

Diss. ETH Nr. 8199

Reaktivitaet der Palladium- Kohlenstoff-Bindung in cyclometallierten Schiffbase - Komplexen

A B H A N D L U N G

zur Erlangung des Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von
REGULA BEATRICE RÜEDI
dipl. Chem. ETH
geboren am 03. Dezember 1956
von Trasadingen SH

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

Zürich 1987

Teile dieser Arbeit wurden in den umstehend
aufgeführten Artikeln veröffentlicht

ZUSAMMENFASSUNG

Diese Arbeit befasst sich mit der Reaktivität der Palladium-Kohlenstoff-Bindung in cyclometallierten Schiffbasekomplexen, mit dem Ziel selektiv ortho-substituierte Verbindungen herzustellen.

Ein erster Teil ist der Synthese und Charakterisierung von cycloplalladierten acetato- und chloro-verbrückten Komplexen des Typs $[(p\text{-tol-N}=\text{CH}-\overline{\text{C}_6\text{H}_3\text{Y}})\text{PdX}]_2$ (tol = $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$; X = OAc Y-10; X = Cl Y-11) sowie den Brückenspaltungsprodukten von Y-11 mit Pyridin Y-12, Diethylamin Y-13, Triphenylphosphin Y-14 und "diphos" Y-15 gewidmet. Bei diesen handelt es sich um gut isolierbare Verbindungen, die mittels ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie charakterisiert wurden.

Im nächsten Kapitel wird das Verhalten obiger Komplexe gegenüber Kohlenmonoxid, Isonitrilen, Olefinen, Jod und Acetylenen behandelt. Die Carbonylierungsreaktion kann durch die Wahl des Ausgangskomplexes so gesteuert werden, dass entweder das 2'-substituierte Arylimin $2'\text{-CO}_2\text{CH}_3\text{-Y-C}_6\text{H}_3\text{-CH=N-p-tol}$ Y-19 oder ein Phthalimidin des Typs $\text{Y-C}_6\text{H}_3\text{-CH(R)-N-(p-tol)CO}$ (R = OCH_3 Y-22; R = CO_2CH_3 Y-23) gebildet wird.

Die Geschwindigkeit der Esterbildung (Y-19) ist stark abhängig vom Substituenten am cyclometallierten Arylring. Für Y = 4'-Cl, 4'-NO₂ und 5'-NO₂ wurden neben den Methylestern Y-19 auch die bis-Schiffbasekomplexe Y-20 erhalten. Die Reaktion der substituierten dinuklearen Komplexe mit t-Butyl-isonitril gibt die heterocyclischen Ketenimine $\text{Y-C}_6\text{H}_3\text{-C(=C=N}^t\text{Bu)-N(p-tol)-C=N}^t\text{Bu}$ Y-24. Chloro-verbrückte Komplexe Y-11 reagieren mit Acrylsäureethylester zum 2'-olefin-substituierten Benzaldehyd $2'\text{-(-CH=CHCO}_2\text{R)-5'-OCH}_3\text{-C}_6\text{H}_3\text{-CHO}$ Y-28 und der acetato-verbrückte Komplex 5'-OCH₃-10 mit Jod zum 2'-Iodo-5'-methoxy-benzaldehyd 5'-OCH₃-29.

Verschieden substituierte acetato-verbrückte Verbindungen Y-10 reagieren mit einem Überschuss an Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester zu den entsprechenden Alkenylkomplexen $[(p\text{-tol-N}=\text{CH}-\overline{\text{C}_6\text{H}_4\text{Y}})\text{Pd}(\text{H}_3\text{CO}_2\text{C-C}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_3)]$ Y-30.

The last part deals with some structural aspects. ^{15}N -NMR experiments show that the dominant factor affecting the nitrogen chemical shift is the ligand in trans position to the coordinated nitrogen and not the substituent of the cyclometallated aryl ring. The X-ray crystal structure of 5'-OCH₃-10 determined by Prof. Dr. A. Albinati, is reported. Relevant bond lengths [Å] and bond angles [°] are: Pd-C(2')= 1.951(8), Pd-N= 2.039(6), Pd-O(1)= 2.139(6), Pd-O(2')= 2.026(6), Pd-Pd'= 3.113(1), N-Pd-C(2')= 80.9(3), N-Pd-O(1)= 97.5(2), C(2')-Pd-O(2')= 91.7(3), O(1)-Pd-O(2')= 89.2(2)

ABSTRACT

This thesis describes reactivity studies of cyclopalladated Schiff-base complexes to prepare selectively ortho-substituted compounds.

The first part reports the synthesis and characterisation of cyclopalladated dinuclear complexes of type $[(p\text{-tol-N=CH-C}_6\text{H}_3\text{-Y)PdX}]_2$ (tol = $\text{C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$; X = OAc Y-10; X = Cl Y-11), mononuclear complexes of type $(p\text{-tol-N=CH-C}_6\text{H}_3\text{-Y)PdLCl}$ (L = py Y-12; L = NHEt_2 Y-13; L = PPh_3 Y-14) and the cationic compound $[(p\text{-tol-N=CH-C}_6\text{H}_3\text{-Y)Pd(dipos)]Cl$ Y-15. These substances are readily obtained and have been characterized by ^1H -, ^{13}C - and ^{31}P -NMR-spectroscopy.

The second part describes the reactivity of these complexes towards carbon monoxide, isonitriles, olefins, iodine and acetylenes. The products of the carbonylation reaction depend on the nature of the starting materials. The resulting organic compounds may be either the 2'-substituted aryl imines $2'\text{-CO}_2\text{CH}_3\text{-Y-C}_6\text{H}_3\text{-CH=N-p-tol}$ Y-19 or heterocycles of type $\text{Y-C}_6\text{H}_3\text{-CH(R)-N-(p-tol)-CO}$ (R = OCH_3 Y-22; R = CO_2CH_3 Y-23). Kinetic studies of the reaction of the complexes Y-10 with CO in CH_3OH , to afford the 2'-substituted esters Y-19 showed a significant influence of the Y substituent on the reaction rate. The presence of electron withdrawing, substituents Y = 4'-Cl, 4'- NO_2 and 5'- NO_2 on the bis-Schiff-base complexes induces the formation of $(p\text{-tol-N=CH-C}_6\text{H}_3\text{-Y})_2\text{Pd}$ Y-20 in a secondary reaction.

The reaction of the dinuclear compounds with $\text{C=N}^t\text{Bu}$ affords the heterocyclic ketenimines $\text{Y-C}_6\text{H}_3\text{-C(=C=N}^t\text{Bu)-N(p-tol)-C=N}^t\text{Bu}$ Y-24. The reaction of the chloro bridged complexes with $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ gives the 2'-substituted benzaldehydes Y-28 while the 5'- OCH_3 -substituted complex 5'- OCH_3 -11 reacts with iodine to afford the 2'-iodo-5'-methoxy-benzaldehyde 5'- OCH_3 -29. Excess $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CC=CCO}_2\text{CH}_3$ reacts with various substituted cyclopalladated Schiff's bases in CH_3OH to afford the compounds $[(p\text{-tol-N=CH-C}_6\text{H}_3\text{-Y)Pd}(\text{H}_3\text{CO}_2\text{C-C=C(OCH}_3\text{)CO}_2\text{CH}_3)]$ Y-30 (Y = 4'- NO_2 , 5'- NO_2 , 4'-Cl, 5'-Cl, 5'- OCH_3).