

Kurze Mitteilungen

Bis zum 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen, Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen).

Tetracyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{7,10}]deca-3,8-diene – Ein (CH)₁₀-System¹

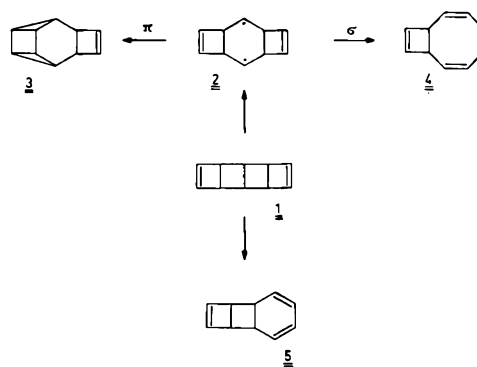
Summary

Synthesis and thermal behaviour of the title compounds, representing a novel (CH)₁₀-system, are described. Two important thermal reaction paths have been found, the cleavage of the central σ -bond as well as opening of the cyclobutene ring. This latter kind of reaction has especially been observed with a highly strained 3,2,2-propellane, for which fission of the central σ -bond is impeded by steric reasons.

Das thermische und photochemische Verhalten von Verbindungen, die dem Grundtyp der Zusammensetzung (CH)₁₀ angehören, ist von aktuellem präparativem und theoretischem Interesse². Wir berichten hier über Synthese und Thermolyse einiger Tetracyclo[4.4.0.0^{2,5}.0^{7,10}]deca-3,8-diene.

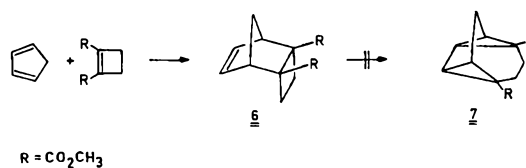
Die zu erwartenden thermischen Prozesse sind einmal die Spaltung der zentralen σ -Bindung in **1** zu einem 1,4-Diradikal **2**, das entweder in einer durch π -Homo-konjugation kontrollierten Reaktion in **3** übergeht oder sich in einer durch σ -Hyperkonjugation kontrollierten Fragmentierung zu **4** stabilisiert. Zum andern ist mit der konkurrierenden Cyclobutenringöffnung zu **5** zu rechnen.

Verbindungen **1**, die in 1,6-Position radikalstabilisierende Substituenten tragen, sind aufgrund ihrer größeren Ringspannung vermutlich in der Lage, einen



Schema 1

thermisch geöffneten Cyclobutanring bei tieferer Temperatur zu bilden, als es beim Trizyklus **6**³ der Fall ist. **6** zersetzt sich oberhalb 210°C, eine Bildung von **7** wird nicht beobachtet.

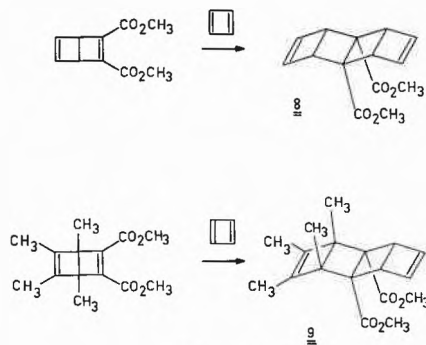


R = CO₂CH₃

Schema 2

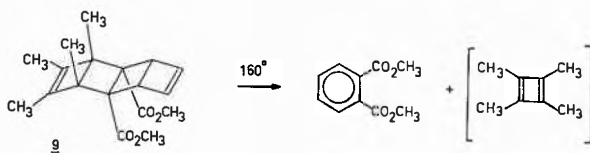
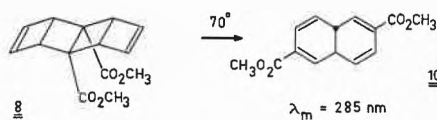
8 und **9** lassen sich auf dem dargestellten Weg aus Dewar-Benzolen und Cyclobutadien synthetisieren⁴.

¹ Vorläufige Mitteilung. Vorgetragen auf der Herbstversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft am 20. Oktober 1973 in Lugano.



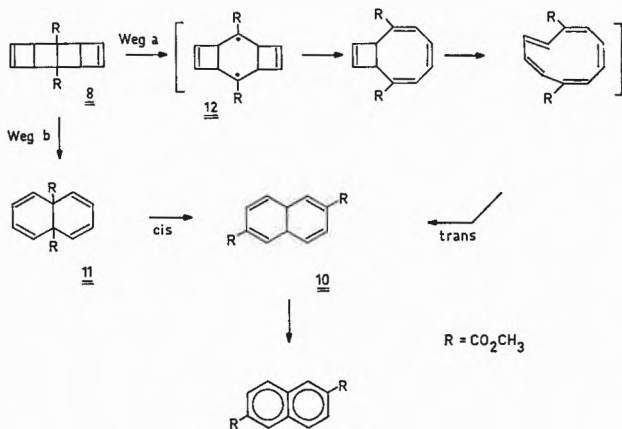
Schema 3

Die beiden Tetrazyklen zeigen ein völlig verschiedenes Thermolyseverhalten. Unter relativ milden Bedingungen wandelt sich **8** zu einem 9,10-Dihydronaphthalin **10** um, von dem wir aufgrund des Elektronenspektrums ($\lambda_{\text{max}} = 285 \text{ nm}$) glauben, daß es sich um die *trans*-Konfiguration handelt⁵. **9** ist thermisch wesentlich stabiler und erleidet ab etwa 150°C Zerfall zu Phthal-säuredimethylester und einem Cyclobutadienfragment.



Schema 4

Ein möglicher und wahrscheinlicher Mechanismus für diese thermische Isomerisierung von **8** ist als Weg *a* dargestellt. Weg *b* und damit das Zwischenprodukt **11** sind unwahrscheinlich, da **11** unter diesen Bedingungen ein anderes Verhalten zeigt⁶.



Schema 5

Der zu **8** \rightarrow **12** analoge Schritt ist bei **9** aus sterischen Gründen nicht möglich. Eine Aufweitung der zentralen σ -Bindung in **9** würde zu einer beträchtlichen sterischen Behinderung der zwei benachbarten Methylgruppen in dem Diradikal **14** ($R = \text{CH}_3$) führen, was die Aktivierungsenergie für diesen Schritt erheblich erhöht im Vergleich zu **8**⁴. Deshalb ist es möglich, daß nun die Cyclobutenringöffnung **9** \rightarrow **13** ($R = \text{CH}_3$) zum dominierenden Reaktionsverlauf wird. **13** ($R = \text{CH}_3$) ist nicht faßbar, sondern fragmentiert zum Aromat und Cyclobutadien. Kinetische Messungen unterstützen diese Annahmen. In Abb. 1 werden die geschätzten Arrhenius-Parameter mit den beobachteten verglichen.

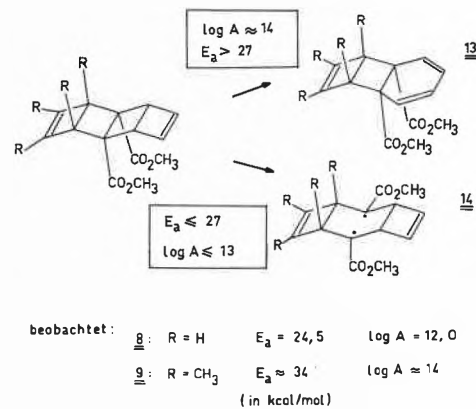


Abb. 1

Die vorausgesagten Werte kann man folgendermaßen gewinnen. Die Aktivierungsenergien der Ringöffnung von Bicyclo [2.1.0] penten bzw. Bicyclo [3.2.0] hepten wurden zu 26,8 bzw. 45,5 kcal/mol gemessen. Die Frequenzfaktoren betragen 14,2 bzw. 14,3⁷. Deshalb wird man für die Öffnung des Bicyclo [2.2.0] hex-2-ens zu 1,3-Cyclohexadien erwarten: $E_a \geq 27 \text{ kcal/mol}$ und $\log A \approx 14$. Diese Schätzung sollte auch für **9** \rightarrow **13** ($R = \text{CH}_3$) zutreffen. Die Thermolyse des Bicyclo [2.2.0] hexans zu 1,5-Hexadien verläuft mit $E_a = 36,0 \text{ kcal/mol}$ und $\log A = 13,2$ ⁸. Unter der Annahme der Radikalstabilisierung einer Estergruppe von

² L. T. SCOTT und M. JONES, *Chem. Rev.* 72 (1972) 181.

³ Wir danken Herrn Dr. D. BELLUS, Ciba-Geigy AG, für die Mitteilung, daß **6** die *endo*-Konfiguration (bezüglich des Vierrings) besitzt. Das von uns aus **6** ($R = \text{COOH}$) erhaltene Jodlacton ist demnach nicht als Strukturbeweis für eine *exo*-Konfiguration zu gebrauchen, sondern entsteht durch Wagner-Meerwein-Umlagerung, die man bei Jodlactonen im allgemeinen seltener vermutet als bei Bromlactonen.

⁴ H.-D. MARTIN und M. HEKMAN, *Angew. Chem.* 85 (1973) 615.

⁵ W. v. E. DOERING, B. M. FERRIER, E. T. FOSSEL, J. H. HARTENSTEIN, M. JONES, G. KLUMPP, R. M. RUBIN und M. SAUNDERS, *Tetrahedron* 23 (1967) 3943; S. MASAMUNE, R. T. SEIDNER, H. ZENDA, M. WIESEL, N. NAKATSUKA und G. BIGAM, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 5286.

⁶ E. VOGEL, W. MECKEL und W. GRIMME, *Angew. Chem.* 76 (1964) 786.

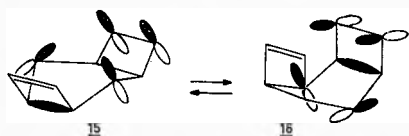
⁷ H. M. FREY und R. WALSH, *Chem. Rev.* 69 (1969) 103.

⁸ C. STEEL, R. ZAND, P. HURWITZ und S. G. GOHEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 679.

4,5 kcal/mol⁹ und der Resonanzstabilisierung des intermediären Diradikals **14** (R = H) werden wahrscheinlich folgende Werte nicht überschritten: $E_a \leq 27$ kcal/mol und $\log A \leq 13,0$.

Die beobachteten Parameter (in Chloroform für **8** und Perchlorobutadien für **9**) entsprechen den Erwartungen für den vorgeschlagenen Mechanismus. Ein symmetrienerlaubter, synchroner ($\sigma_2 + \sigma_a$)-Prozeß kann mit diesen Daten nicht ausgeschlossen werden, obwohl die sterischen Anforderungen für einen solchen Reaktionsverlauf erheblich sind. Dies gilt besonders für **8**, dessen Übergangszustand für die konzertierte Reaktion durch die zwei ankondensierten Cyclobutenringe beträchtlichen sterischen Behinderungen ausgesetzt wäre. Untersuchungen zur Klärung dieser Frage sind im Gang.

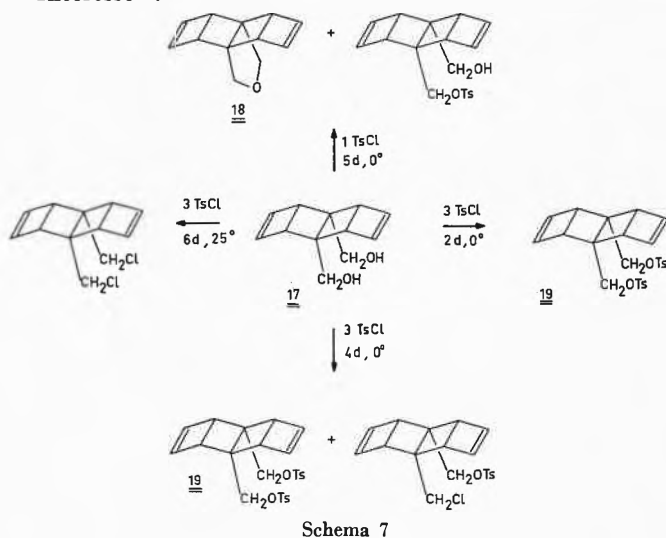
Gegenwärtig formulieren wir die thermische Isomerisierung über die Zwischenstufe **12**, die in einem Konformerengleichgewicht **15** \rightleftharpoons **16** existieren kann.



Schema 6

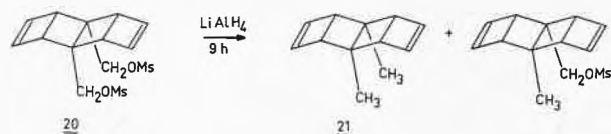
Eine Bildung des zu **3** analogen Produktes aus **15** wäre möglich, wird aber nicht gefunden. Hingegen führt die in beiden Konformeren gleichermaßen herrschende *through-bond*-Wechselwirkung zur Fragmentierung einer σ -Bindung und schließlich zu **10**.

Das nächste Ziel war es, das thermische Verhalten von Tetrazyklen **1** zu studieren, die in 1,6-Position nicht ausgeprägt radikalstabilisierende Gruppen besitzen, also z.B. alkylsubstituiert sind. Aus dem Ester **8** erhält man das Diol **17**, das sich zu einer Anzahl von Derivaten abwandeln läßt. Darunter ist besonders das Propellan **18** von Interesse¹⁰.



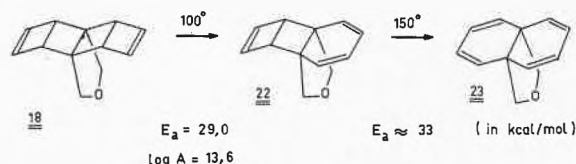
Schema 7

Ditosylat **19** und Dimesylat **20** werden durch LiAlH_4 zu der Methylverbindung **21** reduziert.



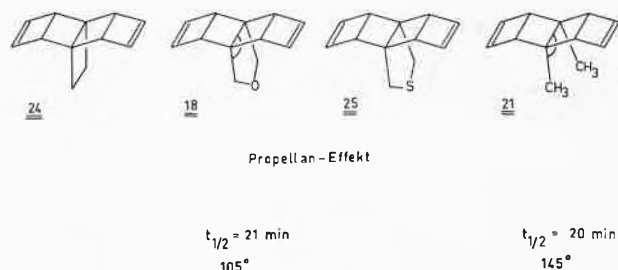
Schema 8

Die Thermolyse von **18** bringt zwei interessante Befunde. Mit einer Aktivierungsenergie von $E_a = 29,0$ kcal/mol und $\log A = 13,6$ wandelt es sich zu **22** um. Dieser Energiewert liegt deutlich unter demjenigen, der für **9** erhalten wird. Auch das Dimethylderivat **21** ist thermisch stabiler als **18**. Die Aktivierung für den zweiten Schritt **22** \rightarrow **23** hingegen ist «normal» (etwa 33 kcal/mol).



Schema 9

Wir deuten diese Differenz durch einen Propellaneffekt, d.h. die Spannungserleichterung bei der Umwandlung **18** \rightarrow **22** ist größer als bei dem folgenden Schritt **22** \rightarrow **23**. Dies erklärt sich aus der Tatsache, daß in **18** die Propellan-Brückenkopf-atome «fast invertierte» Kohlenstoffatome darstellen¹¹, was eine je nach System mehr oder weniger große zusätzliche Spannung zur Folge hat (etwa 5 bis 10 kcal/mol¹¹). Der Unterschied in den Aktivierungsenergien für die Thermolyse von **18** und **22** von etwa 4 kcal/mol läßt sich damit gut vereinbaren. Auch die größere thermische Beständigkeit von **21** verglichen mit **18** belegt diesen Propellaneffekt. Ein Vergleich der thermischen Eigenschaften der beiden noch nicht dargestellten Verbindungen **24** und **25** mit **18** und **21** ist deshalb von Interesse.



Schema 10

Der zweite auffallende Aspekt ist der Befund, daß **22** nicht analog **13** (R = CH_3) unter Aromatisierung fragmentiert, sondern eine zweite Cyclobutenringöffnung erleidet. Dies steht im Gegensatz zum lichtinduzierten Zerfall¹². Die Aktivierungsenergie für die Thermolyse von **13** (R = CH_3) läßt sich zu 21 kcal/mol abschätzen [von der für die Spaltung eines Dialkylcyclobutans notwendigen Energie sind die Beträge für Allyl-, Methoxy-

carbonyl- und Pentadienylresonanz abzuziehen¹³: $61 - (12 + 4,5 + 24) = 20,5$ kcal/mol]. Es ist somit nicht erstaunlich, daß **13** ($R = CH_3$) unter den Pyrolysebedingungen für **9** nicht gefaßt werden kann. Da die Umwandlung **22** → **23** etwa 33 kcal/mol Aktivierung erfordert, muß für die Fragmentierung von **22** $E_a > 33$ kcal/mol sein. Dieser Unterschied von mehr als 11 kcal/mol kann nicht allein auf die Estergruppen in **13** ($R = CH_3$) zurückzuführen sein, da die Spaltung des Vierrings bei der Fragmentierung sicherlich stufenweise erfolgt und der Effekt nur einer Methoxycarbonylgruppe zum Tragen kommt (4,5 kcal/mol). Außerdem erleidet **21**, das keine ausgeprägt stabilisierenden Substituenten besitzt, bei der Pyrolyse ebenfalls teilweise Aromatisierung.

Es scheint eher so zu sein, daß der fünfgliedrige Ätherring eine volle Konjugation im Pentadienylsystem aus sterischen Gründen erschwert und dadurch die Penta-

dienylresonanz reduziert. Somit kann **22** → **23** zum dominierenden Reaktionsverlauf werden.

Wir danken Herrn Prof. Dr. H. PRINZBACH für sein förderndes Interesse und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

HANS-DIETER MARTIN* und MIRKO HEKMAN

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg im Breisgau, Albertstraße 21, D-78 Freiburg im Breisgau

* 12. Mitteilung in der Reihe «Kleine Ringe», 11. Mitteilung: H.-D. MARTIN, *Chem. Ber.*, im Druck.

⁹ E. N. CAIN und R. K. SOLLY, *J. Amer. Chem. Soc.* 95 (1973) 4791; H. E. O'NEAL und S. W. BENSON, *J. Physic. Chem.* 72 (1968) 1866.

¹⁰ H.-D. MARTIN und M. HEKMAN, *Synthesis*, im Druck.

¹¹ K. B. WIBERG und G. J. BURGMAIER, *J. Amer. Chem. Soc.* 94 (1972) 7396.

¹² S. MASAMUNE, M. SUDA, H. ONA und L. M. LEICHTER, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 1268.

¹³ K. W. ECGER und A. T. COCKS, *Helv. Chim. Acta* 56 (1973) 1537.

Préparation du bis-(tribenzyltitane IV)- μ -oxo*

Summary

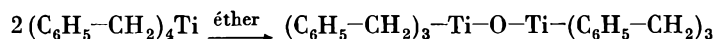
Bis-(tribenzyl-titanium IV)- μ -oxo has been obtained by heating with reflux tetrabenzyl-titanium in ethereal solution.

Bien qu'il soit connu que la plupart des composés tétraorganiques du titane présentent une grande instabilité thermique, il a été démontré en revanche que les solutions étherées de tétrabenzyltitane peuvent être soumises à l'ébullition sans dommage, c'est-à-dire sans réduction du titane IV en titane III ou II et couplage des restes organiques¹. Cette stabilité remarquable a permis d'ailleurs l'étude de la structure² de cette molécule aux rayons X ainsi que des propriétés réactionnelles³.

L'expérience nous a révélé qu'un chauffage prolongé du tétrabenzyltitane en solution étherée (24 h) décomposait en réalité celui-ci, sans qu'il y ait réduction du titane IV. Il y a formation de bis-(tribenzyltitane IV)-

μ -oxo dont la structure a été déterminée dans nos laboratoires⁴ par analyse aux rayons X.

Les études préliminaires nous suggèrent la participation de l'éther dans ce processus de transformation:



ANDRÉ JACOT-GUILLARMOD et DANIEL ROULET

Institut de chimie, Université de Neuchâtel
CH-2000 Neuchâtel

* Reçu le 27 novembre 1973.

¹ K. S. BOUSTANY, K. BERNAUER et A. JACOT-GUILLARMOD, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 1305.

² I. W. BASSI, G. ALLEGRA, R. SCORDAMAGLIA et G. CHIOCCOLA, *J. Amer. Chem. Soc.* 93 (1971) 3787.

³ J. CAUSSE, R. TABACCHI et A. JACOT-GUILLARMOD, *Helv. Chim. Acta* 55 (1972) 1561.

⁴ H. STOECKLI-EVANS, *Helv. Chim. Acta*, à paraître.

Complexes with macrocyclic ligands, III: Pentaco-ordinate metal complexes with 1, 4, 7, 10, 12, 12-hexamethyl-1, 4, 7, 10-tetraazacyclotridecane, 1, 4, 8, 11-tetramethyl-1, 4, 8, 11-tetraazacyclotetradecane and 1, 4, 5, 8, 11, 12-hexamethyl-1, 4, 8, 11-tetraazacyclotetradecane*

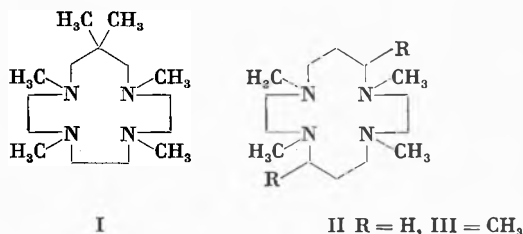
Summary

The synthesis and complexation with Co(II), Ni(II) and Cu(II) of the three title compounds is described. The complexes formed by these ligands exhibit spectral properties, which are

best explained by assuming pentaco-ordination of the metal ion. Equilibrium studies with SCN^- and pH-titrations indicate that beside the four amino groups of the macrocycle a water molecule is also co-ordinated. The unexpected structures are kinetically determined.

* Eingegangen am 6. Dezember 1973.

During our investigations on the kinetics of complexation with macrocyclic ligands^{1,2}, we have synthesized several N-tetramethyl substituted tetraazacycloalkanes, i.e. 1,4,7,10,12,12-hexamethyl-1,4,7,10-tetraazacyclotridecane (I), 1,4,8,11-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (II) and 1,4,5,8,11,12-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (III), in order to study steric effects due to such methyl groups.



From the kinetics point of view the three new ligands react with Ni(II) and Cu(II) by the same mechanism, though with different rates, as the unsubstituted macrocycles 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (Cyclam 14) and 3,3-dimethyl-1,5,8,11-tetraazacyclotridecane (Cyclam 13)^{3,4}. However, the metal complexes of I, II and III are different from those of Cyclam 13 and Cyclam 14.

Since BAREFIELD and WAGNER⁵ have recently published the preparation and some of the properties of the Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes of II, we want to report the synthesis of I, II and III, the spectral properties of their Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes and equilibrium studies in aqueous solution. We also discuss why such N-tetramethyl derivatives do not give upon complexation the expected square planar complexes as do the unsubstituted macrocycles.

The three ligands I, II and III were synthesized from their unsubstituted parent compounds by reductive methylation and isolated as salts.

10 mmoles of the unsubstituted macrocycle, 10 ml 90% formic acid and 4 ml 35% formaldehyde were slowly heated in a water bath until the CO₂ evolution stopped, then refluxed for 12 to 20 hours. After addition of 5 ml conc. HCl or 60% HClO₄ the solution was evaporated and the remaining solid crystallized either from MeOH/H₂O or EtOH/H₂O.

Metal complex solutions were prepared at 50 to 60° either by reacting equimolar amount of ligand and metal ion at constant pH or by treating the macrocycle with a 20% excess of metal ion, which after completion of the reaction was precipitated as hydroxide.

Spectra were taken on a Cary 14 in 1 or 4 cm cuvettes. Titration curves were obtained on a Metrohm E436 potentiograph with a microelectrode under nitrogen. All measurements were done at 25° and *I* = 0.5 (KCl).

The absorption spectra of the Ni(II) and Cu(II) complexes with I, II and III are similar to each other, but dissimilar from those of the square planar compounds formed with the analogous unsubstituted macrocycles Cyclam 13 and Cyclam 14 (Fig. 1a, b). The spectra obtained for the Cu(II) and Ni(II) complexes with II closely resemble those published⁵, although small differences of the intensity are observed.

In the case of the Ni(II) complexes (Fig. 1a) the spectra, indicative for a pentaco-ordinate metal ion, can be interpreted either with trigonal bipyramidal or square pyramidal microsymmetry of the chromophor. Our preference goes to the trigonal bipyramidal structure, because it is difficult to understand why a metal ion in a square pyramidal environment is stable in a co-ordinating solvent and does not add a water molecule and because a trigonal bipyramidal structure has already been observed with a similar macrocycle⁷. According to the energy level diagram devised for trigonal bipyramidal symmetry⁸, the three bands in the visible region can be assigned to the three transitions from ³E(F) to ³A₂(P), ³E(P) and ³A₂(F). Further evidence for a pentaco-ordinate structure, in which the four amino groups of the ligand and a water molecule are bound to the metal ion,

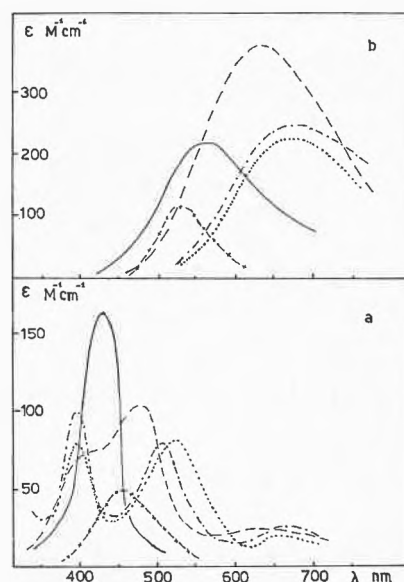


Fig. 1a, b. Absorption spectra of Ni(II) (a) and Cu(II) (b) complexes with 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (—+—), 3,3-dimethyl-1,5,8,11-tetraazacyclotridecane (—), 1,4,8,11-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (— · —), 1,4,5,8,11,12-hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (· · ·) and 1,4,7,10,12,12-hexamethyl-1,4,7,10-tetraazacyclotridecane (— — —)

Compound	Yield	Mp.	Formula	C%	H%	N%	Cl%
I (HClO ₄) ₄	35%	—	C ₁₅ H ₃₇ N ₄ Cl ₃ O ₁₂	Calc. 31.51 Found 31.80	6.52 6.49	9.80 9.86	
II (HCl) ₄	40%	230° dec	C ₁₄ H ₃₆ N ₄ Cl ₄	Calc. 41.80 Found 41.57	9.02 9.09	13.93 14.01	35.25 35.11
III (HCl) ₄ · H ₂ O ⁶	45%	288°	C ₁₆ H ₄₂ N ₄ Cl ₄ O	Calc. 42.86 Found 42.52	9.45 9.63	12.51 12.31	31.66 31.70

comes from equilibrium studies with unidentate ligands. For example, upon treatment of the Ni(II) complex of I with increasing amounts of SCN^- one can observe the replacement of the water molecule by SCN^- ($pK_{\text{NiL}}^{\text{NiLSCN}} = -2.48$ at 25° and $I = 0.5$) (Fig. 2.)

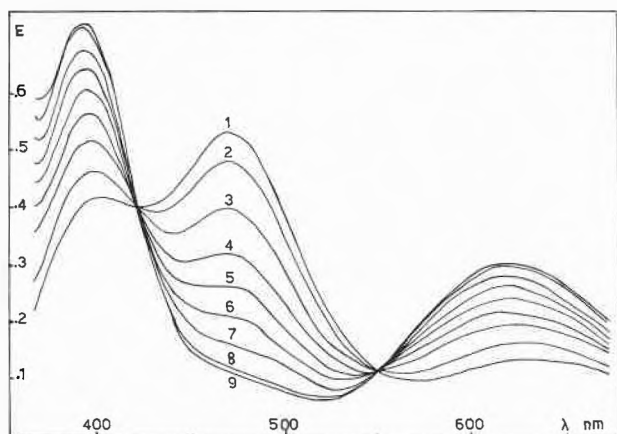


Fig. 2. Spectra of the Ni(II) complex of 1,4,7,10,12-hexamethyl-1,4,7,10-tetraazacyclotridecane ($1.5 \times 10^{-3} \text{M}$) with O(1), $5 \times 10^{-4} \text{M}$ (2), $1.5 \times 10^{-3} \text{M}$ (4), $5 \times 10^{-3} \text{M}$ (5), $7.5 \times 10^{-3} \text{M}$ (6), $1.5 \times 10^{-2} \text{M}$ (7), $2.5 \times 10^{-2} \text{M}$ (8), $5 \times 10^{-2} \text{M}$ (9) KSCN in 2,6-lutidine-buffer $\text{pH} = 7$, $I = 0.5$

Although the spectra of Cu(II) complexes are not very diagnostic for their geometry, the Cu(II) N-tetramethyl derivatives are probably also pentaco-ordinate, based upon the observed high molar absorptivity of 220 to $370 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ and the position of the band at 640 to 660 nm which compare well with the absorption characteristics of the blue intermediate $\text{Cu}(\text{tet a})^{2+}$ which was observed in the first step of the complexation of Cu(II) with tet a¹ and in which the Cu(II) has been shown by MARGERUM *et al.*⁷ to be in a trigonal bipyramidal environment. Beside the spectra further indications for a pentaco-ordinate structure are found by studying equilibria. The Cu(II) complex of I and II release upon titration with NaOH a proton with $pK_{\text{H}} 6.6$. This was also observed in the case of the blue $\text{Cu}(\text{tet a})^{2+}$ complex¹ and rationalized by the deprotonation of a co-ordinate water molecule.

The spectrum of the Co(II) complex with II exhibiting two absorption bands at 500 nm and 710 nm (Fig. 3) is typical for pentaco-ordinate Co(II)⁹. In line with this spectrophotometric titration with NaOH reveals a new species of the same geometry, which is generated by deprotonation of the co-ordinate water molecule ($pK_{\text{CoLH}_2\text{O}}^{\text{CoLOH}} = 8.31$ at 25° and $I = 0.5$).

The observation that the Ni(II) and Cu(II) complexes with the three N-tetramethyl derivatives I, II and III exhibit pentaco-ordination, may rise the question why these macrocycles form complexes with a geometry so different from that of the unsubstituted parent compounds. BLINN'S¹⁰ suggestion that the small ring size and the bulky substituents are responsible for it may be right for 1,4,7,10-tetrabenzyl-1,4,7,10-tetraazacyclodo-

decane, but does not explain why the less sterically hindered methyl derivatives of the 13- and 14-membered ring system also give pentaco-ordinate metal ions.

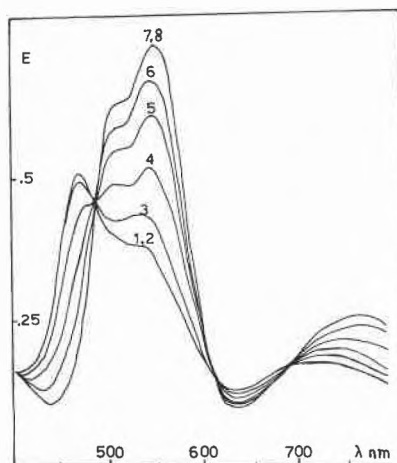


Fig. 3. Spectrophotometric titration of the Co(II) complex with 1,4,8,11-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (10^{-2}M) $\text{pH} = 4.0$ (1), 6.05 (2), 7.47 (3), 8.05 (4), 8.55 (5), 9.04 (6), 10.07 (7), 10.31 (8)

We have previously reported that during the reaction of Cu(II) and tet a a relatively stable blue intermediate can be observed¹. The rate of the interconversion of the blue pentaco-ordinate⁷ complex into the mauve square planar end product is proportional to $[\text{OH}^-]$. This was explained by postulating a preequilibrium to a conjugate base in which a co-ordinate amino group is deprotonated. Thus inversion at the nitrogen followed by rearrangement of the carbon backbone of the ligand can occur, yielding the thermodynamically more stable square planar structure. To prove this hypothesis we have studied the reactivity of these N-tetramethyl derivatives and found that the complexation proceeds by the same mechanism as for the unsubstituted macrocycles. Let us assume that for these metal ions the first step in the complexation with tetraazacycloalkanes always consists in the formation of a pentaco-ordinate intermediate, as was observed in the case of Cu(II) and tet a, followed by a rearrangement through a conjugate base mechanism to the square planar structure. Then

¹ TH. KADEN, *Helv. Chim. Acta* 54 (1971) 2307.

² TH. KADEN, *Helv. Chim. Acta* 53 (1970) 617.

³ R. BUXTORF, Dissertation Basel, 1971.

⁴ W. STEINMANN, Dissertation Basel, 1973.

⁵ E. BAREFIELD and F. WAGNER, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 2435.

⁶ Isomer A (mp. 144 to 145°) was used as a starting material. See R. KOLINSKI and B. KORYBUT-DASZIEWICZ, *Bull. Acad. Pol. Sci.* 17 (1969) 13.

⁷ R. BAUER, W. ROBINSON and D. MARGERUM, *Chem. Commun.* 1973, 289.

⁸ M. CIAMPOLINI, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 35.

⁹ M. CIAMPOLINI and G. SPERONI, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 45.

¹⁰ G. KALLIGEROS and E. BLINN, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 1145.

one would expect that by replacing the four amino-hydrogen atoms by methyl groups and thus preventing the formation of the conjugate base the pentaco-ordinate intermediate is trapped and becomes the end product of the reaction. In fact this is observed in all the examples given in this paper. Therefore, the pentaco-ordinate structures of the complexes here described are all kinetically determined, since no conjugate base and no rearrangement into the square planar complexes is possible. Until now we have not been able to produce experimentally square planar compounds from the pentaco-ordinate ones.

More details about the kinetics of complexation with the N-tetramethyl substituted macrocycles will be published elsewhere¹¹.

This work was supported by Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (grant N. 2.553.71) and this is gratefully acknowledged.

RUDOLF BUXTORF, WILLI STEINMANN and
THOMAS A. KADEN

Institut für Anorganische Chemie der Universität,
Basel (Switzerland)

¹¹ R. BUXTORF and TH. KADEN, in preparation.