

## 213. Cyclometallierungsreaktionen an *o*-Hydroxy-diarylazoverbindungen

von Eginhard Steiner und François A. L'Eplattenier

Zentrale Forschungslaboratorien der Ciba-Geigy AG, 4000 Basel

(I.VIII.78)

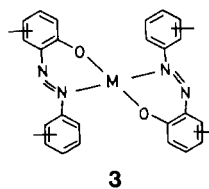
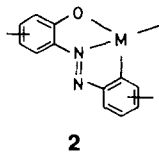
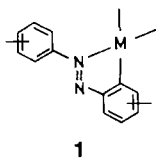
### Cyclometallation reactions of *o*-Hydroxy-diarylazocompounds

#### Summary

The metallation of *o*-hydroxy-diarylazoligands with Pt(II)- or Pd(II)-salts leads not only to the classical complexes of type **3** but also to coordination compounds of type **2**, containing a metal-carbon bond. The latter coordinate carbon monoxide, which can be inserted into the metal-carbon bond, thus leading after reductive elimination of the metal to heterocyclic products.

Von Cyclometallierungsreaktionen spricht man, wenn ein Ligand intramolekular, unter Bildung eines Chelatringes mit einer Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung, metalliert wird [1]. Solche Reaktionen sind aus folgenden Gründen von grossem Interesse. Erstens illustrieren sie die oxydative Addition von C-H-Bindungen an Koordinationsverbindungen, einen wesentlichen Schritt in der homogenen katalytischen Aktivierung von Kohlenwasserstoffen. Zweitens erlaubt die Einschiebung von kleinen Molekeln in die Metall-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung dieser cyclometallierten Komplexe, unter gleichzeitiger Eliminierung des Metalls, die Synthese von interessanten heterocyclischen Verbindungen [2] [3].

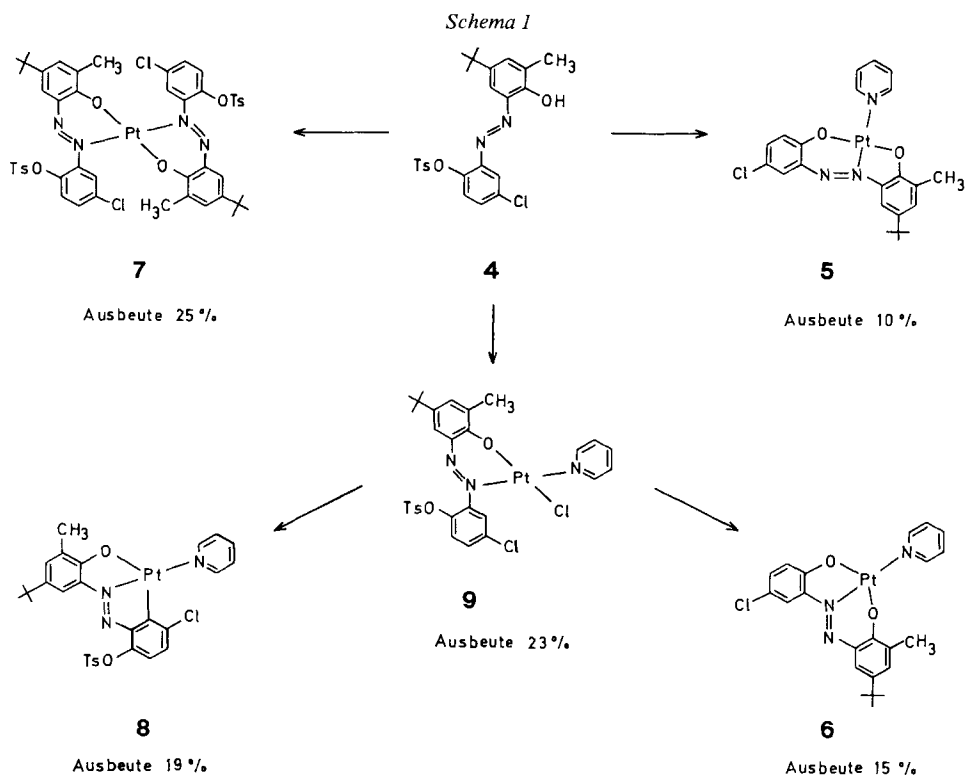
In der Literatur sind Cyclometallierungsreaktionen an Azobenzolen unter Bildung der Komplexe vom Typ **1** schon mehrmals beschrieben worden [4], ähnliche Reaktionen an *o*-Hydroxydiarylazo-Liganden, die zu den Komplexen vom Typ **2** führen sollten, sind aber noch nicht beobachtet worden. *o*-Hydroxydiarylazo-Verbindungen bilden unter den bisher verwendeten Reaktionsbedingungen mit zweiwertigen Metallkationen die wohlbekannten (1:2)-Komplexe **3**, die als Pigmente und Farbstoffe Verwendung finden [5].



M = zweiwertiges Übergangsmetall-Kation.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Möglichkeit einer Kombination beider Koordinationsweisen und die Faktoren, welche die C- und O-Metallierung beeinflussen, untersucht. Es wurden bereits Versuche von *Kalia* [6] unternommen, Komplexe vom Typus **2** zu synthetisieren. Die Umsetzung von  $K_2PdCl_4$  mit 2-Hydroxy-5-methyl-azobenzol führte aber nie zu cyclopalladierten Produkten, sondern immer zu den klassischen (1:2)-Pd-Komplexen vom Typus **3**.

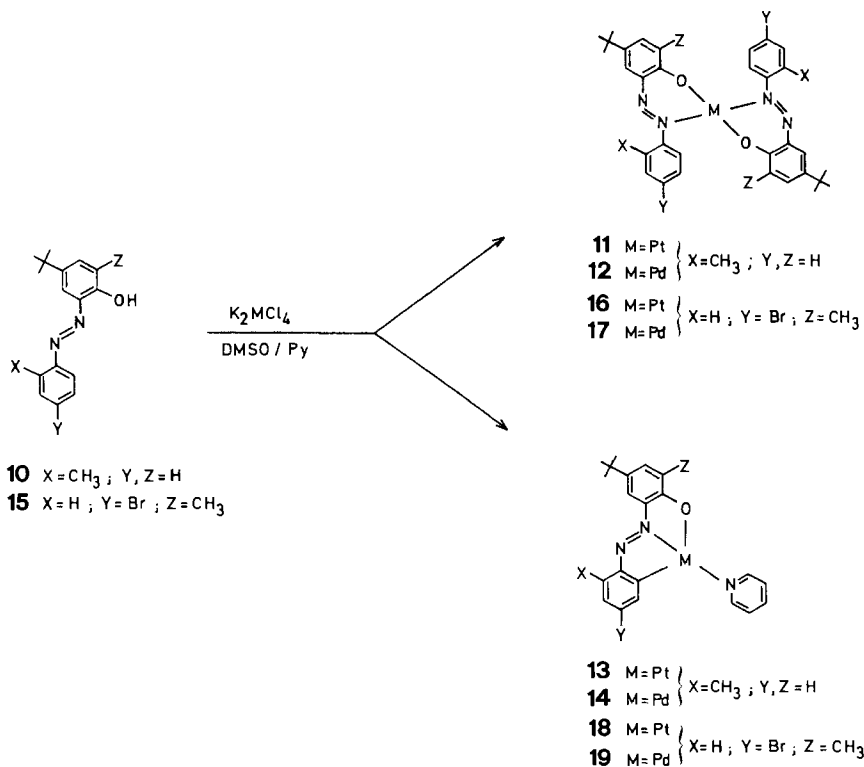
Eigene Versuche, den Liganden **4** mit  $K_2PtCl_4$  zu komplexieren, ergaben aber neben den bereits bekannten Komplexen **5** und **6** [7], auch den entsprechenden (1:2)-Komplex **7**, den cyclo-metallierten Komplex **8**, sowie dessen eventuelle Vorstufe **9**. **9** geht nämlich beim Erhitzen in ein Gemisch von **6** und **8** über. Die Bildung von **5** konnte dabei nicht beobachtet werden. Die erhaltenen Ausbeuten zeigen, dass unter den gewählten Reaktionsbedingungen, die C-Metallierung zu **8**, die O-Metallierung unter Bildung der (1:1)-Komplexe **5**, **6** und **9** sowie die Koordination eines zweiten Azoliganden zum (1:2)-Komplex **7** parallel verlaufen.



Um die Ausbeute der cyclometallierten Produkte vom Typus **8** zu erhöhen, gingen wir zu einfacheren Liganden über, bei denen durch das Fehlen der OTs-Gruppe eine geringere Zahl von Komplexen zu erwarten war. Umsetzungen der Liganden **10** bzw. **15** mit Dikaliumtetrachloropalladat(II) oder Dikalium-tetrachloroplatinat(II) in DMSO/Pyridin führen praktisch nur noch zu einem Gemisch

ungefähr gleicher Teile (1:2)-Komplex und C-metallierter Verbindung (*Schema 2*). Dieses Komplexgemisch lässt sich gut durch Trockensäulenchromatographie trennen, und die einzelnen Komponenten konnten eindeutig charakterisiert und identifiziert werden (siehe experimenteller Teil). Bei den Platin-Komplexen wurde die Existenz der Metall-Kohlenstoff-Bindung auch durch  $^{13}\text{C}$ -NMR.-Spektren nachgewiesen. Die Kopplungen zum  $^{195}\text{Pt}$  ( $I = 1/2$ ) erscheinen als Satelliten, und die Kopplungskonstante  $J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C})$  beträgt im Falle des Komplexes **13** 1216 Hz.

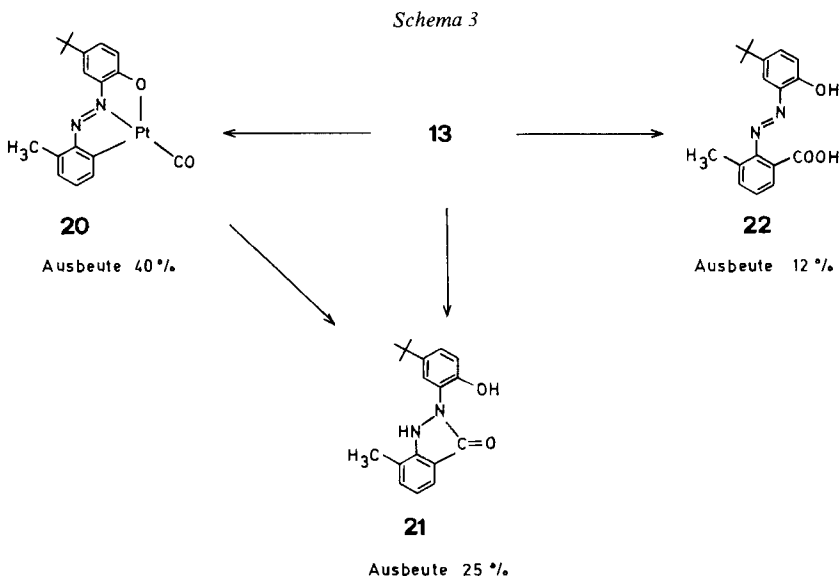
Schema 2



Vor einigen Jahren beobachteten *Takahashi & Tsui* [8] die Bildung von Indazolinon, ausgehend von Palladium(II)-chlorid, Azobenzol und Kohlenmonoxyd. Der Mechanismus dieser Reaktion ist noch nicht vollständig geklärt. Die Autoren postulieren, dass nach der Cyclometallierung ein Kohlenmonoxyd am Palladium prekoordiniert wird. Dann wird das Kohlenmonoxyd in die Palladium-Kohlenstoff-Bindung eingeschoben, und schliesslich wird Palladium unter Bildung des Heterocyclus reaktiv eliminiert.

Es war daher von Interesse, eine solche Kohlenmonoxyd-Einschiebungsreaktion mit einem Platin-Komplex zu versuchen, in der Hoffnung, die eine oder andere Zwischenstufe dieser Reaktion identifizieren zu können. Wie *Schema 3* zeigt, wurde nun gefunden, dass in Äthanol bei 100° und 100 bar CO das koordinierte Pyridin in

**13** durch Kohlenmonoxyd verdrängt wird, wodurch der Komplex **20** entsteht. Daneben wird noch das erwartete Indazolinon **21** und etwas *o*-Hydroxy-*o'*-carboxy-azobenzol (**22**) gebildet. **20** lässt sich unter Eliminierung von Platin in **21** überführen. Diese Beobachtung beweist, dass das eingeschobene Kohlenmonoxyd zuerst am Platin prekoordiniert wird, und dass **20** eine Zwischenstufe solcher Carbonylierungsreaktionen darstellt.



Wir danken den Herren Dres. *H. Sauter* und *H. Wagner* für die Instrumental- und Elementaranalysen, welche in den physikalischen und mikroanalytischen Laboratorien der *Ciba-Geigy AG* durchgeführt worden sind.

#### Experimenteller Teil

**Azo-Liganden.** Die Azo-Liganden **4**, **10** und **15** wurden durch Kupplern der entsprechenden diazotierten Aniline mit 4-*t*-Butyl-6-methylphenol bzw. 4-*t*-Butylphenol nach bekannten Methoden hergestellt, aus Äthanol umkristallisiert und durch Elementaranalysen bestätigt. Der aus **13** erhaltene Azoligand **22** war mit dem aus diazotierter 2-Amino-3-methyl-benzoessäure durch Kupplung mit 4-*t*-Butylphenol erhaltenen Azokörper identisch.

**Pt(II)- bzw. Pd(II)-Komplexe.** Die Herstellung der Komplexe erfolgte nach der unter [7] angegebenen Methode. Die Trennung der Komplexmische wurde durch Trockensäulenchromatographie an Kieselgel *Merck* mit Benzol/Pyridin 9:1 (v/v) als Eluierungsmittel durchgeführt. Die filtrierten und i.V. eingedampften Fraktionen wurden aus Äthanol/Chloroform 9:1 (v/v) umkristallisiert und bei 90° i.V. getrocknet.

**Druckreaktion von 13 mit CO.** 3 g **13** wurden mit 300 ml Äthanol in einem Stahl-Autoklaven vorgelegt. Nach dem Aufpressen von 100 bar Kohlenmonoxyd wurde 5 Std. auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten bestand der Autoklaveninhalt aus einer schwarzen kristallinen Substanz und einer gelbgrünen Lösung. Die Kristalle wurden abfiltriert und mit Äthanol gewaschen. Nach dem Trocknen i.V. bei 80° wurden 1,1 g **20** (entsprechend 40% Ausbeute auf eingesetztes **13**) erhalten. Die Mutterlauge wurde i.V. zur Trockne eingedampft und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel *Merck* mit CHCl<sub>3</sub> als Laufmittel gereinigt. Es wurden 400 mg **21** (25%) und 205 mg **22** (12%) (neben mehreren, wegen ihrer geringen Menge nicht identifizierbaren Produkten) erhalten.

Tabelle. *Summenformel und Analysenresultate der Pt(II)- bzw. Pd(II)-Komplexe*

Nr.	Summenformel	Analysenresultate in %						
<b>5,6</b>		s. [7] unter <b>24</b>						
<b>7</b>	$C_{48}H_{48}Cl_2N_4O_8PtS_2$	Ber. C 50,61	H 4,25	Cl 6,23	N 4,92	Pt 17,12	S 5,63	
		Gef. „ 51,2	„ 4,3	„ 6,5	„ 5,2	„ 16,8	„ 5,6	
<b>8</b>	$C_{29}H_{28}ClN_3O_4PtS$	Ber. C 46,75	H 3,79	Cl 4,76	N 5,64	Pt 26,18	S 4,30	
		Gef. „ 45,8	„ 3,8	„ 4,6	„ 5,1	„ 25,4	„ 5,1	
<b>9</b>	$C_{29}H_{29}Cl_2N_3O_4PtS$	Ber. C 44,56	H 3,74	Cl 9,07	N 5,38	Pt 24,96	S 4,10	
		Gef. „ 44,8	„ 4,0	„ 9,0	„ 5,6	„ 24,8	„ 4,2	
<b>11</b>	$C_{34}H_{38}N_4O_2Pt$	Ber. C 55,96	H 5,25	N 7,68	Pt 26,73			
		Gef. „ 55,7	„ 5,3	„ 7,8	„ 26,1			
<b>12</b>	$C_{34}H_{38}N_4O_2Pd$	Ber. C 63,70	H 5,98	N 8,74	Pd 16,60			
		Gef. „ 63,1	„ 6,1	„ 8,2	„ 16,2			
<b>13</b>	$C_{22}H_{23}N_3OPt$	Ber. C 48,88	H 4,29	N 7,77	Pt 36,09			
		Gef. „ 49,3	„ 4,3	„ 7,7	„ 35,5			
<b>14</b>	$C_{22}H_{23}N_3OPd$	Ber. C 58,48	H 5,13	N 9,30	Pd 23,55			
		Gef. „ 57,9	„ 5,1	„ 9,0	„ 23,8			
<b>16</b>	$C_{34}H_{36}Br_2N_4O_2Pt$	Ber. C 46,01	H 4,09	Br 18,01	N 6,31	Pt 21,98		
		Gef. „ 45,9	„ 4,1	„ 18,3	„ 6,3	„ 22,1		
<b>17</b>	$C_{34}H_{36}Br_2N_4O_2Pd$	Ber. C 51,12	H 4,54	Br 20,00	N 7,01	Pd 13,32		
		Gef. „ 51,4	„ 4,7	„ 20,0	„ 7,1	„ 13,0		
<b>18</b>	$C_{22}H_{22}BrN_3OPt^a)$	Ber. C 41,45	H 3,48	Br 14,42	N 6,53	Pt 30,33		
		Gef. „ 41,3	„ 3,6	„ 15,4	„ 6,5	„ 30,2		
<b>19</b>	$C_{22}H_{22}BrN_3OPd$	Ber. C 49,79	H 4,18	Br 15,06	N 7,92	Pd 20,05		
		Gef. „ 49,1	„ 4,1	„ 15,2	„ 7,9	„ 21,0		

a) Das kristallisierte Produkt enthält 0,2 mol  $CHCl_3$ . Die berechneten Werte beziehen sich auf die entsprechende Summenformel: Ber. Cl 3,31%, Gef. Cl 3,1%.

#### Charakterisierung der Verbindungen 20–22.

<b>20</b>	$C_{18}H_{18}N_2O_2Pt$ (489,44)	Ber. C 44,17	H 3,70	N 5,72	Pt 39,85%	
		Gef. „ 44,2	„ 3,8	„ 5,8	„ 39,9 %	IR. (KBr): 2100 (CO); MS.: 489 ( $M^+$ )
<b>21</b>	$C_{18}H_{20}N_2O_2$ (296,37)	Ber. C 72,95	H 6,80	N 9,45%		
		Gef. „ 72,8	„ 6,3	„ 9,9 %		Smp. 185–186°; MS. 295 ( $M^+$ )
<b>22</b>	$C_{18}H_{20}N_2O_3$ (312,37)	Ber. C 69,21	H 6,45	N 8,96%		
		Gef. „ 70,1	„ 5,9	„ 9,2 %		Smp. 160–161°; MS. 312 ( $M^+$ )

Nachweis der Pt–C-Bindung in **13** durch  $^{13}C$ -NMR.-Spektroskopie,  $\delta(C)$  140,7 ppm;  $^1J(^{195}Pt, ^{13}C)$  1216 Hz.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. Trofimenko, Inorg. Chemistry 12, 1215 (1973).
- [2] J. Dehand & M. Pfeffer, Co-ord. Chemistry Rev. 18, 327 (1976).
- [3] M. I. Bruce, Angew. Chem. 89, 75 (1977).
- [4] M. I. Bruce & B. L. Goodall 'The transition metal chemistry of azo compounds' Chap. 9, John Wiley & Sons 1975, London, New-York, Sidney, Toronto.
- [5] H. Baumann & H. R. Hensel, Fortschr. chem. Forsch. 7, 643 (1967).
- [6] K. C. Kalita, Indian J. Chemistry 8, 1035 (1970).
- [7] E. Steiner, C. Mayer & G. Schetty, Helv. 59, 364 (1976).
- [8] H. Takahashi & J. Tsui, J. organometal. Chemistry 10, 511 (1967).