

Pentacarbonyl-diäthylaminonitril-chrom(0)

VON U. SCHUBERT, D. NEUGEBAUER UND P. FRIEDRICH

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4,
D-8046 Garching, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 20. Januar 1978; angenommen am 11. Februar 1978)

Abstract. $\text{CrC}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$, monoclinic, $C2/c$, $a = 13.69$ (1), $b = 11.43$ (2), $c = 9.33$ (1) Å, $\beta = 116.52$ (8)° (-30°C), $Z = 4$, $V = 1306$ Å³, $D_x = 1.48$ g cm⁻³. The structure has been determined from 896 intensity data refined to $R = 0.039$. The Cr–N≡C–N moiety is linear by space-group symmetry, the amino nitrogen shows a planar configuration; Cr–N: 2.063 (3) Å.

Einleitung. Bei der Umsetzung von Pentacarbonyl-diäthylaminocarbonyl-chrom-tetrafluorborat, $[(\text{CO})_5\text{Cr}\equiv\text{C}-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{BF}_4$, mit Tetrabutylammoniumazid wurde ein Komplex $(\text{CO})_5\text{CrL}$ erhalten, dessen Ligand L die analytische Zusammensetzung $\text{CN}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ aufwies (Fischer, Kleine, Schubert & Neugebauer, 1978). Obwohl spektroskopische Untersuchungen auf einen Diäthylaminonitril-Komplex hindeuteten, konnten andere strukturelle Möglichkeiten (Koordination über den Amino-Stickstoff an das Metall oder ein Isonitril-Komplex) nicht mit letzter Sicherheit ausgeschlossen werden. Die im folgenden beschriebene Röntgenstrukturanalyse bestätigte, dass ein Nitril-Komplex vorliegt.

Der Komplex kristallisiert in gelben Quadern, von

Tabelle 1. Atomkoordinaten mit Standardabweichungen in Klammern

Die Atome Cr, C(1), O(1), N(1), N(2) und C(4) liegen auf einer zweizähligen Achse (spezielle Lage $0, y, \frac{1}{2}$).

| | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> |
|-------|-------------|-------------|-------------|
| Cr | 0,0 | 0,15878 (6) | 0,25 |
| C(1) | 0,0 | -0,0013 (4) | 0,25 |
| O(1) | 0,0 | -0,1031 (3) | 0,25 |
| N(1) | 0,0 | 0,3394 (3) | 0,25 |
| C(4) | 0,0 | 0,4388 (3) | 0,25 |
| N(2) | 0,0 | 0,5540 (3) | 0,25 |
| C(6) | -0,0775 (4) | 0,6199 (3) | 0,1124 (5) |
| C(5) | -0,1592 (4) | 0,5457 (4) | -0,0177 (5) |
| C(2) | 0,1073 (3) | 0,1625 (3) | 0,4663 (4) |
| O(2) | 0,1730 (2) | 0,1639 (2) | 0,5961 (3) |
| C(3) | 0,1111 (3) | 0,1520 (3) | 0,1827 (4) |
| O(3) | 0,1790 (2) | 0,1401 (2) | 0,1450 (3) |
| H(61) | -0,118 (3) | 0,666 (3) | 0,146 (5) |
| H(62) | -0,023 (4) | 0,665 (3) | 0,082 (5) |
| H(51) | -0,205 (3) | 0,498 (3) | 0,013 (5) |
| H(52) | -0,211 (3) | 0,596 (3) | -0,090 (6) |
| H(53) | -0,116 (4) | 0,493 (4) | -0,048 (5) |

denen ein Spaltstück (ca $0,3 \times 0,3 \times 0,3$ mm) unter Stickstoff in eine Glaskapillare eingeschmolzen und auf einem rechnergesteuerten Vierkreis-Diffraktometer Syntex $P2_1$ mit Kühleinrichtung LT-1 montiert wurde. Alle anschließenden Messungen wurden bei -30°C durchgeführt (Mo- $K\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 0,71069$ Å). Die Zellkonstanten wurden aus 15 Reflexen mit Hilfe eines Standard-Syntex-Programmes bestimmt. Die Intensitäten von 1880 unabhängigen Reflexen mit $2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$ wurden gemessen (ω -Abtastung, $\Delta\omega = 0,9^\circ$), von denen 896 mit $I \geq 3,1\sigma$ nach Lorentz- und Polarisations-Korrektur für die nachfolgenden Berechnungen (Syntex, 1975) verwendet wurden.

Durch eine dreidimensionale Patterson-Funktion wurde die Lage des Chrom-Atoms erhalten, die aller übrigen Atome durch zwei nachfolgende Differenz-Fourier-Synthesen. Orts- und Temperaturparameter (H-Atome isotrop, alle übrigen Atome anisotrop) wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix bis zu einem R_w -Wert R_w von 0,039 verfeinert $\{R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2 / \sum wF_o^2]^{1/2}$, $1/w = \sigma^2(F_o) + 0,036F_o^2\}$. Atomformfaktoren wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) entnommen. In Tabelle 1 sind die Atomparameter, in Tabelle 2 Abstände und Winkel wiedergegeben.*

* Die Liste der Strukturformfaktoren sowie die Koeffizienten B_{ij} der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33446: 7 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 2. Intramolekulare Abstände (Å) und Winkel (°)

| | | | |
|-----------|-----------|-----------------|-----------|
| Cr–C(1) | 1,829 (4) | C(1)–Cr–C(2) | 91,3 (2) |
| Cr–C(2) | 1,895 (3) | C(1)–Cr–C(3) | 87,6 (1) |
| Cr–C(3) | 1,891 (4) | C(2)–Cr–C(3) | 89,9 (2) |
| Cr–N(1) | 2,063 (3) | C(4)–N(2)–C(6) | 121,2 (2) |
| N(1)–C(4) | 1,139 (5) | C(6)–N(2)–C(6') | 117,7 (3) |
| C(4)–N(2) | 1,314 (5) | C(5)–C(6)–N(2) | 114,0 (3) |
| N(2)–C(6) | 1,460 (4) | Cr–C(2)–O(2) | 179,0 (3) |
| C(6)–C(5) | 1,493 (6) | Cr–C(3)–O(3) | 175,4 (4) |
| C(1)–O(1) | 1,164 (5) | | |
| C(2)–O(2) | 1,141 (4) | | |
| C(3)–O(3) | 1,138 (5) | | |

Um das Vorliegen eines Isonitril-Komplexes ausschliessen zu können, wurden probeweise die Atomformfaktorkurven von C für N(1) und von N für C(4) eingesetzt. Bei der Verfeinerung dieses Modells konvergierte R_w gegen 0,054, gleichzeitig nahmen die Koeffizienten B_{22} der beiden Atome Werte von $-0,60 \text{ \AA}^2$ [ehemaliges N(1)] bzw. $7,46 \text{ \AA}^2$ [ehemaliges C(4)] an (bei ungefähr gleichen B_{11} , B_{33} und B_{13}). Dieses Modell ist daher sicher nicht zutreffend.

Diskussion. Kristallographische Strukturuntersuchungen von R_2NCN -Komplexen wurden bisher noch nicht durchgeführt, lediglich solche von Komplexen mit $N(CN)_2$ -Liganden (Chow, 1971; Chow & Britton, 1975). In der vorliegenden Struktur (Fig. 1) besetzt das Diäthylaminonitril-Molekül eine der Koordinationsstellen des oktaedrisch koordinierten Chrom-Atoms, wirkt also als einzähniger Ligand. Die Bindung zum Metall erfolgt nur über das Stickstoffatom des Nitril-Restes.

In Komplexen des Typs $(CO)_5CrL$ kann das relative σ -Donor-/ π -Acceptor-Verhältnis eines Liganden L an der Metall-Kohlenstoff-Bindungslänge der zu L transständigen CO-Gruppe abgeschätzt werden. Der gefundene Abstand von $1,829 \text{ \AA}$ liegt etwa zwischen dem für $L = \text{Tetrahydrofuran}$ ($1,812 \text{ \AA}$; Schubert, Friedrich & Orama, 1978) und dem für $L = \text{Triphenylphosphin}$ ($1,845 \text{ \AA}$; Plastas, Stewart & Grim, 1973). Die von derartigen elektronischen Effekten weit weniger beeinflussten Cr-C-Bindungslängen der zu L cisständigen CO-Liganden sind im vorliegenden Komplex etwas kürzer als in Hexacarbonylchrom (Mittelwert $1,909 \text{ \AA}$; Whitaker & Jeffery, 1967). Vergleichswerte für die Cr⁰-N-Bindungslänge, die zu $2,063 \text{ \AA}$ gefunden

wurde, sind in der Literatur nicht häufig. In Tricarbonyldiäthylentriamin-chrom wurde ein mittlerer Cr⁰-N(sp^3)-Abstand von $2,185 \text{ \AA}$ beobachtet (Cotton & Richardson, 1966), bei dem eine Aufweitung durch Spannungen im Chelatsystem jedoch nicht auszuschliessen ist (Cotton & LaPrade, 1969). Der mittlere Cr⁰-N(sp^2)-Abstand in $[Cr(CO)_5]_2 \cdot N_2H_2 \cdot 2THF$ beträgt $2,075 \text{ \AA}$ (Huttner, Gartzke & Allinger, 1975); für diesen Komplex wurde ein geringer π -Anteil der Cr-N-Bindung postuliert. Die ungefähr gleichen Cr-N-Abstände im Diimin-Komplex und im vorliegenden Nitril-Komplex können durch eine Kompensation von Hybridisierungs- und π -Bindungseffekten gedeutet werden.

Raumgruppenbedingt ist die Gruppierung O(1)-C(1)-Cr-N(1)-C(4)-N(2) linear und das Stickstoffatom N(2) planar konfiguriert. Die aus den Atomen C(4), N(2) und C(6) bzw. C(1), Cr und C(2) gebildeten Ebenen schliessen einen Winkel von $5,6^\circ$ ein. Aufgrund der Geometrie des Nitril-Liganden erscheint es möglich, dass ein mesomeres π -System vorliegt, das sich vom Amino-Stickstoff N(2) bis zum Chrom-Atom erstreckt. Es überrascht daher etwas, dass der Abstand N(1)-C(4) mit $1,139 \text{ \AA}$ einer reinen Dreifachbindung entspricht und für N(2)-C(4) eine Bindungslänge gefunden wird, die für eine N(sp^2)-C(sp)-Einfachbindung zu erwarten ist.

Wir danken Herrn Professor Dr E. O. Fischer sowie der BASF AG, Ludwigshafen, für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Dipl. Chem. W. Kleine für die Überlassung der Kristalle.

Literatur

- CHOW, Y. M. (1971). *Inorg. Chem.* **10**, 1938-1942.
 CHOW, Y. M. & BRITTON, D. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1934-1937.
 COTTON, F. A. & LAPRADE, M. D. (1969). *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 7000-7005.
 COTTON, F. A. & RICHARDSON, D. C. (1966). *Inorg. Chem.* **5**, 1851-1854.
 FISCHER, E. O., KLEINE, W., SCHUBERT, U. & NEUGEBAUER, D. (1978). *J. Organomet. Chem.* Im Druck.
 HUTTNER, G. & DAVIES, D. R. (1977). Zeichenprogramm PLOTØ, Technische Universität München. Unveröffentlicht.
 HUTTNER, G., GARTZKE, W. & ALLINGER, K. (1975). *J. Organomet. Chem.* **91**, 47-56.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
 PLASTAS, H. J., STEWART, J. M. & GRIM, S. O. (1973). *Inorg. Chem.* **12**, 265-272.
 SCHUBERT, U., FRIEDRICH, P. & ORAMA, O. (1978). *J. Organomet. Chem.* **144**, 175-179.
 SYNTAX (1975). The Syntax XTL structure determination system. Syntex Analytical Instruments, Inc., 10040 Bubb Road, Cupertino, California 95014, USA.
 WHITAKER, A. & JEFFERY, J. W. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 977-984.

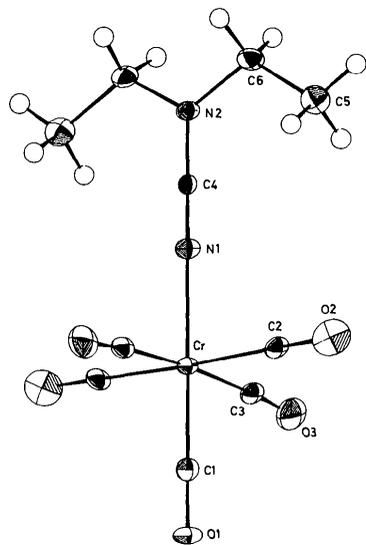


Fig. 1. Eine perspektivische Ansicht von Pentacarbonyl-diäthylaminonitril-chrom(0) (Zeichenprogramm PLOTØ, Huttner & Davies, 1977). Das Molekül besitzt C_2 -Symmetrie.