

Gottfried Huttner und Bernhard Krieg

Kristall- und Molekülstruktur von Pentacarbonyl-[dimethylamino(äthoxy)carben]-chrom(0)

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Universität München

(Eingegangen am 13. August 1971)

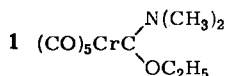
Pentacarbonyl-[dimethylamino(äthoxy)carben]-chrom(0) (1) kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $a = 11.84 \pm 0.01$, $b = 9.05 \pm 0.01$, $c = 6.49 \pm 0.008$ Å, $\alpha = 95.73 \pm 0.08^\circ$, $\beta = 105.21 \pm 0.08^\circ$, $\gamma = 89.84 \pm 0.08^\circ$, $Z = 2$. Die Struktur wurde nach der Schweratom-Methode ermittelt und nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Der Übereinstimmungsfaktor beträgt für die 2329 unabhängigen, von Null verschiedenen Struktur-faktoren $R = 0.054$. Das Metallatom ist annähernd oktaedrisch von fünf Carbonylgruppen und dem Carbenrest umgeben. Alle Atome des Carbenliganden liegen annähernd in einer Ebene, die nahezu senkrecht auf der Ebene der äquatorialen Carbonylgruppen steht. Die Bindung des Carbenkohlenstoffatoms zum Stickstoffatom zeigt mit 1.328 ± 0.005 Å einen stärkeren π -Bindungsanteil als die Carbenkohlenstoff-Sauerstoff-Bindung (1.346 ± 0.005 Å). Der Abstand $C_{\text{Carben}}-\text{Chrom}$ beträgt 2.133 ± 0.004 Å, die axiale $\text{Cr}-\text{C}_{\text{CO}}$ -Bindung (1.847 ± 0.005 Å) ist gegenüber den Abständen der äquatorialen $\text{Cr}-\text{C}_{\text{CO}}$ -Bindungen (Mittelwert: 1.89 Å) wesentlich verkürzt.

The Crystal and Molecular Structure of Pentacarbonyl[*dimethylamino(ethoxy)carbene*]-chromium(0)

Pentacarbonyl[*dimethylamino(ethoxy)carbene*]chromium(0) (1) crystallizes in space group $P\bar{1}$ with $a = 11.84 \pm 0.01$, $b = 9.05 \pm 0.01$, $c = 6.49 \pm 0.008$ Å, $\alpha = 95.73 \pm 0.08^\circ$, $\beta = 105.21 \pm 0.08^\circ$, $\gamma = 89.84 \pm 0.08^\circ$, $Z = 2$. The structure has been solved by the heavy atom method. Least squares refinement led to an agreement factor of $R = 0.054$ for 2329 independent nonzero observations. The metal atom is approximately octahedrally coordinated by five carbonyl groups and the carbene moiety. All atoms of the carbene ligand are approximately coplanar; this plane is nearly vertical to the plane defined by the equatorial carbonyl groups. The π -character is higher for the carbene carbon-nitrogen bond (1.328 ± 0.005 Å) than for the $C_{\text{carbene}}-\text{oxygen}$ linkage (1.346 ± 0.005 Å). The distance $C_{\text{carbene}}-\text{chromium}$ is 2.133 ± 0.004 Å; the axial $\text{Cr}-\text{C}_{\text{CO}}$ bond is considerably shortened (1.847 ± 0.005 Å) with respect to the distances found for the equatorial $\text{Cr}-\text{C}_{\text{CO}}$ bonds (average: 1.89 Å).

Übergangsmetall-Carben-Komplexe eignen sich wie kaum eine andere metallorganische Verbindungsklasse zur systematischen Untersuchung der Metall-Kohlenstoff-Bindung. Bereits geringe Veränderungen am Carbenliganden können große Änderungen im physikalisch-chemischen Verhalten eines Carben-Komplexes hervorrufen. Im Rahmen systematischer Untersuchungen zur Struktur dieser Verbindungen berichten wir hier über die vollständige dreidimensionale Röntgenstrukturanalyse von Pentacarbonyl-[dimethylamino(äthoxy)carben]-chrom(0) (1). Dieses von E. O. Fischer

und Winkler¹⁾ dargestellte Molekül enthält als erster Carben-chrom(0)-Komplex die Substituenten OC_2H_5 und $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ nebeneinander im Liganden. Der Einfluß dieser stark elektronenschiebenden Substituenten auf die Struktur sollte mit der vorliegenden Arbeit erklärt werden.



Kristalldaten

Pentacarbonyl-[dimethylamino(äthoxy)carben]-chrom(0) (1), $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{CrNO}_6$, Mol.-Gew. 293.1, triklin, $a = 11.84 \pm 0.01$, $b = 9.05 \pm 0.01$, $c = 6.49 \pm 0.008$ Å, $\alpha = 95.73 \pm 0.08^\circ$, $\beta = 105.21 \pm 0.08^\circ$, $\gamma = 89.84 \pm 0.08^\circ$, $V = 667 \pm 2$ Å³, $Z = 2$, $d_{\text{ber}} = 1.453 \pm 0.006$, $d_{\text{gem}} = 1.443 \pm 0.009$ gcm⁻³ (Flotation in einer wäßrigen Lösung von K_2HgJ_4), Raumgruppe: $\text{P}\bar{1}$, $F_{000} = 288$, Absorptionskoeffizient für Mo- K_α -Strahlung: $\mu = 9.0$ cm⁻¹. Die Aufstellung der Elementarzelle entspricht nicht den Standardforderungen, nach denen alle Winkel im direkten Achsensystem größer als 90° sein sollen. Aus der oben angegebenen Zelle läßt sich eine Standard-Elementarzelle durch die Transformation $a' = a - b$, $b' = b$ und $c' = c$ ableiten. Die so erhaltene primitive Zelle, die ebenfalls der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ angehört, hat die Zellkonstanten $a' = 16.03$ Å, $b' = b$, $c' = c$; $\alpha' = \alpha$, $\beta' = 97.90^\circ$, $\gamma' = 132.15^\circ$. Alle Rechnungen wurden jedoch mit der Zelle $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ durchgeführt, auf die sich demgemäß alle weiteren Angaben beziehen. Die Gitterkonstanten wurden aus Präzessionsaufnahmen der Ebenen $hk0$, $h0l$ und $0kl$ zweier verschiedener Kristalle erhalten (Mo- K_α ; $\lambda = 0.71069$ Å).

Sammeln der Meßdaten

Ein Kristall mit den Abmessungen $0.65 \times 0.4 \times 0.4$ mm, dessen lange Wachstumsachse mit der Richtung der c^* -Achse zusammenfiel, wurde unter Stickstoff in eine Glaskapillare eingeschmolzen. Auf einem Weissenberg-Diffraktometer (Fa. Stoe) wurden im Bereich $0.0 \leq \sin \vartheta / \lambda \leq 0.7$ Daten in den Schichten hkn für $0 \leq n \leq 8$ gesammelt. Die weiße Strahlung der verwendeten Molybdän-Röhre wurde durch einen Graphit-Monochromator entfernt, der Pulshöhen-Diskriminator der Zählkette wurde so eingestellt, daß 90% der Mo- K_α -Strahlung registriert wurden. Für die Intensitäten aller Reflexe, deren Betrag größer war als ihre dreifache Standardabweichung, wurde eine experimentelle Absorptionskorrektur²⁾ durchgeführt. Die korrigierten Intensitäten wurden anschließend mit dem Lorenz- und dem Polarisationsfaktor multipliziert und in Strukturfaktoren umgerechnet. Nach Durchsicht der Graphen, die während der Messung gemacht worden waren, wurden etwa 50 offensichtlich fehlerhaft gemessene Werte aus dem Datensatz entfernt. Es verblieben danach insgesamt 2329 unabhängige, von Null verschiedene Strukturfaktoren, die die Grundlage dieser Strukturanalyse bilden.

1) Eine vorläufige Mitteilung über Darstellung und Struktur enthält: E. O. Fischer, E. Winkler, C. G. Kreiter, G. Huttner und B. Krieg, *Angew. Chem.*, im Erscheinen.

2) A. C. T. North, D. C. Phillips und F. S. Matthews, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] A 24, 351 (1968).

Strukturanalyse und Verfeinerung

Die Lage der Chromatome wurde aus einer dreidimensionalen Patterson-Synthese entnommen. In einer dreidimensionalen Fourier-Synthese, zu deren Berechnung die Strukturaktoren mit den für die Schweratome berechneten Phasen versehen wurden, konnten alle Atome außer den Wasserstoffatomen lokalisiert werden ($R = 0.42$).

In sieben Zyklen blockweiser Verfeinerung (ein Block für die 9 Skalenfaktoren und einen allgemeinen Temperaturfaktor, je ein Block für die drei Lageparameter und den isotropen Temperaturfaktor jedes Atoms) wurde ein Übereinstimmungsfaktor von $R = 0.11$ erreicht. In fünf Zyklen blockweiser anisotroper Verfeinerung (je ein Block für die neun Parameter eines Atoms) sank der Übereinstimmungsfaktor auf $R = 0.060$. In einer dreidimensionalen Differenz-Fourier-Synthese konnten nun die Lagen sämtlicher Wasserstoffatome erkannt werden. Für die folgenden Rechnungen wurden die Wasserstoffatome in ihren berechneten Positionen eingesetzt. Die Koordinaten der Methylenwasserstoffatome wurden unter der Annahme tetraedrischer Konfiguration am Methylenkohlenstoffatom berechnet; die Lage der Methylprotonen wurde an die für sie gefundenen Positionen unter der Annahme tetraedrischer Symmetrie angepaßt. Für den C—H-Abstand wurde ein Wert von 1.09 Å angenommen. Die Abweichung der berechneten von den gefundenen Wasserstofflagen betrug maximal 0.09 Å. Zwei weitere Rechengänge, in denen in einem anisotropen Modell die Parameter aller Atome außer denen der Wasserstoffatome blockweise (s. oben) angepaßt wurden, brachten den Übereinstimmungsfaktor auf $R = 0.054$. Abschließend wurden die Skalenfaktoren zusammen mit einem allgemeinen Temperaturfaktor dem verbesserten Modell angepaßt; die Verfeinerung der Parameter aller Atome außer Wasserstoff in einer vollen Matrix ergab das endgültige Strukturmodell ($R = 0.054$). Keine der im letzten Rechengang ermittelten Parameterveränderungen war größer als 6/10 der entsprechenden Standardabweichungen. In den drei letzten Anpassungszyklen war das Gewicht $w^{1/2}$ einer Beobachtung F_o nach $w^{1/2} = 1 / (0.0003 \times F_o^2 - 0.02 \times F_o + 0.8)$ berechnet worden. Dieses Gewichtsschema ergab hinreichend konstante Mittelwerte für $w \times \Delta F^2$ im gesamten Größenbereich von F_o . Mit einer Differenz-Fourier-Synthese wurden die Berechnungen abgeschlossen. Die Restelektronendichte betrug maximal $\pm 0.5 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Die Streufaktorkurven für alle Atome wurden einer Arbeit von *Hanson et al.* entnommen³⁾. Sämtliche Rechnungen wurden an einem Telefunken TR440-Rechner mit Algol-Programmen durchgeführt⁴⁾.

Ergebnisse

Abbild. 1 zeigt eine Ansicht des Moleküls. Die Bezeichnung einzelner Atome in Text und Tabellen entspricht der in Abbild. 1 gezeigten. Tab. 1 enthält eine Gegenüber-

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

⁴⁾ Das Fourier-Programm und das Programm zur Anpassung von Ebenen waren lokale Versionen von Algorithmen aus der Universität Manchester; alle übrigen Programme stammten aus dem eigenen Arbeitskreis.

Tab. 2. Atomparameter

a) Lageparameter mit Standardabweichungen^{a)}

Atom	x/a	y/b	z/c
Cr	0.2808(1)	0.3427(1)	0.1093(1)
C(1)	0.3387(5)	0.5145(5)	0.0384(8)
C(2)	0.1377(4)	0.3809(5)	-0.0819(8)
C(3)	0.2404(4)	0.4579(5)	0.3390(8)
C(4)	0.4299(4)	0.3257(5)	0.3025(7)
C(5)	0.3228(4)	0.2437(5)	-0.1282(8)
O(1)	0.3749(4)	0.6209(4)	-0.0096(7)
O(2)	0.0535(4)	0.4114(6)	-0.2030(7)
O(3)	0.2203(4)	0.5325(4)	0.4759(7)
O(4)	0.5194(3)	0.3231(5)	0.4231(7)
O(5)	0.3471(4)	0.1904(5)	-0.2762(7)
C(10)	0.2246(3)	0.1413(4)	0.2010(7)
O(10)	0.1249(3)	0.1197(3)	0.2578(6)
C(11)	0.0346(4)	0.2276(6)	0.2395(13)
C(12)	-0.0653(5)	0.1583(7)	0.2945(12)
N	0.2822(3)	0.0156(4)	0.2274(6)
C(20)	0.2415(5)	-0.1117(6)	0.3170(12)
C(21)	0.3933(5)	-0.0110(5)	0.1747(10)

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

Atom	b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{12}	b_{13}	b_{23}
Cr	52(1)	79(1)	160(1)	7(1)	27(1)	10(1)
C(1)	106(5)	113(6)	270(15)	4(4)	65(7)	8(7)
C(2)	77(4)	160(7)	250(14)	33(4)	41(6)	42(8)
C(3)	72(4)	118(6)	237(13)	0(3)	44(6)	0(7)
C(4)	71(4)	112(5)	239(13)	-5(3)	37(6)	17(6)
C(5)	79(4)	137(6)	256(15)	16(4)	43(6)	16(7)
O(1)	194(6)	126(5)	463(16)	-22(4)	145(8)	46(7)
O(2)	98(4)	348(10)	360(14)	72(5)	-2(6)	123(9)
O(3)	121(4)	201(6)	374(14)	-5(4)	101(6)	-98(7)
O(4)	78(3)	211(6)	431(15)	-3(3)	-28(6)	32(8)
O(5)	157(5)	273(8)	283(12)	57(5)	90(7)	-42(8)
C(10)	55(3)	105(5)	195(11)	3(3)	35(5)	2(6)
O(10)	72(3)	120(4)	426(13)	9(2)	89(5)	48(6)
C(11)	70(4)	159(8)	729(32)	29(4)	134(10)	105(12)
C(12)	77(5)	228(10)	605(28)	12(5)	133(10)	72(13)
N	73(3)	93(4)	301(12)	14(3)	59(5)	34(5)
C(20)	110(5)	126(7)	577(28)	24(5)	115(10)	115(11)
C(21)	90(4)	125(6)	488(22)	38(4)	99(8)	53(9)

Tab. 2. (Forts.)

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

Atom	Achsenlänge (Å)	cos α	cos β	cos γ
Cr	0.171	-0.576	0.597	0.558
	0.179	-0.184	0.571	-0.801
	0.191	-0.797	-0.564	-0.219
C(1)	0.211	0.290	-0.746	-0.599
	0.225	-0.388	-0.664	0.639
	0.267	0.875	-0.048	0.482
C(2)	0.202	0.784	-0.556	0.278
	0.219	-0.375	-0.065	0.925
	0.275	0.496	0.829	0.259
C(3)	0.202	0.563	-0.411	-0.717
	0.216	0.777	0.560	0.289
	0.232	0.282	-0.720	0.635
C(4)	0.205	-0.698	-0.701	0.147
	0.217	0.061	-0.263	-0.963
	0.224	0.714	-0.663	0.226
C(5)	0.212	-0.766	0.505	0.398
	0.227	0.287	-0.285	0.914
	0.248	0.575	0.815	0.074
O(1)	0.206	-0.340	-0.900	0.273
	0.278	-0.430	0.407	0.806
	0.370	0.837	-0.156	0.525
O(2)	0.190	0.638	-0.381	0.669
	0.305	0.706	-0.059	-0.706
	0.394	0.308	0.923	0.231
O(3)	0.193	0.439	-0.524	-0.730
	0.277	0.881	0.411	0.234
	0.346	0.177	-0.746	0.642
O(4)	0.204	-0.790	-0.004	-0.613
	0.294	0.014	1.000	-0.024
	0.333	-0.613	0.027	0.790
O(5)	0.194	-0.450	0.370	0.813
	0.302	0.672	-0.459	0.581
	0.375	0.588	0.808	-0.042
C(10)	0.181	-0.801	0.277	0.531
	0.197	0.598	0.320	0.735
	0.214	-0.034	-0.906	0.422
O(10)	0.193	-0.972	-0.078	0.222
	0.217	0.104	-0.989	0.109
	0.294	0.211	0.129	0.969
C(11)	0.176	0.982	-0.171	-0.074
	0.243	-0.154	-0.969	0.195
	0.384	0.105	0.180	0.978
C(12)	0.181	-0.979	-0.037	0.199
	0.299	0.083	-0.971	0.227
	0.352	-0.184	-0.238	-0.954
N	0.188	0.413	-0.910	0.029
	0.207	-0.840	-0.368	0.399
	0.249	0.352	0.189	0.917
C(20)	0.201	-0.038	-0.958	0.284
	0.246	0.978	-0.094	-0.186
	0.350	0.205	0.271	0.941
C(21)	0.185	0.706	-0.705	-0.062
	0.250	-0.657	-0.686	0.313
	0.316	0.264	0.180	0.948

Tab. 2. (Forts.)
d) Koordinaten der Wasserstoffatome

Atom	x/a	y/b	z/c
H(11)	0.0076	0.2583	0.0758
H(12)	0.0665	0.3263	0.3503
H(13)	-0.1057	0.0713	0.1682
H(14)	-0.0342	0.1101	0.4461
H(15)	-0.1296	0.2423	0.3098
H(18)	0.1520	-0.1428	0.2272
H(19)	0.2982	-0.2056	0.3051
H(20)	0.2443	-0.0809	0.4850
H(21)	0.4568	-0.0484	0.3128
H(22)	0.4257	0.0916	0.1331
H(23)	0.3806	-0.0960	0.0388

- a) Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle.
 b) Temperaturfaktoren sind definiert durch den Ausdruck: $T = \exp -(h^2b_{11} + k^2b_{22} + l^2b_{33} + 2hkb_{12} + 2hbl_{13} + 2klb_{23})$.
 c) Die Richtungscosinus beziehen sich auf ein rechtwinkliges Koordinatensystem X Y Z, dessen X-Achse mit der a-Achse des Kristalls zusammenfällt. Die Y-Achse liegt in der a,b-Ebene und die Z-Achse weist in die Richtung von c^* .

Tab. 3. Die wichtigsten inner- und intermolekularen Abstände und Winkel^{a)}

a) Bindungsabstände in Å mit Standardabweichungen

Cr—C(1)	1.847(5)	C(4)—O(4)	1.142(5)
Cr—C(2)	1.873(5)	C(5)—O(5)	1.136(6)
Cr—C(3)	1.897(5)	C(10)—N	1.328(5)
Cr—C(4)	1.893(5)	C(10)—O(10)	1.346(5)
Cr—C(5)	1.884(5)	O(10)—C(11)	1.435(6)
Cr—C(10)	2.133(4)	C(11)—C(12)	1.480(7)
C(1)—O(1)	1.158(6)	N—C(20)	1.477(6)
C(2)—O(2)	1.148(6)	N—C(21)	1.456(6)
C(3)—O(3)	1.137(5)	C—H _{ber.}	1.09

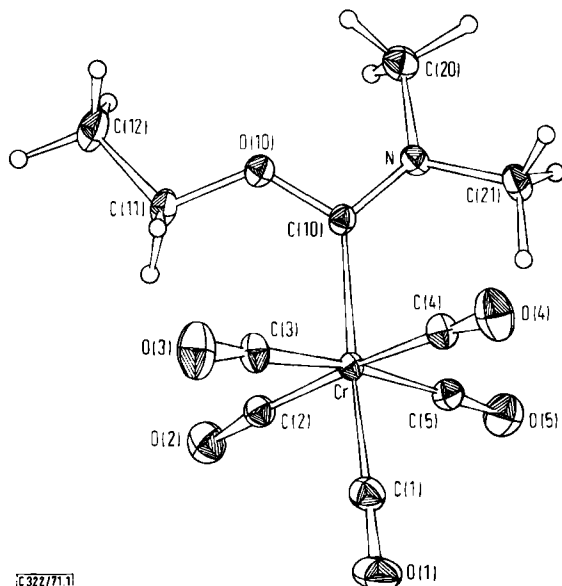
b) Bindungswinkel in ° mit Standardabweichungen

C(1)—Cr—C(2)	87.2(2)	C(5)—Cr—C(10)	92.7(2)
C(1)—Cr—C(3)	88.4(2)	Cr—C(1)—O(1)	178.8(4)
C(1)—Cr—C(4)	87.0(2)	Cr—C(2)—O(2)	175.7(5)
C(1)—Cr—C(5)	86.8(2)	Cr—C(3)—O(3)	176.4(4)
C(1)—Cr—C(10)	176.5(2)	Cr—C(4)—O(4)	176.4(4)
C(2)—Cr—C(3)	91.6(2)	Cr—C(5)—O(5)	176.5(5)
C(2)—Cr—C(4)	173.9(2)	Cr—C(10)—N	128.0(3)
C(2)—Cr—C(5)	87.0(2)	Cr—C(10)—O(10)	126.2(3)
C(2)—Cr—C(10)	96.2(2)	N—C(10)—O(10)	105.7(3)
C(3)—Cr—C(4)	86.4(2)	C(10)—N—C(20)	123.6(4)
C(3)—Cr—C(5)	175.1(2)	C(10)—N—C(21)	123.8(4)
C(3)—Cr—C(10)	92.1(2)	C(20)—N—C(21)	112.7(4)
C(4)—Cr—C(5)	94.6(2)	C(10)—O(10)—C(11)	123.0(4)
C(4)—Cr—C(10)	89.7(2)	O(10)—C(11)—C(12)	107.2(4)

- a) Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Standardabweichung in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle.

Strukturbeschreibung

Wie in allen Carben-Komplexen von Chrom(0), deren Strukturen bislang untersucht wurden⁵⁻¹⁰⁾, ist auch in Pentacarbonyl-[dimethylamino(äthoxy)carben]-chrom(0) (1) das Zentralatom annähernd oktaedrisch von sechs Liganden umgeben (Abbild. 1).



Abbild. 1. Die Geometrie von Pentacarbonyl-[dimethylamino(äthoxy)carben]-chrom(0). Die 68%-Wahrscheinlichkeit-Schwingungsellipsoide aller Atome außer denen der Wasserstoffe sind maßstabsgetreu gezeichnet

Der Carbenrest ist über das Kohlenstoffatom C(10) an das Chrom gebunden. Das Carben-Kohlenstoffatom und das Chromatom liegen zusammen mit der C₂N-Gruppierung des Dimethylamino-Substituenten und dem C₂O-Fragment der Äthoxygruppe ungefähr in einer Ebene. Diese Ebene steht annähernd senkrecht auf der von den äquatorialen Carbonylgruppen gebildeten Ebene und verläuft etwa in Richtung der Winkelhalbierenden zwischen C(2)–Cr–C(3) bzw. C(4)–Cr–C(5) (Abbild. 1).

Der Cr(CO)₅-Rest

Die Geometrie des Cr(CO)₅-Restes weicht in der für (Carben)Cr(CO)₅-Komplexe typischen Weise geringfügig von der für ein ideales Koordinationsoktaeder erwarteten Anordnung ab. Die Winkel zwischen der axialen Cr–C_{CO}-Bindung Cr–C(1) und den äquatorialen Cr–C_{CO}-Bindungen Cr–C(2) . . . Cr–C(5) sind alle kleiner als 90°

- 5) O. S. Mills und A. D. Redhouse, *J. chem. Soc. [London] A* **1969**, 1274.
- 6) O. S. Mills und A. D. Redhouse, *J. chem. Soc. [London] A* **1968**, 642.
- 7) G. Huttner, S. Schelle und O. S. Mills, *Angew. Chem.* **81**, 536 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 515 (1969).
- 8) P. E. Baikie, E. O. Fischer und O. S. Mills, *Chem. Commun.* **1967**, 1199.
- 9) G. Huttner und S. Lange, *Chem. Ber.* **103**, 3149 (1970).
- 10) J. A. Connor und O. S. Mills, *J. chem. Soc. [London] A* **1969**, 334.

(Mittelwert: $87.4 \pm 0.7^\circ$ ¹¹⁾); dementsprechend liegt das Metallatom 0.09 \AA über der durch die Kohlenstoffatome der äquatorialen Carbonylgruppen definierten Ebene. Die Sauerstoffatome der äquatorialen Carbonylgruppen weichen im Mittel um $0.12 \pm 0.02 \text{ \AA}$ ¹¹⁾ von dieser Ebene ab und liegen auf der dem Carbenliganden abgewandten Seite. Die $\text{Cr}-\text{C}_{\text{CO}}-\text{O}$ -Winkel betragen für die Carbonylgruppen $(\text{CO})_2 \dots 5$ im Mittel $176.2 \pm 0.5^\circ$ ¹¹⁾. Die Abwinkelung der $\text{Cr}-\text{C}-\text{O}$ -Gruppierungen erfolgt dabei senkrecht zur Ebene der äquatorialen Kohlenstoffatome, so daß der Abstand zwischen dem Carbenliganden und den Sauerstoffatomen der äquatorialen Carbonylgruppen weiter vergrößert wird.

Die mittlere Metall- C_{CO} -Bindungslänge ist mit 1.879 \AA deutlich kürzer als der entsprechende Wert in Chromhexacarbonyl ($1.909 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ¹²⁾), wie dies zu erwarten ist, wenn eine Carbonylgruppe des Chromhexacarbonyls durch einen Liganden ersetzt wird, der ein größeres Donor/Akzeptor-Verhältnis aufweist als eine CO-Gruppe.

Zwei deutlich verschiedene Klassen von $\text{Cr}-\text{C}_{\text{CO}}$ -Bindungslängen werden im Komplex beobachtet: Die Bindungsabstände zu den Kohlenstoffatomen C(2), C(3), C(4) und C(5) der äquatorialen Carbonylgruppen, die mit einer Genauigkeit von 0.005 \AA bestimmt werden konnten, unterscheiden sich höchstens um 4 Standardabweichungen voneinander (Mittelwert: $1.887 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ¹¹⁾), sie sind jedoch jeweils 5–10 Standardabweichungen länger als die Bindung $\text{Cr}-\text{C}(1)$ ($1.847 \pm 0.005 \text{ \AA}$). Dieser Längenunterschied kann auf den geometrischen *trans*-Effekt des Carbenliganden zurückgeführt werden. Die Kohlenstoffatome der äquatorialen Carbonylgruppen haben alle annähernd gleiche Umgebung und auf jeden Fall eine Carbonylgruppe als Liganden in *trans*-Stellung. Das Kohlenstoffatom C(1) der axialen Carbonylgruppe befindet sich in *cis*-Stellung zu vier Carbonylgruppen und hat den Carbenrest als *trans*-Liganden. Unter der Voraussetzung, daß die zu einem Liganden L *trans*-ständige Metall- C_{CO} -Bindung um so kürzer wird, je schwächer die π -Akzeptoreigenschaften des Liganden L sind, läßt sich auch aus dieser Beobachtung der Schluß ziehen, daß der Carbenrest ein schwächerer π -Akzeptor ist als eine Carbonylgruppe.

Die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse für axiale und äquatoriale CO-Gruppen spiegeln sich auch in den $\text{C}_{\text{CO}}-\text{O}$ -Bindungslängen wider. Der Abstand C(1)–O(1) scheint mit $1.158 \pm 0.006 \text{ \AA}$ deutlich länger zu sein als die $\text{C}_{\text{CO}}-\text{O}$ -Abstände der äquatorialen Carbonylgruppen (Mittelwert: $1.141 \pm 0.006 \text{ \AA}$ ¹¹⁾). Dies stimmt mit der Erwartung überein, daß die C–O-Bindung eines Metall-Carbonyl-Fragments um so länger sein sollte, je stärker der Rückbindungsanteil an der Metall- C_{CO} -Bindung ist.

Die Carben-Metall-Bindung

Das Carbenkohlenstoffatom C(10) liegt mit seinen Substituentenatomen Cr, N und O(10) innerhalb 0.03 \AA in einer Ebene, die annähernd senkrecht auf der besten Ebene der äquatorialen Kohlenstoffatome C(2) .. C(4) steht (84.5°).

¹¹⁾ Fehler für Mittelwerte bezeichnen den aus den Abweichungen der Einzelmessungen vom ungewichteten Mittelwert berechneten Fehler der Einzelmessung. Falls der so berechnete Fehler kleiner war als die auf dem Weg über die inverse Normalgleichungsmatrix erhaltenen Standardabweichungen, wurde als Fehler für den Mittelwert die größte der entsprechenden Standardabweichungen angegeben.

¹²⁾ A. Whitaker und J. W. Jeffery, Acta crystallogr. [Copenhagen] 23, 977 (1967).

Der Abstand vom Chrom zum Carbenkohlenstoff, Cr—C(10), beträgt $2.133 \pm 0.004 \text{ \AA}$ ¹³⁾. Er liegt damit im Bereich der Cr—C_{Carben}-Bindungslängen, die für Carben-Chrom(0)-Komplexe gefunden wurden, in denen das Carbenkohlenstoffatom sein Elektronendefizit eher durch Ausbildung starker p_π-p_π-Bindungen zu den Heteroatomen des Carbenliganden als durch d_π-p_π-Rückbindung aus dem Metall deckt.

Wie in allen bislang in diesem Zusammenhang untersuchten Carben-chrom(0)-Komplexen (Tab. 4) sind die Abstände des Carbenkohlenstoffatoms zu den Heteroatomen Sauerstoff (C(10)—O(10) $1.346 \pm 0.005 \text{ \AA}$) und Stickstoff (C(10)—N $1.328 \pm 0.005 \text{ \AA}$) gegenüber den entsprechenden Einfachbindungsabständen¹⁴⁾ wesentlich verkürzt.

Tab. 4. Chrom(0)-Derivate *N*- und *O*-substituierter Carbene. Gegenüberstellung der π-Bindungsordnungen p_{CN} bzw. p_{CO} und des Chrom-Carben-Abstands d_{Cr-C}^{a)}

Nr.	β ^{c)} [Grad]	d _{CN} [Å]	d _{CO} [Å]	p _{CN} ^{b)}	p _{CO} ^{b)}	d _{Cr-C} [Å]	Verbindung	Lit.
1	114(1)	—	1.32(2)	—	0.4	2.00(2)	<i>cis</i> -Tetracarbonyl-(triphenylphosphin)-[methyl(methoxy)-carben]-chrom(0)	5)
2	104(2)	—	1.33(2)	—	0.3	2.04(3)	Pentacarbonyl-[phenyl(methoxy)-carben]-chrom(0)	6)
3	115	1.33(3)	—	0.6	—	2.09(2)	Pentacarbonyl-[methyl(methylamino)-carben]-chrom(0)	8)
4	105.7(3)	1.328(5)	1.346(5)	0.66	0.22	2.133(4)	Pentacarbonyl-[dimethylamino(äthoxy)-carben]-chrom(0) (1)	diese Arbeit
5	109.8(11)	1.32(2)	—	0.7	—	2.15(1)	Pentacarbonyl-[(1-methoxy-vinyl)-cyclohexylamino-carben]-chrom(0)	9)
6	114.3(4)	1.31(1)	—	0.8	—	2.16(1)	Pentacarbonyl-[methyl-(diäthylamino)-carben]-chrom(0)	10)

a) Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichung in Einheiten der letzten, jeweils angegebenen Dezimalstelle.

b) Die Umrechnung der Bindungslängen d_{CN} und d_{CO} in π-Bindungsordnungen erfolgte nach den von Häfelinger vorgeschlagenen Formeln: *G. Häfelinger*, Chem. Ber. 103, 2941 (1970).

c) β bezeichnet den Winkel, den die organischen Substituenten am Carbenkohlenstoffatom einschließen.

Tab. 4 läßt als Regel erkennen, daß die Carbenkohlenstoff-Chrom-Bindung um so länger wird, je höher der Doppelbindungsanteil der Bindung des Carbenkohlenstoffs zu den Heteroatomen wird. Einen solchen Zusammenhang sollte man erwarten, wenn die Rückbindung vom Metall zum Carbenrest für die Verkürzung des Metall-Kohlenstoff-Abstandes gegenüber einem Metall-Kohlenstoff-Einfachbindungsabstand alleine oder wenigstens wesentlich verantwortlich wäre. In der hier beschriebenen Struktur beträgt der Doppelbindungsanteil der C—N- und der C—O-Bindung zusammengerechnet

13) Rechnet man den Fehler der Zellkonstanten in den Fehler dieses Wertes ein, so erhält man als Standardabweichung $\sigma = 0.005 \text{ \AA}$.

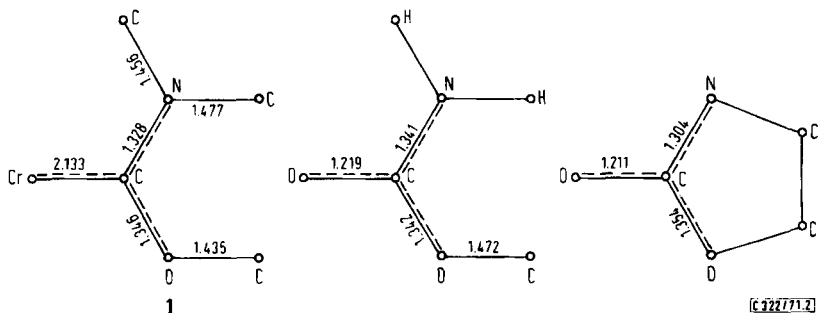
14) Diese Arbeit und Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, Chem. Soc., Special Publ. No. 11, 1958; No. 18, 1965.

knapp 0,9; man sollte daher erwarten, daß der Cr—C_{Carben}-Abstand noch länger wäre als in Chrom(0)-Komplexen einfach aminosubstituierter Carbene. Tab. 4 zeigt, daß eher das Gegenteil der Fall ist.

Diese Beobachtung zeigt, daß auch die Erhöhung des Donorcharakters eines Carbenliganden zur Verkürzung des Metall-C_{Carben}-Abstandes führen kann. Als Nachweis für eine beträchtliche Donorstärke des Liganden im untersuchten Komplex kann der oben beschriebene *trans*-Effekt angesehen werden.

Das σ -Bindungsgerüst des Carbenliganden weicht von dem der meisten anderen Carbenreste ab: Der Winkel β , den die organischen Substituenten am Carbenkohlenstoffatom einschließen, beträgt nur $105,7 \pm 0,3^\circ$ im Vergleich zu $111 - 115^\circ$ in den übrigen stickstoffhaltigen Carbenkomplexen (Tab. 4). Wegen der annähernd spiegel-symmetrischen ebenen Anordnung der Substituentenatome am Carbenkohlenstoff läßt sich der s-Charakter desjenigen Kohlenstoff-Valenz-Orbitals, das in die Richtung des Metalls weist, als Funktion des Winkels β berechnen. Es ergibt sich für einen Winkel β von $105,7^\circ$ ein s-Anteil von 0,42 im Vergleich zu 0,33 für ein symmetrisches sp²-Hybrid mit $\beta = 120^\circ$. Ein ähnlich hoher s-Charakter dieses Orbitals wurde bislang nur bei Pentacarbonyl-[phenyl(methoxy)carben]-chrom(0) erreicht, bei dem der Winkel β 104° beträgt. Ob der s-Charakter dieses Orbitals einen Einfluß auf die Metall-Kohlenstoff-Bindungslänge hat, läßt sich anhand der wenigen bislang vorliegenden Daten noch nicht entscheiden.

Wie bei der Interpretation der Strukturanalysen anderer Chrom(0)-Carben-Komplexe drängt sich auch hier der Vergleich des Strukturfragmentes Cr—C(R¹ R²) mit der Geometrie von Verbindungen des Typs O=C(R¹R²) auf. Abbild. 2 stellt die Struk-



Abbild. 2. Vergleich der Geometrie des Carben-Chrom-Fragments von 1 mit den Strukturen von Äthylcarbammat und Oxazolidinon-(2)

tur des untersuchten Komplexes den Geometrien von Äthylcarbammat¹⁵⁾ und Oxazolidinon-(2)¹⁶⁾ gegenüber. Die Übereinstimmung einander entsprechender Abstandswerte ist erstaunlich gut und entspricht der weitgehenden Analogie im physikalisch-chemischen Verhalten von komplex gebundenen Carbenen und Amiden bzw. Estern¹⁷⁾.

¹⁵⁾ B. H. Bracher und R. W. Small, Acta crystallogr. [Copenhagen] **23**, 410 (1967).

¹⁶⁾ J. W. Turley, Acta crystallogr. [Copenhagen] **A 25**, 130 (1969).

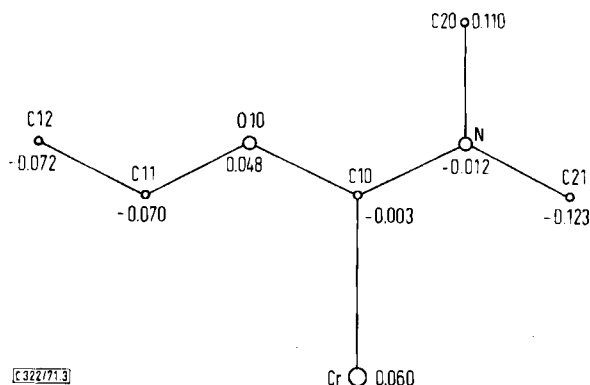
¹⁷⁾ E. Moser und E. O. Fischer, J. organomet. Chem. **13**, 387 (1968).

Die Röntgenstrukturanalyse des Platinkomplexes Dichlor-(triäthylphosphin)-[anilino(äthoxy)carben]-platin(II)¹⁸ hatte für die $C_{\text{Carben}}-\text{N}$ - und $C_{\text{Carben}}-\text{O}$ -Bindungslängen Werte von jeweils $1.32 \pm 0.03 \text{ \AA}$ ergeben; diese Abstände stimmen innerhalb der für den Platinkomplex angegebenen Fehlergrenzen mit den entsprechenden Abständen im Chrom-Komplex **1** überein.

Die Abstände $\text{N}-\text{C}(20)$ und $\text{N}-\text{C}(21)$ in **1** liegen mit einem Mittelwert von $1.46 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ¹¹⁾ in dem Bereich, der für $\text{C}-\text{N}$ -Einfachbindungen typisch ist. Ebenso entspricht der Abstand $\text{C}(11)-\text{O}(10)$ mit $1.435 \pm 0.006 \text{ \AA}$ einem $\text{C}-\text{O}$ -Einfachbindungsabstand. Der für die Bindung $\text{C}(11)-\text{C}(12)$ gefundene Abstandswert von $1.480 \pm 0.007 \text{ \AA}$ ist für eine $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{C}_{\text{sp}^3}$ -Bindung überraschend kurz. Wir führen dies auf den Einfluß der Temperaturbewegung im Kristall zurück, die diesen Abstand kürzer erscheinen läßt als er in Wirklichkeit ist¹⁹⁾, zumal die längste Hauptachse des Schwingungsellipsoids von $\text{C}(12)$ (Tab. 2) nahezu senkrecht auf der Bindung $\text{C}(11)-\text{C}(12)$ steht.

Molekülkonformation

Die Ebene, die durch die Atome $\text{C}(12)$, $\text{C}(11)$, $\text{O}(10)$, $\text{C}(10)$, N , $\text{C}(21)$, $\text{C}(20)$ und Cr definiert wird, bildet mit den Ebenen (Cr , $\text{C}(2)$, $\text{C}(4)$, $\text{C}(1)$) und (Cr , $\text{C}(3)$, $\text{C}(5)$, $\text{C}(1)$) Winkel von 44.1° und 49.2° ; die Ligandenebene verläuft also etwa in Richtung der Winkelhalbierenden zwischen den Geraden, die durch die zueinander *cis*-ständigen Carbonylgruppen $(\text{CO})_2$ und $(\text{CO})_3$ bzw. $(\text{CO})_4$ und $(\text{CO})_5$ gebildet werden. Die Abweichung einzelner Atome von der durch das Chromatom und den Carbenrest definierten Ebene ist gering.



Abbild. 3. Projektion des $\text{Cr}(\text{Carben})$ -Fragments auf die durch dessen Atome definierte beste Ebene.

(Die Zahlen bedeuten die Abweichungen der Atome von der besten Ebene in Å)

Die größte Abweichung zeigen die an N gebundenen Atome $\text{C}(20)$ und $\text{C}(21)$, die in entgegengesetzter Richtung aus der Ebene herausstehen. Da das Stickstoffatom mit diesen Atomen und dem Carbenkohlenstoffatom $\text{C}(10)$ innerhalb 0.008 \AA in einer Ebene liegt, kommt diese Abweichung durch eine Verdrehung der Ebene $\text{C}(20)-\text{N}-$

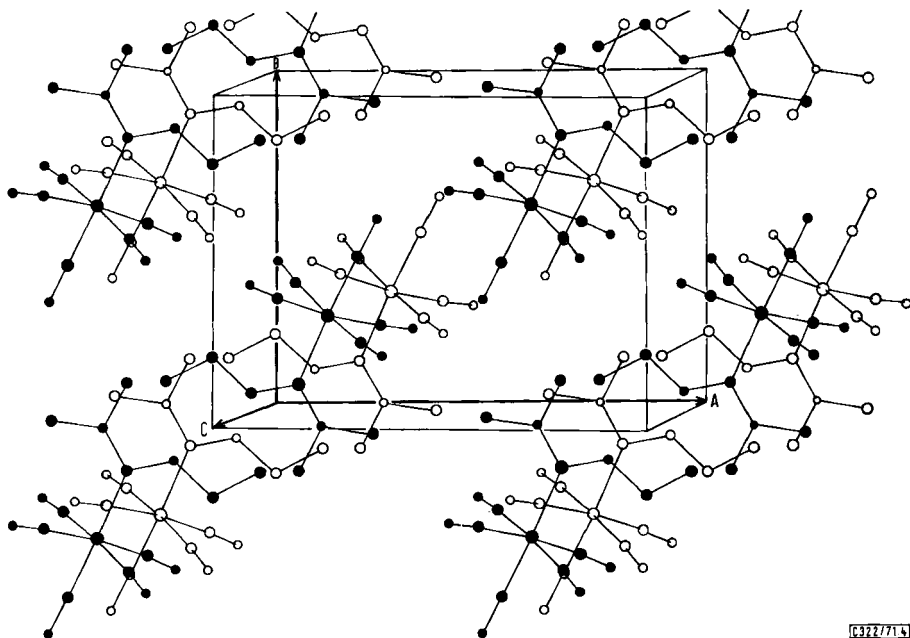
¹⁸⁾ E. M. Badley, J. Chatt, R. L. Richards und G. A. Sim, Chem. Commun. 1969, 1322.

¹⁹⁾ W. R. Busing und H. A. Levy, Acta crystallogr. [Copenhagen] 17, 142 (1964).

C(21) um die Achse C(10)–N zustande. Die Torsionswinkel O(10)–C(10)–N–C(20) (-3.9°) und O(10)–C(10)–N–C(21) (177.2°) zeigen, daß die Verdrehung im Mittel $3.3 \pm 0.5^\circ$ beträgt. Die Überlappung der p-Orbitale von C(10) und N wird dadurch, wie der kurze Abstand N–C(10) zeigt, kaum verändert. Die beschriebene Drehung der Dimethylaminogruppe kann kaum durch innermolekulare sterische Wechselwirkungen im Liganden verursacht sein, da das Methylenkohlenstoffatom C(11) in *trans*-Stellung zum Stickstoff steht, und die Wasserstoffatome der Äthylgruppe dadurch weit von den Methylenwasserstoffatomen der Dimethylaminogruppe entfernt sind. Die Anordnung der Wasserstoffatome an den Methylgruppen entspricht durchweg der sterisch günstigen „staggered“-Konformation.

Gitteraufbau

Die Moleküle werden im Kristall durch schwache van der Waals-Kräfte zusammengehalten. Abbild. 4 zeigt den Gitteraufbau der Verbindung.



Abbild. 4. Anordnung der Moleküle von $(\text{CO})_5\text{CrC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{OC}_2\text{H}_5$ (I) im Kristallgitter in einer Projektion auf die *a,b*-Ebene

Die Ebene, die den Carbenliganden und das Chromatom enthält, bildet mit der *a,b*-Ebene des Kristalls einen Winkel von 32.5° . Aufgrund der Kristallsymmetrie $\bar{1}$ liegen diese Ebenen für alle Moleküle im Kristall parallel zueinander.

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit und für die Überlassung von Institutsmitteln.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, danken wir für die großzügige Unterstützung dieser Untersuchung mit Sachmitteln; dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften sind wir für die Überlassung von Rechenzeit zu Dank verpflichtet.

[322/71]