

Intramolekular stabilisierte Übergangsmetallamide: 2-(Dimethylaminomethyl)pyrrolyl-Komplexe des Titan(III), Vanadium(III), Chrom(III), Cobalt(II) und Nickel(II)

Helmut Dreves^{*a}, Annett Schmeißer^a, Helmut Hartung^b und Ute Baumeister^b

Fachbereich Chemie- und Umweltingenieurwesen der Fachhochschule Merseburg^a,
Geusaer Straße, D-06217 Merseburg

Institut für Physikalische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle^b,
Mühlpforte 1, D-06108 Halle/Saale

Received February 8, 1994 (revised version: received March 18, 1996)

Key Words: Amides / Pyrrolyl complexes / Chelate complexes / Transition-metal complexes / Metallacycles

Intramolecularly Stabilized Metal Amides: 2-(Dimethylaminomethyl)pyrrolyl Complexes of Titanium(III), Vanadium(III), Chromium(III), Cobalt(II) and Nickel(II)

By the metallation of 2-(dimethylaminomethyl)pyrrol (HL) with butyllithium the lithium pyrrolide **1** was obtained. The reactions of **1** with $\text{TiBr}_3 \cdot 3 \text{ THF}$, $\text{VBr}_3 \cdot 3 \text{ THF}$, $\text{CrBr}_3 \cdot 3 \text{ THF}$, $\text{CoBr}_2 \cdot 2 \text{ THF}$, and $\text{NiBr}_2 \cdot 1.67 \text{ THF}$ result in the formation of the 2-(dimethylaminomethyl)pyrrolyl complexes of type ML_3 (**2**–**4**), and ML_2 (**5**, **6**), respectively. The structures

of these new compounds are discussed on the basis of magnetic and visible absorption measurements. An X-ray crystal structure determination of **4** reveals a strongly distorted octahedral environment of the chromium atom with facial arrangement of the ligands.

Homoleptische Dialkylamide der Übergangsmetalle kennt man hauptsächlich von den frühen d-Elementen^[1]. Sie sind u.a. als Präkatalysatoren^[2] und als Precursors für CVD-Anwendungen^[3] interessant. Bezuglich ihrer Reaktivität und Stabilität besitzen sie viele Gemeinsamkeiten mit den entsprechenden metallorganischen Verbindungen, sind jedoch bisher noch nicht so intensiv wie diese untersucht worden. So zeichnen sich die Dialkylamide im allgemeinen durch eine relativ hohe Protolyseempfindlichkeit und häufig auch noch durch eine geringe thermische Stabilität aus^[4]. Beständiger, d.h. besser handhabbare Verbindungen sollten durch Verwendung von Amidochelatliganden zu erhalten sein. Dieses Prinzip der Stabilisierung durch Innerkomplexbildung, vor allem mit zweizähnigen Organochelatliganden, hat sich in der metallorganischen Chemie bereits vielfach bewährt^[5]. Zur Synthese von Amido-Übergangsmetallkomplexen wurde es bisher selten angewandt. Bei den bekannten Verbindungen handelt es sich im wesentlichen um Komplexe mit Diamidochelatliganden des Typs $\text{R}-\text{N}(\text{R})=\text{N}-\text{R}$ ^[6], bzw. um Amino-Amido-Liganden des Typs $\text{R}_2\text{N}(\text{R})=\text{N}-\text{R}$ ^[7].

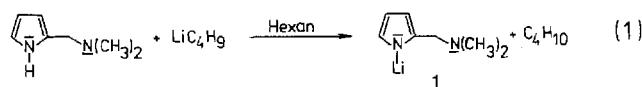
In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die Synthese und Charakterisierung einiger neuer Chelatamid-Komplexe des letztgenannten Typs mit dem 2-(Dimethylaminomethyl)pyrrolyl-Anion als neuem Liganden.

Ergebnisse und Diskussion

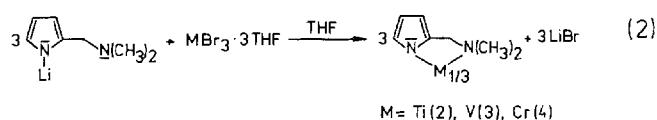
Pyrrol ist vor allem als Bestandteil einer Reihe biologisch wichtiger makrocyclischer Tetrapyrrol-Liganden wie der Porphyrine in der Koordinationschemie bekannt geworden. In deprotonierter Form, d.h. als Pyrrolyl-Anion kann die

Verbindung in Analogie zu dem strukturell vergleichbaren Cyclopentadienyl-Anion sowohl als η^5 -Ligand^[8] als auch in der η^1 -Form^[9] auftreten. Substituierte Pyrrole, wie das 2-(Dimethylaminomethyl)pyrrol, das in deprotonierter Form als zweizähniger Amidochelat-Ligand wirken könnte, sind unseres Wissens bisher noch nicht zur Synthese von entsprechenden Innerkomplexen verwendet worden.

Wie wir fanden, ist durch Metallierung von 2-(Dimethylaminomethyl)pyrrol^[10] mit Butyllithium am Pyrrol-Stickstoff-Atom in Hexan in nahezu quantitativer Ausbeute das farblose, stark luft- und feuchtigkeitsempfindliche Lithiumpyrrolid **1** zugänglich [Gl. (1)].



Bei der Reaktion einer Lösung von **1** in THF mit den THF-Addukten der Tribromide des Ti, V und Cr im Molverhältnis 3:1 und nach Umkristallisation der Rohprodukte aus THF werden die erwarteten homoleptischen Amidochelatkomplexe **2**, **3** und **4** in Ausbeuten zwischen 42 und 61% erhalten [Gl. (2)].



Die kristallinen Verbindungen sind in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen unlöslich. In Ether lösen

sie sich wenig, in THF etwas besser, so daß sie durch Heißextraktion aus diesem Lösungsmittel umkristallisiert werden können.

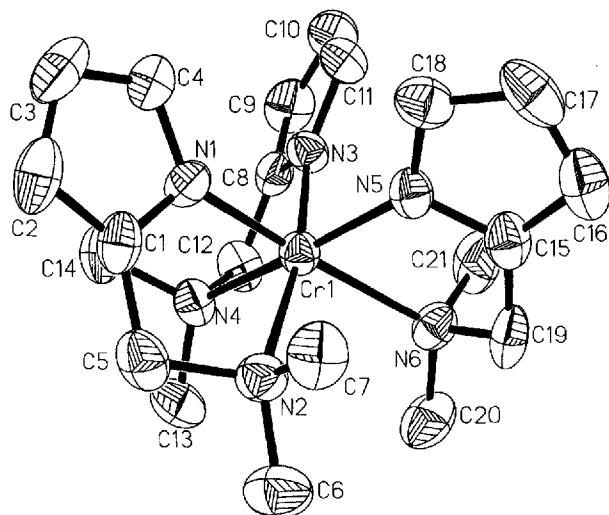
In Lösung werden sie von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff augenblicklich zersetzt. Im festen Zustand sind die Verbindungen **2** und **3** einige Sekunden, der Chromkomplex **4** mehrere Stunden unzersetzt handhabbar. Die Reaktion mit protonenaktiven Substanzen führt zur Abspaltung der Liganden als 2-(Dimethylaminomethyl)pyrrol. Unter Argon beginnen sich die Verbindungen ab ca. 80°C (**2**), 160°C (**3**) bzw. 120°C (**4**) zu zersetzen, erkennbar an der Schwarzfärbung der Kristalle.

Versuche, bei der Synthese statt der Bromide die leichter zugänglichen Chloride einzusetzen, führten nicht zum Ziel. Zwar konnte ein im wesentlichen analoger Reaktionsverlauf beobachtet werden (gleiche Lösungs- und Kristallfarben), wegen der dem LiCl ähnlichen Löslichkeit der Komplexe gelang jedoch auch nach mehrmaligem Umkristallisieren aus siedendem THF keine vollständige Abtrennung des Lithiumhalogenids.

Die geringe Löslichkeit der Komplexe in den gebräuchlichen Lösungsmitteln gestattete keine kryoskopischen Molarmassebestimmungen. In den Massenspektren werden jedoch in allen Verbindungen als massereichste Peaks die Molpeaks beobachtet.

Der Chrom(III)-Komplex **4** kristallisiert aus Dioxan in dunkelvioletten Kristallen der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. In Abbildung 1 ist die Molekülstruktur von **4** dargestellt.

Abb. 1. Molekülstruktur von **4** im Kristall (ohne H-Atome, die Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit)^[a]



^[a] Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cr1–N1 1.968(3), Cr1–N2 2.304(3), Cr1–N3 1.970(3), Cr1–N4 2.276(3), Cr1–N5 1.967(3), Cr1–N6 2.290(3); N1–Cr1–N6 170.7(1), N2–Cr1–N3 171.0(1), N4–Cr1–N5 170.4(1).

4 liegt im Kristall als monomerer Komplex mit Chrom als Zentralatom und drei 2-(Dimethylaminomethyl)pyrrolyl-Anionen als zweizähnige Chelatliganden in stark gestörter oktaedrischer Koordination vor. Als Haftstellen fungie-

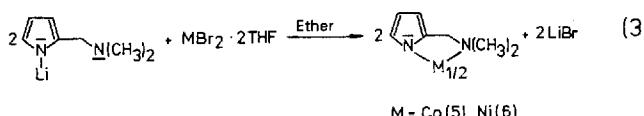
ren erwartungsgemäß jeweils das Pyrrolyl- und das Amin-Stickstoff-Atom. Das Chrom(III)-Ion ist gemeinsamer Bestandteil von drei fünfgliedrigen Chelatliganden. Im Einklang mit der Raumgruppensymmetrie liegt der chirale Komplex als Racemat vor und bildet von den beiden möglichen geometrischen Isomeren die faciale Form.

Entsprechend dieser Geometrie gibt es im Komplex zwei Sätze von Cr–N-Bindungen. Die eine Gruppe wird von den tertiären Aminstickstoff-Atomen und die andere Gruppe von den dazu *trans*-ständigen Pyrrolyl-Stickstoff-Atomen der Liganden gebildet. Während die Cr–N-Abstände innerhalb der beiden Gruppen nahezu identisch sind, unterscheiden sich die Cr–N(Amin)- [Durchschnitt: 2.290(14) Å] und die Cr–N(Pyrrolyl)-Abstände [Durchschnitt: 1.968(15) Å] auf Grund des stärkeren *trans*-Einflusses des Pyrrolyl-Anions wesentlich. Die Bindungswinkel weichen ebenfalls relativ stark von der idealen Oktaedergeometrie ab [z.B. N1–Cr1–N2: 77.9(1)°], so daß ein trigonal gestauchtes Oktaeder resultiert.

Die Chelat-Fünfringe sind nicht planar, sondern weisen Briefumschlagkonformation auf. Dabei ist das Amin-Stickstoff-Atom um jeweils etwa 0.7 Å von der durch die vier anderen Atome gebildeten Ebene entfernt. Die beiden Pyrrolylringe mit den Stickstoff-Atomen N₁ bzw. N₅ sind exakt planar, einige Nicht-H-Atome des dritten Ringes weichen zwar nur geringfügig, aber signifikant [bis zu 0.011(2) Å] von der berechneten Ringausgleichsebene ab. Die Pyrrolyl-Stickstoff-Atome können demnach als sp²-hybridisiert betrachtet werden.

Nach der erfolgreichen Synthese der Chelatamide der dreiwertigen Elemente Ti, V und Cr ergab sich die Frage, ob das 2-(Dimethylaminomethyl)pyrrolyl-Anion auch zur Komplexbildung mit den späten 3d-Elementen Co und Ni befähigt ist.

Entsprechend der Reaktionsgleichung (3) wurde eine Lösung von **1** in Diethylether mit CoBr₂ · 2 THF bzw. NiBr₂ · 1.67 THF jeweils im Molverhältnis 2:1 umgesetzt [Gl. (3)].



Bei Einhaltung der Stöchiometrie erhält man nach dem Umkristallisieren aus Ether die kristalline Cobalt- und Nickelverbindung in Ausbeuten von 65% (**5**) bzw. 63% (**6**). Ein Überschuß an **1** führt im Falle des Cobalts zur Bildung eines at-Komplexes.

Die Verbindungen lösen sich sehr gut in THF, weniger gut (**6**) bzw. schlecht (**5**) in Ether. Sie sind sowohl in Lösung als auch im festen Zustand stark luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Die Einwirkung von Feuchtigkeit führt zur Protolyse der Metall-Amid-Bindungen und Abspaltung von 2-(Dimethylaminomethyl)pyrrol. Beide Verbindungen können im Ölpumpenvakuum bei 110°C unzersetzt sublimiert werden. Dementsprechend treten in den Massenspektren die Molpeaks als intensivste Peaks auf.

Die aus den bei Raumtemperatur gemessenen Grammsuszeptibilitäten berechneten effektiven magnetischen Momente der neuen Verbindungen stehen mit einer oktaedrischen (**2**, **3**, **4**), tetraedrischen (**5**) bzw. tetragonalen (**6**) Anordnung der Liganden und den angenommenen Oxidationszahlen der Zentralatome in Übereinstimmung (Tabelle 1).

Tab. 1. Zusammensetzung, Kristallfarben, effektive magnetische Momente und Elektronenkonfiguration der Komplexe des 2-(Dimethylaminomethyl)pyrrolyl-Anions (**L**)

Komplex	Kristallfarbe	$\mu_{\text{eff.}}$ (B.M.)	Elektronenkonfiguration	Oxid.-zahl
TiL ₃ (2)	hellviolett	1.83	(t _{2g}) ¹	+ 3
VL ₃ (3)	dunkelrot	2.83	(t _{2g}) ²	+ 3
CrL ₃ (4)	violett	3.86	(t _{2g}) ³	+ 3
CoL ₂ (5)	rotviolett	4.88	(e) ⁴ (t ₂) ³	+ 2
NiL ₂ (6)	dunkelrot	0.58	(e _g) ⁴ (a _{1g}) ² (b _{2g}) ²	+ 2

Einfache Dialkylamide der Übergangsmetalle, besonders wenn sie koordinativ ungesättigt sind, liegen häufig polymer, d.h. als über das Amid-Stickstoff-Atom verbrückte Mehrkernkomplexe vor^[11]. In diesen Fällen kann das Amid-Stickstoff-Atom als sp^3 -hybridisiert und die Brückenbindung als Dreizentren-Vierelektronenbindung betrachtet werden. Es kann aber auch sp^2 -hybridisiert sein, z.B. dann, wenn es wie im Pyrrol Teil eines aromatischen Ringsystems ist^[12] und/oder, wenn es zusätzlich zur σ -Bindung über sein freies Elektronenpaar mit dem Zentralatom in eine π -Wechselwirkung tritt^[13]. Letzteres ist, wie die Molekülstruktur von **4** zeigt, offenbar bei den hier beschriebenen neuen Komplexen **2**, **3**, **4**, **5** und **6** der Fall.

Aus der Lage der langwelligeren Bande im UV/Vis-Spektrum der Chromverbindung **4** ergibt sich für den Ligandenfeldparameter Δ eine Wert von 18000 cm^{-1} . Damit reiht sich der Ligand bezüglich der Ligandenfeldstärke in die spektrochemische Serie der Liganden in oktaedrischen Chrom(III)-Komplexen zwischen NH_3 (21500 cm^{-1}) und H_2O (17360 cm^{-1}) ein^[14], stellt also hier einen schwachen Liganden dar. Dieser Befund läßt sich erklären, wenn man eine zusätzliche π -Wechselwirkung des Pyrrol-Stickstoff-Atoms mit den t_{2g}-Orbitalen des Zentralatoms annimmt, was zu einer energetischen Anhebung dieses Niveaus und damit zu einer Verringerung der Energiedifferenz Δ zwischen dem t_{2g}- und dem e_g-Niveau führt^[15].

Entsprechend der starken Basizität des Pyrrolyl-Liganden führt die Komplexbildung beim Nickel erwartungsgemäß zur Spinpaarung und zur Ausbildung einer tetragonalen Mikrostruktur (quadratisch-planar). Die π -Wechselwirkung findet hier aus Symmetriegründen nur mit den e_g-Orbitalen statt und hat somit keinen direkten Einfluß auf Δ ^[16], die Energiedifferenz zwischen dem b_{2g}- und dem b_{1g}-Niveau.

Wie die Untersuchungen zeigen, ist das 2-(Dimethylaminomethyl)pyrrolyl-Anion offenbar ähnlich universell zur

Synthese von homoleptischen Amidochelat-Verbindungen von Übergangsmetallen geeignet wie das 2-(Dimethylaminomethyl)phenyl-^[17] oder das Pyrazolylphenyl-Anion^[18] zur Bildung von metallorganischen Innerkomplexen. Versuche zur Darstellung weiterer Neutralkomplexe und von anionischen Komplexen verlaufen erfolgreich und werden in Kürze publiziert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Den Herren Dr. W. Kubak und Dr. A. Scholz danken wir für die Aufnahme der MS- bzw. NMR-Spektren.

Experimenteller Teil

Wenn nicht anders vermerkt, wurden alle Arbeiten unter Reinstargon als Schutzgas mit Hilfe der Schlenktechnik^[19] durchgeführt. Die Ausgangsverbindungen 2-(Dimethylaminomethyl)pyrrol^[10], CrBr₃ · 3 THF^[20], CoBr₂ · 2 THF und NiBr₂ · 1.67 THF^[21] wurden nach Literaturangaben dargestellt, TiBr₃ · 3 THF erhielten wir durch Umsetzung von Titanpulver mit Brom in THF bei 0 °C (Aktivierung mit Ultraschall), VBr₃^[22] mit THF. Die Trocknung der Lösungsmittel erfolgte mit Dinatriumbenzophenon (THF, Ether), n-Butyllithium (Pentan) bzw. CaH₂ (Dichlormethan). Die Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen: UV/Vis: Specord (Carl Zeiss, Jena); ¹³C-NMR: Tesla BS 587A; MS: Inectra GmbH, AMD 402 (EI 70 eV). Die Messung der Grammsuszeptibilitäten erfolgte nach der Methode von Gouy. Die effektiven magnetischen Momente wurden nach der Formel $\mu_{\text{eff.}} = 2.84 \sqrt{\chi' M \cdot T}$ B.M. berechnet. Die diamagnetischen Korrekturen wurden der Lit.^[23] entnommen bzw. aus den Pascalschen Atom- und Bindungssinkrementen berechnet (in $10^6 \cdot \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$): Ti³⁺: -9.2; V³⁺: -10; Cr³⁺: -11; Co²⁺: -12; Ni²⁺: -11; 2-(Dimethylaminomethyl)pyrrolyl⁻: -85.37. Die C,H,N-Analysen wurden in der Analytischen Abteilung des Fachbereichs Chemie der Martin-Luther-Universität Halle in Merseburg durchgeführt. Lithium wurde durch Atomabsorption, Titan und Chrom gravimetrisch als TiO₂ bzw. Cr₂O₃ und Vanadin, Cobalt und Nickel komplexometrisch bestimmt.

1) 2-(Dimethylaminomethyl)pyrrolyllithium (**1**): Zu einer Lösung von 19.4 g (156 mmol) 2-(Dimethylaminomethyl)pyrrol in 200 ml Pentan tropft man bei Raumtemperatur unter Rühren innerhalb von 1 h 100 ml einer 1.6 M Lösung von n-Butyllithium in Hexan. Bereits nach Zugabe weniger ml beginnt **1** in Form sehr feiner farbloser Kristalle auszufallen. Man röhrt noch 2 h nach, filtriert die Kristalle mit einer G4-Fritte ab, wäscht sie 3× mit frischem Pentan und trocknet sie anschließend im Vakuum (Ausb. 20 g, 98%). – C₇H₁₁N₂Li (130.12): ber. C 64.61, H 8.52, N 21.53, Li 5.33; gef. C 64.40, H 7.98, N 21.36, Li 4.92.

2) Tris[2-(dimethylaminomethyl)pyrrolyl-N,N']titan(III) (**2**): 4.7 g (37.7 mmol) **1** werden in etwa 70 ml THF gelöst und unter gutem Rühren bei Raumtemperatur in kleinen Anteilen mit 6.24 g (12.3 mmol) TiBr₃ · 3 THF versetzt. Dabei ist zu beachten, daß sich die hellgrüne Titanverbindung jeweils vollständig umgesetzt hat, bevor eine weitere Zugabe erfolgt. Aus der braunen Lösung fallen nach kurzer Zeit die violetten Kristalle des **2** aus. Man röhrt noch 6 h nach, filtriert das Rohprodukt mit einer G3-Fritte ab, wäscht es 3× durch Rückdestillation von THF aus der Mutterlauge und kristallisiert es schließlich durch Heißextraktion aus frischem THF um. Nach dem Abfiltrieren wird die nunmehr reine Verbindung mit heißem THF gewaschen und im Vakuum getrocknet (Ausb. 2.4 g, 46% bezogen auf TiBr₃ · 3 THF). – $\chi_g = 2.838 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (293 K). – MS; m/z (%): 417 (8) [M⁺], 372 (100), 327 (98), 293 (41), 284

(56), 248 (82), 237 (21), 207 (66), 170 (36), 124 (55), 80 (83). – $C_{21}H_{33}N_6Ti$ (417.44): ber. C 60.44, H 7.91, N 20.14, Ti 11.47; gef. C 60.47, H 8.11, N 19.74, Ti 11.34.

3) *Tris[2-(dimethylaminomethyl)pyrrolyl-*N,N'*]vanadin(III) (3):* Wie voranstehend beschrieben, werden zu einer Lösung von 13.8 g (105 mmol) **1** in ca. 150 ml THF langsam 17.0 g (33.5 mmol) $VBr_3 \cdot 3$ THF gegeben. Nach analoger Aufarbeitung erhält man dunkelrote Kristalle von **3** (Ausb. 6.0 g, 42% bezogen auf $VBr_3 \cdot 3$ THF). – $\chi_g = 7.36 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (295 K). – MS; m/z (%): 420 (17) [M^+], 375 (100), 330 (9), 296 (57), 283 (20), 253 (84), 238 (36), 210 (41), 173 (40), 124 (28), 80 (42). – $C_{21}H_{33}N_6V$ (420.48): ber. C 59.99, H 7.91, N 19.99, V 12.12; gef. C 59.40, H 7.26, N 20.07, V 11.70.

4) *fac-Tris[2-(dimethylaminomethyl)pyrrolyl-*N,N'*]chrom(III) (4):* Wie voranstehend beschrieben, wird eine Lösung von 3.4 g (27.4 mmol) **1** in kleinen Anteilen mit 4.4 g (86.4 mmol) $CrBr_3 \cdot 3$ THF versetzt und das entstandene Reaktionsprodukt durch Heißextraktion mit THF umkristallisiert. Dabei erhält man ein Gemisch von groben dunkelvioletten Kristallen und sehr feinen violetten Kristallen, die sich durch Umkristallisation nicht voneinander trennen lassen. Das feinkristalline Nebenprodukt kann jedoch durch mehrmaliges Schlämmen weitgehend entfernt werden. Nach erneuter Umkristallisation der groben Kristalle erhält man die Verbindung **4** in analysenreiner Form (Ausb. 2.2 g, 61% bezogen auf $CrBr_3 \cdot 3$ THF). – $\chi_g = 14.25 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (295 K). – UV/Vis: $\lambda_{\text{max}} [\text{cm}^{-1} (\varepsilon)]$ in CH_2Cl_2 : 18000 (151), ~26000 (751 sh). – MS; m/z (%): 421 (2) [M^+], 376 (41), 360 (51), 331 (11), 298 (36), 254 (16), 238 (6), 211 (7), 176 (21), 124 (36), 80 (100). – $C_{21}H_{33}N_6Cr$ (421.53): ber. C 59.78, H 7.88, N 20.01, Cr 12.33; gef. C 59.80, H 7.88, N 20.09, Cr 12.20.

5) *Bis[2-(dimethylaminomethyl)pyrrolyl-*N,N'*]cobalt(II) (5):* 4.6 g (35.4 mmol) **1** werden in ca. 100 ml Diethylether gelöst und unter starkem Rühren langsam in kleinen Anteilen mit 5.8 g (16.0 mmol) $CoBr_2 \cdot 2$ THF versetzt. Man röhrt noch 6 h, filtriert das rotbraune, sehr feinkristalline Rohprodukt mit einer G4-Fritte ab, wäscht es 6× durch Rückdestillation von Ether aus der Mutterlauge und kristallisiert die Verbindung anschließend durch Heißextraktion aus frischem Ether um. Die Heizbadtemperatur sollte 50°C möglichst nicht überschreiten, damit es bei der langwierigen Extraktion (ca. 12 h, **5** ist in Ether schwerlöslich) nicht zu Zersetzungerscheinungen an der Gefäßwand kommt. Nach dem Umkristallisieren wird die violette Verbindung mit einer G3-Fritte abfiltriert, 3× durch Rückdestillation aus der Mutterlauge gewaschen und schließlich im Vakuum getrocknet (Ausb. 3.2 g, 65.6% bezogen auf $CoBr_2 \cdot 2$ THF). – $\chi_g = 35.38 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (295 K). – MS; m/z (%): 305 (100) [M^+], 260 (46), 245 (64), 217 (41), 180 (47), 166 (46), 138 (50), 80 (59). – $C_{14}H_{22}N_4Co$ (305.29): ber. C 55.08, H 7.26, N 18.35, Co 19.30; gef. C 55.46, H 5.96, N 18.14, Co 19.33.

6) *Bis[2-(dimethylaminomethyl)pyrrolyl-*N,N'*]nickel(II) (6):* 3.8 g (30.6 mmol) **1** in 40 ml werden wie oben bei der Synthese von **5** beschrieben mit 4.9 g (14.4 mmol) $NiBr_2 \cdot 1.67$ THF umgesetzt und das Reaktionsprodukt anschließend durch Umkristallisation gereinigt. Wegen der besseren Löslichkeit von **6** in Ether erfordert die Extraktion nur ca. 1 h. Man erhält die Verbindung in Form dunkelroter Kristalle (Ausb. 2.8 g, 63% bezogen auf $NiBr_2 \cdot 1.67$ THF). – $\chi_g = -0.1233 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (295 K). – MS; m/z (%): 304 (100) [M^+], 259 (50), 244 (49), 216 (14), 180 (46), 165 (20), 137 (24), 80 (58); berechnete und gefundene Isotopenmuster des [M^+] stimmen überein. – ^{13}C NMR (20 MHz, $[D_8]\text{THF}$): $\delta = 50.18, 67.52, 104.49, 111.27, 126.47, 137.74$. – $C_{14}H_{22}N_4Ni$ (305.06): ber. C 55.13, H 7.22, N 18.37, Ni 19.24; gef. C 55.23, H 7.24, N 18.40, Ni 19.23.

7) *Röntgenstrukturanalyse der Chromverbindung 4*^[24]: $C_{21}H_{33}CrN_6$, $M = 421.53$, Einkristalle durch Kristallisation aus heißem Dioxan, Kristallsystem monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 9.856(2)$, $b = 16.057(3)$, $c = 13.748(2) \text{ \AA}$, $\beta = 91.69(3)^\circ$, $V = 2174.8(7) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.287 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{Mo-}K_{\alpha}) = 0.544 \text{ mm}^{-1}$, Kristallabmessungen $0.18 \times 0.14 \times 0.08 \text{ mm}$, Diffraktometer Stoe STADI4, $Mo-K_{\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Graphitmonochromator), ω/Θ -Scan, 7620 gemessene Reflexe (hkl -Bereich $\overline{11}/11, \overline{19}/19, \overline{16}/16$), davon 3814 symmetrieunabhängig ($R_{\text{int}} = 0.1165$) und 1605 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$], Strukturlösung mit Patterson-Methoden, Verfeinerung der Nichtwasserstoffatome mit Full-Matrix-Least-Squares-Verfahren auf F^2 , H-Atome geometrisch positioniert und nach dem Reitermodell behandelt, 271 verfeinerte Parameter, $R1 = 0.0522$ (beobachtete Reflexe), $wR2 = 0.0928$ (alle Reflexe), $S = 0.907$. Verwendete Computerprogramme: SHELXS-86^[25], SHELXL-93^[26], XP/PC^[27].

- [1] G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Bd. 1, Kap. 13.4 (Amido and Imido Metal Complexes), Pergamon Press, Oxford, 1987.
- [2] E. Perry, *Makromol. Chem.* **1963**, *65*, 144–156.
- [3] M. L. Hitchman, K. F. Jensen, *Chemical Vapor Deposition*, Academic Press, London, 1993, H. O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD)*, Noyes Publications, Park Ridge (New Jersey), 1992.
- [4] H. E. Bryndza, W. Tam, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1163–1188.
- [5] I. Omae, *Organometallic Intramolecular-Coordination Compounds*, Elsevier Sci. Publ., New York, 1986.
- [6] H. O. Fröhlich, U. Markisch, *Z. Chem.* **1975**, *15*, 276–277; W. A. Herrmann, M. Denk, R. W. Albach, J. Behm, E. Herdtweck, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 683–689.
- [7] K. Schmiedeknecht, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *367*, 197–202; K. Schmiedeknecht, *Z. Chem.* **1975**, *15*, 366–367; H. Schumann, P. R. Lee, J. Loebel, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1897–1900; G. Linti, H. Nöth, K. Polborn, Ch. Robl, *Chem. Ber.* **1995**, 487–492.
- [8] Z. B. K. K. Joshi, P. L. Pauson, A. R. Quazi, W. H. Stubbs, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *1*, 471–475.
- [9] R. Vann Bynum, W. E. Hunter, R. D. Rogers, J. L. Atwood, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2368–2374.
- [10] W. Herz, K. Dittmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1698–1700.
- [11] D. C. Bradley, M. H. Chisholm, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 273–280; M. H. Chisholm, C. E. Hammond, J. C. Huffman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1423–1424.
- [12] H. Schumann, P. R. Lee, A. Dietrich, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1331–1334.
- [13] M. H. Chisholm, F. A. Cotton, M. W. Extine, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1329–1332.
- [14] M. Ban, J. Csaszar, *Acta Chim. (Budapest)* **1967**, *54*, 133–143.
- [15] H. L. Schläfer, G. Gliemann, *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*, Geest & Portig K.-G., Leipzig, 1967, Seite 113.
- [16] desgl. Seite 69.
- [17] F. Hein, D. Tille, *Ber. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin* **1962**, *4*, 414–416; A. C. Cope, R. N. Gourley, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *8*, 527–533; L. E. Manzer, L. J. Guggenberger, *J. Organomet. Chem.* **1977**, C34–C38; F. A. Cotton, G. N. Mott, *Organometallics* **1982**, *1*, 38–43.
- [18] H. Drevs, *Z. Chem.* **1976**, *16*, 493–494; L. Chassot, A. von Zelewsky, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2814–2818.
- [19] S. Herzog, S. Dehnert, *Z. Chem.* **1964**, *4*, 1–11.
- [20] P. J. Jones, A. L. Hale, W. Levason, F. P. McCullough, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2642–2644.
- [21] H. O. Fröhlich, *Habilitationsschrift*, Universität Jena, 1969; H. Chen, R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Tower, S. T. Shoner, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1048–1055.
- [22] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1981, Bd. 3, S. 1413.
- [23] E. König in *Zahlenwerte und Funktionen* (Landolt-Börnstein), Springer Verlag, Berlin, 1965, Bd. II/10, S. 1.
- [24] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für

- wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-404849 angefordert werden.
- [25] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86, Program for the solution of crystal structures*, Univ. Göttingen, 1986.
- [26] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93, Program for the refinement of crystal structures*, Univ. Göttingen, 1993.
- [27] *XP/PC, Molecular graphics program package for display and analysis of stereochemical data*, V. 4.2 for MS-DOS, Siemens Analytical X-ray Instruments, Inc., Madison, Wisconsin, U.S.A. 1990.

[53/94]