



Doctoral Thesis

Cyclopalladierte 1-Arylazonaphthaline Reaktionen mit ausgewählten Reagentien

Author(s):

Gehrig, Kurt Albert

Publication Date:

1985

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000342705> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 7736



CYCLOPALLADIERTE 1-ARYLAZONAPHTHALINE: REAKTIONEN MIT AUSGEWÄHLTEN REAGENTIEN

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
der
**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH**

vorgelegt von
KURT ALBERT GEHRIG
dipl. Chem. ETH
geboren am 2. Dezember 1953
von Ammerswil AG

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

ADAG Administration & Druck AG

Zürich 1985

Teile dieser Arbeit wurden im umseitig
aufgeführten Artikel publiziert

8 ZUSAMMENFASSUNG

Die Umsetzung verschiedener Reagentien mit dem cyclopalladierten Azokomplex Di- μ -acetatobis[1-(4'-methoxyphenylazo)-naphthyl-C(2),N_β]dipalladium(II) (1) führte zu folgenden Resultaten:

- Die Reaktion des acetatüberbrückten Komplexes 1 mit Tetrabutylammoniumcyanid ergab 2-Cyano-1-(4'-methoxyphenylazo)-naphthalin (8) und 3-Amino-2-(4'-methoxyphenyl)benzo[g]-indazol (9). Die Produktverteilung zwischen dem o-Cyano-Produkt 8 und dem Aminoindazol 9 hängt stark von den Reaktionsbedingungen ab: Arbeitet man in wasserfreiem Medium und setzt Triphenylphosphin zur Monomerisierung ein, so erhält man vorwiegend das ortho-cyanierte Produkt 8. Mit nicht getrockneten Lösungsmitteln bildet sich dagegen fast ausschliesslich das 3-Aminoindazol 9.
- Aus der Umsetzung des chlorüberbrückten Komplexes 2 mit Isocyaniden entstanden cyclopalladierte Isocyanokomplexe, die in feuchten Lösungsmitteln und unter Einwirkung von Tageslicht zu den entsprechenden Indazolen weiterreagieren. Zu den gleichen Produkten führte die Monomerisierung des acetatüberbrückten Komplexes 1 mit Diphos und die anschließende Umsetzung des Monomerkomplexes mit Isocyaniden.
- Ueberraschende und bisher noch nicht erklärbare Resultate zeitigten die Reaktionen des cyclopalladierten Komplexes 1 mit Acetylderivaten:
Aus dem mit Diphos derivatisierten Komplex 1 und Propiolsäureethylester entstand der Indazolyl-essigsäureester 15, während aus der Umsetzung mit Acetyldicarbonsäurediethylester kein Heterozyklus, sondern in kleiner Ausbeute der 1-Arylazonaphthalin-2-carbonsäureester 16 erhalten wurde.
- Aus den Reaktionen des acetatüberbrückten Komplexes 1 mit verschiedenen Alkoholaten (Methanolat, Ethanolat und Isopropanolat) konnten jeweils die ortho-alkoxylierten Azoverbindungen und der in ortho-Stellung nicht substituierte Ligand 5 isoliert werden. Durch Variation der bei der Derivatisierung eingesetzten Phosphine kann die Produktverteilung beeinflusst werden: Mit dem sterisch gehinder-

ten Chiraphos wurden bei der Methoxylierung von 1 am meisten 2-Methoxy-1-(4'-methoxyphenylazo)naphthalin (17) gebildet, während mit Triphenylphosphin vor allem die unsubstituierte Azoverbindung 5 erhalten wurde. Die Spaltungsreaktion mit tert. Butanolat ergab kein palladiumfreies Produkt, während mit Phenolat das gewünschte 1-(4'-Methoxyphenylazo)-2-phenoxy-naphthalin (21) in mässiger Ausbeute (24%) isoliert werden konnte.

- Bei der Reaktion zwischen dem acetatüberbrückten Komplex 1 und Thiocyanat wurde keine palladiumfreie Azoverbindung gebildet. Bei Raumtemperatur erhielt man die beiden Thiocyanatkomplexe 22 und 23, während bei 120 °C als Hauptprodukt das 3-Aminoindazol 9 entstand.
- Die Umsetzung des Komplexes 1 mit Natriumamid führte in schwacher Ausbeute zu 2-Amino-1-(4'-methoxyphenylazo)-naphthalin (24).
- Die Pd-C- σ -Bindung des acetatüberbrückten Komplexes 1 kann mit siedender Trifluoressigsäure nicht gespalten werden. Dabei wird jedoch die Acetatbrücke durch Trifluoacetat ersetzt. Die Pd-C- σ -Bindung des mit Triphenylphosphin derivatisierten Komplexes verhält sich ebenfalls unreaktiv gegenüber Trifluoressigsäure. Setzt man dagegen zur Derivatisierung das zweizählige Diphos ein, so lässt sich der dabei entstandene Komplex leicht mit Essigsäure spalten.
- Die Umsetzung des acetatüberbrückten Komplexes 1 mit Salpetersäure ergab 1-(4'-Methoxyphenylazo)-2,4-dinitronaphthalin (26), wobei das gleiche Produkt auch bei der Nitrierung von 1-(4'-Methoxyphenylazo)naphthalin (5) entsteht.
- Aus der Reaktion zwischen 4-Nitrophenyldiazoniumtetrafluorborat und dem acetatüberbrückten Komplex 1 konnte das in ortho-Stellung mit 4-Nitrophenyl substituierte Azoprodukt in schwacher Ausbeute isoliert werden.

In orientierenden Versuchen wurden die beiden Aminoindazole 9 und 10 auf ihre Anwendung als Kupplungs- und Diazoniumkomponente geprüft.

- 4-Nitrophenyldiazoniumsalz lässt sich in ziemlich guter Ausbeute (67%) auf 3-Amino-2-(4'-methoxyphenyl)benzo[g]indazol (9) und in eher schwacher Ausbeute (23%) auf 3-(N-Cyclohexylamino)-2-(4'-methoxyphenyl)benzo[g]indazol (10) kuppeln.
- Das 3-Aminoindazol 9 lässt sich in Nitrosylschwefelsäure diazotieren, wobei bereits beim Diazotieren eine Kupplung auf nicht diazotiertes 3-Aminoindazol 9 stattfindet. Die Kupplung von diazotiertem 3-Aminoindazol 9 auf 2-Naphthol ergab die gewünschte Indazolylazoverbindung 32.

9 A B S T R A C T

The reactions of the cyclopalladated azo complex di- μ -acetato-bis[1-(4'-methoxyphenylazo)naphthyl-C(2),N₈]dipalladium(II) (1) with different reagents was investigated:

- The reaction of complex 1 with tetrabutylammonium cyanide leads to the ortho-cyano-1-arylazonaphthalene 8 and the 3-amino-aryl-benzo[g]indazole 9, depending upon whether the solvent is dry or not.
In a similar reaction with cyclohexyl isocyanide and with isopropyl isocyanide the corresponding 3-(N-cyclohexyl)-aminoindazole 10 and the 3-(N-isopropyl)aminoindazole 11 are formed. The Pd(II)-isocyano complexes 12 respectively 13 are shown to be possible intermediates in those conversions.
- The monomerization of complex 1 with diphos and subsequent reaction with ethyl acetylenecarboxylate yielded the indazolyl acetic acid derivative 15, whereas with diethyl acethylenedicarboxylate instead of a heterocyclic species the 1-arylazonaphthalene-2-carboxylic acid derivative 16 was obtained in poor yield.
- The reactions of complex 1 with various alkoxides leads to the corresponding ortho-alkoxy-1-arylazonaphthalenes and the β -abstraction product 5. The relative amounts of ortho-alkoxy- vs. β -abstraction product depends upon whether triphenylphosphine, diphos, prophos or chiraphos is used to monomerize the binuclear Pd(II)-complex 1.
- No ortho-thiocyanato product was isolated from the reaction of complex 1 with sodium thiocyanate:
At room temperature the Pd(II)-azo complexes 22 and 23 were formed whereas at 120 °C the 3-aminoindazole 9 is the main product of this reaction.
- The Pd-C- σ -bond is cleaved by trifluoroacetic acid and by acetic acid only if complex 1 is monomerized by diphos. No cleavage was observed when complex 1 is not monomerized or if it is first reacted with triphenylphosphine.

In preliminary and qualitative investigations, the 3-aminoindazoles (9 and 10) were used both as a coupling and as a diazonium component:

- 4-Nitrophenyldiazonium salt was found to couple with the indazoles 9 and 10.
- The diazotized aminoindazole 9 was found to couple with 2-naphthol.