

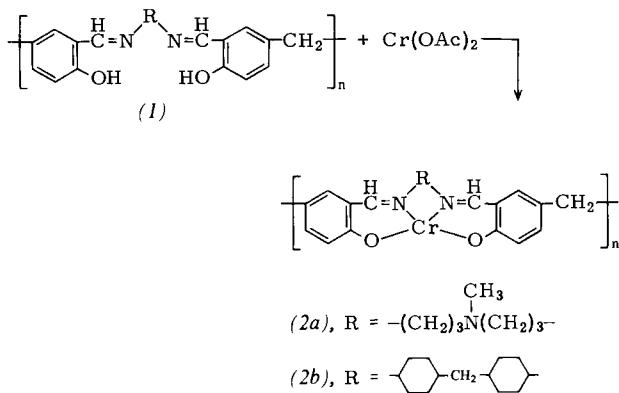
- [1] J. P. Collman, Angew. Chem. 77, 154 (1965); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4, 132 (1965); B. Bock, K. Flatau, H. Junge, M. Kuhr, H. Musso, ibid. 83, 239 (1971) bzw. 10, 225 (1971); D. W. Thompson, Struct. Bonding 9, 27 (1971).
- [2] Messung: Syntex-P2₁; Lösung: Syntex-XTL. a = 746.8, b = 1506.5, c = 1500.9 pm, Raumgruppe P2₁/c, Z = 4; 1249 Reflexe ($I \geq 3\sigma$); R = 0.061.

Additionsverbindungen mit polymeren Chrom(II)-Schiffbase-Komplexen

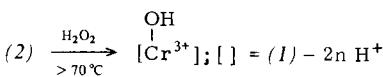
Von Wolfgang Sawodny und Manfred Riederer^[*]

Die Komplexchemie von Chrom in der Oxidationsstufe +2 ist wenig entwickelt, da die meisten organischen Liganden dem starken Reduktionsvermögen des Cr²⁺-Ions nicht standhalten. Erst in den letzten Jahren sind solche sehr luftempfindliche Komplexe bekannt geworden^[1, 2]. Komplexe mit Schiffbase-Liganden wurden noch nicht beschrieben.

Wir haben nun durch Reaktion der Polymere (1) mit Cr²⁺ stabile Schiffbase-Komplexe (2) erhalten.



Die gelb-grüne Verbindung (2a) und die grüne Verbindung (2b) entstehen mit mehr als 90 % Ausbeute und sind in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Überraschend ist ihre hohe Stabilität. Nach wochenlangem Lagern an Luft sind keinerlei Veränderungen zu beobachten. Eine Oxidation zum Cr³⁺-Komplex mit äquivalenten Mengen Wasserstoffperoxid gelingt erst beim Erhitzen:



Im IR-Spektrum der Komplexe (2) finden sich die für koordinierte Schiffbasen charakteristischen Banden ((2a): 1615, 1525, 1320 cm⁻¹; (2b): 1615, 1525, 1322 cm⁻¹). Aus magnetischen Messungen bei Raumtemperatur (22°C) ist auf eine „low spin“-Konfiguration des d⁴-Systems zu schließen (μ_{eff} für (2a) 2.97, für (2b) 2.93 μ_B), wie dies auch für Komplexe von Chrom(II) mit o-Phenylenbis(dimethylarsan) gefunden wurde^[2b].

Additionsverhalten

Die Eigenschaft monomerer Schiffbase-Komplexe, zusammen mit einem oder mehreren Molekülen Lösungsmittel auszukristallisieren, ist schon lange bekannt^[3]. Diese Fähigkeit zur Bildung von Additionsverbindungen wurde aber bisher

kaum gezielt untersucht. Erste Ansätze hierzu von H. Krebs und Mitarbeitern^[4] bei Cu²⁺- und Ni²⁺-Komplexen sind noch unveröffentlicht.

Wir haben nun das Additionsverhalten von polymeren Schiffbase-Komplexen einer Reihe von Metallionen studiert und gefunden, daß der Chelatkomplex (2b) die höchste Zahl von Gastmolekülen pro Koordinationszentrum aufnehmen kann. Zur Erzeugung der Addukte wurde der polymere Komplex im festen Zustand bei Raumtemperatur einer mit potentiellen Gastmolekülen gesättigten Stickstoffatmosphäre unter Normaldruck ausgesetzt (Tabelle 1).

Tabelle 1. Additionsvermögen des polymeren Chrom(II)-Schiffbase-Komplexes (2b).

Gastmolekül (G)	Molverhältnis G/Cr ²⁺ im Addukt mit (2b)
CH ₃ OH	4.81
Pyridin	4.00
Benzol	3.12
H ₂ O	2.87
CCl ₄	1.77
Cyclohexan	1.54
Cumol	1.20
n-Pentan	1.16

In den meisten Fällen wird so innerhalb 2 h ein Gleichgewicht erreicht (Thermowaage). Die Menge an addierbaren Gastmolekülen ist offenbar sowohl von der Polarität als auch der Größe und Gestalt des Gastes abhängig. Die Additionsverbindungen sind nur unter Gleichgewichtsbedingungen stabil. An der Luft findet eine langsame Abgabe der addierten Komponente statt. Durch Erhitzen läßt sich der Gast quantitativ entfernen; der Vorgang ist reversibel. Beispielsweise sind zur völligen Freisetzung des an (2b) addierten Benzols in benzolgesättigter Stickstoffatmosphäre 160°C notwendig; knapp oberhalb dieser Temperatur ist bereits wieder eine merkliche Addition zu beobachten.

Die polymeren Schiffbasenkomplexe zeichnen sich im Vergleich mit monomeren Verbindungen durch wesentlich höheres Additionsvermögen gegenüber einer großen Zahl von Neutralmolekülen aus. Sogar oberhalb von deren Siedepunkten tritt eine Addition ein, wobei die Reversibilität annähernd erhalten bleibt.

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten werden unter N₂-Schutz und mit sauerstofffreien Lösungsmitteln ausgeführt.

2 mmol polymere Schiffbase (1) werden in frisch destilliertem Dimethylformamid (DMF) heiß gelöst und in der Lösung 4 mmol Natrium-acetat unter Rühren suspendiert. 2 mmol frisch hergestelltes Chrom(II)-acetat werden in möglichst wenig DMF gelöst und bei 100°C zugetropft. Man läßt 24 h bei dieser Temperatur weiterreagieren, saugt den nach Abkühlen erhaltenen amorphen Niederschlag ab, wäscht ihn mit DMF und H₂O, extrahiert danach 24 h mit Methanol (Soxhlet) und trocknet am Hochvakuum bei 105°C.

Zur Darstellung der Additionsverbindungen wird ein getrockneter N₂-Strom in einer Intensiv-Waschflasche mit Gastmolekülen gesättigt und 2 d über den Schiffbase-Komplex geleitet.

Eingegangen am 14. September 1977 [Z 839a]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 64425-30-5 / (1b): 64425-31-6 / (2a): 64475-70-3 / (2b): 64440-58-0.

[1] L. F. Larkworthy, J. M. Tabatabai, Inorg. Chim. Acta 21, 265 (1977); J. Chem. Soc. Dalton 1976, 814; L. F. Larkworthy, K. C. Patel, J. K. Trigg, J. Chem. Soc. A 1971, 2766.

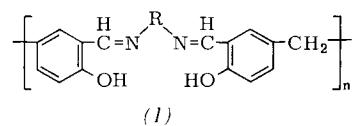
[*] Prof. Dr. W. Sawodny, Dipl.-Chem. M. Riederer
Abteilung für Anorganische Chemie der Universität
Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm

- [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. Stopponi, 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

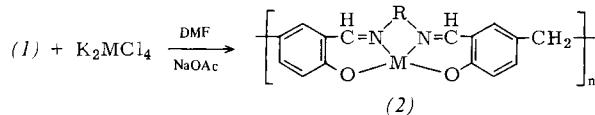
Von Manfred Riederer, Erna Urban und Wolfgang Sawodny^[*]

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].

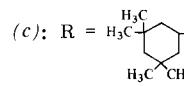
Wir haben nun erstmals durch die Reaktion



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

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

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



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

CH_3

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 CH_3I quaternisiert]. Die Ausbeuten betragen für die Pd^{2+} -Komplexe bei MNRN -Ringen mit $m \leq 8$ Gliedern ca. 40 %, bei $m \geq 9$ über 80 %, für die 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 cm^{-1} , was mit Befunden an analogen monomeren Palladium-Schiffbase-Komplexen in Einklang ist^[2]. Bei den Pd^{2+} -Verbindungen (2) sind die $\nu(\text{C}=\text{C})$ - und $\nu(\text{C}=\text{O})$ -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 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 K_2PdCl_4 (335 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

K_2PtCl_4 (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 Pd^{2+} -Verbindungen (2a) haben wir durch simultane TG/DTA-Messung (10°C/min, Schutzgas 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).

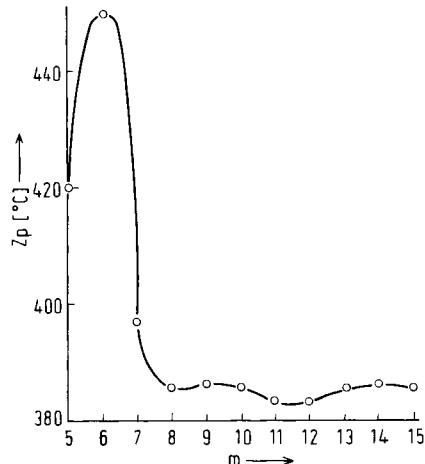


Abb. 1. Abhängigkeit der thermischen Stabilität der Pd^{2+} -Komplexe (2a) von der Zahl der Ringglieder (m) im System $\text{Pd}(\text{CH}_2)_x\text{N}$.

Wie alle polymeren Schiffbase-Komplexe zweiwertiger Metalle sind die Pd^{2+} - und Pt^{2+} -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 H_2O 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 CH_3I 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 K_2MC_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 /