. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 1165.
41. A. Albinati, P. S. Pregosin and R. Rüedi. *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 2046.
42. J. Vicente, J. A. Abad, J. Gil-Rubio, P. G. Jones and E. Bembenek. *Organometallics* **1993**, *12*, 4151.
43. K. Onitsuka, K. Yanai, F. Takei, T. Joh and S. Takahashi. *Organometallics* **1994**, *13*, 3862.
44. J. Vicente, J. A. Abad, B. López-Peláez-de-Dios, E. Martínez-Viviente and P. G. Jones. Accepted in *Organometallics* with minor revisions.
45. P. L. Motz, J. J. Alexander and M. H. Douglas. *Organometallics* **1989**, *8*, 2589.
46. T. M. Becker, J. J. Alexander, J. A. Krause-Bauer, J. L. Nauss and F. C. Wireko. *Organometallics* **1999**, *18*, 5594.
47. Y. Yamamoto and H. Yamakazi. *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 211.
48. S. Otsuka, A. Nakamura and T. Yoshida. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7196.
49. S. Otsuka, A. Nakamura, T. Yoshida, M. Naruto and K. Ataka. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3180.
50. E. Carmona, J. M. Marrin, P. Palma and M. L. Poveda. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *377*, 157.
51. R. Vilar, D. M. P. Mingos and C. J. Cardin. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 4313.
52. V. Durà-Vilà, D. M. P. Mingos, R. Vilar, A. J. P. White and D. J. Williams. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *600*, 198.
53. M. F. Retting and P. M. Maitlis. *Inorg. Synth.* **1990**, *28*, 110.
54. Y. Yamamoto and H. Yamazaki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 1843.
55. S. Otsuka, Y. Tatsuno and K. Ataka. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 6705.
56. T. H. I. Maugh. *Science* **1983**, *220*, 592.
57. T. Ishizone, K. Sugiyama, A. Hirao and S. Nakahama. *Macromolecules* **1993**, *26*, 3009.
58. E. Valencia, M. Shamma and V. Fajardo. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 599.
59. R. Alonso, L. Castedo and D. Domínguez. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 2925.
60. C. J. Moody and G. J. Warellow. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 6089.
61. F. Csende, Z. Szabo and G. Stajer. *Heterocycles* **1993**, *36*, 1809.
62. I. Takahashi, E. Hirano, T. Kawakami and H. Kitajima. *Heterocycles* **1996**, *43*, 2343.
63. J. Epszajn, R. Grzelak and A. Jozwiak. *Synthesis* **1996**, 1212.
64. S. M. Allin, C. J. Northfield, M. I. Page and A. M. Z. Slawin. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4905 and references therein.
65. Z.-P. Zhuang, M.-P. Kung, M. Mu and H.-F. Kung. *J. Med. Chem.* **1998**, *41*, 157.
66. E. Valencia, V. Fajardo, S. Firdous, A. J. Freyer and M. Shamma. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 993.
67. J. M. Thompson and R. C. Heck. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2667 and references therein.
68. A. Couture, E. Deniau and P. Grandclaude. *Tetrahedron* **1992**, *53*, 10313.
69. D. L. Comins, S. P. Joseph and Y. M. Zhang. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 793 and references therein.
70. S. Guha, A. K. Murkherjee, M. W. Khan and N. G. Kundu. *Acta Crystallogr., Sect. C* **1999**, *55*, 818 and references therein.
71. N. G. Kundu, M. W. Khan and R. Mukhopadhyay. *Tetrahedron* **1999**, *55*, 12361 and references therein.
72. P. G. Ciattini, G. Mastropietro, E. Morera and G. Ortar. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3763 and references therein.
73. N. G. Kundu, M. Pal and B. Nandi. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 561 and references therein.
74. Y. Uozumi, E. Mori, M. Mori and M. Shibasaki. *J. Organomet. Chem.* **1990**, *399*, 93.
75. P. G. Ciattini, G. Mastropietro, E. Morera and G. Ortar. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3763.
76. N. G. Kundu and M. Pal. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 86.
77. N. G. Kundu, M. Pal and B. Nandi. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 561.

78. P. Burger and J. M. Baumeister. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *575*, 214.
79. E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, A. Herrera and R. Martínez. "Determinación estructural de compuestos orgánicos" p. 293. Springer-Verlag Ibérica, Barcelona, 2000.
80. E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, A. Herrera and R. Martínez. "Determinación estructural de compuestos orgánicos". pp. 124 and 126. Springer-Verlag Ibérica, Barcelona, 2000.
81. E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, A. Herrera and R. Martínez. "Determinación estructural de compuestos orgánicos". p. 139. Springer-Verlag Ibérica, Barcelona, 2000.
82. T. Tanase, T. Ohizumi, K. Kobayashi and Y. Yamamoto. *Organometallics* **1996**, *15*, 3404.
83. M. W. Khan, S. Guha, A. K. Mukherjee and N. G. Kundu. *Acta Crystallogr. C* **1998**, *54*, 119.
84. N. G. Kundu, M. W. Khan, S. Guha and A. K. Mukherjee. *Acta Crystallogr. C* **1999**, *55*, 239.
85. N. M. Rutherford, M. M. Olmstead and A. L. Balch. *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2833.



## V. SYNTHESIS OF THE FIRST FERROCENE-DERIVED PINCER LIGAND.

### V.1. Introduction.

Pincer complexes have the general structure  $M\{E,C,E\}$  ( $E = N, P, S, O$ ) (Figure V.1 A), where the carbon atom belongs to an aryl group. The most common structure is represented in Figure V.1 B (additional substituents can be present in the aromatic ring or in the methylenic carbons).

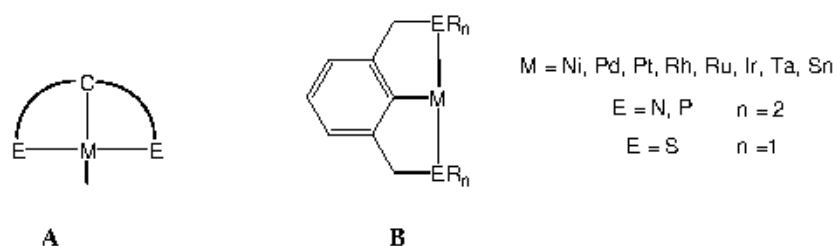


Figure V.1.  
A. General structure of pincer complexes. B: Most common structure in the described complexes.

There are many compounds of this type, especially with PCP,<sup>[1-3]</sup> and SCS<sup>[4,5]</sup> ligands. There are also examples with mixed ligands such as PCN.<sup>[6,7]</sup> Due to their restricted geometry, pincer ligands have interesting properties. For example, they are able to stabilize uncommon geometries and oxidation states in the metal, such as  $Ni^{III}$  or  $Pt^{IV}$ ,<sup>[8-10]</sup> as well as complexes with weakly coordinating ligands.<sup>[11]</sup>

Pincer complexes with PCP ligands have been extensively studied since the first ones were published in 1976.<sup>[12]</sup> There are examples with rhodium,<sup>[12,13]</sup> iridium,<sup>[12-14]</sup> ruthenium,<sup>[15,16]</sup> nickel,<sup>[12,17-19]</sup> platinum<sup>[12,17,18,20]</sup> and palladium.<sup>[12,17,18,20,21]</sup> In these compounds, the insertion of the metal into the aryl carbon-hydrogen bond is favoured by the adjacent phosphines,<sup>[17]</sup> forming very stable complexes with interesting characteristics. For example, their photochemical properties<sup>[22,23]</sup> and their supramolecular chemistry have been studied.<sup>[24,25]</sup> Besides, the tridentate ligand hinders processes like the dissociation of the phosphines or the reductive elimination of the aromatic ring, allowing the study of reactions which would not be possible with monodentate phosphines.<sup>[26]</sup> But the main characteristic of these complexes is that they catalyze important processes such as C-H bond activations of hydrocarbons,<sup>[27,28]</sup> dehydrogenations,<sup>[29-31]</sup> reduction of  $CO_2$ <sup>[32]</sup> and, when the metal is palladium, Heck reactions.<sup>[33,34]</sup> Chiral variants of these ligands have also been prepared and used in catalytic asymmetric reactions. For example, palladium complexes with quiral oxazoline

NCN ligands catalyze the addition of  $\alpha$ -cyanocarboxylates to methylvinylketones, with ee of 36%,<sup>[35]</sup> and quiral PCP ligands have been employed in palladium-catalyzed asymmetric aldolic reactions, with ee of 71%.<sup>[36-38]</sup> In these reactions, the polydentate pincer ligand surrounds the metal generating an electronically and sterically well defined cavity, which determines the nature of the reagents and products which can fit into it, and, thus, the result of the reaction. These steric and electronic properties can be tuned through a variation in the structure of the ligand, its substituents and donor atoms. One of the main areas of research in homogeneous catalysis is precisely the design and synthesis of new polydentate ligands for the generation of highly active and selective complexes. For example, a higher homologue of the ligands in Figure V.1 B, a derivative of cycloheptatriene (Figure V.2) has been prepared, and the reactivity of its iridium complexes has been studied.<sup>[39]</sup>

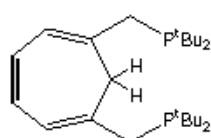


Figure V.2.  
Pincer ligand derived from cycloheptatriene.

Since its discovery, ferrocene has played an important role in many areas of synthetic and materials chemistry, due to its stability and its easy derivatization.<sup>[40]</sup> For example, quiral phosphines derived from ferrocene, such as the P,N and P,P ligands of Figure V.3, are very important in homogeneous catalysis.<sup>[41-44]</sup>

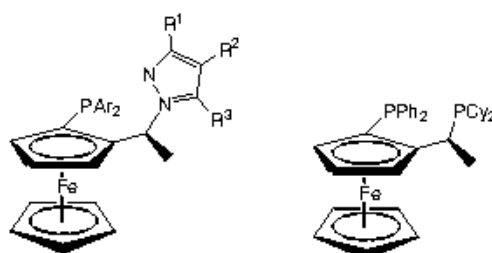


Figure V.3.  
Examples of quiral chelate ligands derived from ferrocene.

One of the most active research groups in the field of pincer ligands is that of Gerard van Koten, in Utrecht.<sup>[1-3, 8, 10, 15, 34]</sup> The group of John M. Brown, in the Dyson Perrins Laboratory (University of Oxford), is also dedicated to the design of new ligands and the study of the applications of their complexes in homogeneous catalysis.<sup>[45-50]</sup> During a short stay in this group the synthesis of the first ferrocene-derived pincer ligand, 1,3-bis[(di-*tert*butylphosphino)methyl]ferrocene (**31**) was carried out, as described in this chapter. Its coordination and catalytic chemistry is actually being studied in a collaboration between the two mentioned groups.

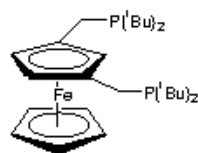


Figure V.4.  
1,3-bis[(di-tertbutylphosphino)methyl]ferrocene, 31.

## V.2. Synthesis of 1,3-bis[(di-tertbutylphosphino)methyl]ferrocene (31).

General methods for the preparation of 1,3-disubstituted ferrocenes are severely lacking. There are two possible approaches:

A. Substitution in a cyclopentadienyl ring of a ferrocene derivate.

B. Substitution of a whole ring of the ferrocene by a 1,3-disubstituted cyclopentadiene derivative.

In the **approach A**, it turns out to be very difficult to isolate 1,3-disubstituted ferrocenes free from contamination by other regioisomers on a preparative scale. Thus, acetylation of ferrocene in the presence of an excess of AcOCl and AlCl<sub>3</sub> leads to the formation of two isomeric diacetylferrocenes: 1,1'-diacetylferrocene and 1,2-diacetylferrocene.<sup>[51]</sup> Acetylation of monoethylferrocene with one equivalent of AcOCl and AlCl<sub>3</sub> leads to the formation of three isomeric acetylethylferrocenes: 1-acetyl-1'-ethylferrocene, 1-acetyl-2-ethylferrocene and 1-acetyl-3-ethylferrocene, which are very difficult to separate by chromatography.<sup>[51,52]</sup> In fact, only Hisatome *et al.* have reported the separation of the predominant 1,3 isomer using a long chromatography column.<sup>[53]</sup> This product can be oxidised to 1,3-diacetylferrocene with MnO<sub>2</sub> (the reaction takes 17 days!)[<sup>52,53</sup>] and then converted to other 1,3-derivatives, among them 1,3-bis(hydroxymethyl)ferrocene and 1,3-bis(bromomethyl)ferrocene.<sup>[53]</sup>

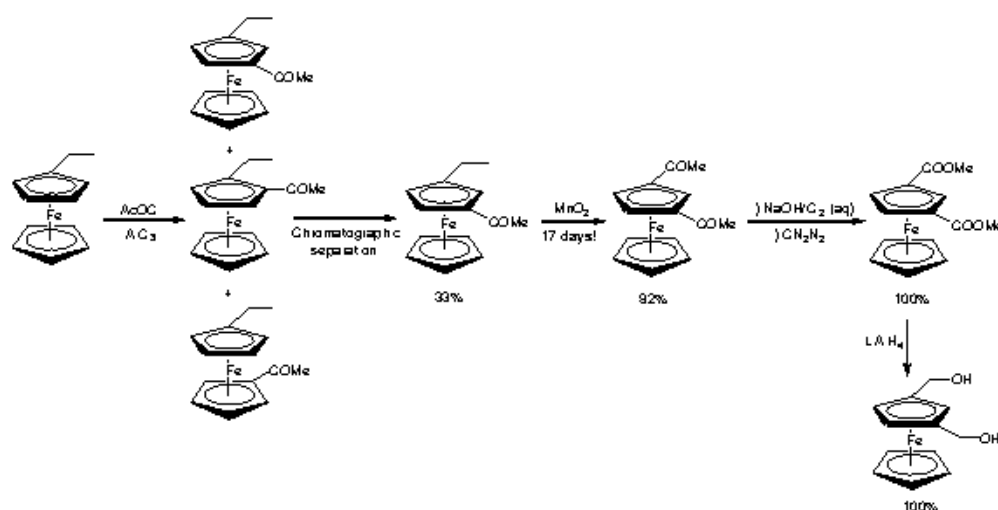


Figure V.5.

Synthesis of 1,3-bis(hydroxymethyl)ferrocene from ethylferrocene, through several steps which include a chromatographic separation of three isomers and an oxidation with MnO<sub>2</sub> which requires 17 days.<sup>[53]</sup>

In the **approach B** (Figure V.6), one of the cyclopentadienyl rings of the ferrocene can be first substituted by an arene, for example *p*-xylene, which can then be displaced by a 1,3-disubstituted cyclopentadiene derivative, for example, 2-(ethoxycarbonyl)-6-(dimethylamino)pentafulvene (**II**), affording 1-(ethoxycarbonyl)-3-(formyl)ferrocene (**IV**).<sup>[54,55]</sup> This can then be transformed into other products, among them 1,3-*bis*[(*tert*-butylphosphine)methyl]ferrocene (**31**). One of the intermediates in this process is 1,3-*bis*(hydroxymethyl)ferrocene (**V**), which was accessible through approach A. However, the doubts about the chromatographic separation step in that approach, as well as the long time required for the oxidation with MnO<sub>2</sub> prompted us to choose approach B for the synthesis of **31**.

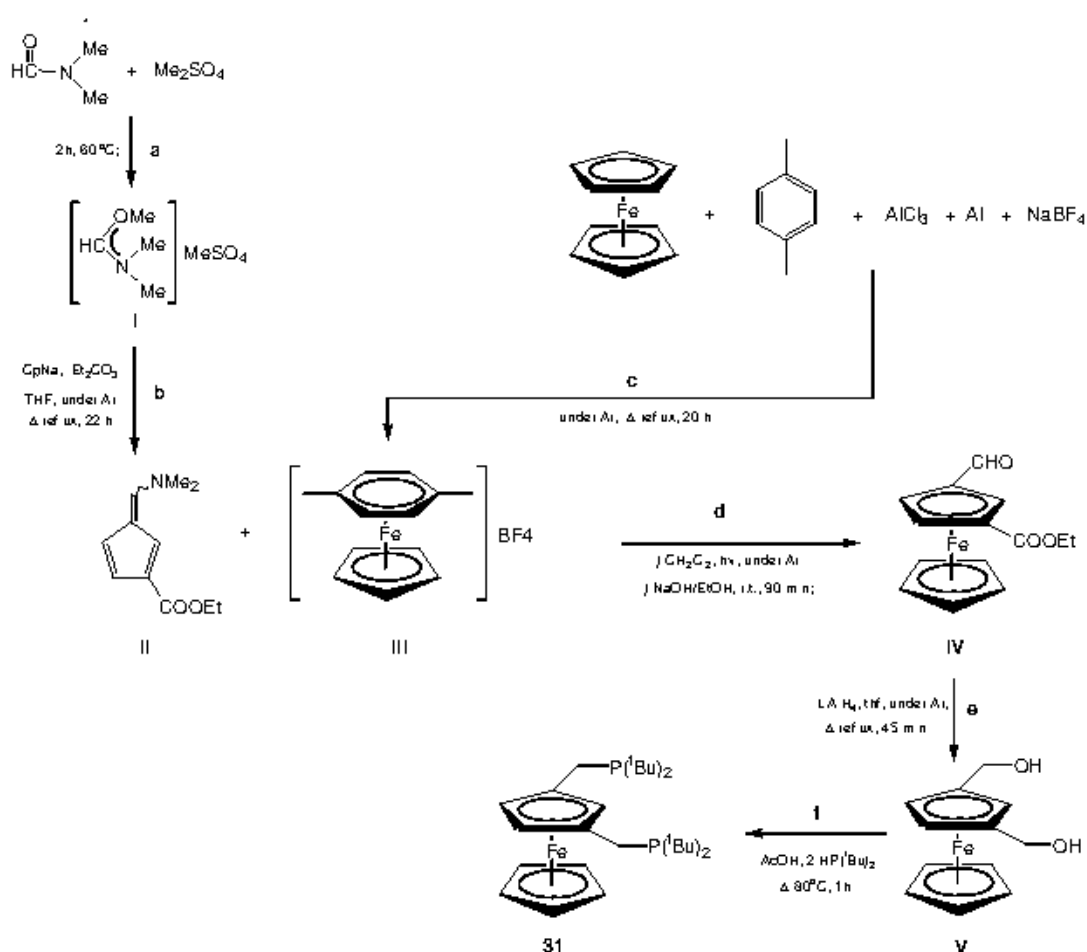


Figure V.6.

Pasos seguidos para la síntesis de 1,3-*bis*[(*tert*-butilfosfino)metil]ferroceno, **31**.

Step **a** consists in the synthesis of methylsulphate of dimethylaminomethoxycarbenium (**I**), by reaction of N,N-dimethylformamide with dimethylsulphate, following a procedure described by Brederick in 1961.<sup>[56]</sup> In step **b**, **I** is reacted with NaCp and Et<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, in dry thf and under Ar, affording a mixture of 1- and 2-(ethoxycarbonyl)-6-(dimethylamino)pentafulvenes, both of them as a mixture of the

*Z/E* isomers. The two products are separated by column chromatography and the yield for 2-(ethoxycarbonyl)-6-(dimethylamino)pentafulvene (**II**) is 20%.<sup>[55]</sup>

By reaction of ferrocene and *p*-xylene, in the presence of AlCl<sub>3</sub> and Al, followed by substitution of the [AlCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> anion by [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [CpFe(*p*-xylene)]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (**III**) is obtained (step **c**, yield: 38%).<sup>[57-59]</sup> Substitution of the *p*-xylene ligand from **III** by the pentafulvene **II** through a photochemical reaction (step **d**), and the subsequent hydrolysis with NaOH in EtOH afford 1-(ethoxycarbonyl)-3-(formyl)ferrocene (**IV**).<sup>[55,60]</sup> This product can be selectively reduced to 1,3-bis(hydroxymethyl)ferrocene (**V**) with three equivalents of LiAlH<sub>4</sub> (step **e**). Finally, **V** can be transformed into 1,3-bis[(di-*tert*butylphosphino)methyl]ferrocene (**31**), by reaction with AcOH (generation of the diacetate *in situ*) and addition of HP(<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub> (step **f**, yield: 62%).

The results presented in this Chapter have been submitted to *Chem. Commun.*<sup>[61]</sup>

### V.3. Bibliography.

1. D. M. Grove, G. van Koten, J. N. Louwen, J. G. Noltes, A. L. Spek and H. J. C. Ubbels. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 6609.
2. M. C. Lagunas, R. A. Gossage, A. L. Spek and G. Vankoten. *Organometallics* **1998**, *17*, 731.
3. P. Steenwinkel, H. Kooijman, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, D. M. Grove and G. Van Koten. *Organometallics* **1998**, *17*, 5411.
4. J. Dupont and M. Pfeffer. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3193.
5. G. R. Giesbretch, G. S. Hanan, J. E. Kickham and S. J. Loeb. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3286.
6. M. D. Fryzuk and K. Joshi. *Organometallics* **1989**, *8*, 722.
7. M. Gandelman, A. Vigalok, L. J. W. Shimon and D. Milstein. *Organometallics* **1997**, *16*, 3981.
8. D. M. Grove, G. van Koten, R. Zoet, N. W. Murall and A. J. Welch. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1379.
9. G. Van Koten, J. Terheijden, J. A. M. Van Beek, I. C. M. Wehman-Ooyevaar, F. Muller and C. H. Stam. *Organometallics* **1990**, *9*, 903.
10. M. H. P. Rietveld, D. M. Grove and G. van Koten. *New J. Chem.* **1997**, *21*, 751.
11. A. Vigalok, Y. Ben-David and D. Milstein. *Organometallics* **1996**, *15*, 1839.
12. C. J. Moulton and B. L. Shaw. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020.
13. A. R. Kennedy, R. J. Cross and K. W. Muir. *Inorg. Chim. Acta.* **1995**, *231*, 207.
14. B. Rybtchinski, Y. Bendavid and D. Milstein. *Organometallics* **1997**, *16*, 3786.
15. T. Karlen, P. Dani, D. M. Grove, P. Steenwinkel and G. van Koten. *Organometallics* **1996**, *15*, 5687.
16. D. G. Gusev, M. Madott, F. M. Dolgushin, K. A. Lyssenko and M. Y. Antipin. *Organometallics* **2000**, *19*, 1734.
17. H. Rimml and M. Venanzi. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *259*, C6.
18. H. Rimml and M. Venanzi. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *260*, C52.
19. A. R. Kennedy, R. J. Cross and K. W. Muir. *Inorg. Chim. Acta.* **1995**, *231*, 195.
20. R. J. Cross, A. R. Kennedy and K. W. Muir. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *487*, 227.
21. H. B. Kraatz and D. Milstein. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *488*, 223.
22. J. P. Collin, M. Beley, J. P. Sauvage and F. Barigelletti. *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *186*, 91.
23. T. Karlen, A. Ludi, H. U. Gudel and H. Riesen. *Inorg. Chem.* **1992**, *30*, 2250.
24. A. F. Williams, C. Piguet and G. Bernardelli. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *30*, 1490.
25. S. J. Loeb and G. K. H. Shimizu. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 1395.
26. W. D. Cotter, L. Barbour, K. L. McNamara, R. Hechter and R. J. Lachicotte. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11016.
27. S. Nemah, C. Jensen, E. Binamira-Soriaga and W. C. Kaska. *Organometallics* **1983**, *2*, 1442.
28. B. Rybtchinski, A. Vigalok, Y. Ben-David and D. Milstein. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12406.
29. M. Gupta, C. Hagen, R. J. Fleisher, W. C. Kaska and C. M. Jensen. *Chem. Commun.* **1996**, 2083.
30. D. W. Lee, W. C. Kaska and C. M. Jensen. *Organometallics* **1998**, *17*, 1.
31. C. M. Jensen. *Chem. Commun.* **1999**, 2443.
32. W. C. Kaska, S. Nemah, A. Shirazi and S. Potuznik. *Organometallics* **1988**, *7*, 13.
33. M. Ohff, A. Ohff, M. E. van der Boom and D. Milstein. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11687.
34. I. P. Beletskaya, A. V. Chuchurjukin, H. P. Dijkstra, G. P. M. van Klink and G. van Koten. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1075.
35. M. A. Stark and C. J. Richards. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5881.
36. F. Gorla, A. Togni, L. M. Venanzi, A. Albinati and F. Lianza. *Organometallics* **1994**, *13*, 1607.
37. J. M. Longmire and X. M. Zhang. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1725.
38. J. M. Longmire, X. M. Zhang and M. Y. Shang. *Organometallics* **1998**, *17*, 4374.
39. S. Nemeh, R. J. Fleisher, K. Gierling, C. Maichlemossmmer, H. A. Mayer and W. C. Kaska. *Organometallics* **1998**, *17*, 2003.
40. A. Togni and T. Hayashi, "Ferrocenes. Homogeneous Catalysis. Organic Synthesis. Materials Science.," VCH, Weinheim, 1995.

41. H. C. L. Abbenhuis, A. Togni, B. Müller, A. Albinati, U. Burckhardt and V. Gramlich. *Organometallics* **1994**, *13*, 4481.
42. A. Togni, C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert and A. Tijani. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4062.
43. U. Burckhardt, L. Hintermann, A. Schnyder and A. Togni. *Organometallics* **1995**, *14*, 5415.
44. P. E. Blöchl and A. Togni. *Organometallics* **1996**, *15*, 4125.
45. J. M. Valk, G. A. Whitlock, T. P. Layzell and J. M. Brown. *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 2593.
46. U. Berens, J. M. Brown, J. M. Long and R. Selke. *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 285.
47. J. M. Brown and J. C. P. Laing. *J. Organomet. Chem.* **1997**, *529*, 435.
48. T. D. W. Claridge, J. M. Long, J. M. Brown, D. Hibbs and M. B. Hursthouse. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 4035.
49. E. Fernandez, K. Maeda, M. W. Hooper and J. M. Brown. *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1840.
50. D. Carmichael, H. Doucet and J. M. Brown. *Chem. Commun.* **1999**, 261.
51. M. Rosenblum and R. B. Woodward. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5443.
52. A. N. Nesmeyanov, E. V. Leonova, N. S. Kochetkova, A. I. Malkova and A. G. Makarovskaya. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *96*, 275.
53. M. Hisatome, O. Tachikawa, M. Sasho and K. Yamakawa. *J. Organomet. Chem.* **1981**, *217*, C17.
54. W. E. Lindsell and L. Xinxin. *J. Chem. Research (S)* **1998**, 462, *J. Chem. Research (M)* 0423.
55. P. Bickert, B. Hildebrandt and K. Hafner. *Organometallics* **1984**, *3*, 653.
56. H. Bredereck, F. Effenberg and G. Simchen. *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 493.
57. A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau and I. N. Bolesova. *Dokl. Akad. Nauk. SSR* **1963**, *149*, 615 (267 en la traducción inglesa).
58. A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau and I. N. Bolesova. *Tetrahedron Lett.* **1963**, *25*, 1725.
59. I. U. Khand, P. L. Pauson and W. E. Watts. *J. Chem. Soc. C* **1968**, 2257.
60. T. P. Gill and K. R. Mann. *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3007.
61. E. Martínez-Viviente, E. J. Farrington, B. S. Williams, G. van Koten and J. M. Brown. Submitted to *Chem. Commun.*



## VII. CONCLUSIONS

1. The following *ortho*-substituted arylpalladium(II) complexes have been prepared through oxidative addition reactions of the aryl bromides  $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrY}$  ( $Y = \text{CH}=\text{CH}_2$  **a**,  $\text{CHO}$  **b**,  $\text{C}(\text{O})\text{Me}$  **c**,  $\text{CN}$  **d** and  $\text{CH}=\text{CHPh}$  **e**) to  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$  in the presence of two equivalents of phosphine ( $\text{PR}_3$ ) or one equivalent of a N-donor chelate ligand (N—N): *trans*- $[\text{PdBr}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{Y})\text{-2}\}(\text{PR})_2]$  ( $\text{R} = \text{Ph}$ , **1a,b,c,d**;  $\text{R} = p\text{-Tol}$ , **1a'**) and  $[\text{PdBr}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{Y})\text{-2}\}(\text{N—N})]$  (N—N = **bpy**, **2b,c,d,e**; N—N = **tmeda**, **2b',d',e'**).

2. The dimeric arylcomplexes  $[\text{Pd}(\mu\text{-Br})\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{Y})\text{-2}\}(\text{PPh}_3)_2]$  (**3b,c,d**) have been obtained by reaction of  $[\text{PdCl}_2(\text{NCPH})_2]$  with **1b**, **1c** and **1d**. These compounds are not accessible through oxidative addition in the presence of one equivalent of  $\text{PPh}_3$ .

3. If the oxidative addition of  $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{BrY}$  ( $Y = \text{CHO}$ ,  $\text{CN}$ ) to  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$  is carried out in the presence of just one equivalent of  $\text{P}(o\text{-Tol})_3$ , the dimeric arylcomplexes  $[\text{Pd}(\mu\text{-Br})\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{Y})\text{-2}\}\{\text{P}(o\text{-Tol})_3\}_2]$  (**3b'',d''**) are obtained. When  $Y = \text{C}(\text{O})\text{Me}$ , the same reaction gives the cyclopalladated monomer  $[\text{PdBr}\{\kappa^2\text{-C,O-C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{O})\text{Me})\text{-2}\}\{\text{P}(o\text{-Tol})_3\}]$  (**4c''**).

4. The Wittig reactions between the ylide  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHPh}$  and **2b,b'** are described. These reactions give the *ortho*-(2-phenylvinyl)phenylcomplexes **2e,e'** respectively, which were also accessible through oxidative addition reactions.

5. In the reaction of **2c** with  $\text{NaOMe}$  the 3-palladaindan-1-one  $[\text{Pd}\{\kappa^2\text{-C,C-C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{O})\text{CH}_2)\text{-2}\}(\text{bpy})]$  (**5c**) has been obtained.

6. The cationic derivatives  $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{Y})\text{-2}\}(\text{bpy})(\text{py})]\text{OTf}$  (**6b,e**) have been prepared by reaction of **2b,c** with **py** in the presence of  $\text{TlOTf}$ . The complex  $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{-2}\}(\text{bpy})(\text{PPh}_3)]\text{OTf}$  (**8a**) is formed in the reaction of **1a** with **bpy** and  $\text{TlOTf}$ . The addition of  $\text{TlOTf}$  to **2c** gives the cyclopalladated complex  $[\text{Pd}\{\kappa^2\text{-C,O-C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{O})\text{Me})\text{-2}\}(\text{bpy})]\text{OTf}$  (**7c**), while in the analogous reaction with **2b** there is no cyclopalladation.

7. In the trimeric complexes *cis*- and *trans*- $[\text{Pd}\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})\text{-2}\}[\eta^2\text{-}[\text{Pd}(\mu\text{-Br})\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN})\text{-2}\}(\text{PPh}_3)]_2](\text{PPh}_3)]\text{OTf}$  (**9d-9d\***), which could not be separated, the dimer **3d** is acting as a chelating ligand towards the fragment that results from the loss of the Br bridges. These products are obtained in the reaction of **3d** with  $\text{TlOTf}$ , and no similar complexes are known. It has not been possible to prepare other compounds where **3d** also acts as a chelating ligand. In the similar reaction with **3c**, the aquo-complex  $[\text{Pd}\{\kappa^2\text{-C,O-C}_6\text{H}_4(\text{C}(\text{O})\text{Me})\text{-2}\}(\text{PPh}_3)(\text{OH}_2)]\text{OTf}$  (**10c**) is obtained.

8. The  $^{13}\text{C}$  chemical shifts of complexes **2** have been assigned through HMQC and HMBC experiments. After an analysis of these data, it has been concluded that the chemical shifts for the aryl carbon atoms in  $\text{Pd}^{\text{II}}$  aryl complexes are not related with a strong  $\pi$ -donor effect from the palladium atom into the aryl ring. They depend on small changes in the molecular orbitals, produced by weak  $\pi$  interactions with the palladium orbitals, and which affect the paramagnetic contribution to the total screening constant.

9. The reactivity of the neutral complexes **2b** and **2c**, as well as their pyridine cationic derivatives **6b** and **6c**, with  $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ ,  $\text{EtC}\equiv\text{CEt}$  and  $\text{PhC}\equiv\text{CMe}$  in the presence of  $\text{TiOTf}$  is described. **2b** gave mainly the indenols 1-*H*-2,3-diphenylinden-1-ol (**11a**), 1-*H*-2,3-diethylinden-1-ol (**11b**) and 1-*H*-2-phenyl-3-methylinden-1-ol (**11c**); **2c** gave the indenols 1-methyl-2,3-diphenyl-1-*H*-inden-1-ol (**13a**), 1-methyl-2,3-diethyl-1-*H*-inden-1-ol (**13b**) and 2-phenyl-1,3-dimethyl-1-*H*-inden-1-ol (**13c**); **6b** gave the indenones 2,3-diphenylinden-1-one (**12a**), 2,3-diethylinden-1-one (**12b**) and 2-phenyl-3-methylinden-1-one (**12c**), and **6c** gave the indenol **13c**. The reactions with  $\text{PhC}\equiv\text{CMe}$  were all regioselective. The formed regioisomer was determined through NOE-Diff and HMBC experiments.

10. The reactions of complexes **2e** and **2e'** with the symmetric alkynes  $\text{RC}\equiv\text{CR}$  ( $\text{R}=\text{H}$ , Me, Et and Ph) give complexes  $[\text{Pd}(\eta\text{-C}_9\text{H}_4\text{Bz-1-R}_2\text{-2,3})(\text{bpy})]\text{OTf}$  ( $\text{R}=\text{H}$ , **14a**;  $\text{R}=\text{Me}$ , **14b**;  $\text{R}=\text{Et}$ , **14c**;  $\text{R}=\text{Ph}$ , **14d**) and  $[\text{Pd}(\eta\text{-C}_9\text{H}_4\text{Bz-1-R}_2\text{-2,3})(\text{tmeda})]\text{OTf}$  ( $\text{R}=\text{H}$ , **14a'**;  $\text{R}=\text{Me}$ , **14b'**;  $\text{R}=\text{Et}$ , **14c'**;  $\text{R}=\text{Ph}$ , **14d'**) respectively. With the asymmetric alkyne  $\text{PhC}\equiv\text{CMe}$  the reactions are regioselective, giving  $[\text{Pd}(\eta\text{-C}_9\text{H}_4\text{Bz-1-Me-2-Ph-3})(\text{N}-\text{N})]\text{OTf}$  ( $\text{N}-\text{N}=\text{bpy}$ , **14e**;  $\text{N}-\text{N}=\text{tmeda}$ , **14e'**) with **2e** and **2e'** respectively. The reaction of **2e'** with  $\text{PhC}\equiv\text{CH}$  is also regioselective, giving  $[\text{Pd}(\eta\text{-C}_9\text{H}_5\text{Bz-1-Ph-3})(\text{tmeda})]\text{OTf}$  (**14f'**); with **2e**, however, a mixture of the two possible regioisomers,  $[\text{Pd}(\eta\text{-C}_9\text{H}_5\text{Bz-1-Ph-3})(\text{bpy})]\text{OTf}$  (**14f**) and  $[\text{Pd}(\eta\text{-C}_9\text{H}_5\text{Bz-1-Ph-2})(\text{bpy})]\text{OTf}$  (**14f\***), is obtained. According to the X-ray diffraction data of **14e** and **14f'**, the hapticity of the indenyl ligand is between  $\eta^3$  and  $\eta^5$ , although closer to  $\eta^3$ . In view of these results, the following new scale for the tendency of a CR group of an alkyne to bond to the carbon when the alkyne inserts into a carbon-palladium bond has been proposed:  $\text{CO}_2\text{Et} \sim \text{CHO} \sim \text{C}(\text{O})\text{Me} \sim \text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Me-4} > \text{Me} \sim \text{Et} > \text{Ar} > {}^1\text{Bu} \sim \text{SiR}_3 > \text{H}$ .

11. The insertion reactions of  $\text{XyNC}$  and, to a less extent,  ${}^1\text{BuNC}$ , into the carbon-palladium bond of complexes **1a-c**, **2b-c**, **3c,d**, and **8a** have been studied. Several types of complexes have been obtained: monoinserted complexes with a bpy ligand,  $[\text{PdBr}[\text{C}(=\text{NXy})\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{Y})\text{-2}\}](\text{bpy})]$  ( $\text{Y}=\text{C}(\text{O})\text{Me}$ , **15c**,  $\text{Y}=\text{CN}$ , **15d**); monoinserted complexes with isocyanide ligands *trans*- $[\text{PdBr}[\text{C}(=\text{NR})\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{Y})\text{-2}\}](\text{CNR})_2]$  ( $\text{R}=\text{Xy}$ ,  $\text{Y}=\text{CH}=\text{CH}_2$ , **16a**;  $\text{R}={}^1\text{Bu}$ ,  $\text{Y}=\text{CH}=\text{CH}_2$ , **16a'**;  $\text{R}=\text{Xy}$ ,  $\text{Y}=\text{C}(\text{O})\text{Me}$ , **16c**;  $\text{R}={}^1\text{Bu}$ ,  $\text{Y}=\text{C}(\text{O})\text{Me}$ , **16c'**;  $\text{R}=\text{Xy}$ ,  $\text{Y}=\text{CN}$ , **16d**) and *trans*- $[\text{Pd}[\text{C}(=\text{NXy})\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{-2}\}](\text{CNXy})_2(\text{PPh}_3)]\text{OTf}$  (**21a**); and triinserted complexes with a five-membered chelate

structure,  $[\text{PdBr}\{\kappa^2\text{-C}(=\text{NXy})\text{C}(=\text{NXy})\text{C}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{Y})\text{-}2](=\text{NXy})\}(\text{CNXy})]$  ( $\text{Y}=\text{C}(\text{O})\text{Me}$ , **19c**;  $\text{Y}=\text{CN}$ , **19d**). In the reaction of **2b** with six equivalents of  $\text{XyNC}$ ,  $[\text{PdBr}\{\text{C}(=\text{NXy})\text{C}(\text{NHXy})[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\{\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{Xy})\text{-}2\})]\}(\text{CNXy})_2]$  (**17**) is obtained, as a result of the insertion of three isocyanides into the carbon-palladium bond, and the interaction of one of them with the formyl group.

**12.** *trans*- $[\text{PdBr}[\text{C}(=\text{NXy})\{\text{C}_6\text{H}(\text{OMe})_{3\text{-}2,3,4}\text{-}6\}(\text{CNXy})_2]]$  (**16c\***) has also been prepared, by reaction of  $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}\{\text{C}(\text{O})\text{Me}\}\text{-}6\text{-}(\text{OMe})_{3\text{-}2,3,4})\text{Br}(\text{bpy})]$  with three equivalents of  $\text{XyNC}$ .

**13.** The complexes **19c** and **19d** are also formed by oxidative addition of the corresponding *ortho*-bromoarenes to  $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$  in the presence of four equivalents of  $\text{XyNC}$ . In the analogous reaction with *ortho*-bromobenzaldehyde the  $\text{Pd}^{\text{I}}$  dimer *trans*- $[\text{Pd}_2\text{Br}_2(\text{XyNC})_4]$  (**18**) is obtained. By reaction of **19c,d** with  $\text{TfOTf}$  the complexes  $[\text{Pd}\{\kappa^2\text{-C}(=\text{NXy})\text{C}(=\text{NXy})\text{C}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{Y})\text{-}2](=\text{NXy})\}(\text{OTf})(\text{CNXy})]$  ( $\text{Y}=\text{C}(\text{O})\text{Me}$ , **20c**;  $\text{Y}=\text{CN}$ , **20d**) are formed, as a result of the substitution of  $\text{Br}^-$  by  $\text{OTf}^-$ .

**14.** Some interesting organic products have been obtained by reaction with  $\text{TfOTf}$  of some of the complexes described in point 11. The formation of these products seems to be due to an hydrolysis process, followed by a tautomerism or an interaction with the *ortho* substituent. Thus, the reactions of **16c**, **16c'** and **16c\*** with  $\text{TfOTf}$  give 2-(2,6-dimethylphenyl)-3-methylene-2,3-dihydroisoindol-1-one (**22**), 2-*tert*-butyl-3-methylene-2,3-dihydroisoindol-1-one (**22'**) and 2-(2,6-dimethylphenyl)-4,5,6-trimethoxy-3-methylene-2,3-dihydroisoindol-1-one (**22\***). The structure of **22\*** discards a mechanism for these reactions implying the transposition of the methyl group. The attempts to prepare these products catalytically have been unsuccessful. The reactivity of **16c'** is altered by the presence of a small amount of  $\text{EtOH}$  during the reaction. In that case, in addition to **22'**, 2-acetyl-*N-tert*-butylbenzamide (**23c'**), 7,14-bis *tert*-butylimino-5,12-diethoxy-5,12-dimethyl-5,7,12,14-tetrahydro-6,13-dioxadibenzo[*a,f*]cyclodecene (**24**) and the triflate of the 2-acetyl-*N-tert*-butylbencimidic ethyl ester (**25**) are formed.

**15.** The reaction of **16a** with  $\text{TfOTf}$  in the presence of  $\text{CO}$  gives *N*-(2,6-dimethylphenyl)-2-vinylbenzamide (**23a**). Surprisingly, the presence of  $\text{CO}$  is necessary for the formation of this product. The similar complex with  $^t\text{BuNC}$  (**16a'**) contains an impurity which could not be eliminated. Maybe for this reason the reaction of this product with  $\text{TfOTf}$  gives, unexpectedly, *ortho*-cyanostyrene (**26**).

**16.** Two organic tautomeric products, *N*-(2,6-dimethylphenyl)-2-(2,6-dimethylphenylamino)-2-[2-(2,6-dimethylphenyl)-3-oxo-2,3-dihydroisoindol-1-ilyden]acetamide (**27**) and *N*-(2,6-dimethylphenyl)-2-(2,6-dimethylphenylamino)-2-[2-(2,6-dimethylphenyl)-3-oxo-2,3-dihydroisoindol-1-ilyden]acetimidic acid (**27'**) have been obtained by reaction of **17** with  $\text{TfOTf}$ . They have been separated and characterized. The

presence of a small amount of EtOH in this reaction produces the formation of an additional product, the *N*-(2,6-dimethylphenyl)-2-(2,6-dimethylphenylamino)-2-[2-(2,6-dimethylphenyl)-3-oxo-2,3-dihydroisoindol-1-ilyden]acetimidic ethyl ester (**28**).

**17.** In the reaction of **1c** and **2c** with CO in the presence of TlOTf and EtOH the organic dimer 7,14-diethoxy-7,14-dimethyl-7*H*,14*H*-6,13-dioxa-dibenzo[*a,f*]cyclodecen-5,12-dione (**29**) is formed. The same reaction with **1c** in the absence of EtOH gives as major product 3-methylenphtalide (**30**).

**18.** The first ferrocene-derived pincer ligand 1,3-*bis*[(di-*tert*butylphosphino)methyl]ferrocene (**31**) has been prepared.

**19.** The new compounds described in this work have been characterized by elemental analysis, IR spectroscopy, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C and <sup>31</sup>P-NMR spectroscopy and, in some cases, mass spectrometry. The crystal structures of compounds **1a**, **1b**, **2b**, **2d**, **4c''**, **9d**, **10c**, **14e**, **14f'**, **15d**, **16d**, **17**, **18**, **19c**, **20c**, **20d**, **21a**, **22**, **22\***, **23a**, **23c'**, **27**, **28** and **30** have been solved.