

Diss. ETH Nr. 9699

DARSTELLUNG UND UMSETZUNG MONO- UND
BIS-CYCLOMETALLIERTER BISPHENYL-AZOARYL-
KOMPLEXE MIT Mn(I)-, Ni(II)-, Pd(II)- UND
Pt(II)-ZENTREN

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

Doktor der Naturwissenschaften

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von

DANIEL WALZER-KELLER

dipl. Chem. ETH

geboren am 30. Juni 1959

von Zürich ZH

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. P. Rys, Referent

Prof. Dr. L. M. Venanzi, Korreferent

Zürich 1992

Zentralstelle der Studentenschaft

ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurde die homo- und hetero-dinukleare Cyclometal-
lierung von Bisphenylazoarylliganden bearbeitet. Auf dem Wege zu hetero-bis-
metallierten Komplexen wurden als Vorläufer auch die mono-cyclometallierten
Komplexe dargestellt.

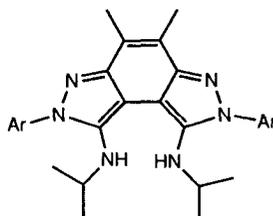
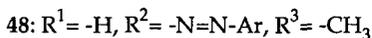
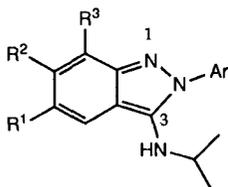
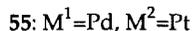
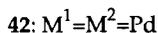
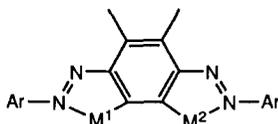
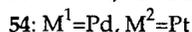
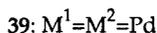
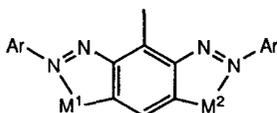
Die Ergebnisse dieser Abhandlung können in drei Teilgebiete gegliedert werden:

- a) Darstellung der Bisphenylazoarylliganden
 - b) Cyclometallierungen der Bisphenylazoarylliganden
 - c) Nachweis der Cyclometallierung und des Cyclometallierungsortes
- a) Es wurden folgende drei neuen Bisphenylazophenylliganden synthetisiert:
1,4-Bis(4'-methoxy-2',6'-dimethylphenylazo)benzol (16), 3,6-Bis(4'-methoxy-
2',6'-dimethylphenylazo)-o-xylol (20), 2,6-Bis(4'-methoxy-2',6'-dimethylphe-
nylazo)toluol (22).
- Für das als Vorläufer eines dieser Liganden benötigte 2,3-Dimethyl-4-nitroani-
lin (17) konnte eine Synthesemethode erarbeitet werden, die bei der Nitrie-
rung von 2,3-Dimethylacetanilid einen hohen Anteil an erwünschtem *para*-
Isomer ergab.
- Die bei obigen und drei weiteren Bisphenylazoarylverbindungen auftretende
cis/trans-Isomerie wurde mit verschiedenen Methoden qualitativ untersucht.
Dabei fiel auf, dass besonders das 2,6-Bis(4'-methoxy-2',6'-dimethylphenylazo)-
toluol (22) sehr leicht photochemisch in das *cis/trans*- und das *cis/cis*-Isomer
übergeht, welche recht beständig zu sein scheinen.
- b) Bei der Cyclometallierung obiger Liganden mit Mn(I)-, Ni(II)-, Pd(II)- oder
Pt(II)-Reagenzien wurden neue mono- und bis-cyclometallierte Komplexe ge-
bildet.
- Die homonuklearen bis-cyclometallierten Komplexe sollten, unter aus-
schliesslicher Beachtung elektronischer Faktoren, in ihrer Entstehung ge-
genüber den monometallierten Komplexen benachteiligt sein. Gleichwohl
konnten einige solcher Komplexe durch direkte Biscyclometallierung erhalten
werden.
- Es konnte gezeigt werden, dass die bei der direkten Cyclometallierung der
Bisphenylazoarylverbindungen entstehenden Produktgemische mono- und
bis-cyclometallierter Komplexe von der Anzahl der eingesetzten Moläquiva-
lente an metallischem Reagenz, der Art des Reagenzes, der Art des Liganden

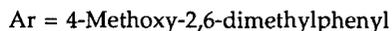
und des Lösungsmittels abhängig sind.

In dieser Arbeit wurde die erstmalige Darstellung von gemischt-kernigen Azokomplexen realisiert. Die drei heterodinuklearen Komplexe **53**, **54** und **55** wurden ausgehend von den monometallierten Komplexen, der Komplex **57** hingegen durch Derivatisierung von Komplex **54** mit Phosphin gewonnen.

Bei einigen Umsetzungen von mono-cyclometallierten Ni(II)- oder Mn(I)-Komplexen mit Palladium- resp. Platinreagenzien entstanden durch Transmetallierung die entsprechenden mono-cyclopalladierten resp. cycloplatinerten Komplexe.



50



- c) Der Nachweis der Metallierungsstelle in den monopalladierten Komplexen **38** und **41**, sowie in den biscyclopalladierten Komplexen **39** und **42** führte zur Darstellung von 2,6-Bis(4'-methoxy-2',6'-dimethylphenylazo)mesitylen (**23**), den beiden Indazolen **48** und **49**, sowie des Indacens **50**.

Zum Nachweis der Metallierung wurde, nebst anderen Analysemethoden, die ^{13}C -NMR-Spektroskopie verwendet.

ABSTRACT

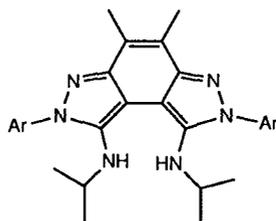
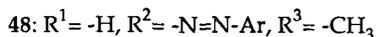
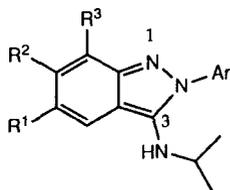
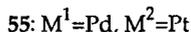
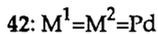
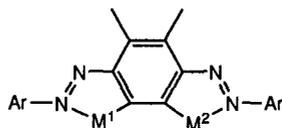
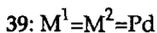
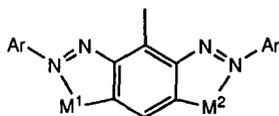
This thesis describes the syntheses of homo-dinuclear and hetero-dinuclear cyclometallated bisphenylazoarenes. The corresponding mono-cyclometallated species were synthesized with the aim of converting them into hetero-bismetallated complexes.

The results of this investigation can be divided into three parts:

- a) syntheses of the bisarylazoarenes
 - b) cyclometallation of these bisarylazoarenes
 - c) determination whether and at which carbon centre cyclometallation had occurred
- a) The following three novel bisphenylazoarenes were prepared: 1,4-bis(4'-methoxy-2',6'-dimethylphenylazo)benzene (**16**), 3,6-bis(4'-methoxy-2',6'-dimethylphenylazo)-o-xylene (**20**) and 2,6-bis(4'-methoxy-2',6'-dimethylphenylazo)-toluene (**22**).
- Good yields of 2,3-dimethyl-4-nitroaniline (**17**), a precursor for the synthesis of the *ortho*-xylene **20**, were obtained by a novel method for the nitration of the corresponding 2,3-dimethylacetanilide. The *cis/trans* isomerism of the above bisarylazoarenes **16**, **20**, **22** and three other derivatives was qualitatively investigated by different methods. It was shown that especially the toluene **22** undergoes easy *trans*→*cis* isomerization to yield relatively stable *cis* isomers.
- b) Cyclometallation of the above ligands with Mn(I), Ni(II), Pd(II), or Pt(II) yielded novel mono- and bis-cyclometallated complexes. Although the formation of the homo-bismetallated complexes is considered to be unfavourable for electronic reasons, several of these were readily formed by direct cyclometallation.
- The product distribution of mono- and bis-metallated bisarylazoarenes obviously depends on the number of mole equivalents of the metal reagent, the nature of this reagent, the type of the bisarylazoarene and the solvent.

In this work the first synthesis of dinuclear azo complexes containing two different metal centres is described. The three hetero-dinuclear complexes **53**, **54** and **55** were obtained starting from mono-cyclometallated complexes.

Some mono-cyclometallated complexes were formed upon transmetalation of the corresponding mono-nuclear Ni(II) or Mn(I) complexes.



50

Ar = 4-Methoxy-2,6-dimethylphenyl

- c) In order to determine the site of cyclopalladation, the bis-palladated complex **39** was reacted with methyl lithium to yield 2,6-bis(4'-methoxy-2',6'-dimethylphenylazo)mesitylene (**23**), and the complexes **38**, **41**, and **42** were converted into the corresponding indazoles **48** and **49** and the indacene **50** with isonitriles. Also, to establish whether and where metallation had occurred, ^{13}C -nmr spectroscopy was employed among other methods.