

- [16] *H. G. Hertz*, *Z. Elektrochem.* **65**, 20 (1961); *K. A. Valiev*, *Žurn. struk. chim.* **3**, 630 (1962); **5**, 477 (1964).
- [17] *The Structure and Properties of Water*, *D. Einserberg & W. Kausmann*, Clarendon Press, Oxford, 1969.
- [18] *G. Engel & H. G. Hertz*, *Ber. Bunsenges.* **72**, 808 (1968).
- [19] *Electrolyte Solutions*, *R. A. Robinson & R. H. Stokes*, Academic Press, London, New York, 1959.
- [20] *The Nature of Chemical Bond*, *L. Pauling*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1960.
- [21] *W. C. Bailly & H. S. Story*, *J. chem. Physics* **60**, 1952 (1974).
- [22] *Nuclear Quadrupole Coupling Constants*, *E. A. C. Lucken*, Academic Press, London, New York, 1969.
- [23] *D. T. Edmonds, M. J. Hunt & A. L. Mackay*, *J. magn. Resonance* **9**, 66 (1973); *D. T. Edmonds & C. P. Summers*, *J. magn. Resonance* **12**, 134 (1974); *M. J. Hunt*, *J. magn. Resonance* **15**, 113 (1974).
- [24] *W. B. Moniz & H. S. Gutowsky*, *J. chem. Physics* **38**, 1115 (1963).
- [25] *J. P. Kintzinger & J. M. Lehn*, *J. Amer. chem. Soc.* **96**, 3313 (1974); *J. P. Behr & J. M. Lehn*, *Biochem. biophys. Res. Commun.* **49**, 1573 (1972); *J. R. Lyster Jr., D. M. Grant & R. K. Harris*, *J. phys. Chemistry* **75**, 585 (1971).
- [26] *C. H. Townes & B. P. Dailey*, *J. chem. Physics* **17**, 782 (1949).
- [27] *C. A. Coulson & W. E. Moffit*, *Phil. Magazine* **40**, 1 (1949).
- [28] *Carbon 13 NMR Spectroscopy*, *J. B. Stothers*, Academic Press, London, New York, 1972.
- [29] *J. M. Lehn & G. Wipff*, résultats non publiés.
- [30] *K. Bauge & J. W. Smith*, *J. chem. Soc.* **1964**, 4244.
- [31] *G. C. Levy*, *Chem. Commun.* **1972**, 768; *G. C. Levy, R. A. Komoroski & J. A. Halstead*, *J. Amer. chem. Soc.* **96**, 5456 (1974).
- [32] *Y. Kawazoe, M. Tsuda & M. Onishi*, *Chem. pharm. Bull.* **15**, 214, 1967.
- [33] *Handbook of Chemistry and Physics*, Chem. Rubber Co. Ohio, 1973.
- [34] *A. G. Marshall*, *J. chem. Physics* **52**, 2527 (1970).
- [35] *M. Witanowski & H. Januszewski*, *J. chem. Soc.* **1967**, 1062; *M. Witanowski, L. Stefaniak, H. Januszewski & Z. W. Wolkowski*, *Chem. Commun.* **1971**, 1573.

## 102. «Template»-Reaktionen I. Herstellung von tricyclischen und tetracyclischen Metallkomplexen aus aromatischen 1,2-Diaminen und 1,3-Dicarbonylverbindungen

von François A. L'Eplattenier und André Pugin

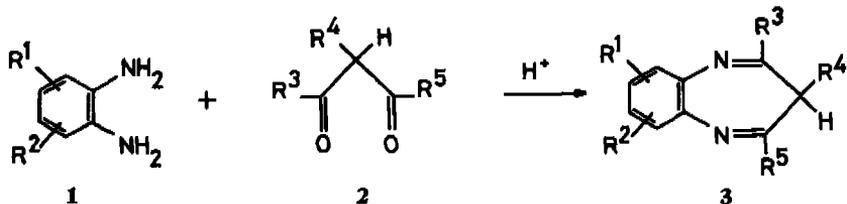
CIBA-GEIGY AG, Division Kunststoffe und Additive CH-4002 Basel, Schweiz

Herrn Prof. Dr. Gerold Schwarzenbach, ETH Zürich, zum 70. Geburtstag gewidmet

(11. II. 75)

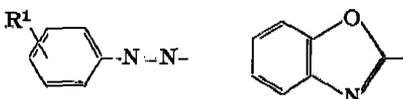
**Summary.** The condensation of 1,2-phenylenediamine **1** and 1,3-dicarbonyl compounds **2** in the presence of a divalent metal ion such as Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, yields the tricyclic **4** or tetracyclic complexes **5**. The yields of these one step template reactions is very high in a large number of examples with differently substituted diamines **1** and 1,3-dicarbonyls **2**.

Wie in der Literatur beschrieben [1] reagieren aromatische 1,2-Diamine **1** mit 1,3-Dicarbonylverbindungen **2** zu 1,5-Diazepinen **3** (nur eine der möglichen tautomeren Formen wurde berücksichtigt).



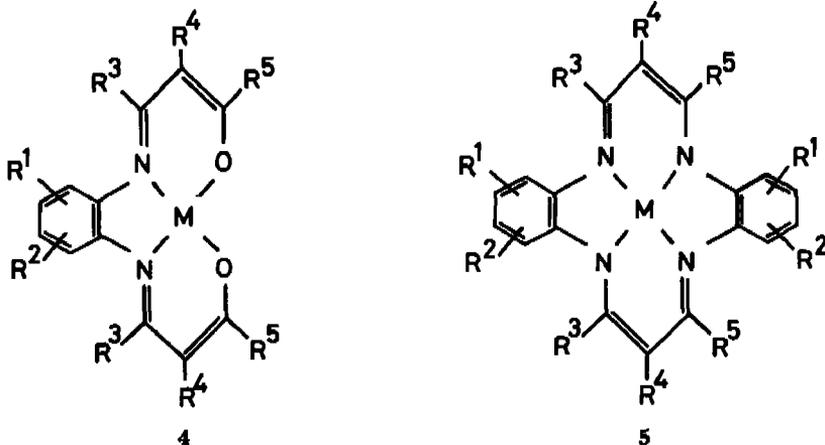
$R^1, R^2$ : z. B. H, Alkyl, Aryl, Alkoxy, Halogen

$R^3, R^5$ : H, Alkyl, Aryl

$R^4$  : z. B. H, Alkyl, Aryl, CN, 

Wir haben nun gefunden, dass die Reaktion von 1 und 2 in Anwesenheit eines zweiwertigen Übergangsmetallkations nicht mehr den gleichen Verlauf nimmt, sondern zu den tricyclischen 4 bzw. tetracyclischen Metallkomplexen 5 [2] führt.

Ähnliche Komplexe sind schon von *Jäger* [3] [4] und von *Hiller et al.* [5] beschrieben worden. *Jäger* setzt die aromatischen 1,2-Diamine mit Hydroxymethylen-1,3-dicarbonylverbindungen um und *Hiller* mit Propargylaldehyden. Durch die raschere Addition des Diamins an die Doppelbindung bzw. Dreifachbindung verglichen mit der Kondensation mit der Carbonylgruppe, kann die Bildung der 1,5-Diazepine verhindert werden.



Die in der vorliegenden Arbeit beschriebene Synthese hat gegenüber den bekannten Methoden folgende Vorteile:

a) die tricyclischen 4 oder tetracyclischen Komplexe 5 sind in einer Stufe zugänglich;

b) je nach Wahl der Substituenten  $R^3, R^4, R^5$  und der Reaktionsbedingungen entstehen 4 oder 5;

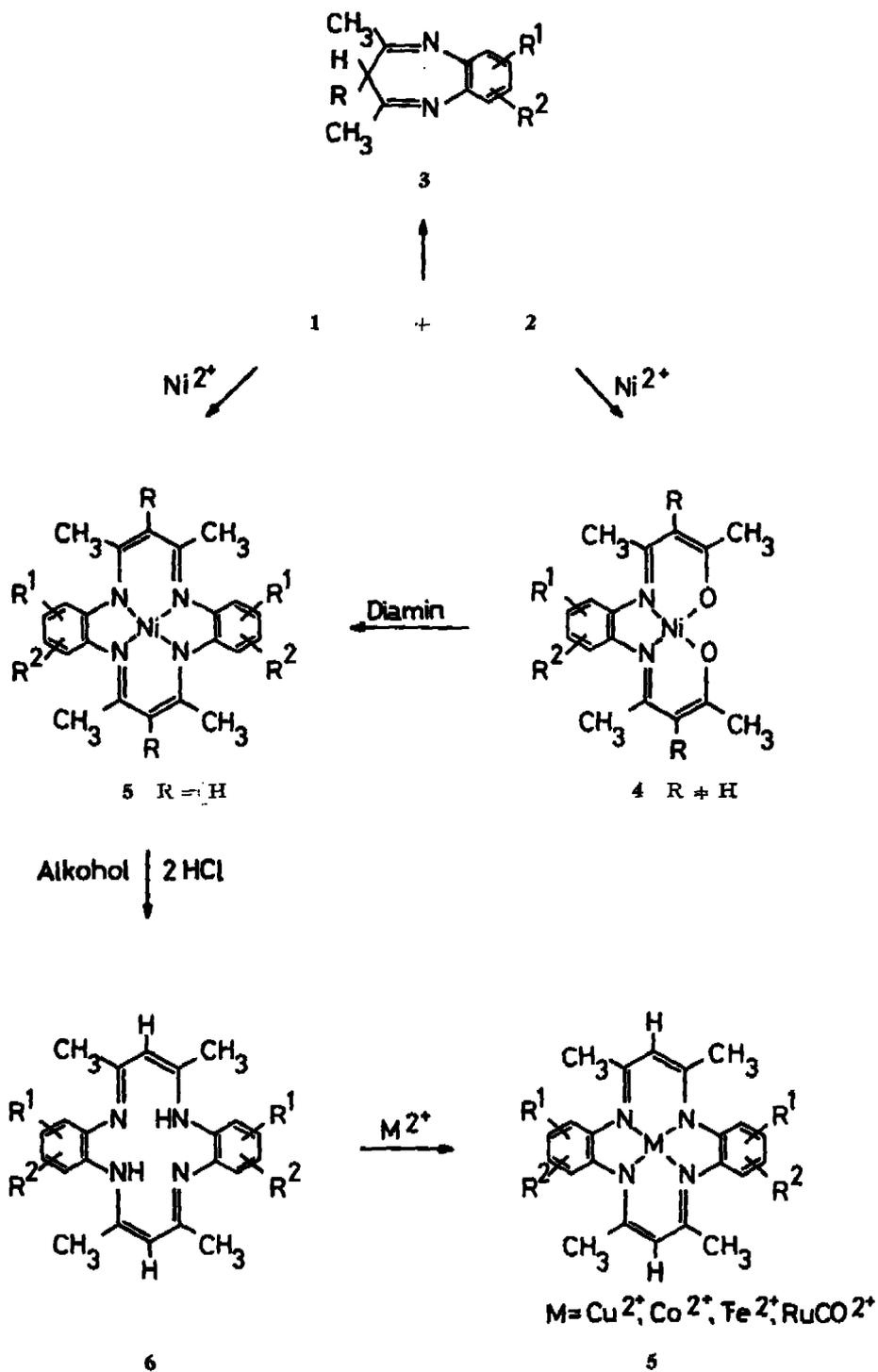
c) die Reaktion ist sehr allgemein; es können beliebige aromatische 1,2-Diamine – auch relativ wenig basische heterocyclische Diamine – und 1,3-Dicarbonylverbindungen eingesetzt werden.

**Resultate und Diskussion.** – Die «Template»-Reaktion die im *Schema 1* ( $R^2=R^5=CH_3$ ;  $R^4=R$ ) dargestellt ist und die zu den Komplexen **5a** bis **5e** (siehe exper. Teil) führt, ist nur mit Nickel(II)-Salzen einheitlich gelungen. Die tricyclischen Komplexe **4** ( $R = H$ ), die eigentlich als Zwischenstufe auftreten müssten, konnten nie rein isoliert werden. Bei der Umsetzung von Acetylaceton mit aliphatischen Diaminen unter ähnlichen Bedingungen entstehen ausschliesslich tricyclische Metallkomplexe. In diesem Falle sind tetracyclische Komplexe nur über eine «Nichttemplate»-Reaktion nach *Holm et al.* [8] [9] zugänglich. Wie es schon *Jäger* beobachtet hat [4] werden solche Chelate **5a** bis **5e** mit wässriger Mineralsäure an der Azomethin-Doppelbindung gespalten und als Zersetzungsprodukte entstehen Nickelsalze und die Diazepine **3**, die auch direkt aus **2** und **1** gebildet werden. Wird aber die Entmetallisierungsreaktion wasserfrei durchgeführt, zum Beispiel mit einer alkoholischen Lösung von Salzsäure, so werden die Annulene **6** in sehr guten Ausbeuten, entweder als Hydrochloride oder als freie Amine, isoliert. Eine Entmetallisierung wurde auch durch Kochen mit überschüssigen Cyanid-Ionen beobachtet; die Ausbeuten an **6** sind aber wesentlich geringer. Die Liganden **6** sind zur Bildung von Chelaten mit zweiwertigen Übergangsmetallkationen wie  $Fe^{2+}$  [7],  $Co^{2+}$  und  $Cu^{2+}$  hervorragend befähigt. Vorversuche haben auch gezeigt, dass beim Erhitzen von **6** mit  $Ru_3(CO)_{12}$  in DMF ein Ru(II)-Komplex mit einem mol Kohlenmonoxid als fünfter Ligand entsteht. Die CO-Streckschwingungsbande erscheint bei  $1930\text{ cm}^{-1}$ , d.h. etwas höher als bei den analogen Ru(II)-Komplexen von Bisazomethinen [10].

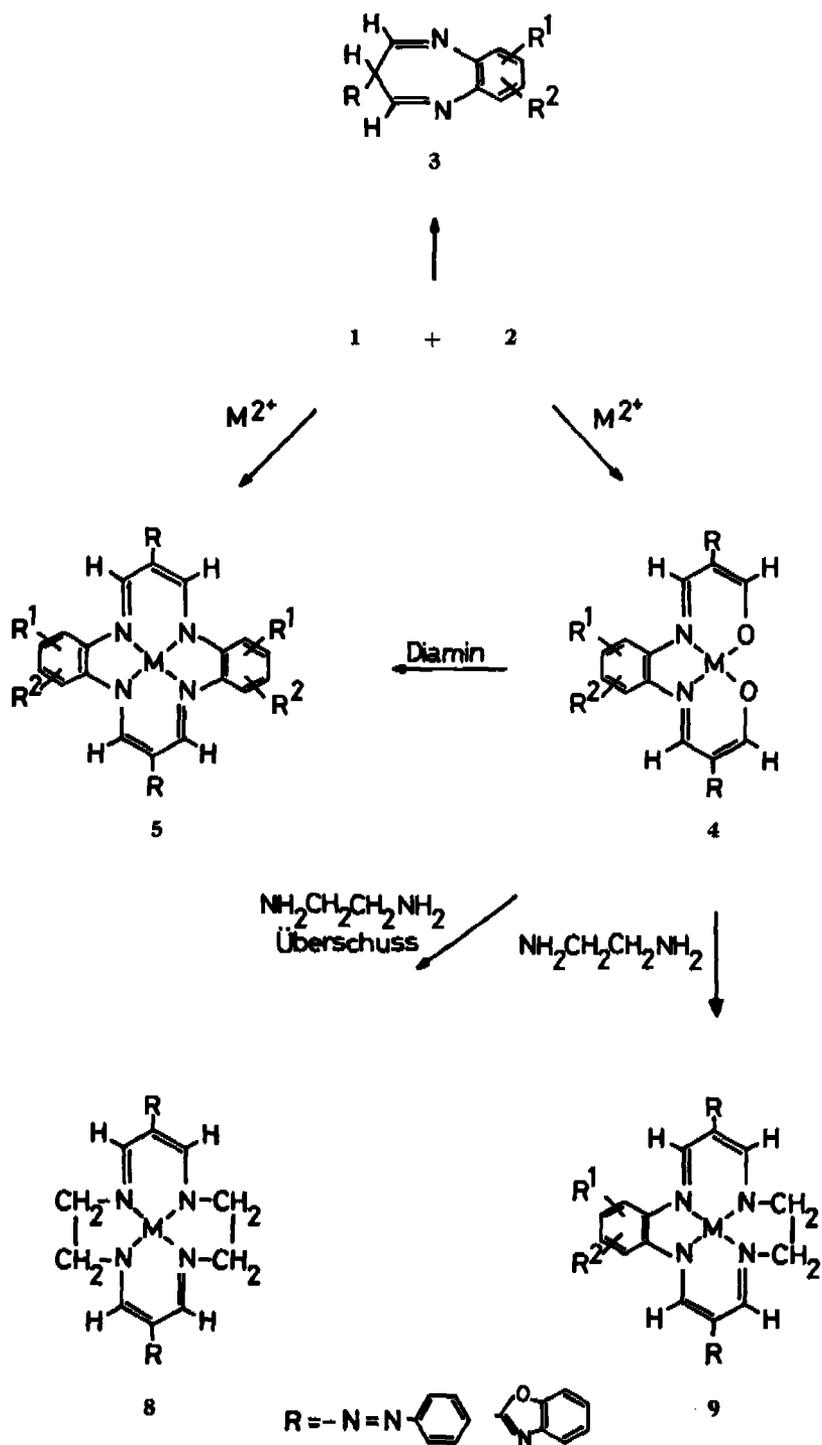
Wenn das Acetylaceton *meso*-ständige Substituenten, wie z.B. Phenylazo-Gruppen enthält, dann hört die «Template»-Reaktion auf der Stufe der tricyclischen Komplexe **4** ( $R = -N=N-Ph$ ) auf. Ringschlussreaktionen zu den Macrocyklen **5** sind vermutlich aus sterischen Gründen nicht mehr möglich. Diese tricyclischen Ni(II)-Komplexe **4** lassen sich mit Cyanid-Ionen gut entmetallisieren. Hingegen verläuft die «Template»-Reaktion aus Malondialdehyden mit *meso*-ständigen Phenylazo- oder 2-Benzoxazolyl-Substituenten in Eisessig sehr rasch und mit guten Ausbeuten zu den Macrocyklen **5f** bis **5m** (*Schema 2*:  $R^2=R^5=H$ ;  $R^4=R$ ; Tabelle 1). Beliebige 1,2-Diamine, auch heterocyclische Diamine, und zweiwertige Übergangsmetallkationen können in diesem Falle eingesetzt werden. Besonders auffallend sind die Stabilitätsunterschiede zwischen den Komplexen **5a** bis **5e** und den *meso*-substituierten tetracyclischen Verbindungen **5f** bis **5m**. Die ersten werden durch verdünnte Säure [4], Sauerstoff und Licht zersetzt. Die letzteren sind chemisch und photochemisch sehr beständig und bilden im allgemeinen schwerlösliche Pigmente. Diese Stabilitätszunahme kann verschiedene Ursachen haben; erstens wird ein chemischer Angriff durch die Unlöslichkeit der Komplexe **5f** bis **5m** erschwert; zweitens treten bei den Tetracyclen **5a** bis **5e** starke sterische Wechselwirkungen auf und schliesslich können die verwendeten *meso*-ständigen Substituenten in **5f** bis **5m** wie die Carbonylgruppen [4] einen stabilisierenden Einfluss haben, weil sie eine Verlagerung von Elektronendichte an die Chelatperipherie erlauben. Eine solche Ladungsdelokalisierung (gemäss Grenzstruktur B, s. S. 922) führt zu Macrocyklen mit  $14-\pi$  Elektronen.

In einem Lösungsmittel wie Glykolmonomethyläther, wo die tricyclischen Metallkomplexe **4** relativ schwerlöslich sind und die Azomethinbildung nicht so rasch verläuft, wie in Eisessig, sind diese Komplexe **4** isolierbar. Die Umsetzung dieser Chelate

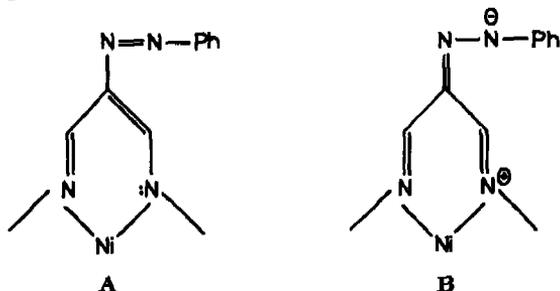
Schema 1



Schema 2



4 mit demselben oder mit einem anderen 1,2-Diamin führt wieder zu den tetracyclischen Verbindungen 5. Mit stoechiometrischen Mengen Äthylendiamin entstehen 9, mit überschüssigem Äthylendiamin wird das aromatische Diamin noch ausgetauscht unter Bildung der Macrocyklen 8, die auch direkt aus den Komponenten zugänglich sind [12].



Bemerkenswert ist noch die ausserordentlich kurze Reaktionsdauer, die für die Bildung der Komplexe 5f bis 5m aus den Komponenten benötigt wird. Die Schwerlöslichkeit und die chemische Stabilität der macrocyclischen Endprodukte sowie geeignete sterische und elektronische Verhältnisse in den Edukten sind sicher für diesen raschen Reaktionsverlauf von ausschlaggebender Bedeutung. Obwohl in der Literatur verschiedene «Template»-Reaktionen schon beschrieben worden sind [13], gibt es unseres Wissens nur wenige Beispiele, wo die Bildung von Macrocyklen so rasch verläuft und das Metallion die Reaktivität von organischen Liganden so wirksam

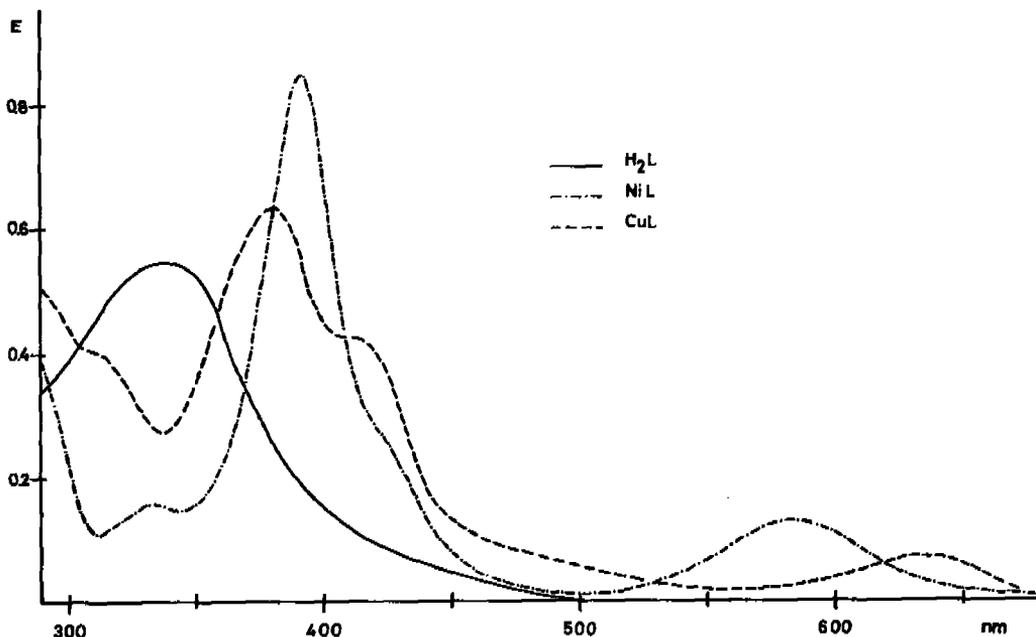


Fig. 1. Elektronenspektren von 5a [NiL;  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ): 394 (4,59), 584 (3,80), Schulter bei 419], 5o [CuL;  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ): 380 (4,50), 635 (3,47), Schulter bei 410] und 6a [ $H_2L$ ;  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ): 342 (4,46)] in Dioxan

beeinflussen kann. Die Reihenfolge der Reagentienzugabe ist nicht wesentlich; wichtig, um die Diazepinbildung zu vermeiden, ist, dass eine der Komponenten **1** bzw. **2** vor der Zugabe der zweiten, durch das Metallion koordiniert ist. Es handelt sich eindeutig um einen sogenannten kinetischen «Template»-Effekt [14]; das Ausrichten und die Koordination der einzelnen zusammenreagierenden Molekeln durch das Metallion, verhindern den intramolekularen Ringschluss zum Siebenring **3**.

**UV./VIS.-Spektren.** – Für die grünen Ni(II)-Komplexe **5a** bis **5e** erscheinen zwei starke Banden mit einer Schulter im langwelligen Ast der intensivsten Absorptionsbande im sichtbaren Bereich bzw. im nahen UV. (Fig. 1 und exper. Teil). Diese Schulter wächst mit der Anzahl Substituenten am Phenylrest und ist beim tetra-

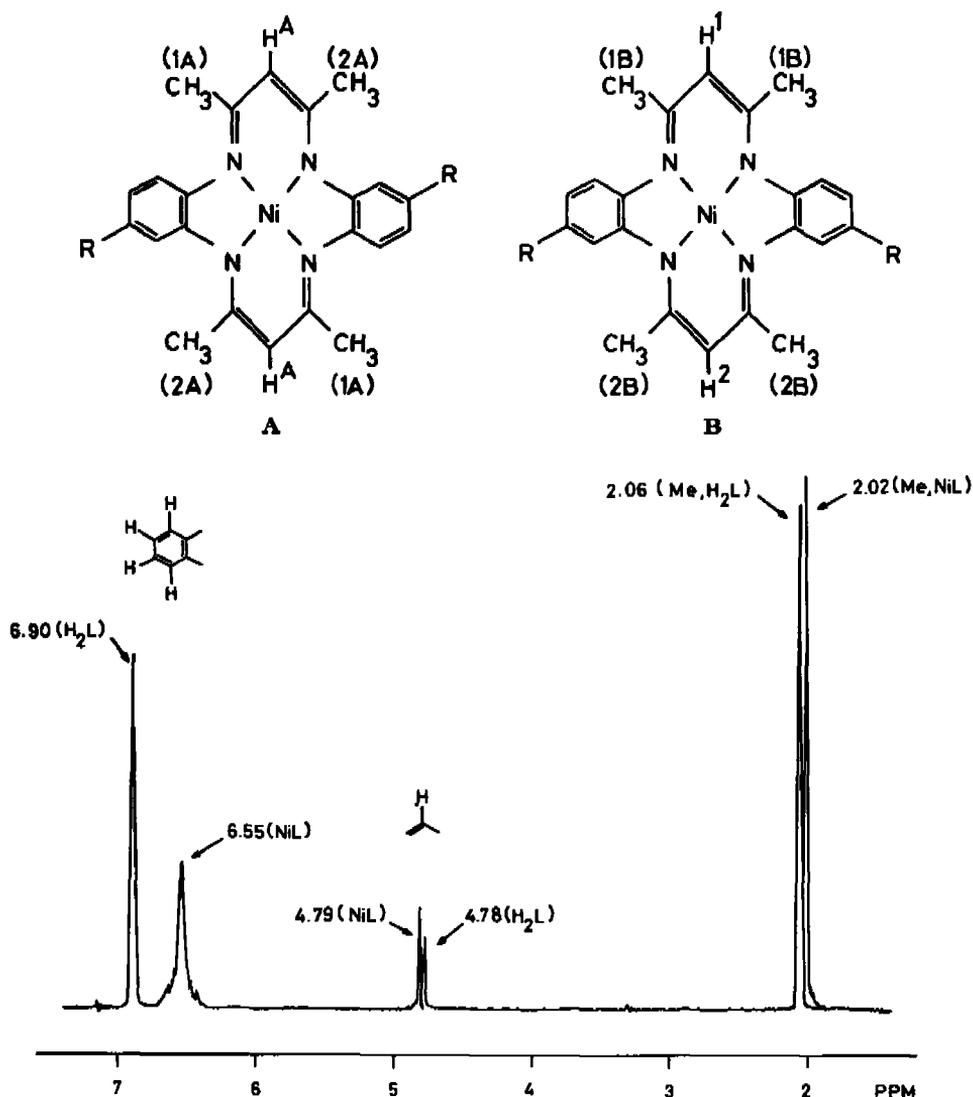


Fig. 2. <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren von **5a** (NiL) und **6a** (H<sub>2</sub>L) in CDCl<sub>3</sub> (Me = CH<sub>3</sub>)

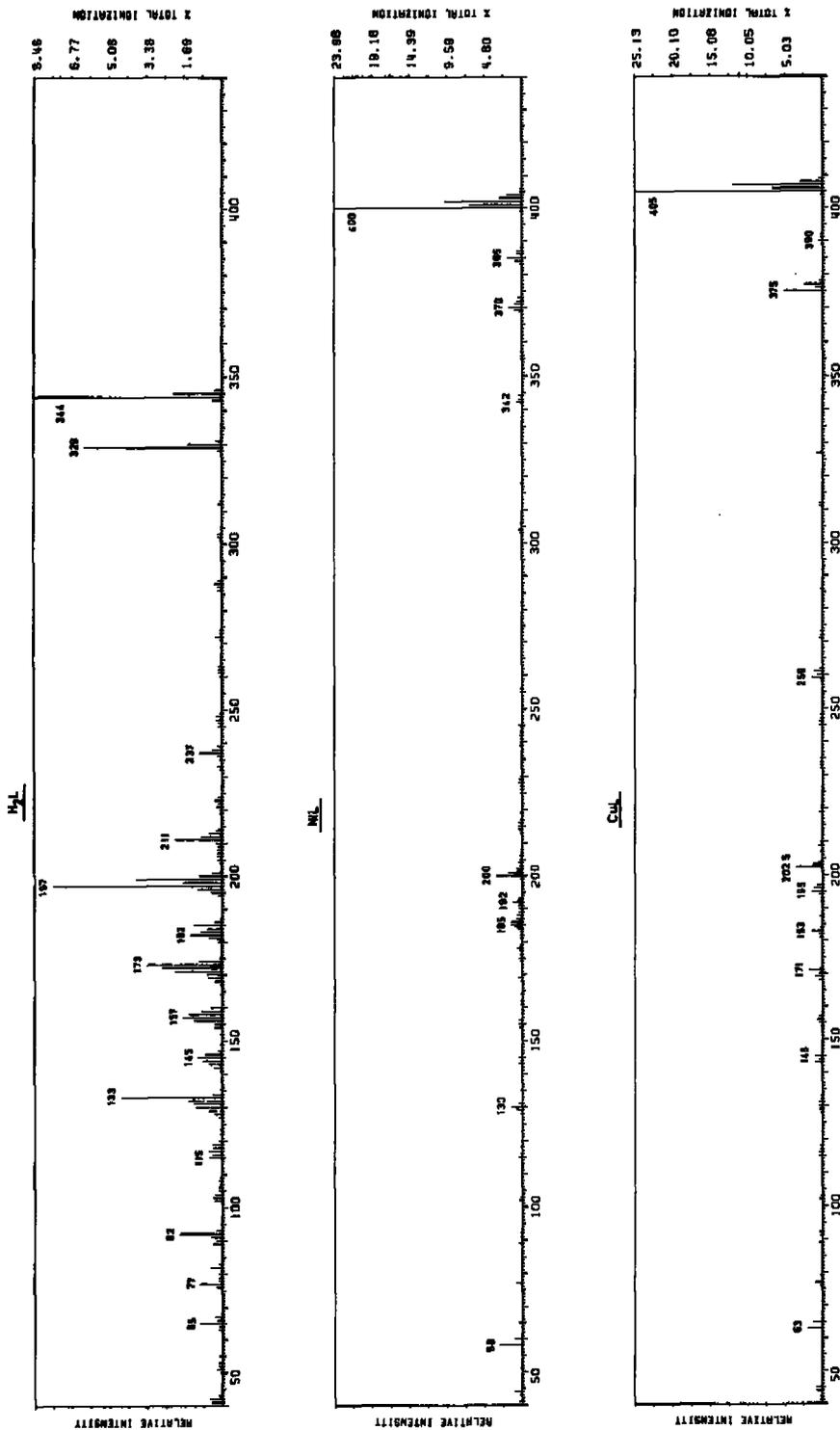


Fig. 3. Massenspektren von 5a (NIL), 5o (CuL) und 6a (H<sub>2</sub>L)

substituierten Komplex **5d** besonders ausgeprägt. Dieses Phänomen kann von einer sterisch bedingten Symmetrierniedrigung, die mit zunehmender Substitution am Phenylrest stärker werden muss, herrühren. Die Änderung der Substituenten im Phenylkern und des Lösungsmittels beeinflusst die Lage der zwei anderen Absorptionsbanden nur wenig (der Wechsel von Tetrachlorkohlenstoff zu Acetonitril verursacht eine hypochrome Verschiebung beider Banden von *ca.* 4 nm). Fig. 1 zeigt noch die Unterschiede zwischen den Elektronenspektren vom Ni(II)-Komplex **5a**, vom entsprechenden Cu(II)-Komplex **5o** und vom freien Ligand **6a**.

**NMR.-Spektren.** – Die <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren der Ni<sup>2+</sup>-Komplexe **5a**, **5b** und **5d**, mit R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup>, zeigen scharfe Singulette für die Methyl- und *meso*-Protonen und ein relativ breites Singulett für die Phenylprotonen. Die Signale dieser Nickelkomplexe sind bezüglich ihrer Lage nur wenig von den Signalen der freien Liganden verschieden (Fig. 2). Etwas verschoben werden eigentlich nur die Signale der Phenylprotonen, die in den Komplexen bei höherem Feld auftreten. Die Metallisierung hat erstaunlicherweise praktisch keinen Einfluss auf die Lage der Absorption der *meso*-Protonen. Eine weitere interessante Beobachtung ist das Erscheinen von einem einzigen Signal bei 1,98 ppm für alle Methylprotonen des Komplexes **5b**. Das NMR.-Spektrum des Liganden **6b** zeigt aber zwei Singulette bei 2,15 bzw. 2,03 ppm für diese Methylprotonen. Das erste Signal bei tieferem Feld wird den Methylprotonen am Benzolkern, die bei der Komplexbildung am stärksten beeinflusst werden müssen, zugeordnet.

Etwas komplizierter sind die <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren der Ni<sup>2+</sup>-Komplexe **5c** und **5e** aus monosubstituierten 1,2-Phenylendiaminen, da die Synthese aus den Komponenten zu äquivalenten Mengen **A** und **B** führen muss. Wie erwartet, erscheinen die *meso*-Protonen von **5e** (R = OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) als 3 Singulette mit einem Intensitätsverhältnis 1:1:2 (H<sub>1</sub>:H<sub>2</sub>:H<sub>A</sub>) und die Methylprotonen als 4 Singulette gleicher Intensität. Beim Komplex **5c** (R = Cl) unterscheiden sich die Signale von den Isomeren **A** und **B** bezüglich ihrer Lage nur wenig und das Spektrum zeigt zwei asymmetrische Singulette für die Methylprotonen und ein asymmetrisches Singulett für die *meso*-Protonen.

Die NMR.-Spektren der tetracyclischen Ni(II)-Komplexe mit *meso*-ständigen Substituenten konnten wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht aufgenommen werden.

**Massenspektren.** – Die Massenspektren der Komplexe **5a** bis **5e** und **5o** ergeben die erwarteten Molekel-Pike und sind vor allem bei Nickel, wegen den zahlreichen natürlich vorkommenden Isotopen, sehr linienreich (Fig. 3). Der Hauptzerfallsweg dieser Molekel-Ionen ist durch die sukzessive Abspaltung von 2 Methylgruppen der Acetylacetonreste und bei den Komplexen **5b** bis **5e** noch durch die Abspaltung der Substituenten am Diamin charakterisiert. Bei den Komplexen **5f** bis **5l** besteht die Hauptfragmentierung aus einer sukzessiven Spaltung beider *meso*-Substituenten.

### Experimenteller Teil

1.1. *6, 8, 15, 17-Tetramethyl-dibenzo-5, 9, 14, 18-tetraazacyclotetradecan-nickel* (II) (**5a**) (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = H, R<sup>3</sup> = R<sup>5</sup> = CH<sub>3</sub>, M = Ni). 10,81 g (0,10 mol) 1,2-Phenylendiamin werden in 50 ml abs. Äthanol gelöst und mit 12,45 g (0,05 mol) Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O unter N<sub>2</sub> umgesetzt. Man erwärmt 30 Min. auf 50° und tropft eine Lösung von 10,01 g (0,10 mol) Acetylaceton in 20 ml abs. Äthanol hinzu. Man erhitzt das Gemisch 12 Std. unter Rückfluss, die Farbe der Lösung wechselt

dabei allmählich von braun nach grün. Der kristalline Niederschlag wird bei RT. abfiltriert, mit Methanol und heissem Wasser gewaschen und unter Vakuum bei 80° getrocknet. Ohne weitere Reinigung gewann man die im Titel genannte Verbindung **5a** als schwarzviolette Prismen (Lösungsfarbe Grün) in 50,8proz. Ausbeute (10,21 g) analysenrein. - UV./VIS. (Dioxan):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 394 (4,59), 584 (3,80); Schulter bei 419. - NMR. (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$  +  $\text{DMSO-d}_6$ ): 6,55 (br. s, 8 arom. H); 4,79 (s, 2H an C(7) und C(16)); 2,02 (s, 12H an  $\text{CH}_3$ ). - MS: 400 ( $M^+$ ,  $^{58}\text{Ni}$ ).

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{Ni}$	Ber. C 65,87	H 5,53	N 13,97	Ni 14,64%
(401,16)	Gef. „ 65,5	„ 5,5	„ 13,8	„ 14,8%

1.2. Unter denselben Reaktionsbedingungen werden, ausgehend von substituierten 1,2-Phenylendiaminen, die entsprechenden Nickel-Komplexe **5b-5e** hergestellt.

1.2.1. **5b** ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^5 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^4 = \text{H}$ ), Ausbeute 42%. - UV./VIS. (Dioxan):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 396 (4,55), 585 (3,75); Schulter bei 426. - NMR. (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 6,37 (s, 4 arom. H); 4,68 (s, 2H an C(7) und C(16)); 1,98 (s, 24H an  $\text{CH}_3$ ). - MS.: 456 ( $M^+$ ,  $^{58}\text{Ni}$ ).

$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{Ni}$	Ber. C 68,30	H 6,61	N 12,25	Ni 12,84%
(457,27)	Gef. „ 67,5	„ 6,6	„ 12,2	„ 12,5%

1.2.2. **5c** ( $\text{R}^1 = \text{R}^4 = \text{H}$ ,  $\text{R}^3 = \text{R}^5 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{Cl}$ ), Ausbeute 34%. - UV./VIS. (Dioxan):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 395 (4,67), 585 (3,88); Schulter bei 425. - NMR. (60 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ): 6,70 (m, 6 arom. H); 4,93 (s, 2H an C(7) und C(16)); 2,01 und 2,03 (2 x s, 12H an  $\text{CH}_3$ ). - MS.: 468 ( $M^+$ ,  $^{58}\text{Ni}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Ni}$	Ber. C 56,22	H 4,29	Cl 15,09	N 11,92	Ni 12,49
(470,05)	Gef. „ 56,0	„ 4,2	„ 14,8	„ 11,8	„ 12,1

1.2.3. **5d** ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Cl}$ ,  $\text{R}^3 = \text{R}^5 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^4 = \text{H}$ ), Ausbeute 36%. - UV./VIS. (Dioxan):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 398 (4,69), 587 (3,94); Schulter bei 425. - NMR. (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ): 6,65 (s, 4 arom. H); 4,83 (s, 2H an C(7) und C(16)); 2,00 (s, 12H an  $\text{CH}_3$ ). - MS.: 536 ( $M^+$ ,  $^{58}\text{Ni}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ).

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{Ni}$	Ber. C 49,03	H 3,37	Cl 26,31	N 10,40	Ni 10,89
(538,94)	Gef. „ 49,0	„ 3,4	„ 26,3	„ 10,68	„ 10,92

1.2.4. **5e** ( $\text{R}^1 = \text{R}^4 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^5 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^3 = \text{OC}_2\text{H}_5$ ), Ausbeute 41%. - UV./VIS. (Dioxan):  $\lambda_{\max}$  (log  $\epsilon$ ) 395 (4,58), 582 (3,76); Schulter bei 425. - NMR. (60 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ): 6,41 (m, 6 arom. H); 4,85 (unsym. t, 2H an C(7) und C(16)); 3,92 (q, 4H an  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ); 2,01, 2,03, 2,05 und 2,06 (4 x s, 12H an  $\text{CH}_3$ ); 1,36 (t, 6H an  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ). - MS.: 488 ( $M^+$ ,  $^{58}\text{Ni}$ ).

$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{NiO}_2$	Ber. C 63,83	H 6,18	N 11,45	Ni 12,00%
(489,27)	Gef. „ 63,85	„ 6,18	„ 11,56	„ 11,63%

2.1. 7,16-Bis-[phenylazo]-dibenzo-5,9,14,18-tetraazacyclotetradecen-nickel(II) (**5f**) ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^5 = \text{H}$ ,  $\text{R}^4 = -\text{N}=\text{N}-\text{Ph}$ ,  $\text{M} = \text{Ni}$ ). 4,32 g (0,04 mol) 1,2-Phenylendiamin werden in 100 ml Eisessig gelöst und mit 4,98 g (0,02 mol)  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  umgesetzt. Man erwärmt 15 Min. auf 60° und trägt bei dieser Temperatur 7,04 g (0,04 mol) festen Phenylazo-Malondialdehyd [6] ein. Das Gemisch wird 10 Min. auf 90° erhitzt. Der braune, dicke Niederschlag wird heiss abfiltriert und mit Eisessig, Methanol und Wasser gut gewaschen. Nach dem Trocknen unter Vakuum und ohne weitere Reinigung gewinnt man **5f** in 74,4 proz. Ausbeute (8,23 g) analysenrein. - MS.: 552 ( $M^+$ ,  $^{58}\text{Ni}$ ).

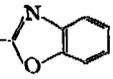
$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{N}_8\text{Ni}$	Ber. C 65,13	H 3,98	N 20,25	Ni 10,62%
(553,27)	Gef. „ 65,3	„ 3,9	„ 20,4	„ 10,3%

2.2. Unter denselben Reaktionsbedingungen werden die Komplexe **5g-5m** der Tabelle 1 hergestellt.

Der Aldehyd für den Komplex **5m** wurde nach [11] synthetisiert.

3.1. Herstellung von **4a** ( $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^5 = \text{H}$ ,  $\text{R}^4 = -\text{N}=\text{N}-\text{Ph}$ ,  $\text{M} = \text{Ni}$ ). 2,70 g (0,025 mol) 1,2-Phenylendiamin werden in 50 ml Glykolmonomethyläther gelöst und mit 6,22 g (0,025 mol)  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  unter  $\text{N}_2$  umgesetzt. Man erwärmt 30 Min. auf 60° und tropft bei dieser Temp. eine heisse Lösung von 8,80 g (0,05 mol) Phenylazo-Malondialdehyd in 70 ml Methylcellosolve hinzu. Nach 2 Std. Rühren bei 70° wird die entstandene rotbraune Suspension abfiltriert. Nach dem Waschen mit Glykolmonomethyläther, Äthanol und Aceton und Trocknen unter Vakuum gewinnt man in 57,8 proz. Ausbeute (6,95 g) den tricyclischen Komplex **4a**, der noch Spu-

Tabelle 1. Daten der übrigen hergestellten Komplexe.

Prod. Nr.	M	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>4</sup>	Ausbeute %	Summenformel, Molekulargewicht, Mikroanalyse
5g	Cu	H	H		72,6	C <sub>30</sub> H <sub>22</sub> CuN <sub>8</sub> (558,10) Ber. C 64,56 H 3,97 Cu 11,39 N 20,08% Gef. „ 64,0 „ 3,9 „ 11,5 „ 20,2%
5h	Ni	H	H		68,0	C <sub>34</sub> H <sub>28</sub> N <sub>10</sub> NiO <sub>2</sub> (667,38) Ber. C 61,19 H 4,23 N 20,99 Ni 8,80% Gef. „ 61,1 „ 4,0 „ 21,2 „ 8,6%
5i	Ni	SO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H		94,8	C <sub>34</sub> H <sub>30</sub> N <sub>8</sub> NiO <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (737,50) Ber. C 55,37 H 4,10 N 15,19 Ni 7,96 S 8,70% Gef. „ 55,1 „ 4,1 „ 15,1 „ 7,9 „ 8,6%
5j	Ni	Cl	Cl		91,2	C <sub>30</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>8</sub> Ni (691,05) Ber. C 52,14 H 2,63 Cl 20,52 N 16,22 Ni 8,50% Gef. „ 51,7 „ 2,6 „ 20,1 „ 16,0 „ 8,4%
5k	Cu	Cl	Cl		81,3	C <sub>30</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>4</sub> CuN <sub>8</sub> (695,88) Ber. C 51,78 H 2,61 Cl 20,38 Cu 9,13 N 16,10% Gef. „ 51,3 „ 2,6 „ 20,4 „ 9,3 „ 15,6%
5l	Co	Cl	Cl		60,5	C <sub>30</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>4</sub> CoN <sub>8</sub> (691,27) Ber. C 52,13 H 2,63 Cl 20,51 Co 8,53 N 16,21% Gef. „ 52,1 „ 2,9 „ 20,7 „ 8,9 „ 16,3%
5m	Cu	Cl	Cl		87,5	C <sub>32</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>4</sub> CuN <sub>8</sub> O <sub>2</sub> (721,87) Ber. C 53,24 H 2,23 Cu 8,80 N 11,64% Gef. „ 53,4 „ 2,4 „ 8,3 „ 11,4%

ren **5f** enthält. Dieses Rohprodukt wird durch eine Säulenchromatographie auf Kieselgel (Eluiermittel CHCl<sub>3</sub>) gereinigt.

C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>N<sub>8</sub>NiO<sub>2</sub> Ber. C 59,91 H 3,77 N 17,47 Ni 12,20%  
(481,16) Gef. „ 59,8 „ 3,8 „ 17,9 „ 12,1%

3.2. Herstellung von **4b** (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = R<sup>5</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>4</sup> = -N=N-Ph, M = Ni). 10,80 g (0,10 mol) 1,2-Phenylendiamin werden in 200 ml abs. Äthanol gelöst und mit 24,87 g (0,10 mol) Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O unter N<sub>2</sub> umgesetzt. Man erwärmt 30 Min. auf 60° und tropft bei dieser Temp. eine heisse Lösung von 40,84 g (0,20 mol) Phenylazo-Acetylaceton in 300 ml abs. Äthanol hinzu. Nach 42 Std. Rühren bei 70° wird der schwarze, kristalline Niederschlag bei RT. abfiltriert. Nach dem Waschen mit Äthanol und Wasser und Trocknen unter Vakuum gewinnt man den Komplex **4b** in 54,9 Proz. Ausbeute (29,50 g) analysenrein. - NMR. (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7,22 (m, 14 arom. H); 3,12, 2,52 (2 x s, 6H an CH<sub>3</sub>). - MS.: 536 (M<sup>+</sup>, <sup>68</sup>Ni).

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>N<sub>8</sub>NiO<sub>2</sub> Ber. C 62,60 H 4,89 N 15,64 Ni 10,93%  
(537,27) Gef. „ 62,4 „ 5,1 „ 15,3 „ 10,6%

4. 3-Phenylazo-benzo-1,5-diazepin **3a** (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>5</sup> = H, R<sup>4</sup> = -N=N-Ph). 3,24 g (0,03 mol) 1,2-Phenylendiamin werden in 100 ml Eisessig gelöst und während 5 Min. bei 100° mit 5,28 g (0,03 mol) Phenylazo-Malondialdehyd umgesetzt. Der braune, dicke Niederschlag wird heiss abfiltriert und mit Eisessig und Methanol gut gewaschen. Nach dem Trocknen unter Vakuum gewann man die im Titel genannte Verbindung in 91,8 Proz. Ausbeute (6,83 g).

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub> (248,29) Ber. C 72,56 H 4,87 N 22,56% Gef. C 72,3 H 5,0 N 22,4%

5.1. *Entmetallisierung von 5a* [7]. In eine Suspension von 8,02 g (0,02 mol) **5a** in 100 ml abs. Äthanol werden ca. 7 g (0,2 mol) HCl-Gas bei RT. eingeleitet. Man rührt das Gemisch, das sich langsam entfärbt, 18 Std. und saugt dann das ausgefallene Hydrochlorid ab. Der weisse Filterrückstand wird in 100 ml destilliertem Wasser wieder aufgelöst und die Lösung wird mit Natriumcarbonat neutral gestellt. Der gelbe Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gut gewaschen und in 100 ml Glykolmonomethyläther umkristallisiert. Nach dem Trocknen gewann man das Tetraaza-[14]annulen **6a** ( $R^1 = R^2 = H$ ) als gelbe Prismen von Smp. 234° in 82,3 proz. Ausbeute (5,67 g). - NMR. (100 MHz,  $CDCl_3$ ): 12,53 (br. s, 2H an NH); 6,90 (s, 8 arom. H); 4,78 (s, 2H an C(7) und C(16)); 2,06 (s, 12H an  $CH_3$ ). - MS.: 344 ( $M^+$ ).

$C_{28}H_{24}N_4$  (344,46) Ber. C 76,71 H 7,02 N 16,27% Gef. C 76,5 H 6,9 N 16,2%

5.2. Unter denselben Reaktionsbedingungen wurde das Tetraaza-[14]annulen **6b** ( $R^1 = R^2 = CH_3$ ) aus **5b** hergestellt. Smp. 258°. - NMR. (100 MHz,  $CDCl_3$ ): 12,45 (br. s, 2H an NH); 6,67 (s, 4 arom. H); 4,72 (s, 2H an C(7) und C(16)); 2,15, 2,03 (2 x s, 24H an  $CH_3$ ).

$C_{28}H_{32}N_4$  (400,57) Ber. C 77,96 H 8,05 N 13,99% Gef. C 78,0 H 8,0 N 14,1%

5.3. *Entmetallisierung von 4b*. 10,74 g (0,02 mol) **4b** werden in 200 ml Dioxan warm gelöst und mit 9,80 g (0,20 mol) Natriumcyanid versetzt. Man rührt 1 Std. bei RT. und giesst auf 1 l Wasser. Der gelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und in 200 ml Äthanol umkristallisiert. Man erhält das Bisazomethin **7a** ( $R^1 = R^2 = H$ ,  $R^3 = R^4 = CH_3$ ,  $R^5 = -N=N-Ph$ ) in 81,6 proz. Ausbeute (7,85 g). Smp. 163°. - NMR. (60 MHz,  $CDCl_3$ ): 15,4 (br. s, 2H an OH); 7,12 (m, 14 arom. H); 2,33, 2,28 (2 x s, 6H an  $CH_3$ ). - M.S.: 480 ( $M^+$ ).

$C_{28}H_{28}N_6O_2$  Ber. C 69,98 H 5,87 N 17,49% Gef. C 69,7 H 5,9 N 17,5%

6. 6, 8, 15, 17-Tetramethyl-dibenzo-5, 9, 14, 18-tetraazacyclotetradecen-kupfer(II) (**5o**) ( $R^1 = R^2 = R^4 = H$ ,  $R^3 = R^5 = CH_3$ ,  $M = Cu$ ). 3,44 g (0,01 mol) des Tetraaza-[14]annulen **6a** werden in 50 ml Glykolmonomethyläther suspendiert und während 3 Std. bei 90° mit 2,10 g (0,0105 mol)  $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$  versetzt. Die Farbe des Gemisches wechselt allmählich von gelb nach grün. Die ausgefallenen Kristalle werden heiss abgesaugt, mit Glykolmonomethyläther und Äthanol gut gewaschen und bei 80° unter Vakuum getrocknet. Ohne weitere Reinigung gewinnt man **5o** als dunkelviolette Nadeln (Lösungsfarbe grün) in 83,7 proz. Ausbeute (3,40 g) analysenrein. - UV./VIS. (Dioxan):  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ) 380 (4,50), 635 (3,47); Schulter bei 410. - MS.: 405 ( $M^+$ ,  $^{63}Cu$ ).

$C_{22}H_{22}CuN_4$  Ber. C 65,09 H 5,46 N 13,80 Cu 15,65%  
(405,99) Gef. „ 65,0 „ 5,5 „ 13,6 „ 15,3%

7. *Umsetzung von 4a und 4b mit Äthylendiamin*. 4,81 g (0,01 mol) **4a** werden in 50 ml Äthylendiamin gelöst und während 2 Std. bei 110° gerührt. Das ausgefallene Produkt wird bei RT. abgesaugt und mit Äthanol gut gewaschen und danach getrocknet. Man erhält **8a** ( $R = -N=N-Ph$ ) in 84,3 proz. Ausbeute (3,85 g) als bronzefarbige Kristalle. - UV./VIS. (Dioxan):  $\lambda_{max}$  (log  $\epsilon$ ): 390 (4,37), 423 (4,44), 486 (4,84). - NMR. (100 MHz,  $CDCl_3$ ): 8,06 (s, 4H an CH); 7,47 (m, 10 arom. H); 3,54 (s, 8H an  $CH_2$ ). - MS.: 456 ( $M^+$ ,  $^{58}Ni$ ).

$C_{22}H_{22}N_8Ni$  Ber. C 57,80 H 4,85 N 24,51 Ni 12,84%  
(457,18) Gef. „ 57,8 „ 4,9 „ 24,5 „ 12,7%

Die Umsetzung von **4a** mit 1 Äquiv. Äthylendiamin führt zu **9a** ( $R^1 = R^2 = H$ ;  $R = -N=N-Ph$ ) und Spuren von **8a**. Ähnliche Ringschlussreaktionen mit **4b** sind nicht gelungen.

Wir danken den Herren K. Alt, Dres. H. P. Kriemler, H. Sauter und H. Wagner für die Instrumental- und Elementaranalysen, welche in den physikalischen und mikroanalytischen Laboratorien der Ciba-Geigy AG durchgeführt worden sind. Herrn R. Erni danken wir für seine experimentelle Mitarbeit.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. D. Popp & A. Catala Noble in «Advances in Heterocyclic Chemistry 8, 66-82 (1967)» (ed. A. R. Katritzky and A. J. Boulton), Academic Press, New York/London.
- [2] F. L'Éplattenier & A. Pugin (CIBA-GEIGY AG), DOS 2.260.761 (1971).
- [3] L. Wolf & E. G. Jäger, Z. anorg. allg. Chem. 346, 76 (1966).
- [4] E. G. Jäger, Z. anorg. allg. Chem. 364, 177 (1969).
- [5] H. Hiller, P. Dimvath & H. Pfitzner, Liebigs Ann. Chem. 717, 137 (1968).

- [6] C. Reichardt & W. Grahn, Chem. Ber. 103, 1065 (1970).  
 [7] V.L. Goedken, J. Molin-Case & Y. Whang, Chem. Commun. 1973, 337.  
 [8] T. J. Truex & R.H. Holm, J. Amer. chem. Soc. 94, 4529 (1972).  
 [9] S.C. Tang, G.N. Weinstein & R.H. Holm, J. Amer. chem. Soc. 95, 613 (1973).  
 [10] F. Calderazzo, C. Floriani, R. Hensi & F. L'Eplattenier, J. chem. Soc. A 1969, 1378.  
 [11] M.R. Chandramohan & S. Seshadri, Ind. J. of Chemistry 10, 573 (1972).  
 [12] F. L'Eplattenier & A. Pugin (CIBA-GEIGY AG), DOS 2.260.749 (1971).  
 [13] D.H. Busch, Helv. Fasciculus Extraordinarius Alfred Werner, 174 (1967).  
 [14] L.F. Lindoy, Quart. Rev. 25, 379 (1971).

### 103. Herstellung und photochemisches Verhalten von 2-O- und 2-N-substituierten 1,3-Cyclohexadiencarbonsäurenitrilen

von Paul Margaretha

Département de Chimie Organique, Université de Genève, 1211 Genève 4

(6. III. 75)

*Summary.* 2-Methoxy- und 2-1'-azetidino-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexadienoic acid nitrile are prepared from the newly synthesized compound 2-oxo-5,5-dimethyl-3-cyclohexenoic acid nitrile. Irradiation of these cyclic dienes leads to the formation of the corresponding open-chain trienoic acid nitriles.

Für unsere Untersuchungen des photochemischen Verhaltens von cyclischen Eniminen [1] waren wir an der Synthese von bicyclischen Eniminen des Typs 1 interessiert, in denen der sonst bevorzugte Desaktivierungsmodus, nämlich *syn-anti*-Isomerisierung um die C,N-Doppelbindung, unterbunden ist. 2-Oxo-5,5-dimethyl-3-cyclohexencarbonsäurenitril (2) schien uns eine geeignete Zwischenverbindung, da es durch *Michael*-Addition oder Alkylierung zu solchen Verbindungen 1 führen sollte (Schema 1).

Schema 1



Schema 2

