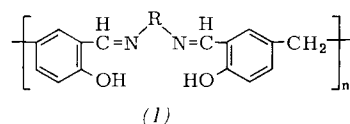


- [2] a) F. Mani, G. Scapacci, Inorg. Chim. Acta 16, 163 (1976); A. Dei, F. Mani, Inorg. Chem. 15, 2574 (1976); b) F. Mani, P. Stoppioni, L. Sacconi, J. Chem. Soc. Dalton 1975, 461; c) F. Mani, L. Sacconi, Inorg. Chim. Acta 4, 365 (1970).
 [3] P. Pfeiffer, E. Buchholz, O. Bauer, J. Prakt. Chem. 129, 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

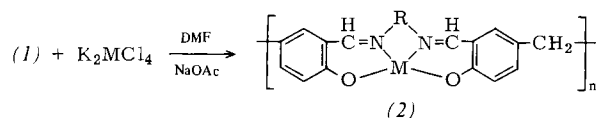
Von Manfred Riederer, Erna Urban und Wolfgang Sawodny^[*]

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



überhaupt erst von wenigen Metallen bekannt^[3,4].

Wir haben nun erstmals durch die Reaktion



M = Pd²⁺, Pt²⁺

(a): R = -(CH₂)_x-; x = 2-8, 10, 12

(b): R = -CH₂-CH(CH₃)-

(c): R =

(d): R =

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 CH₃I quaternisiert]. Die Ausbeuten betragen für die Pd²⁺-Komplexe bei MNRN-Ringen mit m ≤ 8 Gliedern ca. 40 %, bei m ≥ 9 über 80 %, für die Pt²⁺-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 cm⁻¹, was mit Befunden an analogen monomeren Palladium-Schiffbase-Komplexen in Einklang ist^[2]. Bei den Pd²⁺-Verbindungen (2) sind die ν(C=C)- und ν(C-O)-Banden der freien Liganden bei 1585 bzw. 1278 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 Pt²⁺-Verbindungen (2) findet man hingegen, daß für kleine Ringgrößen (m ≤ 8) keine vollständige Belegung der Koordinationsstellen erreicht werden kann. Da die ν(MCl)-Bande von K₂PdCl₄ (335 cm⁻¹) oder

K₂PtCl₄ (325 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 Pd²⁺-Verbindungen (2a) haben wir durch simultane TG/DTA-Messung (10°C/min, Schutzgas N₂) die thermische Stabilität in Abhängigkeit von der Größe des MN(CH₂)_xN-Rings untersucht. Wir finden das für fünf- und sechsgliedrige Ringe erwartete Stabilitätsmaximum; die Stabilität höhergliedriger Ringe ist praktisch unabhängig von der Ringgröße (Abb. 1).

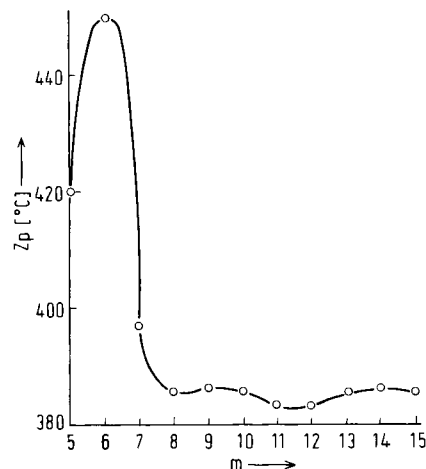


Abb. 1. Abhängigkeit der thermischen Stabilität der Pd²⁺-Komplexe (2a) von der Zahl der Ringglieder (m) im System PdN(CH₂)_xN.

Wie alle polymeren Schiffbase-Komplexe zweiwertiger Metalle sind die Pd²⁺- und Pt²⁺-Verbindungen zur Einlagerung organischer Moleküle befähigt^[4].

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 H₂O 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 CH₃I 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 K₂MCl₄ (M = Pd, Pt), gelöst in möglichst wenig Dimethylsulfoxid (DMSO) werden bei 100°C zuge tropft. 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, M=Pd): 64475-74-7 / (2a) (x=3, M=Pd): 64475-73-6 / (2a) (x=4, M=Pd): 64475-72-5 / (2a) (x=5, M=Pd): 64475-71-4 / (2a) (x=6, M=Pd): 64475-75-8 / (2a) (x=7, M=Pd): 64475-76-9 / (2a) (x=8, M=Pd): 64475-77-0 / (2a) (x=10, M=Pd): 64457-04-1 / (2a) (x=12, M=Pd): 64457-05-2 / (2a) (x=2, M=Pt): 64475-78-1 / (2a) (x=3, M=Pt): 64475-79-2 / (2a) (x=4, M=Pt): 64475-80-5 / (2a) (x=5, M=Pt): 64475-81-6 / (2a) (x=6, M=Pt): 64475-82-7 / (2a) (x=7, M=Pt): 64475-83-8 / (2a) (x=8, M=Pt): 64475-84-9 / (2a) (x=10, M=Pt): 64457-06-3 / (2a) (x=12, M=Pt): 64457-07-4 / (2b) (M=Pd): 64535-84-8 / (2b) (M=Pt): 64535-85-9 / (2c) (M=Pd): 64475-66-7 / (2c) (M=Pt): 64475-67-8 /

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

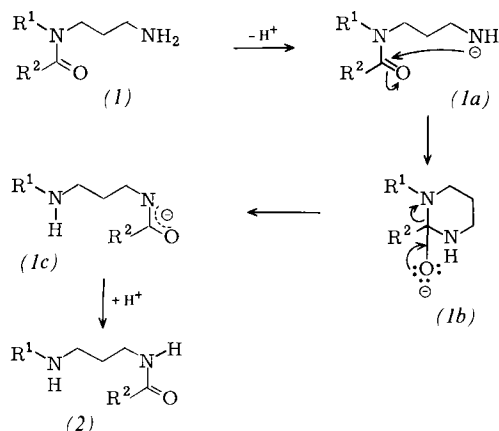
(2d) (M = Pd): 64475-68-9 / (2d) (M = Pt): 64475-69-0 /
 5,5'-Methylenbis(salicylaldehyd): 3046-82-0 / $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$: 107-15-3 /
 $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$: 109-76-2 / $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$: 110-60-1 /
 $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}_2$: 462-94-2 / $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$: 124-09-4 /
 $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_7-\text{NH}_2$: 646-19-5 / $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_8-\text{NH}_2$: 373-44-4 /
 $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_{10}-\text{NH}_2$: 646-25-3 / $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_{12}-\text{NH}_2$: 2783-17-7 /
 $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{NH}_2$: 78-90-0 /
 $\text{NH}_2-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$: 2855-13-2 /
 $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{Me})-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$: 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. Tarköy, *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 Polyaminolactamen^[1]

Von Urs Kramer, Armin Guggisberg, Manfred Hesse und Hans Schmid †[*]

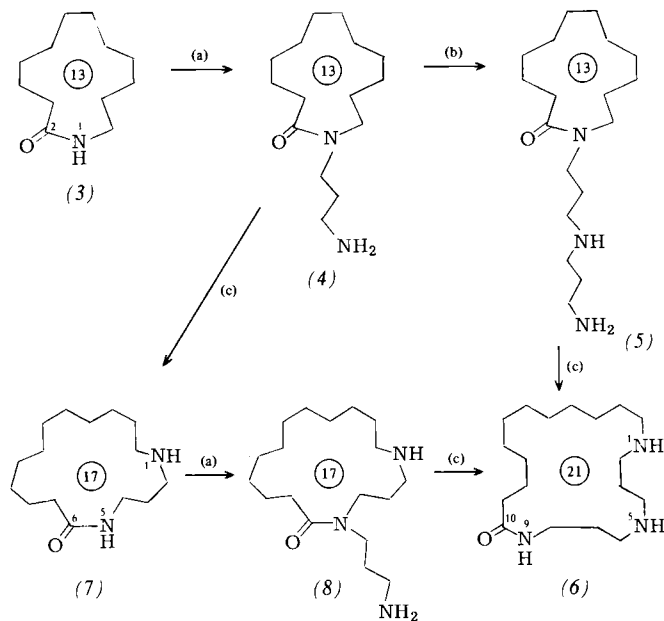
Derivate des Trimethylenamins vom Typ (1), in denen die eine Aminogruppe primär und die andere Teil eines *N,N*-disubstituierten Carboxamids ist, lassen sich in Gegenwart von Base isomerisieren^[2]. Dabei entsteht das Trimethylenamin-Derivat (2), welches eine sekundäre Aminogruppe und ein monosubstituiertes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



Glieder eines Lactamrings, so ist das Ergebnis der Reaktion eine Ringerweiterung um vier Glieder. Dieser Reaktionstyp wurde erstmals bei der Strukturaufklärung der *Oncinotis*-Alkaloide gefunden^[3] (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 ($\text{EtOH}/\text{H}_2\text{SO}_4$, 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^[5] reagiert (5) in Trimethylenamin (30 min, 20°C) zu 1,5,9-Triazacycloheneicosan-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-

rige Verbindung läßt sich nach Tosylierung des basischen Aminstickstoffs erneut mit Acrylonitril alkylieren und anschließend enttosylieren (Elektrolyse: 0°C, 24 V, 0.1 bis 0.7 A, Kathode: destilliertes Hg, Anode: Elektrographit)^[6]. 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^[7] bestätigt. Auch die Vorstufen wurden durch IR- und Massenspektren charakterisiert, alle Verbindungen mit mindestens einer primären oder sekundären Aminogruppe zusätzlich durch deren *N*-Acetylderivate.



- (a) Na-Salz des Amids + $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$; H_2/Pt
 (b) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$; H_2/Pt
 (c) $\text{K}[\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]$; H_3O^+

Die Unterscheidung zwischen den strukturisomeren Basen (5) und (6) gelingt anhand der IR-Spektren [(5): 1625 cm^{-1} ; (6): $1650 + 1515\text{ cm}^{-1}$; beide in CHCl_3], durch Dünnschichtchromatographie [$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-GF}$ 254 (Merck), $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ (2:1); R_f -Wert von (5): 0.0, von (6): 0.11], mit dem Fluram-Test^[7] [(5): starke hellgrüne Fluoreszenz für primäre Amine; (6): keine Fluoreszenz bei 360 nm] sowie aufgrund der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

Es ist bemerkenswert, daß diese neuartige Ringerweiterungsreaktion mit einer, zwei oder mehreren Trimethylenamino-Erweiterungseinheiten verläuft, wobei in allen Fällen sehr gute Ausbeuten erreicht werden^[8]. Eine der treibenden Kräfte der Reaktion ist die Bildung des resonanzstabilisierten Amidanions 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)