

Chelatbildende Enaminoketone II. Synthese von symmetrischen Liganden

Bernd Trathnigg^{a,*}, Karl Golob^a, Hans Junek^a und Alois Popitsch^b

^a Institut für Organische Chemie, Universität Graz,
A-8010 Graz, Österreich

^b Institut für Anorganische Chemie, Universität Graz,
A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 25. April 1984. Angenommen 10. Mai 1984)

Chelating Enaminoketones, II. Syntheses of Symmetric Ligands

Syntheses of Bis-enaminoketones are described, which are able to form square planar chelates with transition metals. Tetra- and multidentate ligands were prepared from anilinomethylene derivatives of 1,3-dicarbonyl compounds and various diamines. Lipophilic ligands were prepared with respect to potential use as carriers in liquid membrane permeation. Incorporation of the ligands into a polymer (via a spacer group) was performed by radical polymerization.

(*Keywords: Chelating agents; Bis-enaminoketones, polymers; Transition metals; Membrane permeation; Tetra- and multidentate ligands*)

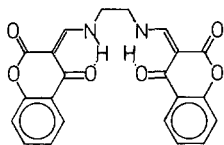
Einleitung

Wie bereits im ersten Teil dieser Reihe gezeigt wurde¹, sind Komplexbildner mit Enaminoketonstruktur leicht herzustellen und durch geeignete Variation der Ausgangskomponenten den verschiedenen Anwendungen anzupassen. Durch Einführung einer weiteren Koordinationsstelle kommt man zu dreizähligen Liganden, die z. T. als Carrier für die Flüssigmembranpermeation oder als Ankergruppe für Ionenaustauscherharze in Frage kommen.

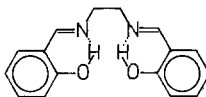
Die Kombination zweier Enaminoketongruppierungen in einem Molekül führt zu vierzähligen Liganden(I), die mit Übergangsmetallen planar quadratische Chelate bilden²⁻⁷. Diese Bis-enaminoketone sind z. T. den Liganden vom Typ des Salens analog (II), andererseits stehen sie in enger Beziehung zu Makrocyclen wie Porphin und Corrin⁸, die eine zentrale Rolle bei vielen Lebensvorgängen spielen.

Welch enormes Potential in planar quadratischen Chelaten steckt, zeigt ein Übersichtsartikel von Wöhrle⁸, der sich mit der möglichen technischen Nutzung

dieser Stoffklasse befaßt: Neben den N_4 -Chelaten der Porphyrine, Phthalocyanine, Hemiporphyrazine, Tetraaza(14)annulens und Bis-1,2-dioxime besitzen auch die N_2O_2 -Chelate vom Schiffbase-Typ äußerst interessante Eigenschaften, wie



I



II

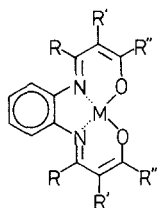
hohe thermische Stabilität^{9,10}, elektrische Leitfähigkeit¹¹, reversible Bindung von kleinen Molekülen und Ionen wie Cyanid⁸, Kohlenmonoxid und molekularem Sauerstoff¹¹ und katalytische Wirkung bei Redox-^{12,13}, Polymerisations-^{14–16} und Isomerisierungsreaktionen^{17–19}. Durch Einbau in Polymere können oft noch zusätzliche Effekte erzielt werden: so steigt in einigen Fällen die katalytische Wirksamkeit gegenüber dem niedermolekularen Komplex um 1–2 Größenordnungen^{8,20,21} bei oft verbesserter Stabilität²¹.

Während die N_2O_2 -Chelate des Salens und seiner Abkömmlinge sehr eingehend untersucht worden sind, fanden die analogen Bis-enaminoketone bisher weit weniger Beachtung. Es erschien deshalb sinnvoll, eine größere Anzahl von Bis-enaminoketonen und deren Komplexe herzustellen und im Hinblick auf die oben erwähnten Eigenschaften zu untersuchen. Daneben sollte auch eine mögliche Anwendung für die Metall-extraktion im Auge behalten werden.

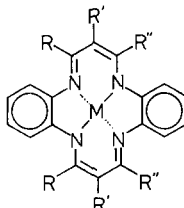
Ergebnisse und Diskussion

Synthese von Bis-Enaminoketonen

Die Umsetzung von 1,3-Diketonen mit aromatischen 1,2-Diaminen führt zu 1,5-Diazepinen, in Gegenwart eines geeigneten Metallions entstehen aber in einer Template-Reaktion (je nach dem Verhältnis der Ausgangskomponenten) die Komplexe III bzw. IV, aus denen mit Cyanid die Liganden freigesetzt werden können⁶ (mit aliphatischen Diaminen gelingt auch die direkte Synthese der Liganden²²).

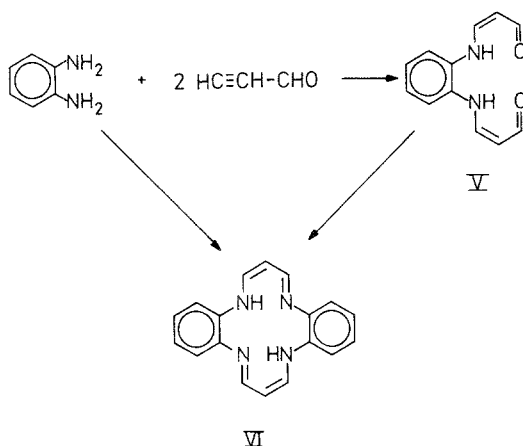


III

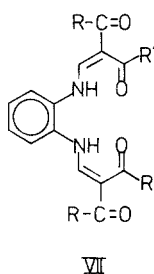


IV

Hiller, Dimroth und Pfitzner⁴ erhielten ein Bis-enaminoketon V als Zwischenprodukt bei der Synthese von Tetraazaannulenen VI aus Phenylendiamin und Propional.



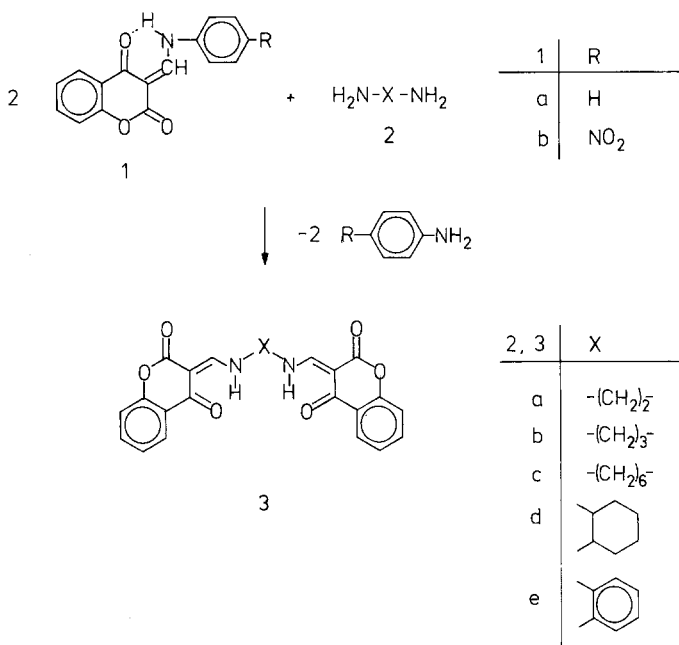
Jäger und Mitarbeiter^{2,3,5} setzten 1,2-Diamine mit den Alkoxyethylenderivaten von 1,3-Dicarbonylverbindungen um und erhielten so verschiedene offenkettige Bis-Enaminoketone (VII). Wolfbeis und Ziegler⁷ stellten aus 4-Hydroxycumarin-3-carbaldehyd und Ethylendiamin ein heterocyclisches Bis-enaminoketon (I) her.



Die direkte Synthese durch Dreikomponentenkondensation aus 1,3-Dicarbonylverbindungen, Orthoestern und Diaminen gelingt im allgemeinen nicht oder nur in unbefriedigenden Ausbeuten. Als Methode der Wahl erwies sich der im ersten Teil dieser Reihe¹ beschriebene Aminaustausch, bei dem Anilinomethylenverbindungen der 1,3-Diketone mit den entsprechenden Aminen umgesetzt werden.

Synthese vierzähliger Liganden

Nachdem der bekannte Ligand **3a**⁷ durch Amin austausch aus **1a** in guter Ausbeute und Reinheit hergestellt worden war, wurde versucht, die Brücke *X* zwischen den Enaminoketongruppen zu variieren. Die Produkte **3b–d** wurden in der gleichen Weise glatt erhalten, die Umsetzung von **1a** mit 1,2-Phenylendiamin (**2e**) führte nur zum bereits lange bekannten Monoprodukt^{23,1}, das aber mit **1b** zum gewünschten Bisenaminoketon **3e** weiter umgesetzt werden konnte. Die direkte Umsetzung von **1b** mit **2e** liefert den Liganden **3e** in guter Ausbeute und Reinheit.

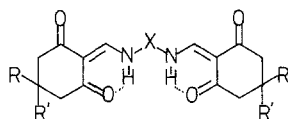


In analoger Weise wurden auch die besser löslichen cycloaliphatischen Derivate **4a** bis **4g** synthetisiert.

Mit Übergangsmetallen wurden von den beschriebenen Liganden durchwegs 1:1-Chelate erhalten, worüber in einer weiteren Arbeit berichtet werden soll²⁴.

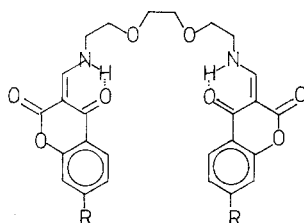
Synthese mehrzähliger Liganden

Da bei vielen Metallen die Bildung oktaedrischer Komplexe bevorzugt ist, wurde — in Anlehnung an das Konzept der nichtcyclischen Kronenether²⁵ — versucht, weitere Koordinationsstellen in die Brücke zwischen den Enaminoketongruppen einzubauen. Mit 1,8-Diamino-3,6-diaza-oc-

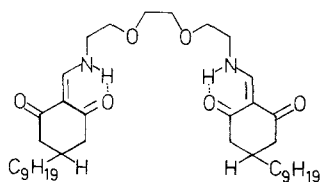


4	R	R'	X
a	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₂
b	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₃
c	CH ₃	CH ₃	-(CH ₂) ₄
d	CH ₃	CH ₃	
e	CH ₃	CH ₃	
f	H	C ₉ H ₁₉	-(CH ₂) ₃
g	H	C ₉ H ₁₉	-(CH ₂) ₄

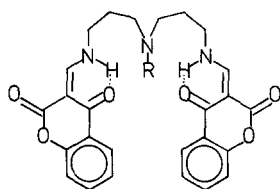
tan wurden (ausgehend von **1a**) die Liganden **5a–b** und **6** hergestellt. **5b** bietet über die 7ständigen OH-Gruppen die Möglichkeit des Einbaus in ein Polymer²⁶, **6** besitzt potentielle Eignung als Carrier für die Flüssigmembranpermeation, worüber noch zu berichten sein wird.



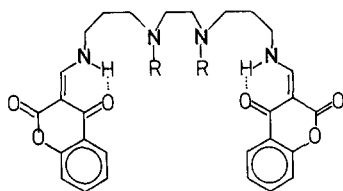
5	R
a	H
b	OH



Ausgehend von Bis-(3-aminopropyl)-amin, Bis-(3-aminopropyl)-methylamin bzw. 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)-ethan wurden die Liganden **7 a–b**, **8 a** und **9 a–c** hergestellt. Hier sind weitere Variationen durch

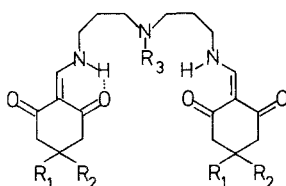


7	R
a	H
b	CH ₃
c	CH ₂ CH ₂ OH
d	C-NH-C ₆ H ₅ -CH ₃
e	



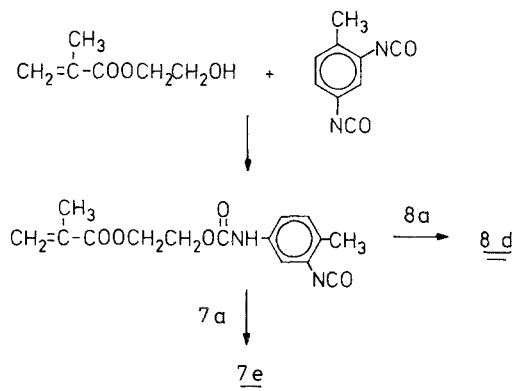
8	R
a	H
b	C-NH-C ₆ H ₅
c	C-NH-C ₆ H ₄ -CH ₃
d	

Umsetzungen an den sekundären Aminogruppen möglich: Mit Ethylenoxid wurde **7a** zu **7c** umgesetzt, das eine weitere Koordinationsstelle enthält. Als Modelle für polymergebundene Liganden wurden **7d** und **8b–c** synthetisiert.



9	R ₁	R ₂	R ₃
a	CH ₃	CH ₃	H
b	CH ₃	CH ₃	CH ₃
c	C ₉ H ₁₉	H	CH ₃

Durch Umsetzung von **7a** bzw. **8a** mit dem Addukt aus Hydroxyethylmethacrylat und 2,4-Toluylen-diisocyanat²⁷ wurden die polymerisationsfähigen Liganden **7e** und **8d** erhalten.



Die Copolymerisation von **7e** mit Styrol wurde durch Gelchromatographie mit UV-Detektion bei zwei Wellenlängen verfolgt, wobei sich zeigt, daß der Ligand mit vergleichbarer Geschwindigkeit eingebaut wird wie ein einfaches Methacrylat.

Über die Eigenschaften der monomeren und polymeren Liganden sowie der daraus erhaltenen Komplexe wird in weiteren Publikationen berichtet werden^{24,26}.

Dank

Besonderer Dank der Autoren gilt dem Österreichischen Fonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung dieser Arbeit im Rahmen des Projekts Nr. P 3652.

Experimenteller Teil

Die angegebenen Schmelzpunkte wurden auf einem *Tottoli*-Schmelzpunktapparat bestimmt und sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen (C, H, N) wurden mit einem Carlo Erba-Elementaranalysator Mod. 1106 durchgeführt. IR-Spektren (in KBr) wurden auf einem Perkin-Elmer 421 bzw. 298 aufgenommen, ^1H -NMR-Spektren (mit *TMS* als innerem Standard) auf einem Varian EM 360 bzw. auf einem Varian XL 200, Massenspektren auf einem AEI MS 20 (bei 70 eV). Dimethylformamid (*DMF*) wurde durch azeotrope Destillation mit Benzol und Wasser gereinigt.

N,N'-Bis-[(2,4-dioxochroman-3-yliden)-methylen]-1,2-diaminoethan (**3a**)

Zu 12,0 g 3-Anilinomethylen-2,4-chromandion²⁸ (45,3 mmol) in 100 ml absolutem *DMF* werden bei 80 °C unter gutem Rühren 1,4 g (22,6 mmol) 1,2-Diaminoethan zugegeben. Der sofort ausfallende Niederschlag wird nach 30 min Rühren abgesaugt, mit Methanol gewaschen und aus *DMSO* umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 380 °C, Ausb. 8,3 g, d. s. 90% d. Th.

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$ (404,4). Ber. C 65,34 H 4,00 N 6,93.
Gef. C 65,57 H 4,05 N 6,92.

IR (KBr, cm^{-1}): 3 250, 3 060, 1 710, 1 690, 1 625, 1 590.

N,N'-Bis-[(2,4-dioxochroman-3-yliden)-methylen]-1,3-diaminopropan (**3b**)

Zu 10,0 g (37,6 mmol) 3-Anilinomethylen-2,4-chromandion in 80 ml absolutem *DMF* werden 1,4 g (19,0 mmol) 1,3-Diaminopropan zugegeben. Nach 30 min wird der gebildete Niederschlag abgesaugt, mit Methanol gewaschen und aus absolutem *DMF* umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 298 °C (unter Zers.), Ausb. 7,6 g, d. s. 90% d. Th.

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$ (448,4). Ber. C 66,02 H 4,33 N 6,70.
Gef. C 65,85 H 4,36 N 6,75.

IR (KBr, cm^{-1}): 1 710, 1 680, 1 635, 1 600.

N,N'-Bis-[(2,4-dioxochroman-3-yliden)-methylen]-1,6-diaminohexan (**3c**)

Zu 8,0 g (30,0 mmol) 3-Anilinomethylen-2,4-chromandion in 50 ml absolutem *DMF* werden bei 80 °C 1,8 g (15,0 mmol) 1,6-Diaminohexan zugegeben. Der farblose Niederschlag wird nach 30 min abgesaugt, mit kaltem Ethanol gewaschen und aus wenig absolutem *DMF* umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 220 °C, Ausb. 6,0 g (87% d. Th.).

$\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6$ (460,5). Ber. C 67,81 H 5,26 N 6,18.
Gef. C 68,05 H 5,28 N 6,16.

IR (KBr, cm^{-1}): 3 220, 2 920, 2 850, 1 705, 1 685, 1 675, 1 635, 1 605, 1 580.

N,N'-Bis-[(2,4-dioxochroman-3-yliden)-methylen]-1,2-diaminocyclohexan (**3d**)

Zu 12,0 g (45,3 mmol) 3-Anilinomethylen-2,4-chromandion in 100 ml absolutem *DMF* werden bei 80 °C 2,7 g (22,6 mmol) 1,2-Diaminocyclohexan (Isomeren-gemisch) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird nach 30 min gerührt und dann auf ca. 4 °C abgekühlt. Nach mehreren Stunden hat sich ein Niederschlag gebildet, der abgesaugt und mit Methanol gewaschen wird (Fraktion A). Das Filtrat wird mit etwa 200 ml Methanol versetzt, der gebildete Niederschlag abgesaugt und mit Methanol gewaschen (Fraktion B).

Beide Fraktionen schmelzen scharf und sind nach dem Dünnschichtchromatogramm einheitlich. Eine sichere Zuordnung zu der einen oder anderen isomeren Form konnte noch nicht getroffen werden.

$C_{26}H_{22}N_2O_6$ (458,5).

Fraktion A (aus *DMF*): 4,2 g farbloser Nadeln vom Schmp. 320 °C.

Ber. C 68,11 H 4,85 N 6,11.

Gef. C 68,34 H 4,83 N 5,93.

Fraktion B (aus *DMF*/ H_2O 2 : 1):

5,4 g farbloser Nadeln vom Schmp. 280 °C.

Ber. C 68,11 H 4,85 N 6,11.

Gef. C 68,13 H 4,99 N 5,97.

Die IR-Spektren (in KBr) weisen die gleichen Banden auf, auch der Fingerprintbereich stimmt hinsichtlich Zahl und Lage der Banden überein:

IR (cm^{-1}): 3 240, 3 060, 2 840, 1 710, 1 690, 1 635, 1 610.

N,N'-Bis-[(2,4-dioxochroman-3-yliden)-methylen]-1,2-diaminobenzol (**3e**)

a) 10,0 g (32,0 mmol) 3-(4-Nitroanilino)-methylen-2,4-chromandion und 1,75 g (16,0 mmol) frisch sublimiertes 1,2-Phenylendiamin werden in 160 ml absolutem *DMF* 20 min bei 100 °C gerührt. Der gelbe Niederschlag wird nach dem Abkühlen abgesaugt, mit wenig absolutem *DMF* gewaschen und aus *DMSO* umkristallisiert. Ausb. 5,8 g d. s. 79% d. Th.

b) 1,0 g (3,6 mmol) 3-(2-Aminoanilino)-methylen-2,4-chromandion und 1,11 g (3,6 mmol) 3-(4-Nitroanilino)-methylen-2,4-chromandion werden in 30 ml absolutem *DMF* 20 min bei 110 °C gerührt. Aufarbeitung wie unter a). Ausb. 1,3 g, d. s. 78% d. Th. Gelbe Nadeln vom Schmp. 288–290 °C.

$C_{26}H_{16}N_2O_6$ (452,5). Ber. C 69,01 H 3,56 N 6,18.

Gef. C 69,13 H 3,54 N 6,18.

IR (KBr, cm^{-1}): 1 715, 1 695, 1 655, 1 635, 1 605, 1 575.

N,N'-Bis-[(4,4-Dimethyl-2,6-dioxocyclohexyliden)-methylen]-1,2-diaminoethan (**4a**)

Zu einer Lösung von 12,0 g (49,0 mmol) 5,5-Dimethyl-2-anilinomethylen-1,3-cyclohexandion²⁹ in 35 ml absolutem *DMF* werden bei 80 °C unter gutem Rühren 1,5 g (24,5 mmol) Ethylendiamin zugegeben, dann wird die Heizung entfernt und der Ansatz noch 30 min gerührt. Nach dem Abkühlen auf 0 °C wird der farblose Niederschlag abgesaugt, mit Methanol gewaschen und aus absolutem *DMF* umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 335 °C, Ausb. 8,2 g (94% d. Th.).

$C_{20}H_{28}N_2O_4$ (360,5). Ber. C 66,62 H 7,83 N 7,78.

Gef. C 66,68 H 8,01 N 7,80.

IR (KBr, cm^{-1}): 3 200, 2 960, 1 660, 1 600, 1 590.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 1,05 (s, $-\text{C}-\text{CH}_3$, 12 H), 2,31 (s) und 2,35 (s, Cyclohexyl- CH_2 , insgesamt 8 H), 3,65 (m, $-\text{N}-\text{CH}_2-$, 4 H), 7,98 (d, $=\text{CH}-$, 2 H), 10,9 (breit, $-\text{NH}-$, 2 H).

N,N'-Bis-[(4,4-Dimethyl-2,6-dioxocyclohexyliden)-methylen]-1,3-diaminopropan (**4b**)

Analog zu **4a** aus 12,0 g Anilinomethylendimedon (49,0 mmol) und 1,8 g (24,5 mmol) 1,3-Diaminopropan in 35 ml absolutem DMF. Umkristallisation aus Methanol liefert farblose Nadeln vom Schmp. 222 °C, Ausb. 7,7 g (90% d. Th.).

$\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4$ (374,5). Ber. C 67,33 H 8,09 N 7,48.

Gef. C 67,04 H 8,16 N 7,52.

IR (KBr, cm^{-1}): 3 460, 3 200, 2 960, 2 930, 2 870, 1 660, 1 600, 1 590.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 1,08 (s, $-\text{C}-\text{CH}_3$, 12 H), 2,18 (m, $-\text{C}-\text{CH}_2-$, 2 H), 2,36 (s, Cyclohexyl- CH_2 , 8 H), 3,54 (q, $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}-$, 4 H), 8,05 (d, $=\text{CH}-\text{N}-$, 2 H), 11,1 (breit, $-\text{NH}-$, 2 H).

N,N'-Bis-[(4,4-dimethyl-2,6-dioxocyclohexyliden)-methylen]-1,4-diaminobutan (**4c**)

Analog zu **4a** aus 12,0 g (49,0 mmol) 2-Anilinomethylendimedon und 2,2 g (24,5 mmol) 1,4-Diaminobutan in 35 ml absolutem DMF. Farblose Nadeln (aus Ethanol). Schmp. 226–227 °C, Ausb. 8,0 g (84% d. Th.).

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_4$ (388,6). Ber. C 68,00 H 8,32 N 7,20.

Gef. C 68,06 H 8,60 N 7,19.

IR (KBr, cm^{-1}): 3 460, 3 180, 2 960, 2 940, 1 660, 1 590.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 1,07 (s, $-\text{C}-\text{CH}_3$, 12 H), 1,71 (m, $-\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2-$, 4 H), 2,36 (s, Cyclohexyl- CH_2 , 8 H), 3,45 (m, $-\text{N}-\text{CH}_2-$, 4 H), 8,04 (d, $=\text{CH}-$, 2 H).

N,N'-Bis-[(4,4-dimethyl-2,6-dioxocyclohexyliden)-methylen]-1,2-diaminocyclohexan (**4d**)

Analog zu **4a** aus 12,0 g (49,0 mmol) 2-Anilinomethylendimedon und 2,8 g (24,5 mmol) 1,2-Diaminocyclohexan (Isomerengemisch) in 35 ml absolutem DMF. Umkristallisation aus Benzol-Cyclohexan (5:1) ergibt 7,0 g (68%) farbloser Nadeln vom Schmp. 254 °C.

$\text{C}_{24}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4$ (414,6). Ber. C 69,53 H 8,27 N 6,76.

Gef. C 69,58 H 8,04 N 6,71.

IR (KBr, cm^{-1}): 3 450, 3 180, 2 940, 2 860, 1 660, 1 600, 1 595.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 1,00 (s) und 1,02 (s, $-\text{C}-\text{CH}_3$, zusammen 12 H), 1,4–2,3 (m, $-\text{CH}-$ bzw. $-\text{CH}_2-$, 8 H), 2,38 (s) und 2,40 (s, Dioxocyclohexyl- CH_2- , 8 H), 3,14 (q) und 3,19 (m, $-\text{N}-\text{CH}-$, zusammen 2 H), 7,94 (d) und 8,12 (d, $=\text{CH}-$, zusammen 2 H), 11,15 und 11,46 (breit, $-\text{NH}-$, zusammen 2 H).

N,N'-Bis-[(4,4-dimethyl-2,6-dioxo-cyclohexyliden)-methylen]-1,2-diaminobenzol (**4e**)

Analog zu **4a** aus 2,0 g (7,0 mmol) 2-(4-Nitroanilino)-methylen-dimedon und 0,37 g (3,5 mmol) *o*-Phenylendiamin in 10 ml absolutem DMF. Der farblose

Niederschlag wird nach dem Absaugen mit kaltem Ethanol gewaschen und aus Methanol unkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 224–225 °C, Ausb. 1,08 g (71% d. Th.).

$C_{24}H_{28}N_2O_4$ (408,5). Ber. C 70,56 H 6,91 N 6,86.

Gef. C 70,75 H 6,96 N 6,93.

IR (KBr, cm^{-1}): 3 440, 3 180, 2 960, 2 930, 1 665, 1 605, 1 590, 1 550.

1H -NMR ($CDCl_3$, ppm): 1,12 (s, $-C-CH_3$, 12 H), 2,44 (s) und 2,54 (s, Cyclohexyl- CH_2 , 8 H), 7,36 (m, Aromat, 4 H), 8,46 (d, $=CH-$, 2 H).

N,N'-Bis-[(4-*n*-nonyl-2,6-dioxo-cyclohexyliden)-methylen]-1,3-diaminopropan (4f)

Zu 6,0 g (17,6 mmol) 2-Anilinomethylen-5-*n*-nonyl-cyclohexan-1,3-dion¹ in 30 ml absolutem DMF werden bei 80 °C unter Rühren 0,66 g (9,0 mmol) 1,3-Diaminopropan zugegeben. Nach 30 min wird das DMF am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand mit 50 ml Petrolether digeriert, abgesaugt und aus Ethanol/Wasser (1 : 1) unkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 150–151 °C, Ausb. 3,2 g (64%).

$C_{35}H_{58}N_2O_4$ (571,0). Ber. C 73,63 H 10,26 N 4,90.

Gef. C 73,49 H 10,25 N 4,81.

IR (KBr, cm^{-1}): 2 950, 2 920, 2 850, 1 670, 1 580.

1H -NMR ($CDCl_3$, ppm): 0,9–2,4 (m, 50 H), 3,52 (q, $-N-CH_2-$, 4 H), 8,08 (d, $=CH-$, 2 H).

N,N'-Bis-[(4-*n*-nonyl-2,6-dioxo-cyclohexyliden)-methylen]-1,4-diaminobutan (4g)

Analog zu 4f aus 6,0 g (17,6 mmol) 2-Anilinomethylen-5-*n*-nonyl-cyclohexan-1,3-dion¹ und 0,79 g (9,0 mmol) 1,4-Diaminobutan in 30 ml absolutem DMF. Umkristallisation aus Ethanol liefert 3,5 g (68%) farbloser Nadeln vom Schmp. 160 °C.

$C_{36}H_{60}N_2O_4$ (585,0). Ber. C 73,91 H 10,36 N 4,79.

Gef. C 74,05 H 10,34 N 4,79.

IR (KBr, cm^{-1}): 3 180, 3 130, 2 950, 2 920, 2 850, 1 660, 1 585.

1H -NMR ($CDCl_3$, ppm): 0,85–2,65 (m, 52 H), 3,40 (m, $-N-CH_2-$, 4 H), 8,02 (d, $=CH-$, 2 H), 11,02 (breit, $-NH-$, 2 H).

N,N'-Bis-[(2,4-dioxochroman-3-yliden)-methylen]-1,8-diamino-3,6-dioxaoctan (5a)

Zu 10,0 g (37,6 mmol) 3-Anilinomethylen-2,4-chromandion in 90 ml absolutem DMF werden bei 80 °C unter gutem Rühren 2,8 g (18,0 mmol) 1,8-Diamino-3,6-dioxaoctan zugegeben. Nach 10 min bildet sich ein farbloser Niederschlag, der nach 30 min abgesaugt, mit Methanol gewaschen und aus DMF/ H_2O (1 : 1) unkristallisiert wird. Farblose Nadeln vom Schmp. 198 °C, Ausb. 8,2 g (88%).

$C_{26}H_{24}N_2O_4$ (492,9). Ber. C 63,39 H 4,91 N 5,69.

Gef. C 63,20 H 4,72 N 5,79.

IR (KBr, cm^{-1}): 3 200, 2 800, 1 720, 1 640, 1 620, 1 580.

1H -NMR ($DMSO-d_6$, ppm): 3,50 (s) und 3,60 (s, $-O-CH_2-$ und $-N-CH_2-$, zusammen 12 H), 7,05–7,90 (m, Aromat, 8 H), 8,41 (d) und 8,52 (d, $=CH-$, insgesamt 2 H), 11,40 (breit, $-NH-$, 2 H).

N,N'-Bis-[(2,4-dioxo-7-hydroxy-chroman-3-yliden)-methylen]-1,8-diamino-3,6-dioxaoctan (**5b**)

Analog zu **5a** aus 4,0 g (14,2 mmol) 3-Anilinomethylen-7-hydroxy-2,4-chromandion²⁸ und 1,07 g (7,0 mmol) 1,8-Diamino-3,6-dioxaoctan in 50 ml absolutem DMF. Nach 40 min wird das DMF am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in ca. 100 ml Methanol aufgeschlämmt, abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Umkristallisation aus DMF/H₂O (1 : 1) liefert farblose Nadeln vom Schmp. 158–160 °C. Ausb. 3,2 g, d. s. 87% d. Th.

C₂₆H₂₄N₂O₁₀ (524,5). Ber. C 59,54 H 4,61 N 5,33.
Gef. C 59,30 H 4,66 N 5,40.

IR (KBr, cm⁻¹): 3 250, 1 720, 1 650, 1 635, 1 605, 1 560.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 200 MHz, ppm): 3,61 (s, –O–CH₂–CH₂–O–, 4H), 3,71 (t, –N–CH₂–CH₂–O–, 8H), 6,58–7,75 (m, Aromat, 6H), 8,41 (d) und 8,54 (d, =CH–, insgesamt 2H), 10,15 und 11,6 (breit, =C–NH–, zusammen 2H), 10,6 (breit, –OH, 2H).

N,N'-Bis-[(4-*n*-nonyl-2,6-dioxo-cyclohexyliden)-methylen]-1,8-diamino-3,6-dioxaoctan (**6**)

Analog zu **5a** aus 5,45 g (15,9 mmol) 2-Anilinomethylen-5-*n*-nonyl-cyclohexan-1,3-dion¹ und 1,18 g (7,9 mmol) 1,8-Diamino-3,6-dioxaoctan in 30 ml absolutem DMF. Nach 30 min wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, das zurückbleibende orange Öl mit 5 ml CHCl₃ und 40 ml Benzin (Kp. 60–80 °C) versetzt und im Kühlschrank gekühlt. Nach Umkristallisation werden 3,4 g (60% d. Th.) farbloser Kristalle vom Schmp. 73 °C erhalten.

C₃₈H₆₄N₂O₆ (645,1). Ber. C 70,74 H 10,01 N 4,33.
Gef. C 70,58 H 10,00 N 4,30.

IR (KBr, cm⁻¹): 3 200, 2 950, 2 920, 2 850, 1 670, 1 590, 1 565.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 0,85–2,5 (m, 48 H), 3,67 (s, –O–CH₂–, –N–CH₂–, 12H), 8,12 (d, =CH–, 2H).

N,N'-Bis-[(2,4-dioxochroman-3-yliden)-methylen]-1,7-diamino-4-aza-heptan (**7a**)

Zu 10,0 g (37,6 mmol) 3-Anilinomethylen-2,4-chromandion in 80 ml absolutem DMF werden bei 80 °C unter gutem Rühren 2,48 g (19,0 mmol) Bis-(3-aminopropyl)-amin zugegeben. Nach 30 min wird das DMF am Rotationsverdampfer entfernt, das zurückbleibende orange Öl unter gutem Rühren in ca. 200 ml siedendes Methanol getropft und anschließend gekühlt. Nach 6 h wird der ausgefallene hellgelbe Niederschlag abgesaugt, mit Methanol gewaschen und aus Methanol umkristallisiert (ca. 400 ml für 10 g Produkt). Farblose, stark lichtbrechende Blättchen vom Schmp. 121 °C, Ausb. 8,0 g (90% d. Th.).

C₂₆H₂₅N₃O₆ (475,5). Ber. C 65,67 H 5,31 N 8,84.
Gef. C 65,56 H 5,34 N 8,75.

IR (KBr, cm⁻¹): 3 440, 3 150, 2 940, 2 830, 1 705, 1 690, 1 625, 1 600, 1 570.

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 1,94 (quin, –CH₂–, 4H), 2,80 (t, –CH₂–N–, 4H), 3,79 (t, =C–N–CH₂–C–, 4H), 7,10–8,20 (m, Aromat, 8H), 8,53 (m, =CH–, 2H), 10,70 und 11,90 (breit, =C–NH–, insgesamt 2H).

N,N'-Bis-[(2,4-dioxochroman-3-yliden)-methyl]-1,7-diamino-4-methyl-4-azaheptan (**7b**)

Analog zu **7a** aus 10,0 g (37,6 mmol) 3-Anilinomethylen-2,4-chromandion und 2,80 g (18,8 mmol) Bis-(3-aminopropyl)-methylamin in 80 ml absolutem DMF. Farblose Nadeln vom Schmp. 164 °C, Ausb. 8,0 g (86%).

$C_{27}H_{27}N_3O_6$ (489,6). Ber. C 66,24 H 5,56 N 8,57.

Gef. C 66,31 H 5,47 N 8,54.

IR (KBr, cm^{-1}): 3 260, 3 000, 2 820, 1 725, 1 715, 1 650, 1 620, 1 580.

1H -NMR ($CDCl_3$, ppm): 1,95 (m, $-C-CH_2-C-$, 4 H), 2,25 (s, $-N-CH_3$, 3 H), 2,55 (t, $-C-CH_2-N-$, 4 H), 3,75 (m, $=C-N-CH_2-C-$, 4 H), 7,10–8,15 (m, Aromat, 8 H), 8,45 (d) und 8,60 (d, $=CH-$, insgesamt 2 H), 10,50 und 12,00 (breit, $=C-NH$, insgesamt 2 H).

N,N'-Bis-[(2,4-dioxochroman-3-yliden)-methyl]-1,7-diamino-4-(2-hydroxyethyl)-4-azaheptan (**7c**)

In reine Suspension von 11,6 g (24,5 mmol) **7a** in 120 ml Methanol wird unter Rückfluß und kräftigem Rühren Ethylenoxid eingeleitet (DC-Kontrolle: Aceton/Methanol/Triethylamin: 16:3:1). Nach ca. 8 h ist der Umsatz vollständig, der ausgefallene Niederschlag wird bei 0 °C abgesaugt und zur Analyse aus Methanol mit etwas Wasser umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 121–12 °C, Ausb. 11,2 g, d. s. 88% d. Th.

$C_{28}H_{29}N_3O_7$ (519,6). Ber. C 64,71 H 5,64 N 8,09.

Gef. C 64,47 H 5,73 N 8,06.

IR (KBr, cm^{-1}): IR (KBr, cm^{-1}): 3 450, 2 940, 1 630, 1 615, 1 590.

1H -NMR ($CDCl_3$, ppm): 1,90 (quin, $-C-CH_2-C-$, 4 H), 2,64 (m, $-N-CH_2-$, 6 H), 3,66 (m, $=C-N-CH_2-$ und $-C-CH_2-OH$, 7 H), 7,20–8,04 (m, Aromat, 8 H), 8,45 (d) und 8,54 (d, $=CH-$, insgesamt 2 H), 10,5 und 11,9 (breit, $=C-NH-$, zusammen 2 H).

N,N-Bis-[(2,4-dioxochroman-3-yliden)-methyl]-3-aminopropyl}-*N'*-(4-tolyl)-harnstoff (**7d**)

Zu 1,5 g (3,1 mmol) **7a** in 20 ml trockenem THF werden bei Raumtemperatur 0,42 g (3,1 mmol) *p*-Tolylisocyanat unter gutem Rühren innerhalb von 2 min zugetropft. Aus der klaren Lösung scheidet sich nach 15 min ein farbloser Niederschlag ab, der abgesaugt, mit Petrolether gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert wird. Farblose Nadeln vom Schmp. 158 °C (unter Zers.), Ausb. 1,7 g (89%).

$C_{34}H_{32}N_4O_7$ (608,7). Ber. C 67,09 H 5,31 N 9,20.

Gef. C 66,89 H 5,31 N 9,08.

IR (KBr, cm^{-1}): 1 725, 1 710, 1 640, 1 620, 1 600.

1H -NMR ($DMSO-d_6$, ppm): 1,93 (m, $-C-CH_2-C-$, 4 H), 2,35 (s, Aromat- CH_3 , 3 H), 3,5 (m, $-N-CH_2-$, 8 H), 6,9–8,1 (m, Aromat, 12 H), 8,5 (m, $=CH-$, 2 H).

N,N-Bis-[3-[(2,4-dioxochroman-3-yliden-methyl)-amino]-propyl]-*N'*-[5-(2-methacryloyloxy-ethoxycarbonylamino)-2-methyl-phenyl]-harnstoff (**7e**)

Zu 4,0 g (8,4 mmol) **7a** in 30 ml trockenem, peroxidfreiem THF (destilliert über Benzophenon-Kalium) wird bei Raumtemperatur eine Lösung von 2,56 g

(8,4 mmol) (3-Isocyanato-4-methyl-phenyl)-carbamidsäure-(2-methacryloyloxy-ethylester)²⁷ (aus Hydroxyethyl-methacrylat und Toluylendiisocyanat) und 0,05 g Hydrochinon in 10 ml *THF* unter gutem Rühren zugetropft. Nach ca. 30 min beginnt sich ein farbloser Niederschlag abzuschleiden, der nach weiteren 2 h abgesaugt, mit wenig *THF* und absolutem Benzol gewaschen und aus ca. 150 ml absolutem Benzol (mit einer Spatelspitze Hydrochinon) umkristallisiert wird. Farblose Prismen von Schmp. 145–147 °C. Ausb. 5,2 g, d. s. 80% d. Th.

$C_{41}H_{41}N_5O_{11}$ (779,9). Ber. C 63,13 H 5,31 N 8,97.

Gef. C 63,36 H 5,35 N 8,39.

IR (KBr, cm^{-1}): 3 290, 1 730, 1 715, 1 700, 1 695, 1 650, 1 640, 1 630, 1 605, 1 575.

¹H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$, ppm): 1,88 (s, =C–CH₃, 3 H), 1,98 (quin, –C–CH₂–C–, 4 H), 2,09 (s, Aromat-CH₃, 3 H), 3,44–3,56 (m, –N–CH₂–, 8 H), 4,32 (s, –O–CH₂–, 2 H), 4,34 (s, –O–CH₂–, 2 H), 5,53 (m, –C=CH₂, 1 H), 6,08 (m, –C=CH₂, 1 H), 6,79–8,07 (m, Aromat, –NH–CO, 13 H), 8,33 (d) und 8,52 (d, =CH–, insgesamt 2 H), 10,28 und 11,80 (breit, –NH–C=, insgesamt 2 H).

N,N'-Bis-[(2,4-dioxochroman-3-yliden)-methylen]-1,10-diamino-4,7-diaza-decan (**8a**)

Zu 10,0 g (37,6 mmol) 3-Anilinomethylen-2,4-chromandion in 90 ml absolutem *DMF* werden bei 80 °C unter gutem Rühren 3,3 g (18,9 mmol) 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)-ethan zugegeben. Nach 5 min scheidet sich ein Niederschlag ab, der nach 40 min abgesaugt, mit Methanol gewaschen und aus Toluol oder aus wenig absolutem *DMF* umkristallisiert wird. Farblose Nadeln vom Schmp. 159–160 °C. Ausb. 9,1 g, d. s. 93% d. Th.

$C_{28}H_{30}N_4O_6$ (518,6). Ber. C 64,84 H 5,83 N 10,79.

Gef. C 65,09 H 5,74 N 10,79.

IR (KBr, cm^{-1}): 3 330, 3 100, 1 705, 1 635, 1 580.

¹H-NMR (*DMSO-d*₆, ppm): 1,92 (quin, –C–CH₂–C–, 4 H), 2,80 (t, –C–CH₂–N–, 8 H), 3,75 (t, =C–N–CH₂–C–, 4 H), 7,10–8,10 (m, Aromat, 8 H), 8,42 (breit, =CH–N–, 2 H).

N,N'-Bis-{3-[(2,4-dioxochroman-3-ylidenmethyl)-amino]-propyl}-*N'',N'''*-di-phenyl-*N,N''*-ethandiyl-diharnstoff (**8b**)

Analog zu **7d** aus 2,0 g (3,8 mmol) **8a** und 0,92 g (7,7 mmol) Phenylisocyanat in 15 ml absolutem *THF*. Der farblose Niederschlag wird abgesaugt, mit Petrolether gewaschen und aus Chloroform/Cyclohexan (3:1) umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 156–160 °C (unter Zers.), Ausb. 2,7 g, d. s. 92% d. Th.

$C_{42}H_{40}N_6O_8$ (756,9). Ber. C 66,65 H 5,34 N 11,09.

Gef. C 66,43 H 5,51 N 10,72.

IR (KBr, cm^{-1}): 1 720, 1 680, 1 660, 1 640, 1 605.

¹H-NMR (*DMSO-d*₆, ppm): 2,00 (m, –C–CH₂–C–, 4 H), 3,53 (m, –N–CH₂–, 12 H), 8,40 (m, =CH–, 2 H), 8,70 (s, –NH–CO–, 2 H), 11,6 (breit, =C–NH–C–, 2 H), 6,7–8,1 (m, Aromat, 18 H).

N,N'-Bis-{3-[(2,4-dioxochroman-3-yliden-methyl)-amino]-propyl}-*N',N'''*-di-*p*-tolyl-*N,N''*-ethandiyl-diharnstoff (**8c**)

Analog zu **7d** aus 1,0 g (1,9 mmol) **8a** und 0,51 g (3,8 mmol) *p*-Tolylisocyanat in 20 ml trockenem *THF*. Nach 20 min werden 30 ml Petrolether (Kp. 40–60 °C) zugegeben; der hierbei ausfallende Niederschlag wird abgesaugt und aus wenig Ethanol umkristallisiert. Farblose, stark lichtbrechende Nadeln vom Schmp. 155 °C (unter Zers.), Ausb. 1,4 g, d. s. 94% d. Th.

$C_{44}H_{44}N_6O_8$ (784,9). Ber. C 67,33 H 5,65 N 10,71.
Gef. C 66,89 H 5,52 N 10,58.

IR (KBr, cm^{-1}): 3 300, 1 715, 1 680, 1 640, 1 605.

1H -NMR (*DMSO*- d_6 , ppm): 1,95 (m, $-C-CH_2-C-$, 4 H), 2,25 (s, Aromat- CH_3 , 6 H), 3,50 (m, $-N-CH_2-$, 12 H), 6,9–8,7 (m, Aromat, $=CH-$, $-NH-CO$, insgesamt 20 H).

N,N'-Bis-{3-[(2,4-dioxochroman-3-yliden-methyl)-amino]-propyl}-*N',N'''*-bis-[5-(2-methacryloyloxy-ethoxycarbonyl-amino)-2-methyl-phenyl]-*N,N''*-ethandiyl-diharnstoff (**8d**)

Analog zu **7e** aus 4,0 g (7,7 mmol) **8a** und 4,69 g (15,4 mmol) (3-Isocyanato-4-methyl-phenyl)-carbamidsäure-(2-methacryloyloxy-ethylester)²⁷. Der farblose Niederschlag wird nach 2 h abgesaugt, mit Petrolether (Kp. 40–60 °C) gewaschen und aus Dioxan/Cyclohexan (3 : 1) umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 184 °C (unter Zers.), Ausb. 7,2 g, d. s. 84% d. Th.

$C_{58}H_{62}N_8O_{16}$ (1127,3). Ber. C 62,00 H 5,54 N 9,93.
Gef. C 62,02 H 5,61 N 9,90.

IR (KBr, cm^{-1}): 3 310, 3 200, 1 740, 1 720, 1 710, 1 700, 1 660, 1 645, 1 630, 1 605, 1 575.

1H -NMR (200 MHz, *DMSO*- d_6 , ppm): 1,85 (s, $=C-CH_3$, 6 H), 1,97 (m, $-C-CH_2-C-$, 4 H), 2,07 (s, Aromat- CH_3 , 6 H), 3,45–3,60 (m, $-N-CH_2-$, 12 H), 4,31 (s, $-O-CH_2-$, 8 H), 5,67 (m, $-C=CH_2$, 2 H), 6,03 (m, $-C=CH_2$, 2 H), 7,00–8,14 (m, Aromat, $-NH-CO$, 16 H), 8,48 (d) und 8,61 (d, $=CH-N-$, insgesamt 2 H), 10,5 und 11,7 (breit, $=C-NH-$, insgesamt 2 H).

N,N'-Bis-[(4,4-dimethyl-2,6-dioxocyclohexylden)-methylen]-1,7-diamino-4-aza-heptan (**9a**)

Zu 15,0 g (62,0 mmol) 3-Anilinomethylendimedon in 40 ml absolutem *DMF* werden unter gutem Rühren bei 80 °C 4,13 g (32,0 mmol) Bis-(3-aminopropyl)-amin zugegeben, dann wird die Heizung entfernt und die Lösung noch 30 min gerührt. Nach dem Abkühlen auf 0 °C wird der ausgefallene Niederschlag abgesaugt, mit Methanol gewaschen und aus Toluol/Cyclohexan (2 : 5) umkristallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 145 °C, Ausb. 10,9 g (82%).

$C_{24}H_{37}N_3O_4$ (431,6). Ber. C 66,77 H 8,66 N 9,72.
Gef. C 66,74 H 8,70 N 9,63.

IR (KBr, cm^{-1}): 3 420, 3 190, 2 980, 2 930, 1 660, 1 600, 1 590.

1H -NMR ($CDCl_3$, ppm): 1,03 (s, $-C-CH_3$, 12 H), 1,87 (q, $-C-CH_2-C-$, 4 H), 2,35 (s, Cyclohexyl- CH_2- , 8 H), 2,70 (t, $-C-CH_2-N-C-$, 4 H), 3,65 (q, $=C-N-CH_2-$, 4 H), 8,07 (d, $=CH-$, 2 H).

N,N'-Bis-[(4,4-dimethyl-2,6-dioxocyclohexyliden)-methylen]-1,7-diamino-4-methyl-4-aza-heptan (**9b**)

Analog zu **9a** aus 6,0 g (24,7 mmol) 3-Anilinomethylen-dimeton und 1,8 g (12,4 mmol) Bis-(3-aminopropyl)-methylamin in 15 ml absolutem DMF. Umkristallisation aus Toluol/Cyclohexan (1:4) liefert farblose Nadeln vom Schmp. 143–144 °C, Ausb. 4,6 g (85% d. Th.).

$C_{25}H_{39}N_3O_4$ (445,7). Ber. C 67,37 H 8,84 N 9,43.
Gef. C 67,64 H 8,73 N 9,52.

IR (KBr, cm^{-1}): 3 240, 2 990, 1 670, 1 620, 1 600, 1 580.

1H -NMR ($CDCl_3$, ppm): 1,03 (s, $-C-CH_3$, 12 H), 1,82 (q, $-C-CH_2-C-$, 4 H), 2,20–2,55 (m, $-N-CH_3$, $-N-CH_2-$, 7 H), 2,32 (s, Cyclohexyl- CH_2- , 8 H), 3,55 (q, $=C-N-CH_2-$, 4 H), 8,08 (d, $=CH-$, 2 H), 11,1 (breit, $-NH-$, 2 H).

N,N'-Bis-[(4-n-nonyl-2,6-dioxocyclohexyliden)-methylen]-1,7-diamino-4-methyl-4-aza-heptan (**9c**)

Analog zu **9a** aus 4,0 g (11,7 mmol) 2-Anilinomethylen-5-n-nonyl-1,3-cyclohexandion und 0,87 g (5,8 mmol) Bis-(3-aminopropyl)-methylamin in 25 ml absolutem DMF. Umkristallisation aus Benzin (Kp. 60–80 °C) ergibt farblose Nadeln vom Schmp. 74 °C, Ausb. 2,3 g (63%).

$C_{39}H_{67}N_3O_4$ (642,1). Ber. C 72,95 H 10,54 N 6,54.
Gef. C 73,11 H 10,34 N 6,45.

IR (KBr, cm^{-1}): 3 190, 2 950, 2 920, 2 850, 1 675, 1 600, 1 580.

1H -NMR ($CDCl_3$, ppm): 0,8–2,6 (m, 59 H), 3,47 (t, $-N-CH_2-$, 4 H), 8,10 (d, $=CH-$, 2 H), 11,15 (breit, $-NH-$, 2 H).

Literatur

- ¹ Trathnigg B., Golob K., Junek H., Perné J., Popitsch A., Mh. Chem. **115**, 1353 (1984).
- ² Jäger E. G., Z. Chem. **4**, 437 (1964).
- ³ Wolf L., Jäger E. G., Z. anorg. allg. Chem. **346**, 76 (1966).
- ⁴ Hiller H., Dimroth P., Pfitzner H., Liebigs Ann. Chem. **717**, 137 (1968).
- ⁵ Jäger E. G., Z. anorg. allg. Chem. **364**, 177 (1969).
- ⁶ L'Eplattenier F. A., Pugin A., Helv. Chim. Acta **58**, 917 (1975).
- ⁷ Wolfbeis O. S., Ziegler E., Z. Naturforsch. **32b**, 1077 (1977).
- ⁸ Wöhrle D., Adv. Polym. Sci. **50**, 47 (1983).
- ⁹ Sawodny R., Riederer M., Urban E., Inorg. Chim. Acta **29**, 63 (1978).
- ¹⁰ Archer R. D., Batschelet W. H., Goldstein M., Illingsworth M. L., Kim K. S., Weber C. J., Proc. IUPAC, I.U.P.A.C., Macromol. Symp., 28th (1982), 830.
- ¹¹ Wöhrle D., Bohlen H., Meyer G., Polym. Bull. (Berlin) **11**, 151 (1984).
- ¹² Nishinaga A., Tomita H., J. Mol. Catal. **7**, 179 (1980).
- ¹³ Sawodny W., Grünes R., Reitzle H., Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21**, 775 (1982).
- ¹⁴ Tezuka Y., Ishimori M., Tsuruta T., Polym. Prepr., Amer. Chem. Soc., Div. Polym. Chem. **20**, 798 (1979).
- ¹⁵ Aida T., Inoue S., Makromol. Chem., Rapid Commun. **1**, 677 (1980).
- ¹⁶ Thiagarajan R., Kalpagam V., Nandi U. S., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. **20**, 675 (1982).

- ¹⁷ King E. B., Sweet E. M., *J. Org. Chem.* **44**, 386 (1979).
- ¹⁸ Manassen J., *J. Cat.* **18**, 38 (1970).
- ¹⁹ Wöhrle D., Bohlen K., *Makromol. Chem.* **184**, 763 (1983).
- ²⁰ Brouwer W. M., Piet P., German A. L., *J. Mol. Catal.* **22**, 297 (1984).
- ²¹ Schutten J. H., Zwart J., *J. Mol. Catal.* **5**, 109 (1979).
- ²² Fenton D. E., Gayda S. E., Casellato U., Vigato P. A., Vidali M., *Inorg. Chim. Acta* **27**, 9 (1978).
- ²³ Ziegler E., Maier H., *Monatsh. Chem.* **89**, 787 (1958).
- ²⁴ Popitsch A., Golob K., Kratky Ch., Trathnigg B., in Vorbereitung.
- ²⁵ Vögtle F., Sieger H., *Angew. Chem.* **89**, 410 (1977).
- ²⁶ Trathnigg B., Golob K., in Vorbereitung.
- ²⁷ Trathnigg B., Schneditz D., Junek H., in Vorbereitung.
- ²⁸ Ollinger P., Wolfbeis O. S., Junek H., *Monatsh. Chem.* **106**, 963 (1975).
- ²⁹ Zacharias G., Wolfbeis O. S., Junek H., *Monatsh. Chem.* **105**, 1283 (1974).