

Journal of Organometallic Chemistry, 433 (1992) C1–C3
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
JOM 22774PC

Preliminary communication

Homoleptische metallorganische Innerkomplexe des 8-Dimethylaminonaphthyl-1-Anions

Helmuth Dreves

*Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule "Carl Schorlemmer", Geusaer Str.,
O-4200 Merseburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 19. März 1992)

Abstract

The synthesis of the new homoleptic organometallic intramolecular coordination compounds $M(\text{dman})_2$ (dman = 8-dimethylaminonaphthyl-1-anion, $M = \text{Mn, Fe, Ni}$) and $M(\text{dman})_3$ ($M = \text{Cr, Fe, Co, Rh}$) has been performed by treatment of $\text{Li}(\text{dman}) \cdot \text{Et}_2\text{O}$ with $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$, $\text{MnBr}_2 \cdot 2\text{THF}$, $\text{FeBr}_2 \cdot 2\text{THF}$, FeCl_3 , $\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{THF}$, $\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{THF}$ and $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{THT}$. All complexes have been characterized.

Homoleptische metallorganische Innerkomplexe, d.h. Verbindungen, die ausschließlich Carbanionen und zwar der gleichen Art als Chelatliganden enthalten, sind vor allem mit dem Dimethylaminomethylphenyl- [1], dem Pyrazolylphenyl- [2] und dem Pyridylphenyl-Anion [3] bekannt geworden. Diese Liganden ermöglichen u.a. eine breite Variation der Zentralatome. Es ergab sich die Frage, ob das geometrisch weniger flexible 8-Dimethylaminonaphthyl-1-anion ähnlich universell zur Bildung von homoleptischen metallorganischen Innerkomplexen, insbesondere der 3d-Elemente befähigt ist. Bisher kennt man mit diesem Anion lediglich Bis-Ligand-Komplexe des Sn^{II} [4], Hg^{II} [5], Pd^{II} [6] und Pt^{II} [7].

Wir haben nun die Halogenide der 3d-Elemente Titan bis Nickel in Form ihrer THF-Addukte und $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{THT}$ (THT = Tetrahydrothiophen) mit $\text{Li}(\text{dman}) \cdot \text{Et}_2\text{O}$ [8] bei -20°C in THF unter Argon entsprechend den Reaktionsgleichungen 1 und 2 umgesetzt.

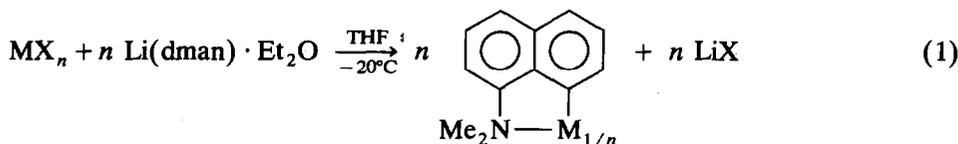
Während mit $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ und $\text{VCl}_3 \cdot 3\text{THF}$ noch keine einheitlichen Reaktionsprodukte erhalten werden konnten, gelang mit allen anderen Übergangsmetallhalogeniden die Reindarstellung der metallorganischen Innerkomplexe in wohlkristallisierter Form. Die Reaktion des Cobalt(II)-bromids führt nicht zum erwarteten Cobalt(II)-Komplex, sondern — wie bei ähnlichen Reaktionen schon häufiger beobachtet [9] — zur entsprechenden Cobalt(III)-Verbindung (Gl. 2).

Correspondence to: H. Dreves, Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule "Carl Schorlemmer", Geusaer Str., O-4200 Merseburg, Deutschland.

Tabelle 1

Zusammensetzung, Kristallfarben, Zersetzungstemperaturen (T_z), Analyseergebnisse und effektive magnetische Momente (μ_{eff}) der Dimethylaminonaphthyl-Komplexe

Komplex	Kristallfarbe	T_z (°C)	Analyse: gef. (ber.) (%)				μ_{eff} (μ_B)
			M	C	H	N	
I $\text{Cr}(\text{dman})_3$	orange	240	9.15 (9.24)	77.01 (76.84)	7.09 (6.45)	7.31 (7.47)	3.79
II $\text{Mn}(\text{dman})_2$	gelb	260	14.01 (13.89)	72.68 (72.90)	5.82 (6.12)	7.02 (7.08)	5.97
III $\text{Fe}(\text{dman})_2$	olivgelb	170	13.95 (14.09)	72.68 (72.73)	5.86 (6.10)	7.15 (7.07)	5.38
IV $\text{Fe}(\text{dman})_3$	rot	110	9.72 (9.86)	75.92 (76.32)	6.20 (6.41)	7.38 (7.42)	2.34
V $\text{Co}(\text{dman})_3$	orange	200	10.20 (10.35)	75.60 (75.90)	7.60 (6.37)	7.23 (7.38)	0.28
VI $\text{Ni}(\text{dman})_2$	braun	120	14.52 (14.71)	71.86 (72.21)	5.57 (6.06)	6.88 (7.02)	0.36
VII $\text{Rh}(\text{dman})_3$	farblos	230	16.56 (16.77)	69.98 (70.46)	5.66 (5.92)	6.91 (6.85)	0



($\text{MX}_n = \text{CrCl}_3 \cdot 3\text{THF}$, $\text{MnBr}_2 \cdot 2\text{THF}$, $\text{FeBr}_2 \cdot 2\text{THF}$, FeCl_3 , $\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{THF}$, $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{THT}$)



In Tabelle 1 sind die formelmäßige Zusammensetzung und einige Eigenschaften der neuen Verbindungen wiedergegeben.

Die Verbindungen II und III sind stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Sie müssen deshalb unter Schutzgas oder im Vakuum aufbewahrt und gehandhabt werden. Mit den Verbindungen IV und VI kann kurze Zeit an der Luft gearbeitet werden. Die Komplexe I, V und VII sind völlig luftbeständig, und treten in jeweils zwei Modifikationen (feine, lange Nadeln bzw. grobe, kompakte Kristalle) auf, die sich durch Umkristallisation bei verschiedenen Temperaturen wechselseitig in einander überführen lassen.

Die Verbindungen weisen als σ -Organochelatkomplexe erwartungsgemäß eine relativ hohe thermische Stabilität auf. In den Massenspektren (I, III, V, VII) beobachtet man intensive Molpeaks.

Die aus den bei 20°C gemessenen Grammsuszeptibilitäten berechneten effektiven magnetischen Momente stehen mit einer tetraedrischen (II, III), quadratisch-planaren (VI) bzw. oktaedrischen (I, IV, V, VII) Anordnung der Liganden in Übereinstimmung. Aus ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen am Cobalt- und Rhodiumkomplex geht hervor, daß hier jeweils alle drei Liganden geometrisch äquivalent sind, d.h. die Verbindungen liegen in der *facialen* Form vor.

Dank. Ich danke Herrn Prof. Dr. R. Taube für sein stimulierendes Interesse, Herrn Prof. Dr. J. Müller für die Aufnahme von Massenspektren und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Literatur

- 1 F. Hein und D. Tille, Ber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin, 4 (1962) 414; A.C. Cope und R.N. Gourley, J. Organomet. Chem., 8 (1967) 527; G. Longoni, P. Fantucci, P. Chini und F. Canziani, J. Organomet. Chem., 39 (1972) 413; L.E. Manzer und L.J. Guggenberger, J. Organomet. Chem., 139 (1977) C34; F.A. Cotton und G.N. Mott, Organometallics, 1 (1982) 38.
- 2 H. Dreves, Z. Chem., 16 (1976) 493; L. Chassot und A. von Zelewsky, Inorg. Chem., 26 (1987) 2814.
- 3 K. Madeja, E. Hüsing und N. Ahrens, Z. Chem., 7 (1967) 22; L. Chassot, E. Müller und A. von Zelewsky, Inorg. Chem., 23 (1984) 4249; K.A. King, P.J. Spellane und R.J. Watts, J. Am. Chem. Soc., 107 (1985) 1431; M. Maestri, D. Sandrini, V. Balzani und A. von Zelewsky, Helv. Chim. Acta, 71 (1988) 134.
- 4 J.T.B.H. Jastrzebski, P.A. van der Schaaf, J. Boersma und G. van Koten, J. Organomet. Chem., 367 (1989) 55.
- 5 E. Wehman, G. van Koten, J.T.B.H. Jastrzebski, H. Ossor und M. Pfeffer, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1988) 2975.
- 6 C. Arlen, M. Pfeffer, O. Bars und D. Grandjean, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1983) 1535.
- 7 E. Wehman, G. van Koten, C.T. Knaap, H. Ossor, M. Pfeffer und A.L. Spek, Inorg. Chem., 27 (1988) 4409.
- 8 J.T.B.H. Jastrzebski, G. van Koten, K. Goubitz, C. Arlen und M. Pfeffer, J. Organomet. Chem., 246 (1983) C75.
- 9 H. Dreves, Z. Anorg. Allg. Chem., 605 (1991) 145.