

Diss. ETH Nr. 7020

BEITRAG ZUR CYCLOPALLADIERUNG VON
1-ARYLAZONAPHTHALINEN

ABHANDLUNG
zur Erlangung
des Titels eines Doktors der Naturwissenschaften
der
EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZUERICH

vorgelegt von
MAX HUGENTOBLER
dipl. Chem. ETH
geboren am 25. April 1953
von Braunau TG

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. P. Rys, Referent
Prof. Dr. L.M. Venanzi, Korreferent

Zürich 1982

ABSTRACT

1-Arylazonaphthalenes can be palladated either at the three ortho positions or at the peri carbon atom. In this work the influence of electronic and steric factors on the cyclopalladation was studied.

The ortho-palladation occurs preferentially at the naphthyl moiety giving di- μ -halogeno complexes.

The following factors lead to an attack on the phenyl ring:

- blocking the ortho-carbon at the naphthyl moiety by a methyl group,
- electron-withdrawing substituents at the naphthyl residue and electron-donating groups at the phenyl ring.

Cyclopalladation at the peri-position can be achieved by methylating the three ortho-positions. The formation of a six membered chelate ring could be proved by ^{15}N -NMR spectroscopy. The reaction of a completely ortho-/peri-methylated arylazonaphthalene with tetrachloropalladate yields a benzo[g]indazole.

The bridge splitting reaction of di- μ -halogeno complexes with bidentate phosphines was also examined. It could be shown by ^{15}N -NMR spektroskopie that the cyclometalated moiety was not affected by the derivatisation.

The covalent phosphine complexes show a dynamic behavior. The temperature dependent ^{31}P -NMR spectra are interpreted in terms of exchange at pentacoordinated palladium. On the contrary the ionic tetrafluoroborate complex shows no indication of phosphine exchange, so a four coordinated compound was postulated.

The enantioselective ortho-alkylation with chiral Grignard reagents in the presence of (-)-DIOP yielded a slight enantiomeric excess of the ortho-alkylated azo-derivative.

E. ZUSAMMENFASSUNG

Regioselektive Cyclopalladierung von 1-Arylazonaphthalinen

In der vorliegenden Arbeit wurden die Faktoren untersucht, welche den Ort der Cyclometallierung an Arylazonaphthalinen beeinflussen. Zu diesem Zweck wurden Azoliganden synthetisiert, die den Metallierungsort über elektronische oder sterische Effekte zu steuern vermögen.

Die Ergebnisse lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

- Arylazonaphthaline werden bevorzugt an der naphthylischen ortho-Stellung palladiert.
- Durch eine Desaktivierung des Naphthylkerns mit einer Nitrogruppe und einer Aktivierung des Phenylrings mit Methyl- und Methoxygruppen lässt sich auch der Phenylring palladieren.
- Ist die ortho-Stellung am Naphthylkern durch eine Methylgruppe blockiert, so erfolgt die ortho-Palladierung am Phenylring.
- Die peri-Stellung am Naphthylkern konnte an einem vollständig ortho-methylierten Arylazonaphthalin palladiert werden; ^{15}N -NMR.-Daten zeigen, dass dabei ein Chelat-6-Ring ausgebildet wird.
- Die Umsetzung eines an den drei ortho- sowie an der peri-Stellung methylierten Arylazonaphthalins mit Tetrachloropalladat ergab ein Benzo[g]indazol.

Diphosphin-Komplexe von cyclopalladierten 1-Arylazonaphthalinen

Die Derivatisierung von cyclopalladierten binuklearen Komplexen mit zweizähligen Phosphinliganden kann formal zu drei Strukturisomeren führen.

Bei den Komplexen 75-77 wurde mittels ^{31}P -NMR.-Spektroskopie eine Gerüstflexibilität beobachtet. Mögliche Mechanismen dieser Gerüstisomerisierung werden diskutiert. Es konnte gezeigt werden, dass mit zunehmender Ordnungszahl der Halogenliganden die Koaleszenztemperatur ansteigt. Für die Halogenokomplexe wird in Lösung ein fünffach koordinierter Komplex angenommen.

Mit Silbertetrafluoroborat liess sich aus dem Chloro-Komplex ein starrer, vierfach koordinierter Komplex ohne Anzeichen eines fluktuierenden Verhaltens darstellen.

Die Erhaltung der cyclometallierten Einheit konnte durch ^{15}N -NMR.-Spektroskopie nachgewiesen werden.

Enantioselektive ortho-Alkylierung

Die Mechanismen der ortho-Alkylierung sowie der Nebenreaktionen werden aufgeführt.

Mit (-)-DIOP wurde mit racemischen Grignard-Reagenzien ein geringer Enantiomeren-Ueberschuss an ortho-alkyliertem Produkt erhalten.

Die ortho-Alkylierung wird sehr stark durch die β -H-Eliminierung konkurrenziert. Durch Erhöhung des Phosphin / Palladium-Verhältnisses und durch den Einsatz von chelatbildenden Phosphinliganden kann die Ausbeute an ortho-alkyliertem Produkt gesteigert werden.