

- [14] G. W. A. Fowles, D. J. Tidmarsh & R. A. Walton, *Inorg. Chemistry* **8**, 631 (1969).
 [15] G. W. A. Fowles, D. J. Tidmarsh & R. A. Walton, *J. inorg. nucl. Chemistry* **31**, 2373 (1969).
 [16] D. M. Gruen & R. L. McBeth, *Nature* **194**, 468 (1962).
 [17] E. Haselbach & A. Schmelzer, *Helv.* **54**, 1575 (1971).
 [18] H. H. Perhampus, Wechselwirkung von π Elektronensystemen mit Metallhalogeniden, Springer Verlag, Berlin 1973.
 [19] W. J. Wedenejew & L. V. Gurvitsch, Energien chemischer Bindungen, Ionisationspotentiale und Elektronenaffinitäten, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1970.
 [20] J.-C. Bünsli, D. C. Forst & C. A. McDowell, *J. electron. Spectrosc.* **1**, 481 (1972).
 [21] D. C. Frost, F. G. Herring, C. A. McDowell & I. A. Stenhouse, *Chem. Physics Letters* **4**, 533 (1970).
 [22] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1968.
 [23] J. L. Ryan, *Inorg. Chemistry* **8**, 2053 (1969).
 [24] C. K. Jørgensen, *Progr. inorg. Chemistry* **12**, 101 (1970).
 [25] A. B. Burg & P. J. Slova, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 1107 (1958).
 [26] H. J. Vetter & H. Nöth, *Chem. Ber.* **96**, 1308 (1963).

247. Templat-Reaktionen II. Herstellung von tricyclischen und tetracyclischen Metallkomplexen aus aliphatischen Diaminen und Phenylazo-malondialdehyd-Derivaten

von François A. L'Éplattenier und André Pugin

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

(6. X. 75)

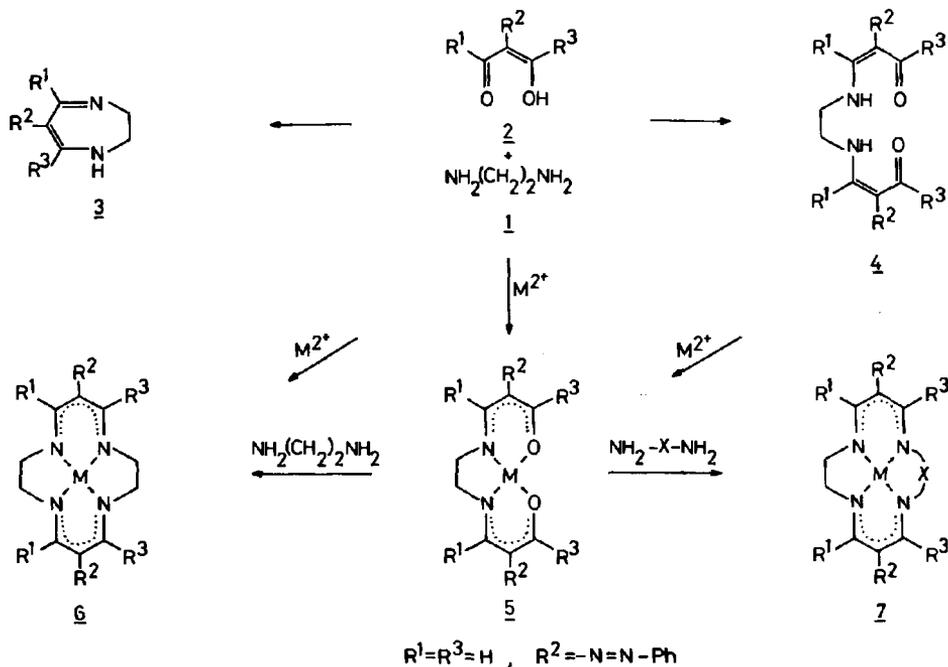
Template-Reactions II. Syntheses of tricyclic and tetracyclic metal complexes from aliphatic diamines and phenylazo-malondialdehyde-derivatives. *Summary.* A template synthesis of metal complexes with 14- and 16-membered macrocycles **6** resp. **10** has been devised. These compounds are obtained in high yield by the condensation of aliphatic 1,2- or 1,3-diamines with phenylazo-malondialdehydes in the presence of divalent metal ions such as Cu(II) and Ni(II). This is the first reported one-step synthesis of tetraaza-annulenes with aliphatic diamines. The formation of the intermediate tricyclic complexes **5** and **9**, obtained either by a template or a nontemplate synthesis, is also described. Ring closure with diamines leads again to **6** and **10** or to asymmetric tetraaza-macrocylic systems such as **7** or **11**.

Schon 1940 haben Schwarzenbach & Lutz [1] gezeigt, dass aus Äthylendiamin und Acetylaceton je nach Versuchsbedingungen anstelle von 1,4-Diazepinen Bis-Enamine bzw. Bis-Azomethine entstehen können, da der intramolekulare Ringschluss zum Siebenring weniger bevorzugt ist als bei den aromatischen 1,2-Diaminen. Aufgrund von früheren Beobachtungen [2] war ferner zu erwarten, dass die Templat-Reaktion zur Bildung von Tetraaza-[14]-annulenen des Typus **6** (Schema 1, $R^1 = R^3 = \text{CH}_3$; $R^2 = \text{H}$) aus Äthylendiamin, Acetylaceton und einem zweiwertigen Metallkation leicht verlaufen sollte. Bekanntlich bleibt aber diese Reaktion auf der Stufe des Tricyclus Bis-(acetylaceton)-äthylendiiminmetal(II) stehen [3], sogar das Kochen in Äthylendiamin als Lösungsmittel führt nicht zum Ziel [4]. Bisher waren solche Macrocyklen (**6**, $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$, $R^3 = \text{H}$) nur über eine mehrstufige Nichttemplat-Synthese zugänglich [4]. Einige Autoren haben aber gezeigt [5-7], dass Metallchelate von verschiedenen β -Ketoaldiminen mit aliphatischen Diaminen wie Äthylendiamin und

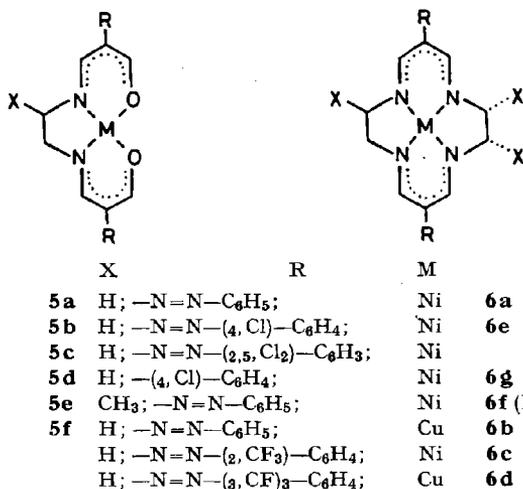
Propylendiamin zu Tetraaza-annulenen cyclisiert werden können, wenn der nucleophile Angriff des Amins durch freie meso-ständige Carbonylgruppen im Ausgangsprodukt begünstigt wird. Im Hinblick auf die Herstellung von neuartigen Farbstoffsystemen haben wir ähnliche Templat-Reaktionen mit 1,3-Dicarbonylverbindungen, die eine meso-ständige Phenylazogruppe enthalten **2** ($R^2 = -N=N-Ph$), untersucht [8]. Es hat sich nun gezeigt, dass bei geeigneten sterischen Verhältnissen ($R^1 = R^3 = H$) der nucleophile Angriff des Amins durch Phenylazosubstituenten sehr stark begünstigt wird, so dass zum Beispiel die Tetraaza-annulene **6** sogar direkt aus den Komponenten **1** und **2** in Anwesenheit des Metallions in guten Ausbeuten zugänglich sind.

Resultate und Diskussion. - **A. Umsetzung von Phenylazo-malondialdehyden **2** mit Äthylendiamin (**1**).** Ähnlich wie Acetylaceton [1] reagieren Verbindungen des Typus **2** mit **1** je nach Versuchsbedingungen zu 1,4-Diazepinen **3** oder zu den Bis-Enaminen bzw. Bis-Azomethinen **4** (Schema 1; Einfachheit halber wird nur eine der möglichen tautomeren Formen berücksichtigt). Solche Liganden **4** sind zur Bildung von tricyclischen Komplexen **5** mit zweiwertigen Übergangsmetallkationen, wie zum Beispiel Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} und Fe^{2+} , befähigt. Die Komplexe **5** sind mit guten Ausbeuten auch direkt aus den Komponenten erhältlich. Die Umsetzung von **5** mit Äthylendiamin (am günstigsten verwendet man das Diamin direkt als Lösungsmittel) führt zu den Tetraaza-annulenen **6**. Werden die tricyclischen Metallchelate **5** mit einem anderen Diamin umgesetzt, wie z. B. 1,2-Phenylendiamin oder 1,3-Diaminopropan, so entstehen die asymmetrischen Annulene **11a** bzw. **7**. Der Ringschluss mit 1,3-Di-

Schema 1



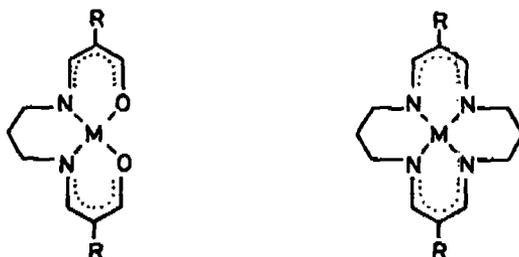
aminopropan muss mit stöchiometrischen Mengen Diamin durchgeführt werden, da sonst das schon kondensierte Äthylendiamin aus **5** ausgetauscht wird. Die Macrocyclen **6** sind aber auch direkt aus den Komponenten **1** und **2** und einem zweiwertigen Metallkation sehr einfach und in guten Ausbeuten zu synthetisieren. Unseres Wissens wurde ein solcher kinetischer Templat-Effekt [9], der die direkte Bildung von Tetraaza-[14]-annulenen aus Äthylendiamin und einer 1,3-Dicarbonylverbindung erlaubt, in der Literatur noch nie beschrieben. *Bamfield* [7] erwähnt die Möglichkeiten einer Eintopfsynthese von [14]-Annulenen ausgehend von Äthylendiamin und (1:2)-Ni²⁺- und Cu²⁺-Komplexen des 2-Hydroxymethylen-cyclohexa-1,3-dions. In



diesem Falle besitzt aber die Methode wegen den sehr schlechten Ausbeuten kein praktisches Interesse. Günstige sterische und elektronische Verhältnisse im Edukt **2**, keine Substitution in den 1- und 3-Stellungen (R¹ = R³ = H) und die Anwesenheit einer meso-ständigen Phenylazogruppe, die den nucleophilen Angriff des Amins begünstigt, sind für die glatte Bildung von **6** massgebend. Wenn z. B. anstatt **2** Phenylazo-acetylacetone eingesetzt werden, so werden die tetracyclischen nicht mehr und die tricyclischen Komplexe nur in sehr geringen Ausbeuten erhalten. Ersetzt man andererseits die meso-ständige Phenylazogruppe durch eine Phenylgruppe, so erfordert der Ringschluss **5d** → **6g** mit Äthylendiamin wesentlich energiereichere Reaktionsbedingungen. Obwohl die Ausbeute dieser Ringschlussreaktion auf 40% sinkt, bleibt dieser Weg zur Bildung der Metallkomplexe von 6,13-Diphenyl-1,4,8,11-tetraaza-cyclotetradeca-tetraenen einfacher und wirtschaftlicher als die von *Holm et al.* vorgeschlagene Nichttemplat-Synthese, ausgehend von 4-Phenyl-1,2-dithiolium Kationen [10]. Parallel zu unseren Untersuchungen hat *Honeybourne* ähnliche Beobachtungen mit 2-Brom-malondialdehyd vor kurzem veröffentlicht [11]. Die den tetracyclischen Metallkomplexen **6** zugrunde liegenden Liganden konnten bis jetzt nicht isoliert werden. Versuche **4** mit **1** umzusetzen ergeben **3** als Hauptprodukt und nicht, wie es auch *Breitmaier & Lorch* [12] beobachtet haben, die macrocyclischen *Schiffschen* Basen. Die wasserfreie Entmetallisierung mit Salzsäure, eine Methode,

die bei den Tetramethyl-dibenzo-tetraaza-cyclotetradecen-nickel(II)-Komplexen sehr wirksam war [2], ist nicht gelungen. Die Salzsäure protoniert **6** vermutlich an den Azogruppen, und es werden schwerlösliche Dihydrochloride **8** isoliert. Diese Salzsäure-Anlagerung ist reversibel; mit einer Base oder thermisch ($> 150^\circ$) werden die Komplexe **6** wieder zurückgewonnen. Diese Reaktion erinnert an die von Jäger [5] bzw. Busch *et al.* [13] untersuchte reversible Protonierung bzw. Alkylierung von meso-ständigen Carbonylgruppen ähnlicher Macrocyclen und zeigt, dass vermutlich die Phenylazogruppen wie die Carbonylgruppen eine Verlagerung der Elektronendichte an die Chelatperipherie verursachen.

B. Umsetzung von Phenylazo-malondialdehyden **2 mit 1,3-Diaminopropan.** - Wenn statt Äthylendiamin 1,3-Diaminopropan eingesetzt wird, so erfolgt die Kondensation mit den Phenylazo-malondialdehyden **2** in guten Ausbeuten nur in Anwesenheit eines zweiwertigen Übergangsmetallkations; erstaunlicherweise sind



9a R = -N=N-C₆H₅; M = Ni

9b R = -N=N-C₆H₅; M = Cu

9c R = -N=N-(2-Cl)C₆H₄; M = Ni

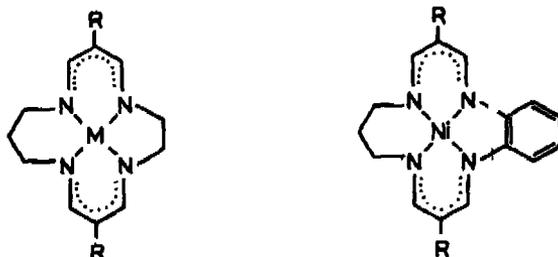
9d R = -N=N-(2-Cl)C₆H₄; M = Cu

10a

10b

10c

die den Komplexen **9** zugrunde liegenden Liganden im Gegensatz zu **4** schwer zugänglich. Für die Bildung von **10** sind wieder zwei Wege möglich über **9** und Ringschluss mit 1,3-Diaminopropan oder direkt aus den Komponenten. Das Eintopfverfahren ergibt aber vor allem bei den Cu(II)-Komplexen bei weitem die besten Ausbeuten an **10**. Auch hier scheint also die Anwesenheit des Metallions wichtig zu sein, so dass die einzelnen zusammenreagierenden Molekeln prekoordiniert und ausgerichtet werden und die Bildung von unerwünschten Nebenprodukten verhindert wird. **9** lässt sich auch mit anderen Diaminen als 1,3-Diaminopropan ringschliessen; mit Äthylendiamin entstehen Komplexe des Typus **7a** oder **7b** und mit 1,2-Phenylendiamin **11a**.



7a R = -N=N-C₆H₅; M = Ni

7b R = -N=N-C₆H₅; M = Cu

11a

C. Spektren. - Der grösste Teil dieser Macrocyklen (**6**, **7**, **10** und **11**) wurde durch Massenspektren, NMR.-Spektren (wenn genügend löslich) und UV./VIS.-Spektren identifiziert und charakterisiert (siehe exper. Teil).

Die Massenspektren ergeben im allgemeinen sehr intensive Molekel-Pike, und die Hauptfragmentierung besteht aus einer sukzessiven Spaltung beider meso-ständigen Phenylazogruppen. Die ¹H-NMR.-Spektren bestätigen die Planarität der Ni(II)-Komplexe. Die Spektren der symmetrischen Systeme **6** und **10** zeigen ein Singulett bei 8 ppm für die Protonen R¹ und R³, ein Multiplett zwischen 7 und 8 ppm für die Phenylprotonen und die üblichen Signale für die CH₂-Protonen der Diaminkomponente. Beim Komplex **7a** werden für die Protonen R¹ und R³ zwei Singulette bei 7,78 und 7,73 ppm beobachtet. Das ¹H-NMR.-Spektrum des Ni²⁺-Komplexes **6f** aus 1,2-Diaminopropan deutet, wie erwartet, auf die Anwesenheit von mindestens 2 Isomeren. Versuche, diese Isomeren, die sich durch die relative Stellung ihrer Methylgruppen unterscheiden müssen, chromatographisch zu trennen, sind nicht gelungen.

Schliesslich erscheinen für diese Tetraaza-annulene zwei bis drei sehr intensive Absorptionsbanden - vermutlich *Charge-Transfer*-Banden - im sichtbaren Bereich bzw. im nahen UV.

Experimenteller Teil

1. *Herstellung von 3a* (R¹ = R³ = H, R² = -H = N - C₆H₅). 8,80 g (0,05 mol) Phenylazomalondialdehyd (**2a**) [14] werden in 150 ml Äthanol suspendiert und während 2 Std. mit 3,35 ml (0,05 mol) Äthylendiamin unter Rückfluss gekocht. Der gelbe Niederschlag wird bei RT. abfiltriert und aus Äthanol umkristallisiert. Nach dem Trocknen unter Vakuum gewinnt man **3a** in 62,2proz. Ausbeute (6,23 g): Smp. 252° (unter Zers.). - MS.: 200.

C₁₁H₁₂N₄ (200,24) Ber. C 65,98 H 6,04 N 27,98% Gef. C 66,1 H 6,1 N 27,9%

In der Mutterlauge konnte man durch Umsetzung mit Ni(II)-Salzen die Anwesenheit vom Tetraaza-[14]-annulen **6a** spektroskopisch nachweisen.

2.1. *Herstellung von 4a* (R¹ = R³ = H, R² = -N = N - C₆H₅). 17,60 g (0,10 mol) Phenylazo-malondialdehyd (**2a**) werden in 150 ml Äthanol suspendiert und während 1½ Std. mit 3,35 ml (0,05 mol) Äthylendiamin unter Rückfluss gekocht. Der gelbe Niederschlag wird bei RT. abfiltriert und mit Äthanol gewaschen. Nach dem Trocknen unter Vakuum gewinnt man **4a** in 87,9proz. Ausbeute (16,55 g).

C₂₀H₂₀N₆O₂ Ber. C 63,82 H 5,36 N 22,33 O 8,50%
(376,42) Gef. „ 63,6 „ 5,4 „ 22,2 „ 8,6 %

2.2. Unter denselben Reaktionsbedingungen wie für **4a** wird **4b** (R¹ = R³ = H, R² = -N = N-(4-Cl)C₆H₄) synthetisiert. Ausbeute 91,2proz.

C₂₀H₁₈Cl₂N₆O₂ Ber. C 53,94 H 4,07 Cl 15,92 N 18,87%
(445,32) Gef. „ 53,9 „ 4,15 „ 15,9 „ 18,8 %

3.1.1. *Herstellung von 5a aus den Komponenten.* 1,34 ml (0,02 mol) Äthylendiamin und 4,97 g (0,02 mol) Ni(CH₃COO)₂ · 4H₂O werden während 15 Min. in 100 ml abs. Äthanol auf 60° erwärmt. Bei dieser Temperatur tropft man eine heisse Lösung 7,04 (0,04 mol) Phenylazo-malondialdehyd (**2a**) in 100 ml abs. Äthanol hinzu. Nach 1 Std. Röhren unter Rückfluss werden die schwarzbraunen ausgefallenen Kristalle bei RT. abfiltriert und mit Äthanol und Wasser gewaschen. Durch Chromatographie auf einer Kieselsäule (*Merck* 0,05-0,2) (Eluiermittel Chloroform/Methanol 9:1) werden Spuren vom Macrocyclus **6a** entfernt. Man erhält dann **5a** in 83,2proz. Ausbeute (7,21 g) analysenrein. - UV./VIS. (Dioxan): λ_{max} (log ε); 492 (3,89), 342 (4,58), - MS.: 432 (M⁺, ⁵⁸Ni).

C₂₀H₁₈N₆NiO₂ Ber. C 55,46 H 4,19 N 19,40 Ni 13,56%
(433,12) Gef. „ 55,4 „ 4,2 „ 19,2 „ 13,4 %

3.1.2. *Herstellung von 5a durch Metallisierung von 4a.* 3,76 g (0,01 mol) **4a** werden in 30 ml Glykolmonomethyläther gelöst und während 2 Std. bei 90° mit 2,75 g (0,011 mol) Ni(CH₃COO)₂ ·

4H₂O versetzt. Die ausgefallenen bronzefarbenen Kristalle werden kalt abgesaugt, mit Äthanol gut gewaschen und bei 80° unter Vakuum getrocknet. Ohne weitere Reinigung gewinnt man **5a** in 90,5proz. Ausbeute (3,92 g) analysenrein. Die analytischen Daten sind mit denjenigen des Komplexes nach 3.1.1. identisch.

3.2. Unter denselben Reaktionsbedingungen wie unter 3.1.1. beschrieben, werden die Komplexe **5b**–**5d** hergestellt.

3.2.1. **5b**: Ausbeute 91,8proz.

C ₂₀ H ₁₆ Cl ₂ N ₆ NiO ₃	Ber. C 47,85	H 3,21	Cl 14,3	N 16,74	Ni 11,69%
(502,00)	Gef. „ 47,8	„ 3,3	„ 14,2	„ 16,6	„ 11,6 %

3.2.2. **5c**: Ausbeute 93,0proz.

C ₂₀ H ₁₄ Cl ₄ N ₆ NiO ₂	Ber. C 42,08	H 2,47	Cl 24,84	N 14,72	Ni 10,28%
(570,89)	Gef. „ 42,0	„ 2,3	„ 24,9	„ 14,8	„ 10,15%

3.2.3. **5d**: Ausbeute 77,1proz. Das Ausgangsprodukt 4-Chlorphenyl-malondialdehyd wird nach [15] synthetisiert. Die Kristalle von **5d** enthalten 2 mol H₂O.

C ₂₀ H ₂₀ Cl ₂ N ₆ NiO ₄	Ber. C 49,84	H 4,18	Cl 14,71	N 5,81	Ni 12,18%
(482,01)	Gef. „ 50,0	„ 4,1	„ 14,7	„ 5,8	„ 12,2 %

3.3. Wenn statt Äthylendiamin, 1,2-Diaminopropan eingesetzt wird und unter denselben Bedingungen wie unter 3.1.1. geschrieben gearbeitet wird, so entsteht **5e**. Ausbeute 66,8proz.

C ₂₁ H ₃₀ N ₆ NiO ₂	Ber. C 56,41	H 4,51	N 18,79	Ni 13,13%
(447,14)	Gef. „ 56,2	„ 4,5	„ 18,7	„ 12,9 %

3.4. Mit 1,3-Diaminopropan unter den Reaktionsbedingungen von 3.1.1. entstehen die Komplexe **9a**–**9d**.

3.4.1. **9a**: Ausbeute 87,8proz. - UV./VIS. (Dioxan): λ_{max} (log ε); 506 (3,81), 422 (3,74), 335 (4,54). - MS.: 446 (M⁺, ⁶⁸Ni).

C ₂₁ H ₂₀ N ₆ NiO ₂	Ber. C 56,41	H 4,51	N 18,79	Ni 13,13%
(447,14)	Gef. „ 56,4	„ 4,6	„ 18,8	„ 13,1 %

3.4.2. **9b**: Ausbeute 92,3proz.

C ₂₁ H ₂₀ CuN ₆ O ₂	Ber. C 55,81	H 4,46	Cu 14,06	N 18,59%
(451,97)	Gef. „ 56,1	„ 4,4	„ 13,8	„ 18,4 %

3.4.3. **9c**: Ausbeute 88,5proz.

C ₂₁ H ₁₈ Cl ₂ N ₆ NiO ₂	Ber. C 48,88	H 3,52	Cl 13,74	N 16,28	Ni 11,38%
(516,03)	Gef. „ 48,78	„ 3,5	„ 13,8	„ 16,2	„ 11,3 %

3.4.4. **9d**: Ausbeute 78,5proz.

C ₂₁ H ₁₈ Cl ₂ CuN ₆ O ₂	Ber. C 48,43	H 3,48	Cl 13,61	Cu 12,20	N 16,13%
(520,86)	Gef. „ 48,3	„ 3,6	„ 13,6	„ 11,9	„ 16,3%

3.5. Unter denselben Reaktionsbedingungen wie unter 3.1.2. beschrieben, wird **5f** synthetisiert. Ausbeute 88,5proz.

C ₂₀ H ₁₈ CuN ₆ O ₂	Ber. C 54,85	H 4,14	Cu 14,50	N 19,19%
(437,95)	Gef. „ 55,0	„ 4,1	„ 14,2	„ 19,2 %

4.1.1. *Herstellung von 6a aus den Komponenten.* 2,49 g (0,01 mol) Ni(CH₂COO)₂ · 4H₂O werden 15 Min. in 80 ml abs. Äthanol und 20 ml Äthylendiamin auf 60° erwärmt. Zu dieser Lösung werden 3,52 (0,02 mol) Phenylazo-malondialdehyd (**2a**) fest gegeben. Man rührt das Gemisch 20 Std. unter Rückfluss. Die ausgefallenen bronzefarbenen Kristalle werden heiss abfiltriert und mit Äthanol gewaschen. Durch Chromatographie auf einer Kieselgelsäule (Merck 0,05–0,2) (Eluiermittel Chloroform/Methanol 20:1) gewinnt man **6a** in 59,9proz. Ausbeute (2,74 g) analysenrein. - UV./VIS. (Dioxan): λ_{max} (log ε); 486 (4,84), 423 (4,44), 390 (4,37). - NMR. (100 MHz, CDCl₃); 8,06 (s, 4 HC=); 7,47 (m, 10 arom. H); 3,54 (s, 8 H, 4 CH₂). - MS.: 456 (M⁺, ⁶⁸Ni).

C ₂₂ H ₂₂ N ₈ Ni	Ber. C 57,80	H 4,85	N 24,51	Ni 12,84%
(575,18)	Gef. „ 57,8	„ 4,9	„ 24,5	„ 12,65%

4.1.2. *Herstellung von 6a aus 5a und 1.* 4,33 g (0,01 mol) **5a** werden in 50 ml Äthylendiamin gelöst und 2 Std. bei 110° geführt. Es entsteht allmählich eine rote Lösung, aus der bronzefarbene Prismen ausfallen. Die Kristalle werden bei RT. abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Nach

dem Trocknen bei 80° unter Vakuum gewinnt man ohne weitere Reinigung **6a** in 85,7proz. Ausbeute (3,92 g). Die analytischen Daten sind mit denjenigen des Komplexes aus 4.1.1. identisch.

4.1.3. *Umsetzung von 6a mit Salzsäure zum Dihydrochlorid 8a.* Zu einer Lösung von 4,57 g (0,01 mol) **6a** in 100 ml DMF wird eine Lösung von ca. 4 g HCl in 50 ml DMF bei RT. langsam getropft. Es entsteht sofort eine dicke rote Fällung. Nach 6 Std. Rühren bei RT. wird das Hydrochlorid abfiltriert, mit DMF und Äthanol gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Man erhält **8a** in 91,7proz. Ausbeute (4,86 g) analysenrein.

$C_{22}H_{24}Cl_2N_8Ni$	Ber. C 49,84	H 4,56	Cl 13,37	N 21,14	Ni 11,08%
(530,10)	Gef. „ 49,5	„ 4,5	„ 13,1	„ 20,9	„ 10,7 %

4.2. Unter denselben Reaktionsbedingungen wie unter 4.1.1. beschrieben werden die Komplexe **6b**, **6c**, **6d** und **10b** hergestellt.

4.2.1. **6b**: Ausbeute 79,5proz. – UV./VIS. (Dioxan): λ_{max} (log ϵ): 454 (4,76), 391 (4,50), 345 (4,43). – MS.: 461 (M^+ , ^{63}Cu).

$C_{22}H_{22}CuN_8$	Ber. C 57,19	H 4,80	Cu 13,75	N 24,25%
(462,01)	Gef. „ 57,2	„ 4,9	„ 13,8	„ 24,3 %

4.2.2. **6c**: Ausbeute 63,6proz. – UV./VIS. (Dioxan): λ_{max} (log ϵ): 492 (4,81), 421 (4,28), 378 (4,29). – MS.: 592 (M^+ , ^{58}Ni).

$C_{24}H_{20}F_4N_8Ni$	Ber. C 48,60	H 3,40	N 18,89	Ni 9,89%
(593,18)	Gef. „ 48,4	„ 3,4	„ 18,9	„ 9,8 %

4.2.3. **6d**: Ausbeute 84,0proz. – UV./VIS. (Dioxan): λ_{max} (log ϵ): 460 (4,82), 382 (4,40), 341 (4,41). – MS.: 597 (M^+ , ^{63}Cu).

$C_{24}H_{20}CuF_4N_8$	Ber. C 48,20	H 3,37	Cu 10,62	N 18,74%
(598,00)	Gef. „ 48,2	„ 3,3	„ 10,5	„ 18,9 %

4.2.4. **10b**: Ausbeute 94,3proz. – UV./VIS. (Dioxan): λ_{max} (log ϵ): 433 (4,64), 355 (4,49). – MS.: 489 (M^+ , ^{63}Cu).

$C_{24}H_{22}CuN_8$	Ber. C 58,82	H 5,35	Cu 12,97	N 22,86%
(490,07)	Gef. „ 58,7	„ 5,3	„ 12,7	„ 22,9 %

4.3. Nach dem Verfahren unter 4.1.2. werden die Metallkomplexe **6e**, **6f**, **10a** und **10c** synthetisiert. Für **6e** dient Äthylendiamin als Lösungsmittel, für **6f** 1,2-Diaminopropan, für **10a** und **10c** 1,3-Diaminopropan.

4.3.1. **6e**: Ausgangsprodukt **5b**. Ausbeute 85,8proz. – UV./VIS. (Dioxan): λ_{max} (log ϵ): 490 (4,89), 424 (4,42), 390 (4,36).

$C_{22}H_{20}Cl_2N_8Ni$	Ber. C 50,23	H 3,83	Cl 13,48	N 21,30	Ni 11,16%
(526,09)	Gef. „ 50,4	„ 3,8	„ 13,7	„ 21,4	„ 11,2 %

4.3.2. **6f**: Ausgangsprodukt **5e**. Ausbeute 73,4proz. – UV./VIS. (Dioxan): λ_{max} (log ϵ): 486 (4,83), 423 (4,43), 393 (4,38). – NMR. (100 MHz, $CDCl_3$): 7,99 (s, 4 H, 4 HC=); 7,42 (m, 10 arom. H); 3,64 (m, 4 H, 2 CH_2); 3,07 (m, 2 H, 2 $CH-CH_3$); 1,39 und 1,33 ($2 \times d$, 6 H, 2 CH_3). – MS.: 484 (M^+ , ^{58}Ni).

$C_{24}H_{26}N_8Ni$	Ber. C 59,41	H 5,40	N 23,09	Ni 12,10%
(485,24)	Gef. „ 59,4	„ 5,3	„ 23,1	„ 11,9 %

4.3.3. **10a**: Ausgangsprodukt **9a**. Ausbeute 81,7proz. – UV./VIS. (Dioxan): λ_{max} (log ϵ): 461 (4,76), 379 (4,51). – NMR. (60 MHz, $CDCl_3 + (CD_3)_2SO$): 7,83 (s, 4 H, 4 HC=); 7,43 (m, 10 arom. H); 3,53 (f, 8 H, 4 CH_2 , $J = 6$ Hz); 1,93 (q, 4 H, 2 CH_2). – MS.: 484 (M^+ , ^{58}Ni).

$C_{24}H_{26}N_8Ni$	Ber. C 59,41	H 5,40	N 23,09	Ni 12,10%
(485,24)	Gef. „ 59,7	„ 5,4	„ 23,2	„ 12,0 %

4.3.4. **10c**: Ausgangsprodukt **9c**. Ausbeute 56,0proz. – UV./VIS. (Dioxan): λ_{max} (log ϵ): 470 (4,39), 378 (4,12).

$C_{24}H_{24}Cl_2N_8Ni$	Ber. C 52,02	H 4,36	N 20,22	Ni 10,59%
(554,13)	Gef. „ 51,8	„ 4,5	„ 20,4	„ 10,4 %

4.4. *Herstellung von 6g*: 4,82 (0,01 mol) **5d** werden in 10 ml Äthylendiamin 6 Std. bei 115° gerührt. Die braune, dickflüssige Suspension wird auf 0° abgekühlt und mit 20 ml abs. Äthanol versetzt. Nach 15 Min. Rühren bei 0° wird das ausgefallene Produkt abgesaugt und mit heissem DMF ausgekocht. Der konditionierte Metallkomplex wird heiss abfiltriert, mit DMF und Äthanol

gewaschen und bei 80° unter Vakuum getrocknet. Man gewinnt 6g als braune Kristalle in 40,0proz. Ausbeute (1,88 g) analysenrein. - MS.: 468 (M^+ , ^{58}Ni , ^{35}Cl).

$\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Ni}$	Ber. C 56,21	H 4,29	Cl 15,08	N 11,92	Ni 12,49%
(470,05)	Gef. „ 56,0	„ 4,4	„ 14,7	„ 12,3	„ 12,3 %

4.5.1. *Herstellung von 7a*: 4,47 g (0,01 mol) **9a** werden in 50 ml abs. Äthanol mit 0,67 ml (0,01 mol) Äthylendiamin 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Das ausgefallene Produkt wird bei 0° abgesaugt und mit destilliertem Wasser und ein wenig Methanol gewaschen. Durch Chromatographie auf einer Kieselgelsäule (*Merck*, 0,05-0,2) (Eluiermittel Chloroform/Methanol 20:1) erhält man **7a** in 89,1proz. Ausbeute (4,20 g) analysenrein. - UV./VIS. (Dioxan): λ_{max} (log ϵ): 479 (4,76), 386 (4,42). - NMR. (60 MHz, CDCl_3): 7,78, 7,73 (2 s, 4 H, 4 HC=); 7,39 (m, 10 arom. H); 3,43 (t, 4 H, 2 CH_2 vom Propylendiamin $J = 7$ Hz); 3,23 (s, 4 H, 2 CH_2 vom Äthylendiamin); 1,90 (g, 2 H, 1 CH_2 vom Propylendiamin, $J = 7$ Hz). - MS.: 470 (M^+ , ^{58}Ni).

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{Ni}$	Ber. C 58,63	H 5,13	N 23,78	Ni 12,46%
(471,21)	Gef. „ 58,4	„ 5,1	„ 23,7	„ 12,5 %

Denselben Komplex **7a** erhält man durch Umsetzung von **5a** mit 1,3-Diaminopropan.

4.5.2. Unter denselben Reaktionsbedingungen wie für **7a** wird der Kupferkomplex **7b** hergestellt (Ausgangsprodukt **9b**). Ausbeute 84,7proz.

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{CuN}_8$	Ber. C 58,03	H 5,08	Cu 13,35	N 23,54%
(476,04)	Gef. „ 57,8	„ 5,1	„ 13,1	„ 23,6 %

4.5.3. *Herstellung von 11a*: 4,47 g (0,01 mol) des Tricyclus **9a** werden in 50 ml abs. Äthanol mit 2,16 g (0,02 mol) 1,2-Phenylendiamin 12 Std. unter Rückfluss gekocht. Das ausgefallene Produkt wird bei RT. abfiltriert und mit Methanol gewaschen. Durch Chromatographie auf einer Kieselgelsäule (*Merck*, 0,05-0,2) (Eluiermittel Chloroform/Methanol 20:1) werden Nebenprodukte und nicht umgesetzte Ausgangsprodukte entfernt. Man erhält **11a** in 42,4proz. Ausbeute (2,20 g) analysenrein. - UV./VIS. (Dioxan): λ_{max} (log ϵ): 448 (4,74), 400 (Schulter). - MS.: 518 (M^+ , ^{58}Ni).

$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{Ni}$	Ber. C 62,45	H 4,66	N 21,58	Ni 11,31%
(519,25)	Gef. „ 62,6	„ 4,7	„ 21,6	„ 11,1 %

Wir danken den Herren *K. Ah*, *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] *G. Schwarzenbach & K. Lutz*, *Helv.* **23**, 1139 (1940).
- [2] *F. A. L'Eplattenier & A. Pugin*, *Helv.* **58**, 917 (1975).
- [3] *R. H. Holm, G. W. Everett & A. Chakravorty*, *Prog. inorg. Chemistry* **7**, 185 (1966).
- [4] *T. J. Truex & R. H. Holm*, *J. Amer. chem. Soc.* **94**, 4529 (1972).
- [5] *E. G. Jäger*, *Z. Chem.* **8**, 30, 392, 470 (1968).
- [6] *E. G. Jäger*, *Z. anorg. allg. Chem.* **364**, 177 (1969).
- [7] *P. Bamfield*, *J. chem. Soc. (A)* **1969**, 2021.
- [8] *F. L'Eplattenier & A. Pugin* (*Ciba-Geigy AG*), *DOS* 2.260.749 (1971).
- [9] *L. F. Lindoy*, *Quart. Rev.* **25**, 379 (1971).
- [10] *S. C. Tang, S. Koch, G. N. Weinstein, R. W. Lane & R. H. Holm*, *Inorg. Chemistry* **12**, 2589 (1973).
- [11] *C. L. Honeybourne*, *Inorg. nucl. Chemistry Letters* **11**, 191 (1975).
- [12] *E. Breiimaier & E. Lorch*, *Chem. Zeit.* **99**, 87 (1975).
- [13] *P. W. R. Corfield, J. D. Mohren, C. J. Hipp & D. H. Busch*, *J. Amer. chem. Soc.* **95**, 4465 (1973).
- [14] *C. Reichardt & W. Grahn*, *Chem. Ber.* **103**, 1065 (1970).
- [15] *G. M. Coppola, G. E. Hardtmann & B. S. Huegi*, *J. heterocycl. Chemistry* **11**, 51 (1974).