

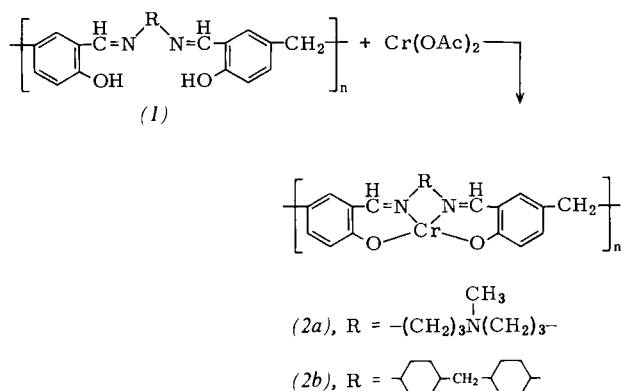
- [1] J. P. Collman, *Angew. Chem.* 77, 154 (1965); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4, 132 (1965); B. Bock, K. Flatau, H. Junge, M. Kuhr, H. Musso, *ibid.* 83, 239 (1971) bzw. 10, 225 (1971); D. W. Thompson, *Struct. Bonding* 9, 27 (1971).
- [2] Messung: Syntex-P2<sub>1</sub>; Lösung: Syntex-XTL. a = 746.8, b = 1506.5, c = 1500.9 pm, Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c, Z = 4; 1249 Reflexe (I ≥ 3σ); R<sub>1</sub> = 0.061.

## Additionsverbindungen mit polymeren Chrom(II)-Schiffbase-Komplexen

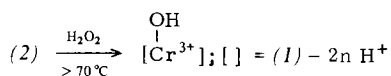
Von Wolfgang Sawodny und Manfred Riederer[\*]

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

Wir haben nun durch Reaktion der Polymere (1) mit Cr<sup>2+</sup> 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 Cr<sup>3+</sup>-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<sup>-1</sup>; (2b): 1615, 1525, 1322 cm<sup>-1</sup>). Aus magnetischen Messungen bei Raumtemperatur (22°C) ist auf eine „low spin“-Konfiguration des d<sup>4</sup>-Systems zu schließen (μ<sub>eff</sub> für (2a) 2.97, für (2b) 2.93 μ<sub>B</sub>), wie dies auch für Komplexe von Chrom(II) mit *o*-Phenylbis(dimethylarsan) gefunden wurde<sup>[2b]</sup>.

### Additionsverhalten

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

kaum gezielt untersucht. Erste Ansätze hierzu von H. Krebs und Mitarbeitern<sup>[4]</sup> bei Cu<sup>2+</sup>- und Ni<sup>2+</sup>-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 <sup>2+</sup> im Addukt mit (2b)
CH <sub>3</sub> OH	4.81
Pyridin	4.00
Benzol	3.12
H <sub>2</sub> O	2.87
CCl <sub>4</sub>	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 benzol-gesättigter Stickstoffatmosphäre 160°C notwendig; knapp unterhalb 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 Neutralkomplexen aus. Sogar oberhalb von deren Siedepunkten tritt eine Addition ein, wobei die Reversibilität annähernd erhalten bleibt.

### Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten werden unter N<sub>2</sub>-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 H<sub>2</sub>O, extrahiert danach 24 h mit Methanol (Soxhlet) und trocknet am Hochvakuum bei 105°C.

Zur Darstellung der Additionsverbindungen wird ein getrockneter N<sub>2</sub>-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.

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

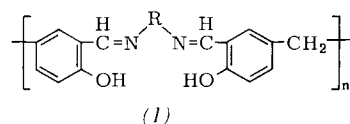
[1] L. F. Larkworthy, J. M. Tabatabai, *Inorg. Chim. Acta* 21, 265 (1977);  
J. Chem. Soc. Dalton 1976, 814; L. F. Larkworthy, K. C. Patel, J.  
K. Trigg, *J. Chem. Soc. A* 1971, 2766.

- [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

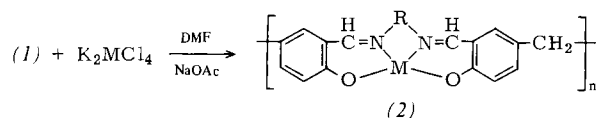
Von Manfred Riederer, Erna Urban und Wolfgang Sawodny<sup>[\*]</sup>

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



M = Pd<sup>2+</sup>, Pt<sup>2+</sup>

(a): R = -(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>-; x = 2-8, 10, 12

(b): R = -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-

(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 CH<sub>3</sub>I quaternisiert]. Die Ausbeuten betragen für die Pd<sup>2+</sup>-Komplexe bei MNRN-Ringen mit m ≤ 8 Gliedern ca. 40 %, bei m ≥ 9 über 80 %, für die Pt<sup>2+</sup>-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<sup>-1</sup>, was mit Befunden an analogen monomeren Palladium-Schiffbase-Komplexen in Einklang ist<sup>[2]</sup>. Bei den Pd<sup>2+</sup>-Verbindungen (2) sind die ν(C=C)- und ν(C-O)-Banden der freien Liganden bei 1585 bzw. 1278 cm<sup>-1</sup> 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<sup>2+</sup>-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 K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> (335 cm<sup>-1</sup>) oder

K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> (325 cm<sup>-1</sup>) 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<sup>2+</sup>-Verbindungen (2a) haben wir durch simultane TG/DTA-Messung (10°C/min, Schutzgas N<sub>2</sub>) die thermische Stabilität in Abhängigkeit von der Größe des MN(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>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).

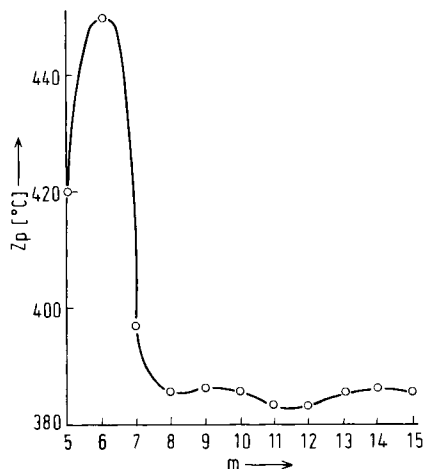


Abb. 1. Abhängigkeit der thermischen Stabilität der Pd<sup>2+</sup>-Komplexe (2a) von der Zahl der Ringglieder (m) im System PdN(CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>N.

Wie alle polymeren Schiffbase-Komplexe zweiwertiger Metalle sind die Pd<sup>2+</sup>- und Pt<sup>2+</sup>-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 H<sub>2</sub>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 CH<sub>3</sub>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 K<sub>2</sub>MCl<sub>4</sub> (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