

Gottfried Huttner und Siegfried Lange

Kristall- und Molekülstruktur von Pentacarbonyl-[cyclohexylamino-(1-methoxy-vinyl)-carben]- chrom(0)

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Eingegangen am 26. Mai 1970)

Die Kristall- und Molekülstruktur von Pentacarbonyl-[cyclohexylamino-(1-methoxy-vinyl)-carben]-chrom(0), $[\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_6\text{Cr}]$ (**1**), wurde mit Hilfe einer dreidimensionalen Röntgenbeugungsanalyse aufgeklärt. Die Verbindung kristallisiert im orthorhombischen System, $a = 9.43 \pm 0.01$, $b = 10.11 \pm 0.01$, $c = 18.00 \pm 0.01$ Å, Raumgruppe Pnma , mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Verfeinerung der Struktur in einem teilweise anisotropen Modell führte zu einem Übereinstimmungsfaktor von $R = 0.079$. Das Metallatom ist annähernd oktaedrisch von den fünf Carbonylgruppen und dem Carbenliganden umgeben. Das Molekül ist als einziges der bislang untersuchten metallorganischen Carben-derivate genau spiegelsymmetrisch gebaut (Punktgruppe C_s). Der Abstand $\text{Cr}-\text{C}_{\text{Carben}}$ beträgt 2.15 ± 0.01 Å.

Crystal and Molecular Structure of Pentacarbonyl-[cyclohexylamino-(1-methoxyvinyl)carbene]-chromium(0)

The crystal and molecular structure of pentacarbonyl-[cyclohexylamino-(1-methoxyvinyl)-carbene]-chromium(0), $[\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_6\text{Cr}]$ (**1**), has been determined by three-dimensional X-ray diffraction analysis. The compound crystallizes in the orthorhombic system, $a = 9.43 \pm 0.01$, $b = 10.11 \pm 0.01$, $c = 18.00 \pm 0.01$ Å, space group Pnma , with four molecules per unit cell. Refinement of the structure in a partially anisotropic model led to an agreement factor of $R = 0.079$. The metal atom is surrounded by five carbonyl groups and the carbene ligand in an approximately octahedral manner. The complex is the first example of a metal organic carbene derivative with exact mirror symmetry (point group C_s). The chromium to carbene distance is 2.15 ± 0.01 Å.

Im Carbenkomplex Pentacarbonyl-[cyclohexylamino-(1-methoxy-vinyl)-carben]-chrom(0), $[(\text{CO})_5(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO})\text{Cr}]$ (**1**)¹⁾, liegt ein Übergangsmetallderivat eines Carbenliganden vor, der ein butadienähnliches konjugiertes System darstellen könnte (**1a**).



¹⁾ R. Aumann und E. O. Fischer, Chem. Ber. 101, 954 (1968).

Durch die vorliegende Röntgenstrukturanalyse sollte geklärt werden, inwieweit diese denkbare Konjugation im Liganden tatsächlich vorliegt und die Geometrie der Verbindung beeinflusst.

Kristalldaten

Pentacarbonyl-[cyclohexylamino-(1-methoxy-vinyl)-carben]-chrom(0) ($C_{15}H_{17}NO_6$ -Cr), Mol.-Gew. 359.3 $g\text{mol}^{-1}$, Laue-Symmetrie mmm, orthorhombisch, $a = 9.43 \pm 0.01$, $b = 10.11 \pm 0.01$, $c = 18.00 \pm 0.01$ Å, $V = 1714 \pm 5$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{ber}} = 1.392 \pm 0.005$, $d_{\text{gem}} = 1.387 \pm 0.005$ $g\text{cm}^{-3}$ (Flotation in einer wäßrigen Lösung von K_2HgJ_4), Raumgruppe Pnma (D_{2h}^{16} , No. 62²⁾), $F_{000} = 744$, Absorptionskoeffizient für Mo- K_{α} -Strahlung: $\mu = 7.2$ cm^{-1} . Zur Gitterkonstantenbestimmung wurden an einer sorgfältig geeichten Präzessionskamera von zwei Kristallen Aufnahmen der Ebenen $0kl$, $h0l$, $hk0$ hergestellt und vermessen (Mo- K_{α} , $\lambda = 0.71069$ Å).

Intensitätsmessungen

Ein Kristall mit den Abmessungen $0.12 \times 0.5 \times 0.62$ mm (längste Ausdehnung parallel zu a) wurde unter Stickstoff in ein Mark-Röhrchen eingeschmolzen. Auf einem Weissenberg-Diffraktometer der Firma Stoe wurden im Bereich $0 < \sin \vartheta/\lambda \leq 0.73$ Daten in den Schichten nhk mit $0 \leq n \leq 11$ gesammelt. Die Intensitäten aller Reflexe, deren Betrag größer war als ihre dreifache Standardabweichung, wurden nach Korrektur mit dem Lorenz- und dem Polarisationsfaktor in Struktur Faktoren umgerechnet. Die Intensitätswerte für 17 nahe an der Drehachse liegende Reflexe wurden aus Präzessionsaufnahmen visuell abgeschätzt und nach derselben Korrektur mit den Diffraktometerdaten vereinigt. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Es ergaben sich insgesamt 759 unabhängige, von Null verschiedene Struktur Faktoren, auf denen die Beugungsanalyse aufbaut.

Strukturanalyse und Verfeinerung

Aus einer dreidimensionalen Patterson-Synthese wurden die Lagen der Chromatome ermittelt. Zur Berechnung einer dreidimensionalen Fourier-Synthese wurden die Struktur Faktoren mit den für die Schweratome berechneten Phasen versehen. Sämtliche Atome außer den Wasserstoffatomen konnten lokalisiert werden ($R = 0.43$). Die Verbesserung der Atomkoordinaten in zwei weiteren Fourier-Synthesen brachte den Übereinstimmungsfaktor auf $R = 0.15$.

Die weitere Verfeinerung der Struktur erfolgte durch Anpassungsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate. Nach vier Verfeinerungszyklen, in denen Skalenfaktoren, Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren angepaßt wurden, hatte der Übereinstimmungsfaktor den Wert $R = 0.12$. Das Stickstoffatom, das bis jetzt mit der Streustärke eines Kohlenstoffatoms in die Rechnung eingesetzt worden war, zeigte von allen Atomen den kleinsten Temperaturfaktor. Seine Stellung im Molekül konnte so eindeutig festgelegt werden. In einem weiteren Rechengang sank der R -Faktor auf 0.10, eine anschließende Differenz-Fourier-Synthese ließ die Lage sämtlicher Wasserstoffatome erkennen. In den nachfolgenden Rechnungen wurden die Wasserstoffatome

²⁾ International Tables for X-Ray Crystallography (The International Union of Crystallography), 2nd edition, Vol. 1, p. 151, The Kynoch Press, Birmingham 1965.

in ihren berechneten Positionen als feste Beiträge zur Streukraft der Zelle eingesetzt. Drei weitere Rechengänge, in denen die Lageparameter aller Atome (außer denen der Wasserstoffatome) und anisotrope Temperaturfaktoren für die Atome des $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragments und für den Carben-Kohlenstoff angepaßt wurden, brachten die Übereinstimmung auf $R = 0.079$. Die Strukturfaktoren F_0 wurden mit dem Gewicht $w^{1/2} = (0.076 \times F_0 + 0.95)^{-1}$ in die Rechnung eingesetzt. Dieses Gewichtschemata ergab hinreichend konstante Werte von $w^{1/2} \times |\Delta F|$ für den ganzen Größenbereich von F_0 . In einer abschließenden Differenz-Fourier-Synthese betrug der Extremalwert der Restelektronendichte $\pm 0.5 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Die Streufaktorkurven für alle Atome wurden einer Arbeit von *Hanson et al.*³⁾ entnommen. Die meisten Rechnungen wurden an einem Telefunken TR 4-Rechner mit ALGOL-Programmen durchgeführt, die zum großen Teil lokale Versionen eines von *Mills* und seiner Gruppe entworfenen Programmsatzes darstellen. Die Verfeinerung der Struktur erfolgte auf einer IBM 360/91 mit Hilfe einer örtlichen Version des Programmsystems X-Ray 67.

Ergebnisse

Tab. 1 gibt eine Gegenüberstellung der berechneten und beobachteten Strukturfaktoren. Tab. 2 enthält eine Aufstellung der Atomparameter. In Tab. 3 sind die wichtigsten inner- und intermolekularen Abstände und Winkel angegeben. Abbild. 1 zeigt eine Ansicht des Moleküls.

Strukturbeschreibung

Im Pentacarbonyl-[cyclohexylamino-(1-methoxy-vinyl)-carben]-chrom(0) (**1**) ist das Zentralmetall annähernd oktaedrisch von 5 Carbonylgruppen und dem Carbenliganden umgeben. Das Molekül besitzt Spiegelsymmetrie. Der Spiegelebene in der Punktgruppe C_s (*m*) entspricht die kristallographische Spiegelebene $\gamma = 1/4$ in der Raumgruppe C_{2h}^{16} (*Pnma*)²⁾.

In ihr liegen fast alle Atome des Carbenliganden, das Zentralmetall und die dem Carbenrest gegenüberliegende Carbonylgruppe. Sehr deutlich sieht man das, wenn man das Molekül auf diese Spiegelebene projiziert (Abbild. 2).

Der $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Rest

Die Geometrie des $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragments weicht nur wenig von der ideal oktaedrischen Anordnung ab. Die äquatorialen Carbonylgruppen scheinen geringfügig vom Carbenliganden wegzuweisen, so daß das Chromatom 0.04 \AA über der durch die Atome C_2 , CX_2 , C_3 und CX_3 gebildeten besten Ebene liegt. Die $\text{Cr}-\text{C}_{\text{CO}}$ -Bindungsabstände betragen im Mittel $1.875 \pm 0.003 \text{ \AA}$ und sind somit wie in anderen Chrom-Carbenkomplexen⁴⁻⁸⁾ wesentlich kürzer als die $\text{Cr}-\text{C}_{\text{CO}}$ -Abstände in $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ($1.909 \pm$

³⁾ *H. P. Hanson, F. Herman, J. D. Lea und S. Skillman, Acta crystallogr. [Copenhagen] 17, 1040 (1965).*

⁴⁾ *P. E. Baikie, E. O. Fischer und O. S. Mills, Chem. Commun. 1967, 1199.*

⁵⁾ *O. S. Mills und A. D. Redhouse, J. chem. Soc. [London] A 1968, 642.*

⁶⁾ *O. S. Mills und A. D. Redhouse, J. chem. Soc. [London] A 1969, 1274.*

⁷⁾ *J. A. Connor und O. S. Mills, J. chem. Soc. [London] A 1969, 334.*

⁸⁾ *G. Huttner, S. Schelle und O. S. Mills, Angew. Chem. 81, 536 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 515 (1969).*

Tab. 1. Beobachtete und berechnete Strukturaktoren in Einheiten von 0.1 Elektronen

K	L	FO	FC	K	L	FO	FC	K	L	FO	FC												
				10	6	164	-202	5	7	241	-241	3	6	165	181	1	4	242	258	9	8	201	169
*****	H	0	*****	10	8	189	-193	5	8	346	-358	3	7	410	-438	1	8	282	289	9	10	155	171
				11	7	185	-180	5	9	165	-133	3	8	172	151	1	9	335	297	10	1	202	209
0	6	178	176	11	9	139	141	5	14	215	-204	3	9	224	-223	1	10	317	309				
0	8	990	980	11	11	133	123	5	16	210	-195	3	13	318	-320	1	12	183	226	*****	H	4	*****
0	10	715	706	12	2	175	177	5	17	184	159	3	15	178	-194	1	14	218	249				
8	14	273	-262	12	4	168	174	5	19	158	140	3	20	129	-132	2	1	507	450	0	0	793	-737
0	16	183	-195	14	0	162	-216	6	2	117	114	4	1	123	-121	2	2	416	-379	0	7	385	429
1	3	818	-687					6	4	256	243	4	2	203	208	2	3	1174	1060	0	11	408	469
1	5	369	288	*****	H	1	*****	6	5	325	-333	4	3	340	-354	2	4	283	-232	0	13	170	231
1	7	693	-623					6	6	364	349	4	6	128	-137	2	5	762	724	0	17	180	173
1	9	265	-277	0	3	1125	1129	6	7	157	-158	4	7	319	-349	2	6	388	368	1	0	854	854
1	13	530	-503	0	7	453	492	6	8	264	269	4	11	458	-451	2	7	469	472	1	1	499	379
1	15	127	-137	0	8	566	-650	6	12	185	226	4	15	155	-144	2	8	245	217	1	2	813	819
2	0	1988	-2088	0	16	230	-290	6	14	237	243	4	17	129	-163	2	9	299	292	1	3	555	540
2	2	1315	-1145	1	1	918	-961	6	16	187	179	4	20	157	148	2	17	140	-148	1	4	451	432
2	4	1711	-1570	1	2	319	-287	7	1	301	260	5	0	329	-383	2	15	138	-133	1	5	107	120
2	6	1094	-1057	1	3	903	-778	7	3	443	479	5	1	189	-180	2	21	145	-149	1	6	303	331
2	8	572	-526	1	5	194	-166	7	5	297	333	5	2	148	-143	3	1	93	68	1	7	135	147
2	10	441	-425	1	6	134	-119	7	12	164	142	5	5	259	-269	3	2	85	-61	1	11	291	291
2	12	188	-140	1	9	100	81	7	14	154	185	5	6	172	-132	3	3	126	-150	2	0	232	223
2	14	341	306	1	10	395	-385	8	3	276	343	5	7	373	414	3	4	285	-303	2	1	466	-436
2	20	140	123	1	12	123	-120	8	4	125	-123	5	8	270	-274	3	6	399	-411	2	2	222	226
3	1	791	722	1	13	249	146	8	5	141	146	5	9	214	223	3	7	215	-207	2	3	435	-428
3	3	578	619	1	14	313	-252	8	10	262	-260	5	13	244	236	3	8	223	-250	2	4	403	388
3	5	377	382	1	16	361	-285	8	12	240	-242	5	15	155	167	3	9	121	-131	2	5	314	-317
3	7	581	569	1	17	330	203	9	1	300	-311	6	0	101	-97	3	10	480	-457	2	7	377	-366
3	9	221	300	2	3	1083	-981	9	3	171	-198	6	3	203	252	3	12	149	-162	2	9	324	-317
3	11	652	600	2	4	914	810	9	10	126	-148	6	5	148	133	3	13	165	-170	2	11	298	-312
3	13	181	202	2	5	869	-801	10	6	154	190	6	6	166	199	3	16	119	-109	2	13	346	-321
3	19	178	147	2	6	834	772	10	8	192	210	6	7	174	163	3	18	125	-111	2	14	185	-159
4	0	1633	1677	2	8	307	301					6	9	134	149	4	1	570	-529	2	15	134	-143
4	2	1191	1066	2	10	356	353	*****	H	2	*****	6	10	160	-135	4	2	91	84	2	17	126	-110
4	4	614	565	2	12	384	438					6	11	180	210	4	3	697	-672	3	0	727	-639
4	8	590	582	2	14	327	343	0	0	278	304	6	13	233	250	4	5	268	-273	3	1	193	174
4	10	346	339	2	16	189	185	0	2	582	-618	6	15	282	250	4	7	469	-433	3	2	241	-233
4	12	353	328	2	18	143	99	0	3	571	-659	7	0	212	230	4	8	175	-166	3	3	87	-118
4	14	270	-208	3	1	160	-145	0	15	383	-393	7	3	137	-137	4	9	283	-275	3	4	308	-308
4	24	139	-96	3	2	881	-797	1	0	1521	-1362	7	4	254	250	4	10	117	102	3	5	256	-247
5	1	416	-478	3	3	635	567	1	1	535	478	7	11	196	-188	4	11	160	-155	3	6	553	-559
5	3	222	-249	3	4	547	489	1	2	195	-201	7	13	201	-194	4	17	154	165	3	7	266	-290
5	7	600	-613	3	5	695	685	1	4	96	73	7	15	179	-139	4	19	148	158	3	8	277	-259
5	9	607	-586	3	6	393	456	1	5	133	127	8	2	146	-137	5	1	132	-108	3	10	120	-118
5	11	356	-361	3	7	241	254	1	6	214	204	8	4	155	-142	5	3	304	302	3	11	211	-196
6	0	1183	-1328	3	8	275	276	1	7	248	256	8	8	123	110	5	6	299	282	3	13	251	-215
6	2	729	-707	3	12	110	144	1	8	334	-304	8	11	205	-202	5	8	406	412	3	20	179	156
6	4	323	-514	3	13	134	-132	1	9	187	217	8	13	251	-248	5	9	131	133	4	4	227	-227
6	6	463	-491	3	14	293	271	1	10	127	-114	9	0	271	-305	5	10	397	413	4	5	392	371
6	8	303	-326	3	16	157	168	1	11	288	327	9	2	131	-138	5	11	176	168	4	6	278	-261
6	10	162	-172	3	19	169	-176	1	13	266	259	9	7	132	125	5	16	124	150	4	7	629	649
6	14	207	197	4	2	190	193	1	15	255	270	9	8	128	-128	6	1	540	512	4	8	108	-105
6	16	130	111	4	4	160	-213	1	17	146	154	9	9	139	122	6	3	463	495	4	9	448	447
7	3	274	296	4	5	472	476	2	0	610	-517	10	9	154	135	6	5	291	298	4	10	151	152
7	5	180	166	4	6	714	-715	2	1	172	-149	10	11	137	98	6	6	113	126	4	11	110	139
7	11	202	223	4	7	287	306	2	2	269	-231	10	15	159	97	6	7	225	227	4	12	231	205
7	13	359	392	4	8	799	-824	2	3	601	568	11	4	145	121	6	8	174	168	4	13	277	233
8	0	930	1090	4	9	245	230	2	4	356	351					6	9	182	182	4	20	131	82
8	2	527	526	4	10	526	-529	2	7	213	208	*****	H	3	*****	6	17	144	-124	5	0	726	714
8	4	255	261	4	11	184	-158	2	8	96	-78					7	4	200	-204	5	1	111	103
8	6	142	129	4	12	129	-157	2	11	474	464	0	1	1895	-2085	7	10	130	-128	5	2	363	364
8	8	165	194	4	15	226	227	2	12	112	-128	0	2	1038	-1124	7	12	241	-214	5	3	254	268
8	10	192	221	5	1	608	-564	2	13	430	442	0	3	579	-591	7	14	229	-198	5	4	170	164
9	7	209	-241	5	2	204	236	2	15	277	286	0	7	195	-227	8	1	521	-479	5	6	227	225
9	9	210	-227	5	3	171	-177	3	0	641	-635	0	9	498	-552	8	2	177	-133	5	7	206	208
9	11	175	-171	5	4	134	-135	3	3	384	-392	0	17	258	236	8	3	291	-303	5	8	163	158
10	2	216	-248	5	5	139	-164	3	4	716	675	1	2	291	-249	8	5	125	-123	5	9	183	197
10	4	142	-135	5	6	164	-165	3	5	399	-390	1	3	249	218	8	9	187	-180	5	10	229	199

0.003 Å⁹⁾). Eine Verkürzung des zum Carbenliganden *trans*-ständigen Chrom-Carbonyl-Abstandes Cr-C₁, wie sie sich in anderen Chrom-Carben-Komplexen andeutet⁴⁻⁸⁾, läßt sich hier nicht feststellen.

Tab. 1. (Forts.)

K	L	FO	FC	K	L	FO	FC																
5	11	131	128	3	14	184	177	1	11	190	-200	1	9	175	-154	3	2	132	132	5	4	111	105
5	13	139	132	3	19	128	99	1	15	130	-154	1	12	109	-136	3	3	204	-203	5	6	172	170
5	14	116	-99	4	1	233	249	1	17	131	-130	2	1	172	-180	3	4	230	191	5	8	159	150
6	3	142	-135	4	2	176	171	2	0	473	-501	2	2	204	199	3	5	143	-132	5	12	119	118
6	4	134	123	4	3	156	152	2	1	173	200	2	3	145	-156	3	6	187	184	6	1	257	245
6	5	180	-182	4	5	88	112	2	2	547	-545	2	4	209	217	3	9	157	-145	6	3	165	167
6	7	221	-244	4	6	295	305	2	3	121	130	2	5	158	-157	3	10	125	-163	6	5	122	122
6	9	215	-200	4	8	337	327	2	4	475	-439	2	7	87	-54	3	11	148	-139	6	7	107	81
6	11	208	-199	4	9	143	116	2	6	395	-415	2	8	98	114	3	13	122	-126	7	5	145	-124
6	13	242	-226	4	10	396	371	2	7	125	110	2	10	323	283	3	15	109	-101	7	8	127	-111
6	15	131	-117	4	16	172	175	2	8	255	-294	2	12	202	175	4	1	73	-98	8	1	157	-159
7	0	363	-350	5	1	101	100	2	10	179	-162	2	14	134	108	4	5	166	-153	8	3	141	-151
7	2	373	-367	5	3	305	320	3	0	96	-124	3	1	311	329	4	7	224	-198				
7	3	140	-160	5	4	256	-275	3	4	96	93	3	6	82	77	4	9	165	-159 H = 10		
7	4	299	-292	5	5	274	289	3	5	184	186	3	7	206	181	4	11	126	-138				
7	5	209	-184	5	6	316	-316	3	6	199	218	3	8	131	119	4	15	109	-108	0	5	69	81
7	6	214	-247	5	7	188	184	3	7	226	234	3	9	295	275	5	2	111	-118	0	7	148	152
7	7	15	-124	5	8	238	-222	3	9	296	276	4	3	162	163	5	4	197	-194	0	9	141	150
7	11	150	-147	5	10	180	-178	3	10	100	-107	4	4	235	-241	5	5	132	127	0	11	122	130
7	13	151	-164	5	12	259	-239	3	11	149	149	4	5	271	278	5	6	131	-142	1	2	188	260
8	1	136	173	5	14	151	-138	3	15	121	116	4	6	175	-152	5	7	127	118	1	4	172	186
8	9	217	200	6	1	170	-189	4	0	375	369	4	7	149	134	5	9	134	111	1	5	65	81
8	11	262	231	6	3	219	-200	4	1	119	-152	4	8	196	-189	5	11	111	127	1	6	149	152
8	13	124	132	6	4	112	-144	4	2	416	427	4	10	164	-156	5	13	106	111	1	8	106	108
9	0	291	298	6	5	183	-174	4	4	354	339	4	12	158	-142	6	5	172	151	2	2	61	60
9	2	252	253	6	6	262	-249	4	5	120	-130	5	1	308	-284	6	7	165	170	2	5	76	-71
9	4	136	128	6	7	105	-81	4	6	341	338	5	2	120	-98	6	9	101	120	2	7	140	-129
10	7	178	-189	6	8	224	-208	4	7	181	-160	5	3	156	-155	6	13	129	119	2	9	149	-152
10	9	151	-140	6	10	179	-152	4	8	275	268	5	8	108	-89	7	0	114	123	2	11	102	-114
11	0	131	-152	6	12	138	-164	4	10	199	170	5	9	253	-250	7	7	103	-66	3	0	286	-284
11	7	131	-104	6	14	203	-186	5	2	97	-101	6	3	90	-69	8	5	127	-109	3	2	221	-205
..... H = 5	7	1	230	-211	5	4	114	-128	6	4	109	-117					3	4	159	-137
..... H = 5	7	2	168	200	5	5	207	-183	6	5	94	-92 H = 9	3	6	134	-126
..... H = 5	7	3	277	-192	5	7	254	-241	6	10	180	184					3	8	112	-114
0	8	322	359	7	4	129	126	5	8	137	141	6	12	163	140	0	5	181	-225	3	9	85	-64
0	12	261	295	7	5	182	-176	5	9	210	-220	7	1	208	197	0	11	104	-78	4	0	84	106
0	14	417	386	7	10	191	176	5	11	106	-112	7	3	186	180	1	2	80	116	4	4	111	-103
0	16	120	196	7	12	184	197	6	0	436	-351	7	6	117	103	1	3	131	150	4	5	130	107
1	3	230	232	8	1	191	187	6	2	398	-383	8	10	148	-176	1	4	96	87	4	7	128	119
1	4	250	-228	8	3	185	151	6	4	273	-264	9	1	115	-130	1	5	176	185	4	9	107	112
1	5	230	251	8	4	163	172	6	6	208	-195	9	3	111	-132	1	6	116	139	5	0	228	234
1	6	228	-262	8	5	118	124	6	8	185	-170					1	8	168	163	5	2	195	185
1	7	139	125	8	6	128	130	6	10	170	-141 H = 8	1	10	189	182	5	4	118	121
1	8	208	-227	8	12	158	165	7	6	166	170					1	12	150	154	5	6	99	81
1	10	285	-293	8	14	198	185	7	10	203	-154	0	5	257	-273	2	1	316	360	5	8	108	89
1	12	387	-340	9	1	174	170	7	11	160	133	0	7	257	-230	2	2	56	-63				
1	14	220	-206	9	5	140	119	7	12	133	-128	0	9	95	-121	2	3	216	209 H = 11		
2	1	256	-241	9	6	166	-148	7	13	121	119	0	11	88	-104	2	4	78	-83				
2	3	131	-149	9	8	156	-141	8	0	306	281	0	13	241	-247	2	5	161	179	0	4	66	101
2	4	275	-276	9	10	140	-115	8	2	288	273	0	15	117	-135	2	9	101	80	1	1	46	49
2	6	398	-406	10	8	157	-128	8	4	202	187	1	2	78	-100	3	2	72	-69	1	5	78	99
2	7	286	-290	11	3	145	-128	8	6	154	146	1	4	148	-141	3	3	115	-115	1	6	65	-65
2	8	304	-305					9	9	117	-123	1	5	91	100	3	4	109	-108	1	7	70	62
2	10	250	-248 H = 6	10	0	152	-155	1	6	110	-120	3	5	110	-98	1	8	93	-96
2	11	158	154					10	2	142	-158	1	7	211	189	3	6	152	-155	3	1	92	-81
2	12	281	-270	0	0	707	718					1	9	155	154	3	8	194	-195	3	3	86	-82
2	14	276	-248	0	2	645	762 H = 7	1	11	59	113	3	10	126	-110	3	4	114	104
2	16	163	-168	0	10	270	257					1	13	190	171	3	12	125	-119	3	5	98	-85
3	2	516	517	0	13	136	-126	0	5	132	149	1	15	127	128	4	1	300	-301				
3	3	513	-512	0	16	144	-123	0	7	141	163	2	5	179	165	4	2	76	84				
3	4	468	452	1	4	215	-221	0	10	359	-346	2	6	153	145	4	3	197	-168				
3	5	424	-442	1	5	143	-147	0	12	231	-214	2	7	264	237	4	4	101	92				
3	6	204	227	1	6	233	-233	1	2	124	-150	2	9	203	199	4	5	184	-176				
3	7	200	-195	1	7	161	-152	1	3	316	-382	2	11	156	142	4	6	94	84				
3	8	261	269	1	8	122	141	1	4	111	-140	2	13	164	152	4	7	130	-120				
3	10	249	260	1	9	227	-251	1	6	80	-109	2	15	114	113	4	9	90	-100				
3	12	277	262	1	10	153	141	1	7	87	-95	3	1	152	-174	5	3	93	100				

9) A. Whitaker und J. W. Jeffery, Acta crystallogr. [Copenhagen] 23, 977 (1967).

Tab. 2. Atomparameter

a) Lageparameter und isotrope Temperaturfaktoren mit Standardabweichungen^{a)}

Atom	x/a	y/b	z/c	$B (\text{Å}^2)^b$
Cr	0.1704 (2)	0.25	0.0213 (1)	
C 1	-0.0251 (16)	0.25	0.0005 (7)	
C 2	0.1911 (11)	0.1134 (11)	-0.0484 (7)	
C 3	0.1395 (11)	0.1204 (12)	0.0939 (6)	
O 1	-0.1420 (12)	0.25	-0.0104 (8)	
O 2	0.1959 (10)	0.0297 (9)	-0.0921 (6)	
O 3	0.1159 (11)	0.0411 (10)	0.1377 (6)	
C 11	0.3959 (13)	0.25	0.0378 (6)	
C 12	0.4669 (14)	0.25	0.1131 (8)	3.2 (3)
C 13	0.3998 (16)	0.25	0.1778 (9)	4.3 (4)
O 14	0.6109 (13)	0.25	0.1067 (7)	5.2 (3)
C 14	0.6942 (17)	0.25	0.1725 (10)	4.7 (4)
N 1	0.4926 (10)	0.25	-0.0148 (7)	3.0 (2)
C 21	0.4802 (13)	0.25	-0.0950 (7)	2.7 (3)
C 22	0.5492 (11)	0.1243 (11)	-0.1244 (6)	3.9 (2)
C 23	0.5408 (14)	0.1255 (14)	-0.2109 (8)	5.6 (3)
C 24	0.6041 (25)	0.25	-0.2428 (15)	7.2 (6)

b) Anisotrope Temperaturparameter ($\cdot 10^4$)^{a,c)}

Atom	b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{12}	b_{13}	b_{23}
Cr	72 (2)	69 (2)	20 (1)	0	2 (1)	0
C 1	99 (16)	119 (20)	20 (6)	0	4 (6)	0
C 2	111 (14)	88 (13)	36 (4)	-14 (10)	2 (6)	-1 (5)
C 3	91 (12)	113 (14)	33 (5)	-10 (10)	8 (5)	13 (6)
O 1	93 (14)	177 (18)	54 (6)	0	8 (6)	0
O 2	200 (15)	128 (11)	56 (4)	-50 (10)	9 (7)	-34 (6)
O 3	188 (15)	164 (13)	64 (5)	-34 (11)	5 (7)	46 (7)
C 11	83 (13)	48 (12)	16 (5)	0	7 (5)	0

c) Länge und Lage der Hauptachsen der Temperatur-Ellipsoiden^{d)}

Atom	Achsenlänge (Å)	$\cos \alpha$	$\cos \beta$	$\cos \gamma$
Cr	0.176	-0.792	0	0.611
	0.187	0.611	0	0.792
	0.189	0	1	0
C 1	0.179	-0.229	0	0.973
	0.213	0.973	0	0.229
	0.248	0	1	0
C 2	0.201	0.590	0.807	-0.043
	0.232	0.733	-0.556	-0.392
	0.244	0.340	-0.200	0.919
C 3	0.185	0.770	0.394	-0.502
	0.226	0.637	-0.521	0.569
	0.262	0.037	0.757	0.652
O 1	0.203	0.990	0	0.139
	0.299	-0.139	0	0.990
	0.303	0	-1	0
O 2	0.200	0.333	0.831	0.445
	0.288	0.781	0.021	-0.624
	0.354	0.528	0.555	0.643
O 3	0.213	-0.370	-0.748	0.552
	0.300	0.920	-0.211	0.331
	0.374	-0.132	0.630	0.766
C 11	0.154	-0.388	0	0.922
	0.158	0	-1	0
	0.199	0.922	0	0.388

Tab. 2. (Forts.)

d) Berechnete Koordinaten der Wasserstoffatome

Atom	x/a	y/b	z/c	$B (\text{Å}^2)^e)$
H 11	0.597	0.25	0.005	3.5
H 21	0.371	0.25	-0.113	3.2
H 22	0.659	0.121	-0.107	4.5
H 23	0.494	0.039	-0.103	4.5
H 24	0.598	0.041	-0.232	6.0
H 25	0.431	0.119	-0.228	6.0
H 26	0.717	0.25	-0.232	7.7
H 27	0.587	0.25	-0.302	7.7
H 31	0.460	0.25	0.229	4.8
H 32	0.285	0.25	0.179	4.8
H 41	0.805	0.25	0.158	5.3
H 42	0.670	0.163	0.205	5.3

a) Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle.

b) Die ersten Atome der Tabelle sind mit anisotropen Temperaturparametern in Tab. 2. b) aufgeführt.

c) Die Temperaturfaktoren sind durch den Ausdruck gegeben:

$$T = \exp[-(h^2b_{11} + k^2b_{22} + l^2b_{33} + 2hkb_{12} + 2hbl_{13} + 2klb_{23})]$$

d) Die Richtungs-cosinusse beziehen sich auf ein rechtwinkliges Koordinatensystem, dessen Achsenrichtungen X, Y, Z mit den Richtungen der Kristallachsen zusammenfallen.

e) Mit diesen Werten für den Temperaturfaktor wurden die H-Atome in die abschließende Differenz-Fourier-Synthese eingesetzt.

Tab. 3. Die wichtigsten inner- und intermolekularen Abstände und Winkel

a) Bindungsabstände in Å^{a)}

Cr—C 1	1.88 (2)	C 12—O 14	1.36 (2)
Cr—C 2	1.88 (1)	O 14—C 14	1.42 (2)
Cr—C 3	1.87 (1)	C 11—N 1	1.32 (2)
Cr—C 11	2.15 (1)	N 1—C 21	1.45 (2)
C 1—O 1	1.12 (2)	C 21—C 22	1.52 (1)
C 2—O 2	1.16 (2)	C 22—C 23	1.56 (2)
C 3—O 3	1.15 (2)	C 23—C 24	1.51 (2)
C 11—C 12	1.51 (2)	C—H _{geschätzt}	1.08 ^{b)}
C 12—C 13	1.33 (2)	N—H _{geschätzt}	1.04 ^{b)}

b) Bindungswinkel in °^{a)}

C 1—Cr—C 2	88.2 (4)	Cr—C 11—C 12	124.2 (8)
C 1—Cr—C 3	89.2 (4)	Cr—C 11—N 1	126.0 (9)
C 1—Cr—C 11	176.5 (4)	C 12—C 11—N 1	109.8 (11)
C 2—Cr—C 3	88.2 (5)	C 11—C 12—C 13	125.2 (12)
C 2—Cr—C 11	89.4 (4)	C 11—C 12—O 14	111.5 (12)
C 2—Cr—CX 2	94.8 (5)	C 13—C 12—O 14	123.3 (14)
C 2—Cr—CX 3	176.0 (5)	C 12—O 14—C 14	118.7 (13)
C 3—Cr—C 11	93.3 (4)	C 11—N 1—C 21	131.4 (10)
C 3—Cr—CX 2	176.0 (5)	N 1—C 21—C 22	108.2 (7)
C 3—Cr—CX 3	88.8 (5)	C 22—C 21—CX 22	113.2 (10)
Cr—C 1—O 1	178.5 (12)	C 21—C 22—C 23	108.6 (10)
Cr—C 2—O 2	176.2 (10)	C 22—C 23—C 24	111.6 (13)
Cr—C 3—O 3	177.7 (10)	C 23—C 24—CX 23	113.2 (17)

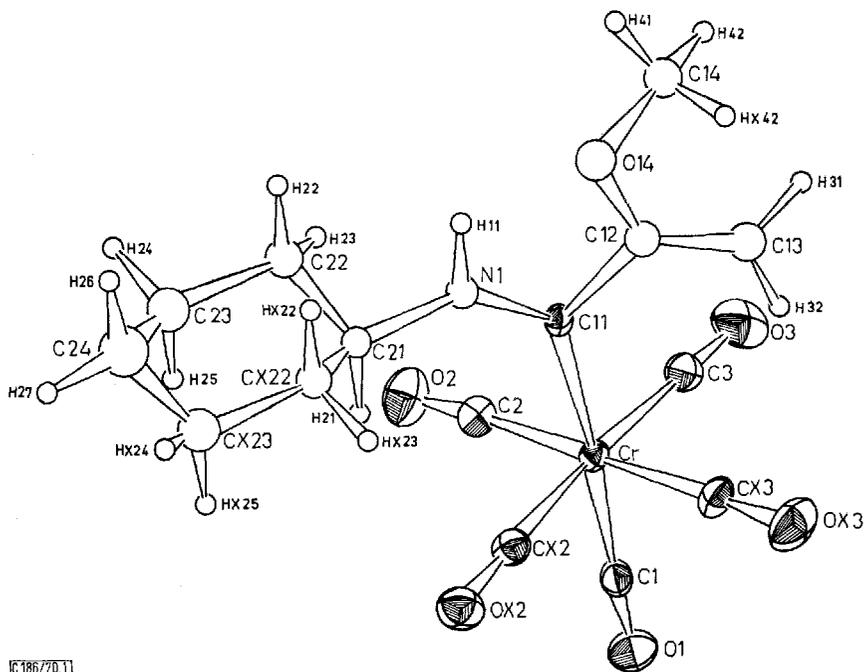
c) Kontaktabstände in Å

$\alpha)$ innermolekular		$\beta)$ intermolekular ^{c)}	
O 14—N 1	2.46	N 1—O 1	3.45
O 14—H 11	1.84	O 14—O 1	3.14
H 31—H 42	2.22	H 11—O 1	2.48
C 3—H 32	2.44		
O 2—H 21	2.80		
O 2—H 23	2.82		

a) Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle.

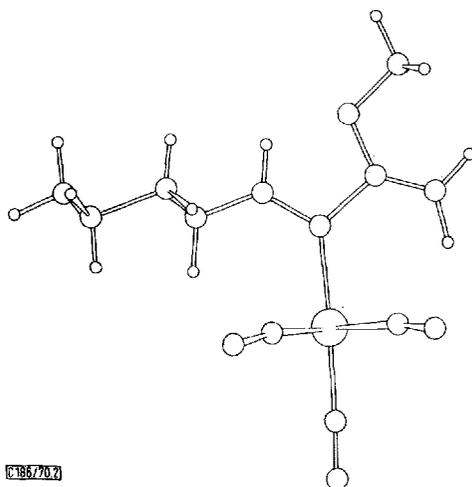
b) Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, Chem. Soc. Special Publ. No. 11, 1958; No. 18, 1965.

c) O 1 bezeichnet das Sauerstoffatom O 1 des um den Betrag der a -Achse in x -Richtung translatierten Moleküls.



[C186/701]

Abbild. 1. Die Geometrie von Pentacarbonyl-[cyclohexylamino-(1-methoxy-vinyl)-carben]-chrom(0) (1): Die Temperaturellipsoide aller Atome außer denen der Wasserstoffatome sind maßstabsgetreu gezeichnet, so daß ein Atom mit einer Wahrscheinlichkeit von 68% innerhalb des angedeuteten Ellipsoids zu finden ist.



[C186/702]

Abbild. 2. Ansicht des Moleküls 1 in einer Projektion auf die kristallographische Spiegelebene $y = 0.25$

Die Carben-Metall-Bindung

Der Cr—C_{Carben}-Abstand Cr—C₁₁ ist mit $2.15 \pm 0.01 \text{ \AA}$ nur wenig kürzer als ein Cr⁰—C_{sp²}-Einfachbindungsabstand (2.21 \AA)⁷⁾. Er ist wesentlich länger als der Cr—Carben-Abstand in allen bis jetzt untersuchten Carbenkomplexen des Chroms, in denen der Carbenligand Sauerstoff oder gar kein Heteroatom enthält^{5,6,8)}. Offensichtlich ist der d_π-p_π-Doppelbindungsanteil in der Chrom-Carben-Bindung nur klein, wenn der Carbenkohlenstoff starke p_π-p_π-Bindungen im Liganden ausbilden kann. Innerhalb der Fehlergrenzen sind die Cr—C_{Carben}-Abstände in **1** und in Pentacarbonyl-[diäthylamino-methyl-carben]-chrom(0)⁷⁾ (Cr—C_{Carben} $2.16 \pm 0.01 \text{ \AA}$) gleich lang.

Diese Beobachtung deutet an, daß der Vinylsubstituent am Carbenkohlenstoff keinen wesentlichen Einfluß auf die elektronischen Eigenschaften des Carbenliganden hat. Dementsprechend zeigt der Abstand C₁₁—C₁₂ den einer reinen Einfachbindung entsprechenden Wert von $1.51 \pm 0.02 \text{ \AA}$. Der C=C-Abstand in der Vinyläthergruppierung liegt mit $1.33 \pm 0.02 \text{ \AA}$ im Bereich einer reinen C=C-Doppelbindung, wie sie im Äthylen vorliegt ($1.330 - 1.335 \text{ \AA}$)¹⁰⁾, der Abstand C₁₂—O₁₄ ($1.36 \pm 0.02 \text{ \AA}$) stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit der für Divinyläther gefundenen C_{vinyl}—O-Bindungslänge von $1.40 \pm 0.03 \text{ \AA}$ überein¹¹⁾.

Die Bindung vom Carbenkohlenstoff zum Stickstoff C₁₁—N₁ ist mit $1.32 \pm 0.02 \text{ \AA}$ wesentlich kürzer als der Abstand N₁—C₂₁ vom Stickstoff zum Cyclohexyrligand, der mit $1.45 \pm 0.02 \text{ \AA}$ einem reinen C—N-Einfachbindungsabstand entspricht. Die Ähnlichkeit zwischen Carbenkomplexen und Carbonsäureamiden ist schon des öfteren betont worden¹²⁻¹⁴⁾. Tatsächlich ist der Abstand C₁₁—N₁ ähnlich kurz wie die C—N-Abstände in Acetanilid (1.354 \AA)¹⁵⁾ oder Formamid (1.376 \AA)¹⁶⁾ und deutet so auf einen beträchtlichen p_π-p_π-Doppelbindungsanteil in der Bindung C_{Carben}—N hin.

Konformation des Carbenliganden

Die Methylgruppe steht *s-cis* zur Vinyläthergruppierung, sie ist so gedreht, daß das Methylen-Wasserstoffatom H₃₁ in die Lücke zwischen den Methylwasserstoffatomen H₄₂ und HX₄₂ zeigt. Der Cyclohexyrligand liegt in Sesselform vor. Die mittlere Bindungslänge ($1.53 \pm 0.01 \text{ \AA}$) und die Mittelwerte der Bindungswinkel ($111.3 \pm 1.2^\circ$) und Torsionswinkel im Ring (55.7°) stimmen gut mit den für das Cyclohexan beobachteten Werten überein: $D_{C-C} = 1.528 \pm 0.005 \text{ \AA}$, $C-C-C = 111.55 \pm 0.15^\circ$, Torsionswinkel = 54.7° ^{17,18)}.

¹⁰⁾ D. R. Lide, Tetrahedron [London] **17**, 125 (1962).

¹¹⁾ Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, Chem. Soc. Special Publ. No. 11, 1958; No. 18, 1965.

¹²⁾ U. Klabunde und E. O. Fischer, J. Amer. chem. Soc. **89**, 7141 (1967).

¹³⁾ E. Moser und E. O. Fischer, J. organomet. Chem. **13**, 209 (1968).

¹⁴⁾ E. Moser und E. O. Fischer, J. organomet. Chem. **13**, 387 (1968).

¹⁵⁾ C. J. Brown, Acta crystallogr. [Copenhagen] **21**, 442 (1966).

¹⁶⁾ C. C. Costain und J. M. Dowling, J. chem. Physics **32**, 158 (1960).

¹⁷⁾ M. Davis und O. Hassel, Acta chem. scand. **17**, 1181 (1963).

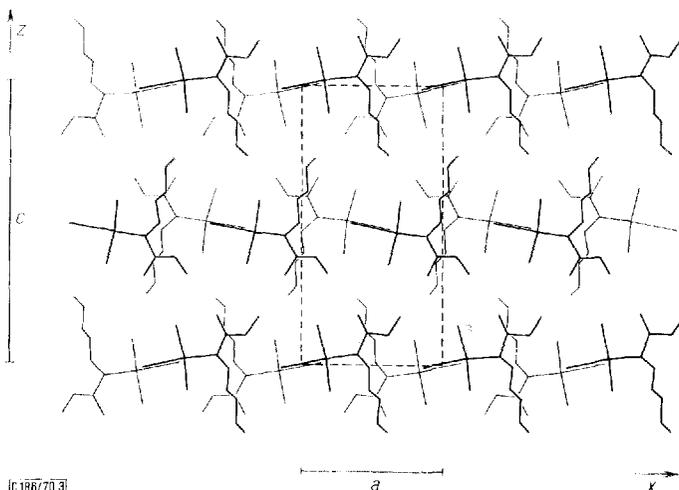
¹⁸⁾ M. Bixon und S. Lifson, Tetrahedron [London] **23**, 769 (1967).

Wasserstoffbrücken

Der Winkel, den die organischen Substituenten am Carbenkohlenstoffatom einschließen, ist wie in allen bis jetzt untersuchten Carbenkomplexen beträchtlich kleiner als der für ein sp^2 -hybridisiertes Kohlenstoffatom erwartete Wert von 120° . In der vorliegenden Verbindung dürfte für diese Abweichung neben elektronischen Ursachen auch das Vorliegen einer Wasserstoffbrückenbindung verantwortlich sein: Der Abstand von dem an das Stickstoffatom N_1 gebundenen Wasserstoffatom H_{11} zum Vinyläthersauerstoff O_{14} beträgt nur etwa 1.8 \AA , so daß zwischen diesen beiden Atomen sicher eine Wasserstoffbrückenbindung anzunehmen ist. Diese Brückenbindung begünstigt die weitgehend planare Anordnung des Liganden und führt zu einer Verkleinerung der Winkel in dem so entstehenden Ringsystem: $N_1C_{11}C_{12}O_{14}H_{11}$ ($N_1-C_{11}-C_{12} 110 \pm 1^\circ$, $C_{11}-C_{12}-O_{14} 111 \pm 1^\circ$) (siehe Abbild. 1).

Molekülgitter

Wahrscheinlich bildet das NH-Proton auch eine Wasserstoffbrücke zum Sauerstoffatom der axialen Carbonylgruppe des nächsten, um den Betrag der a -Achse verschobenen Moleküls. Der Abstand $O \cdots H$ zwischen diesen beiden Atomen ist mit 2.48 \AA kleiner als der van der Waals-Abstand von 2.6 \AA ¹⁹⁾. Auf diese Weise entstehen in der Richtung der a -Achse Molekülketten, die untereinander nur durch schwache van der Waals-Kräfte zusammengehalten werden. Abbild. 3 gibt die Packung der Moleküle im Kristall schematisch wieder.



Abbild. 3. Packung der Molekeln in der [010]-Projektion

Herrn Professor Dr. E. O. Fischer danken wir für die außerordentlich wohlwollende Förderung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, für die großzügige Unterstützung dieser Untersuchung. Herrn Dr. B. Deubzer möchten wir für die Züchtung von Einkristallen danken, dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, München, für die Überlassung von Rechenzeit.

¹⁹⁾ L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, 2. Aufl., S. 245, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1964. [186/70]