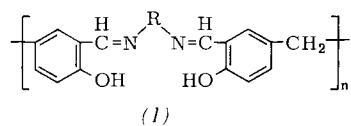


- [2] a) F. Mani, G. Scapacci, Inorg. Chim. Acta 16, 163 (1976); A. Dei, F. Mani, Inorg. Chem. 15, 2574 (1976); b) F. Mani, P. Stoppioni, L. Sacconi, J. Chem. Soc. Dalton 1975, 461; c) F. Mani, L. Sacconi, Inorg. Chim. Acta 4, 365 (1970).
- [3] P. Pfeiffer, E. Buchholz, O. Bauer, J. Prakt. Chem. 129, 163 (1931); A. L. Crumbliss, F. Basolo, Inorg. Chem. 10, 1676 (1971); S. G. Clarkson, B. C. Lane, F. Basolo, ibid. 11, 662 (1972); C. Floriani, G. Fachinetti, F. Calderazzo, J. Chem. Soc. Dalton 1973, 765.
- [4] Vgl. K. Pachali, Dissertation, Universität Stuttgart 1970.

## Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexe mit polymeren Schiffbase-Liganden

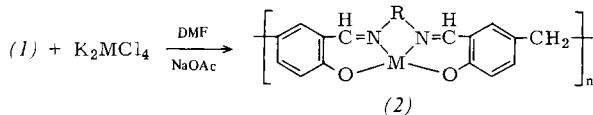
Von Manfred Riederer, Erna Urban und Wolfgang Sawodny<sup>[\*]</sup>

Obwohl Komplexe monomerer Schiffbasen in großer Vielfalt untersucht wurden, haben diese Liganden in die Chemie der Platinmetalle noch kaum Eingang gefunden<sup>[1]</sup>, insbesondere wurden bisher nur sehr wenige verbrückte Koordinationseinheiten beschrieben<sup>[2]</sup>. Andererseits sind polymere Schiffbase-Komplexe mit Liganden des Typs (1)



überhaupt erst von wenigen Metallen bekannt<sup>[3, 4]</sup>.

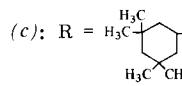
Wir haben nun erstmals durch die Reaktion



$\text{M} = \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}$

(a):  $\text{R} = -(\text{CH}_2)_x-$ ;  $x = 2-8, 10, 12$

(b):  $\text{R} = -\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$



(d):  $\text{R} = [-(\text{CH}_2)_3-\text{N}-(\text{CH}_2)_3-]^+ \text{I}^-$

Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexe der Struktur (2) erhalten. Die polymeren Liganden (1a-d) wurden durch Polykondensation von 5,5'-Methylenbis(salicylaldehyd) mit den entsprechenden Aminen dargestellt [(1d) wurde in einem zweiten Schritt mit  $\text{CH}_3\text{I}$  quaternisiert]. Die Ausbeuten betragen für die  $\text{Pd}^{2+}$ -Komplexe bei  $\text{MNRN}$ -Ringen mit  $m \leq 8$  Gliedern ca. 40 %, bei  $m \geq 9$  über 80 %, für die  $\text{Pt}^{2+}$ -Komplexe sind die Ausbeuten in allen Fällen geringer (ca. 30 %). Die gelben, grünen oder braunen Verbindungen sind in gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich.

Die IR-Spektren zeigen charakteristische Banden bei 1630–1618, 1535–1515 und 1319–1304  $\text{cm}^{-1}$ , was mit Befunden an analogen monomeren Palladium-Schiffbase-Komplexen in Einklang ist<sup>[2]</sup>. Bei den  $\text{Pd}^{2+}$ -Verbindungen (2) sind die  $\nu(\text{C}=\text{C})$ - und  $\nu(\text{C=O})$ -Banden der freien Liganden bei 1585 bzw. 1278  $\text{cm}^{-1}$  nicht mehr zu beobachten, was zusammen mit dem Ergebnis der Elementaranalysen auf vollständige Belegung aller chelatbildenden Zentren am polymeren Liganden schließen lässt. Bei den  $\text{Pt}^{2+}$ -Verbindungen (2) findet man hingegen, daß für kleine Ringgrößen ( $m \leq 8$ ) keine vollständige Belegung der Koordinationsstellen erreicht werden kann. Da die  $\nu(\text{MCl})$ -Bande von  $\text{K}_2\text{PdCl}_4$  (335  $\text{cm}^{-1}$ ) oder

[\*] Prof. Dr. W. Sawodny, Dipl.-Chem. M. Riederer, cand. chem. E. Urban  
Abteilung für Anorganische Chemie der Universität  
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

$\text{K}_2\text{PtCl}_4$  (325  $\text{cm}^{-1}$ ) in den Spektren der Produkte (2) ebenso fehlt wie die OH-Banden von (1), ist eine vierfache Koordination der dianionischen Chelatliganden am Metallion gesichert.

Für die  $\text{Pd}^{2+}$ -Verbindungen (2a) haben wir durch simultane TG/DTA-Messung (10 °C/min, Schutzgas  $\text{N}_2$ ) die thermische Stabilität in Abhängigkeit von der Größe des  $\text{M}(\text{CH}_2)_x\text{N}$ -Rings untersucht. Wir finden das für fünf- und sechsgliedrige Ringe erwartete Stabilitätsmaximum; die Stabilität höhergliedriger Ringe ist praktisch unabhängig von der Ringgröße (Abb. 1).

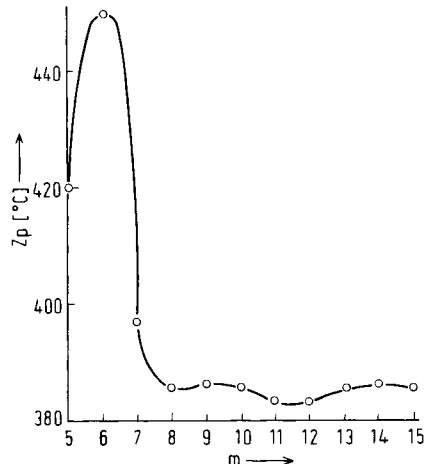


Abb. 1. Abhängigkeit der thermischen Stabilität der  $\text{Pd}^{2+}$ -Komplexe (2a) von der Zahl der Ringglieder (m) im System  $\text{Pd}(\text{CH}_2)_x\text{N}$ .

Wie alle polymeren Schiffbase-Komplexe zweiwertiger Metalle sind die  $\text{Pd}^{2+}$ - und  $\text{Pt}^{2+}$ -Verbindungen zur Einlagerung organischer Moleküle befähigt<sup>[4]</sup>.

### Arbeitsvorschrift

Darstellung von (1): 10 mmol 5,5'-Methylenbis(salicylaldehyd) werden unter Rühren in 50 ml frisch destilliertem Dimethylformamid (DMF) gelöst. Nach Zugabe von 10 mmol Amin entfernt man das entstehende  $\text{H}_2\text{O}$  mit einem Wasserabscheider und Toluol als Schlepper. Die Kondensation ist nach 2–5 h beendet. Aus der abgekühlten Lösung wird (1) mit Methanol gefällt, abgesaugt und getrocknet [(1d): Die entsprechende polymere Schiffbase wird in DMF gelöst und 18 h mit der äquivalenten Menge  $\text{CH}_3\text{I}$  unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen und Fällung mit Eisessig wird das Produkt mit Ether gewaschen und getrocknet].

Darstellung von (2): In der Lösung von 2 mmol (1) in frisch destilliertem DMF werden 4 mmol Natriumacetat suspendiert. 2 mmol  $\text{K}_2\text{MC}_4$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ), gelöst in möglichst wenig Dimethylsulfoxid (DMSO) werden bei 100 °C zugeropft. Nach Abkühlen wird der amorphe Niederschlag abgesaugt, mit DMF und DMSO gewaschen und am Hochvakuum bei 100 °C getrocknet.

Eingegangen am 14. September 1977 [Z 839b]

CAS-Registry-Nummern:

(1a) ( $x = 2$ ): 64475-61-2 / (1a) ( $x = 3$ ): 64475-60-1 / (1a) ( $x = 4$ ): 64475-59-8 / (1a) ( $x = 5$ ): 64475-58-7 / (1a) ( $x = 6$ ): 64475-57-6 / (1a) ( $x = 7$ ): 64475-56-5 / (1a) ( $x = 8$ ): 64475-55-4 / (1a) ( $x = 10$ ): 64440-85-3 / (1a) ( $x = 12$ ): 64440-86-4 / (1b): 64490-34-2 / (1c): 64475-54-3 / (1d): 64457-60-9 / (2a) ( $x = 2$ ,  $\text{M} = \text{Pd}$ ): 64475-74-7 / (2a) ( $x = 3$ ,  $\text{M} = \text{Pd}$ ): 64475-73-6 / (2a) ( $x = 4$ ,  $\text{M} = \text{Pd}$ ): 64475-72-5 / (2a) ( $x = 5$ ,  $\text{M} = \text{Pd}$ ): 64475-71-4 / (2a) ( $x = 6$ ,  $\text{M} = \text{Pd}$ ): 64475-75-8 / (2a) ( $x = 7$ ,  $\text{M} = \text{Pd}$ ): 64475-76-9 / (2a) ( $x = 8$ ,  $\text{M} = \text{Pd}$ ): 64475-77-0 / (2a) ( $x = 10$ ,  $\text{M} = \text{Pd}$ ): 64457-04-1 / (2a) ( $x = 12$ ,  $\text{M} = \text{Pd}$ ): 64457-05-2 / (2a) ( $x = 2$ ,  $\text{M} = \text{Pt}$ ): 64475-78-1 / (2a) ( $x = 3$ ,  $\text{M} = \text{Pt}$ ): 64475-79-2 / (2a) ( $x = 4$ ,  $\text{M} = \text{Pt}$ ): 64475-80-5 / (2a) ( $x = 5$ ,  $\text{M} = \text{Pt}$ ): 64475-81-6 / (2a) ( $x = 6$ ,  $\text{M} = \text{Pt}$ ): 64475-82-7 / (2a) ( $x = 7$ ,  $\text{M} = \text{Pt}$ ): 64475-83-8 / (2a) ( $x = 8$ ,  $\text{M} = \text{Pt}$ ): 64475-84-9 / (2a) ( $x = 10$ ,  $\text{M} = \text{Pt}$ ): 64457-06-3 / (2a) ( $x = 12$ ,  $\text{M} = \text{Pt}$ ): 64457-07-4 / (2b) ( $\text{M} = \text{Pd}$ ): 64535-84-8 / (2b) ( $\text{M} = \text{Pt}$ ): 64535-85-9 / (2c) ( $\text{M} = \text{Pd}$ ): 64475-66-7 / (2c) ( $\text{M} = \text{Pt}$ ): 64475-67-8 /

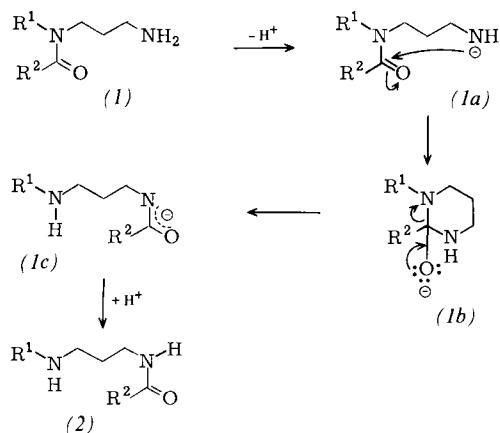
(2d) ( $M = Pd$ ): 64475-68-9 / (2d) ( $M = Pt$ ): 64475-69-0 /  
 5,5'-Methylenbis(salicyldehyd): 3046-82-0 /  $NH_2-(CH_2)_2-NH_2$ : 107-15-3 /  
 $NH_2-(CH_2)_3-NH_2$ : 109-76-2 /  $NH_2-(CH_2)_4-NH_2$ : 110-60-1 /  
 $NH_2-(CH_2)_5-NH_2$ : 462-94-2 /  $NH_2-(CH_2)_6-NH_2$ : 124-09-4 /  
 $NH_2-(CH_2)_7-NH_2$ : 646-19-5 /  $NH_2-(CH_2)_8-NH_2$ : 373-44-4 /  
 $NH_2-(CH_2)_{10}-NH_2$ : 646-25-3 /  $NH_2-(CH_2)_{12}-NH_2$ : 2783-17-7 /  
 $NH_2-CH_2-CH(CH_3)-NH_2$ : 78-90-0 /  
 $NH_2-CH_2-C(CH_3)CH_2CH(NH_2)CH_2C(CH_3)_2CH_2$ : 2855-13-2 /  
 $NH_2-(CH_2)_3-N(Me)-(CH_2)_3-NH_2$ : 105-83-9.

- [1] R. H. Holm, G. W. Everett, A. Chakravorty, Prog. Inorg. Chem. 7, 83 (1966).
- [2] K. Dey, R. L. De, J. Inorg. Nucl. Chem. 37, 1530 (1975).
- [3] C. S. Marvel, N. Tarkoy, J. Am. Chem. Soc. 79, 6000 (1957); H. A. Goodwin, J. C. Bailar jr., ibid. 83, 2467 (1961); A. P. Terentev, V. V. Rode, E. G. Rukhadze, Vysokomol. Soedin. 2, 1557 (1960).
- [4] W. Sawodny, M. Riederer, Angew. Chem. 89, 897 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, Nr. 12 (1977).

## Die „Zip“-Reaktion: Eine neue Methode zur Ringerweiterung; Synthese von 17- und 21gliedrigen Polyamino-lactamen<sup>[1]</sup>

Von Urs Kramer, Armin Guggisberg, Manfred Hesse und Hans Schmid †[<sup>1</sup>]

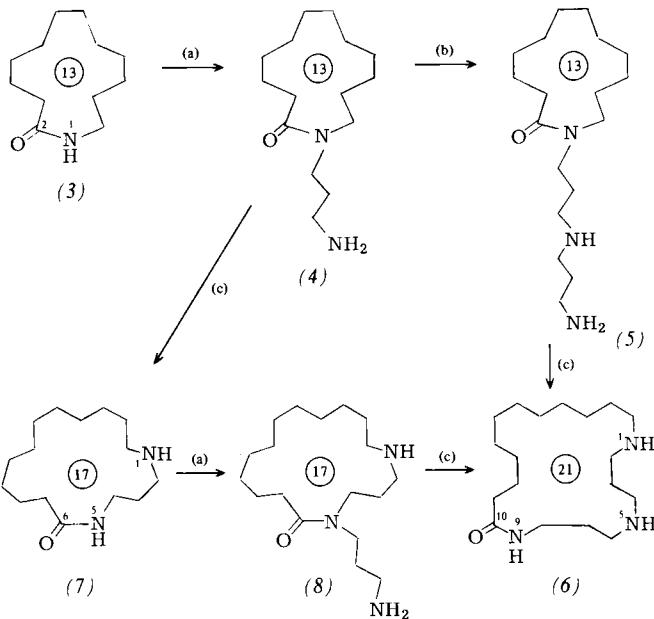
Derivate des Trimethylendiamins vom Typ (1), in denen die eine Aminogruppe primär und die andere Teil eines  $N,N$ -disubstituierten Carboxamids ist, lassen sich in Gegenwart von Base isomerisieren<sup>[2]</sup>. Dabei entsteht das Trimethylendiamin-Derivat (2), welches eine sekundäre Aminogruppe und ein monosubstituiertes Amid enthält. Sind  $R^1$  und  $R^2$  in (1)



Glieder eines Lactamringes, so ist das Ergebnis der Reaktion eine Ringerweiterung um vier Glieder. Dieser Reaktionstyp wurde erstmals bei der Strukturaufklärung der *Oncinotis*-Alkaloide gefunden<sup>[3]</sup> (bezüglich einer verwandten Reaktion mit substituierten sekundären Amiden vgl. [4]).

Wird das Natriumsalz von 1-Azacyclotridecan-2-on (3) mit Acrylonitril umgesetzt und das entstandene Nitril anschließend katalytisch hydriert ( $EtOH/H_2SO_4$ ,  $H_2/Pt$ , 4.2 atm), so entsteht 1-(3-Aminopropyl)-1-azacyclotridecan-2-on (4) in 82 % Ausbeute. Eine Wiederholung dieser Reaktionssequenz an (4) liefert in 78 % Ausbeute das 13gliedrige Diaminolactam (5). Mit Kalium-(3-amino)propylamid<sup>[5]</sup> reagiert (5) in Trimethylendiamin (30 min, 20 °C) zu 1,5,9-Triazacyclohexeicosan-10-on (6) in 90 % Ausbeute. Zur Strukturbestätigung wurde dieses 21gliedrige Diaminolactam auch über eine stufenweise Ringerweiterung hergestellt: Die basekatalysierte Umamidierung [Kalium-(3-amino)propylamid, 30 min, 20 °C] von (4) ergibt 1,5-Diazacycloheptadecan-6-on (7). Die 17glied-

ige Verbindung läßt sich nach Tosylierung des basischen Aminstoffs erneut mit Acrylonitril alkylieren und anschließend enttosylieren (Elektrolyse: 0 °C, 24 V, 0.1 bis 0.7 A, Kathode: destilliertes Hg, Anode: Elektrographit)<sup>[6]</sup>. Nach der katalytischen Hydrierung zu (8) erhält man unter den bereits erwähnten Umamidierungsbedingungen (6). Die Identität der beiden auf verschiedenen Wegen hergestellten Präparate wird durch die IR- und Massenspektren, das dünn-schichtchromatographische Verhalten sowie die Reaktion mit dem Fluram-Fluoreszenz-Reagens<sup>[7]</sup> bestätigt. Auch die Vorstufen wurden durch IR- und Massenspektren charakterisiert, alle Verbindungen mit mindestens einer primären oder sekundären Aminogruppe zusätzlich durch deren *N*-Acetyl derivat.



- (a)  $Na-Salz$  des Amids +  $CH_2=CH-CN$ ;  $H_2/Pt$
- (b)  $CH_2=CH-CN$ ;  $H_2/Pt$
- (c)  $K[NH(CH_2)_3NH_2]$ ;  $H_3O^+$

Die Unterscheidung zwischen den strukturisomeren Basen (5) und (6) gelingt anhand der IR-Spektren [(5): 1625  $cm^{-1}$ ; (6): 1650 + 1515  $cm^{-1}$ ; beide in  $CHCl_3$ ], durch Dünn-schichtchromatographie [ $Al_2O_3$ -GF 254 (Merck),  $CHCl_3/CH_3OH$  (2:1):  $R_f$ -Wert von (5): 0.0, von (6): 0.11], mit dem Fluram-Test<sup>[7]</sup> [(5): starke hellgrüne Fluoreszenz für primäre Amine; (6): keine Fluoreszenz bei 360 nm] sowie aufgrund der  $^1H$ -NMR-Spektren.

Es ist bemerkenswert, daß diese neuartige Ringerweiterungsreaktion mit einer, zwei oder mehreren Trimethylendiamino-Erweiterungseinheiten verläuft, wobei in allen Fällen sehr gute Ausbeuten erreicht werden<sup>[8]</sup>. Eine der treibenden Kräfte der Reaktion ist die Bildung des resonanzstabilisierten Amid-anions vom Typ (1c). – In Analogie zur Arbeitsweise eines Reißverschlusses (engl. zip fastener, zipper, zip) bezeichnen wir diese Reaktion als „Zip“-Reaktion.

Eingegangen am 22. September 1977 [Z 846]

CAS-Registry-Nummern:

- (3), Na-Salz: 13390-78-8 / (4): 64414-61-5 / (5): 64414-60-4 /
- (6): 64414-59-1 / (7): 64414-58-0 / (8): 64414-57-9 / Acrylonitril: 107-13-1 / Kalium-(3-amino)propylamid: 56038-00-7.

- [1] 2. Mitteilung über Umamidierungsreaktionen (Teil der Dissertation U. Kramer). Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. – 1. Mitteilung: [2].
- [2] A. Guggisberg, U. Kramer, E. Stephanou, B. Dabrowski, R. Charubala, Ch. Heidelberger, M. Hesse, H. Schmid, Helv. Chim. Acta, im Druck.
- [3] A. Guggisberg, M. M. Badawi, M. Hesse, H. Schmid, Helv. Chim. Acta 57, 414 (1974).

[\*] Prof. Dr. M. Hesse, Dipl.-Chem. U. Kramer, A. Guggisberg, Prof. Dr. H. Schmid †  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich (Schweiz)