

Cyclopalladated benzophenone imines

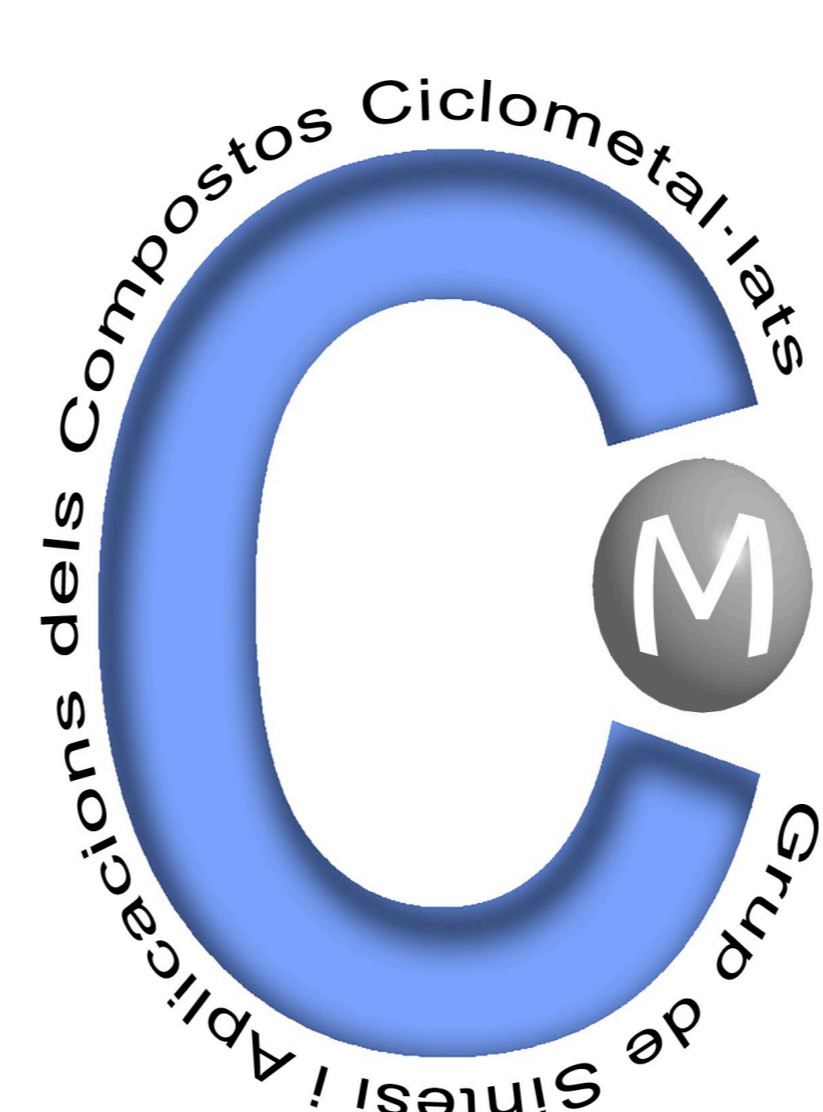
Joan Albert,^a Jaume Granell,^a Romana Qadir^a

Mercé Font-Bardia,^{b,c} Teresa Calvet^b

^aQuímica Inorgànica, UB

^bCristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals, UB

^cUnitat de Difracció de RX, Centre Científic i Tecnològic, UB



The cyclopalladation reaction of imines derived from aromatic aldehydes has been studied in detail [1] and its derivatives present applications in different fields, from which it is noteworthy its use as precatalyst in C-C and C-heteroatom coupling reactions [2]. The cyclopalladation reaction of imines derived from aromatic ketones has not yet been studied in detail [3]. Recently, we have started a research line with the aim of preparing cyclopalladated benzophenone imines and exploring their applications in organic synthesis and medicine.

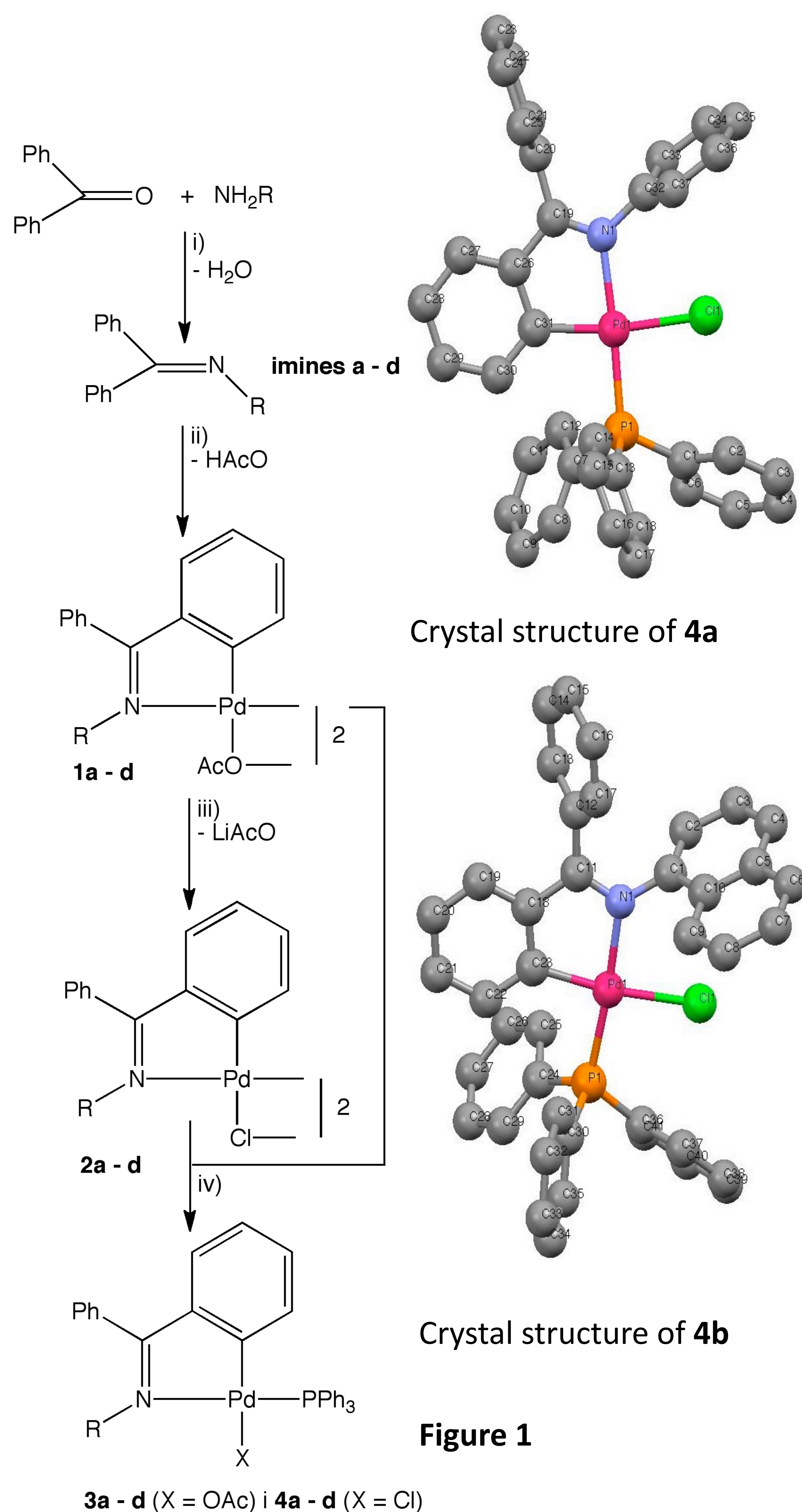
Imines **a - d** were prepared by a condensation reaction between benzophenone and the corresponding amine, using TiCl_4 as acid Lewis catalyst (**Scheme 1**). The action of palladium(II) acetate on imines **a - d** produced the *endo* (with C=N inside the metallacycle) dinuclear cyclopalladated compounds (**1**) with acetato bridges. A posterior metathesis reaction with LiCl gave place to the dinuclear compounds (**2**) with chloro bridges, and a splitting reaction with PPh_3 yielded the mononuclear compounds **3 - 4**. Imines **a - d** and compounds **1 - 4** were characterized by elemental analysis, mass spectrometry, IR and ^1H , $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ and $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, NMR. In addition, the crystal structures of **4a** and **4b** were determined (**Figure 1**). All compounds were obtained in good yields (60 – 90 %) and were stable in contact with air at room temperature in the solid state and in solution.

[1] *Reviews*: a) J. Granell, M. Martínez. *Dalton Trans.* (2012) 11243; b) R. W. Date, E. Fernández Iglesias, K. E. Rowe, J. M. Elliott, D. W. Bruce. *Dalton Trans.* (2003) 1914; c) Y. Wu, S. Huo, J. Gong, X. Cui, L. Ding, K. Ding, C. Du, Y. Liu, M. Song. *J. Organomet. Chem.* 637 - 639 (2001) 27; d) J. Albert, J. Granell. *Trends in Organometallic Chemistry 3* (1999) 99; e) J. M. Vila, M. Gayoso, M. T. Pereira, A. Suárez, J. J. Fernández, J. M. Ortigueira, A. Fernández, M. López Torres. *Trends in Organometallic Chemistry 2* (1997) 21.

[2] *Recent references*: a) G. Ma, Y. Leng, Y. Wu, Y. Wu. *Tetrahedron* 69 (2013) 902; b) Z. Fu, T. Li, B. Mu, L. Mao, G. Li, W. Xu, Y. Wu. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 363 - 364 (2012) 200; c) J. Zhang, X. Yang, X. Cui, Y. Wu. *Tetrahedron* 67 (2011) 8800; d) J. L. Serrano, L. García, J. Pérez, E. Pérez, J. García, G. Sánchez, P. Sehnal, S. De Ornellas, T. J. Williams, I. J. S. Fairlamb. *Organometallics* 30 (2011) 5095; e) L. Wang, J. Li, X. Cui, Y. Wu, Z. Zhu, Y. Wu. *Adv. Synth. Catal.* 352 (2010) 2002; f) Y. Leng, F. Yang, K. Wei, Y. Wu. *Tetrahedron* 66 (2010) 1244; g) M. Islam, P. Mondal, A. S. Roy, K. Tuhina. *Synthesis* 14 (2010) 2399.

[3] a) J. Albert, S. García, J. Granell, A. Llorca, M. V. Lovelle, V. Moreno, A. Presa, L. Rodríguez, J. Quirante, C. Calvis, R. Messeguer, J. Badía, L. Baldomà. *J. Organomet. Chem.* 724 (2013) 289; b) S. Jacquot-Rousseau, A. Khaty, G. Schmitt, M. Knorr, M. M. Kubicki, O. Blacque, *Inorg. Chem. Commun.* 8 (2005) 610; c) A. Böhm, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* 588 (1999) 247; d) Y. J. Wu, Y. H. Liu, K. L. Ding, H. Z. Yuan, X. A. Mao. *J. Organomet. Chem.* 505 (1995) 37; e) R. Bosque, C. López, J. Sales, X. Solans. *J. Organomet. Chem.* 483 (1994) 61; f) M. Gayoso, M. Alonso, J. M. Vila, E. B. Rivero, W. Hiller, J. Strahle. *Acta Cryst.* C44 (1988) 929; g) P. W. Clark, S. F. Dyke, G. Smith, C. H. L. Kennard. *J. Organomet. Chem.* 330 (1987) 447; h) H. Onoue, I. Moritani. *J. Organomet. Chem.* 43 (1972) 431.

Màster Química 2013, Facultat de Química, UB



R = phenyl (**a**), 1-naphthyl (**b**), benzyl (**c**), α -methylbenzyl (**d**)

Scheme 1: i) TiCl_4 catalyst, toluene, 24 h, reflux, molar ratio TiCl_4 , ketone, amine = 1:1:5; ii) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, HOAc, 60 ° C, 24 h, molar ratio $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ / imine = 1:1; iii) LiCl excess, acetone, room temperature, 2 h; iv) PPh_3 , acetone, room temperature, 1 h, molar ratio PPh_3 / **1** or **2** = 2:1.

Acknowledgments: we are grateful to the **Ministerio de Ciencia e Innovación** for financing the project "CTQ2009-11501 del subprograma BQU - Metalociclos con ligandos N-dadores: sensores e interruptores moleculares, compuestos hidrosolubles y de interés biológico" and to the **Agencia Española de Cooperación Internacional para el Desarrollo** for a MAEC-AECID (subprograma II-E) master scholarship to RQ.

Ciclopal·ladació de benzofenona imines

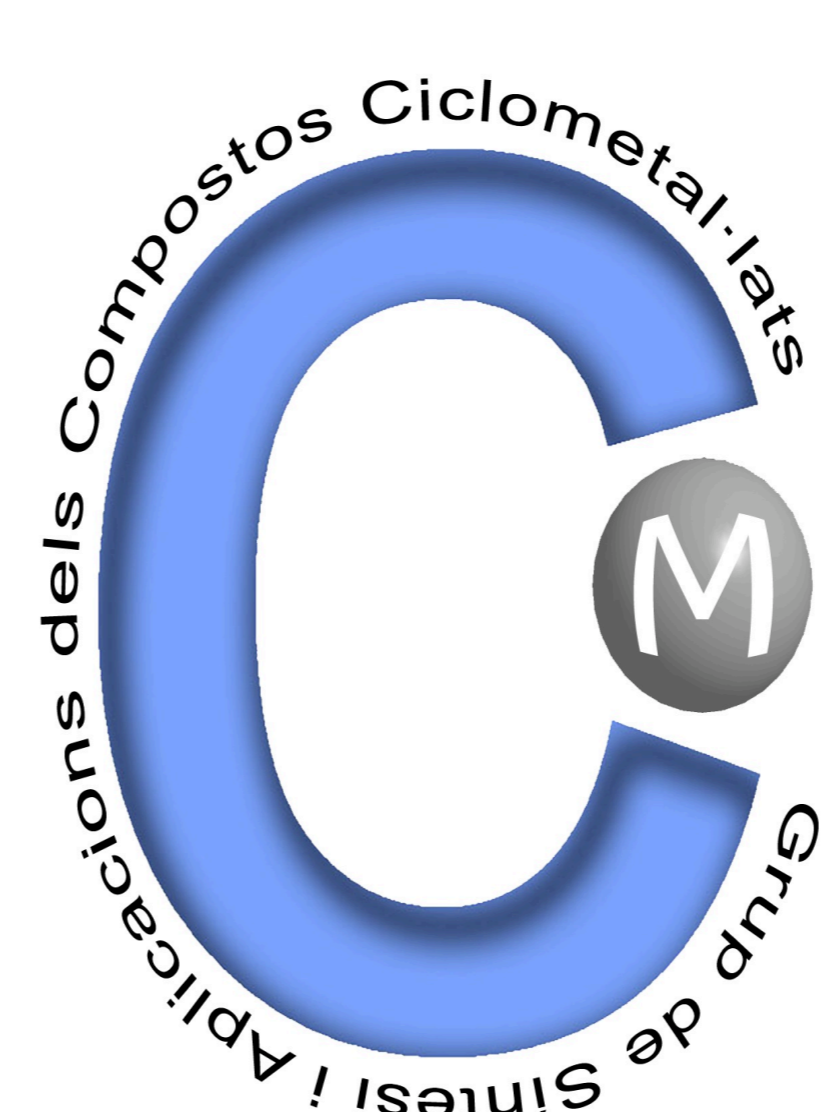
Joan Albert,^a Jaume Granell,^a Romana Qadir^a

Mercé Font-Bardia,^{b,c} Teresa Calvet^b

^aQuímica Inorgànica, UB

^bCristal·lografia, Mineralogia i Dipòsits Minerals, UB

^cUnitat de Difracció de RX, Centre Científic i Tecnològic, UB



La ciclopal·ladació d'imines derivades d'aldehids aromàtics s'ha estudiat en detall [1] i els seus productes presenten diferents aplicacions entre les que destaca el seu ús com a precatalitzadors de reaccions d'acoblament C-C i C-heteroàtom [2]. Les reaccions de ciclopal·ladació d'imines derivades de cetones aromàtiques no han estat tant investigades [3]. Actualment, hem iniciat una línia de recerca destinada a preparar benzofenona imines ciclopal·ladades i explorar les seves aplicacions en síntesis orgànica i en medicina.

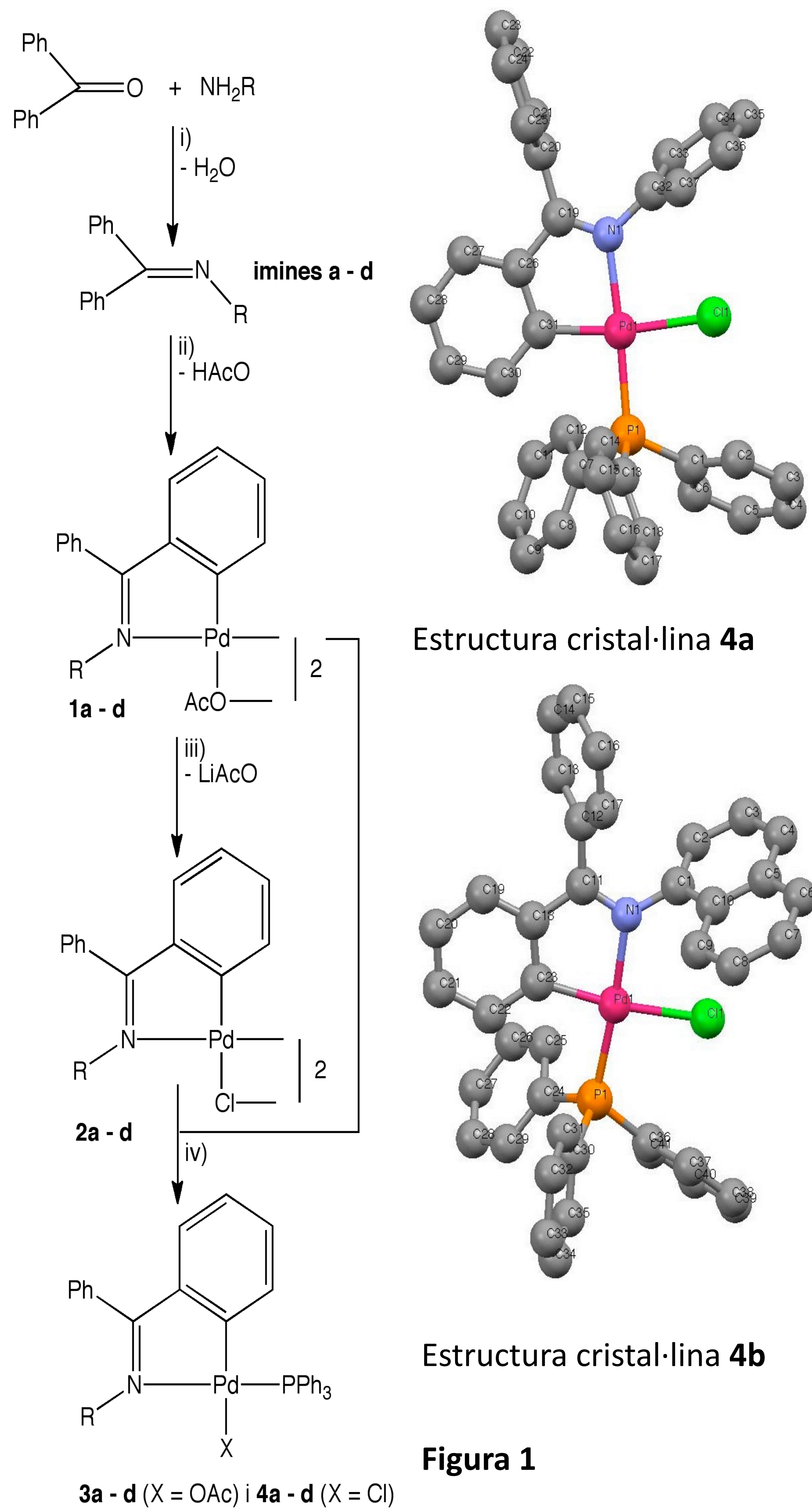
Les imines **a - d** s'han sintetitzat mitjançant una reacció de condensació entre la benzofenona i l'amina corresponent, utilitzant com catalitzador TiCl_4 (**Esquema 1**). L'acció de l'acetat de pal·ladi(II) sobre les imines **a - d** produeix els compostos ciclopal·ladats dinuclears *endo* (amb l'enllaç C=N dins del metal·lacicle) i acetats pont (**1**). Una posterior reacció de metàtesi amb LiCl condueix als compostos dinuclears amb ponts cloro (**2**), i la reacció amb PPh_3 als compostos mononuclears **3 - 4**. Les imines **a - d** i els compostos **1 - 4** s'han caracteritzat mitjançant anàlisi elemental, espectrometria de masses, IR, RMN de ^1H , de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ i de $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$, i per als compostos **4a** i **4b** s'ha determinat l'estructura cristal·lina (**Figura 1**). Tots els compostos indicats s'obtenen en bons rendiments (60 – 90 %), i són estables a l'aire en estat sòlid i en solució a temperatura ambient.

[1] *Reviews*: a) J. Granell, M. Martínez. *Dalton Trans.* (2012) 11243; b) R. W. Date, E. Fernandez Iglesias, K. E. Rowe, J. M. Elliott, D. W. Bruce. *Dalton Trans.* (2003) 1914; c) Y. Wu, S. Huo, J. Gong, X. Cui, L. Ding, K. Ding, C. Du, Y. Liu, M. Song. *J. Organomet. Chem.* 637 - 639 (2001) 27; d) J. Albert, J. Granell. *Trends in Organometallic Chemistry* 3 (1999) 99; e) J. M. Vila, M. Gayoso, Ma T. Pereira, A. Suárez, J. J. Fernández, J. M. Ortigueira, A. Fernández, M. López Torres. *Trends in Organometallic Chemistry* 2 (1997) 21.

[2] *Referències recents*: a) G. Ma, Y. Leng, Y. Wu, Y. Wu. *Tetrahedron* 69 (2013) 902; b) Z. Fu, T. Li, B. Mu, L. Mao, G. Li, W. Xu, Y. Wu. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 363 - 364 (2012) 200; c) J. Zhang, X. Yang, X. Cui, Y. Wu. *Tetrahedron* 67 (2011) 8800; d) J. L. Serrano, L. García, J. Pérez, E. Pérez, J. García, G. Sánchez, P. Sehnal, S. De Ornellas, T. J. Williams, I. J. S. Fairlamb. *Organometallics* 30 (2011) 5095; e) L. Wang, J. Li, X. Cui, Y. Wu, Z. Zhu, Y. Wu. *Adv. Synth. Catal.* 352 (2010) 2002; f) Y. Leng, F. Yang, K. Wei, Y. Wu. *Tetrahedron* 66 (2010) 1244; g) M. Islam, P. Mondal, A. S. Roy, K. Tuhina. *Synthesis* 14 (2010) 2399.

[3] a) J. Albert, S. García, J. Granell, A. Llorca, M. V. Lovelle, V. Moreno, A. Presa, L. Rodríguez, J. Quirante, C. Calvis, R. Messeguer, J. Badía, L. Baldomà. *J. Organomet. Chem.* 724 (2013) 289; b) S. Jacquot-Rousseau, A. Khaty, G. Schmitt, M. Knorr, M. M. Kubicki, O. Blacque, *Inorg. Chem. Commun.* 8 (2005) 610; c) A. Böhm, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* 588 (1999) 247; d) Y. J. Wu, Y. H. Liu, K. L. Ding, H. Z. Yuan, X. A. Mao. *J. Organomet. Chem.* 505 (1995) 37; e) R. Bosque, C. López, J. Sales, X. Solans. *J. Organomet. Chem.* 483 (1994) 61; f) M. Gayoso, M. Alonso, J. M. Vila, E. B. Rivero, W. Hiller, J. Strahle, *Acta Cryst.* C44 (1988) 929; g) P. W. Clark, S. F. Dyke, G. Smith, C. H. L. Kennard. *J. Organomet. Chem.* 330 (1987) 447; h) H. Onoue, I. Moritani. *J. Organomet. Chem.* 43 (1972) 431.

Màster Química 2013, Facultat de Química, UB



Esquema 1: i) TiCl_4 catalitzador, toluè, 24 h, reflux, relació molar TiCl_4 / cetona / amina = 1:1:5; ii) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, HOAc, 60°C , 24 h, relació molar $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ / imina = 1:1; iii) LiCl excés, acetona, temperatura ambient, 2 h; iv) PPh_3 , acetona, temperatura ambient, 1 h, relació molar PPh_3 / **1** o **2** = 2:1.

Agraïments: Al **Ministerio de Ciencia e Innovación** per al finançament del projecte "CTQ2009-11501 del subprograma BQU - Metalociclos con ligandos N-dadores: sensores e interruptores moleculares, compuestos hidrosolubles y de interés biológico" y a la **Agencia Española de Cooperación Internacional para el Desarrollo** per la concessió d'una beca MAEC-AECID del subprograma II-E a RQ per realitzar el Màster de Química Avançada.