

Gottfried Huttner und Owen S. Mills

Übergangsmetallkomplexe cyclischer π -Liganden, III¹⁾

Kristall- und Molekülstruktur von Tricarbonyl(*N*-methylpyrrol)chrom(0)

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Universität München
(Eingegangen am 21. September 1971)

Tricarbonyl(*N*-methylpyrrol)chrom(0) (1) kristallisiert in der Raumgruppe $P 2_1/c$ mit $a = 7.797 \pm 0.008$, $b = 11.31 \pm 0.01$, $c = 11.90 \pm 0.01$ Å, $\beta = 124.96 \pm 0.08^\circ$, $Z = 4$. Die Struktur der Verbindung wurde mit Hilfe einer dreidimensionalen Einkristall-Röntgenbeugungsanalyse gelöst ($R = 0.0529$ für 1501 unabhängige, von Null verschiedene Meßwerte). Das Molekül besitzt den für Tricarbonyl(aromat)metall-Komplexe typischen Bau. Die drei Cr—C_{CO}-Bindungen bilden nahezu rechte Winkel miteinander. Annähernd parallel zu der durch die Kohlenstoffatome der Carbonylgruppen gebildeten Ebene liegt auf der anderen Seite des Chromatoms der Pyrrolring. Die fünf Atome des Rings liegen innerhalb von 0.006 Å in einer Ebene. Anders als im freien *N*-Methylpyrrol, das eben gebaut ist, ist im Komplex die Methylgruppe um 8.9° aus der Ringebene heraus vom Chrom weg abgewinkelt. Die Bindungsabstände im Ring sind gegenüber den Abständen im unkomplexierten Pyrrol nicht signifikant aufgeweitet. Dies spricht für eine nur schwache Wechselwirkung zwischen dem Liganden und dem Metallatom.

Transition Metal Complexes of Cyclic π -Ligands, III¹⁾

Crystal and Molecular Structure of Tricarbonyl(*N*-methylpyrrole)chromium(0)

Tricarbonyl(*N*-methylpyrrole)chromium(0) (1) crystallizes in space group $P 2_1/c$ with $a = 7.797 \pm 0.008$, $b = 11.31 \pm 0.01$, $c = 11.90 \pm 0.01$ Å, $\beta = 124.96 \pm 0.08^\circ$, $Z = 4$. The structure of the compound has been solved by three-dimensional single crystal X-ray diffraction analysis ($R = 0.0529$ for 1501 independent nonzero observations). The structure of the molecule is typically that of a tricarbonyl(arene)metal-complex. The three Cr—C_{CO}-bonds are approximately mutually orthogonal. On the side opposite to the carbonyl groups the pyrrole ligand is bonded to the metal with the ring plane nearly parallel to the plane formed by the carbon atoms of the carbonyl groups. The five atoms of the ring are coplanar to within 0.006 Å. In contrast to the planar free *N*-methylpyrrole the methyl group is bent out of the ring plane by 8.9° in the direction opposite to the chromium atom in the complex. The bond distances in the ligand are not significantly longer than in uncomplexed pyrrole. This may be taken as indicative of an only weak interaction between the ligand and the metal atom.

Chromtricarbonylkomplexe von Pyrrol und seinen Derivaten erweisen sich als kinetisch und thermodynamisch wesentlich weniger stabil als entsprechende Komplexe benzoider Aromaten²⁾. Spektroskopische Untersuchungen haben zu der An-

¹⁾ II. Mittel.: G. Huttner und B. Krieg, *Angew. Chem.*, im Druck.

²⁾ K. Öfele und E. Dotzauer, *J. Organometal. Chem.* 30, 211 (1971).

nahme geführt, daß in dieser Verbindungsklasse die Rückbindungseigenschaften des Liganden außerordentlich schwach sind. Wir berichten im Zusammenhang mit systematischen Strukturuntersuchungen an π -Komplexen heterocyclischer Verbindungen über die Röntgenstrukturanalyse von Tricarbonyl(*N*-methyl-pyrrol)chrom(0) (1).

Kristalldaten

Tricarbonyl(*N*-methyl-pyrrol)chrom(0), $[\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_3\text{Cr}]$ (1), Mol.-Gew. 217.2, monoklin, $a = 7.797 \pm 0.008$, $b = 11.31 \pm 0.01$, $c = 11.90 \pm 0.01$ Å, $\beta = 124.96^\circ$, $Z = 4$, $d_{\text{ber.}} = 1.677 \pm 0.005$, $d_{\text{gem.}} = 1.680 \pm 0.008$ gcm⁻³ (Flotation in einer wäßrigen Lösung von K_2HgJ_4), $F_{000} = 440$, Absorptionskoeffizient für $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung: $\mu = 13.4$ cm⁻¹, Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$ ($\text{C}_{2\text{h}}^2$, No. 14³⁾) aufgrund systematischer Auslöschungen. Die Gitterkonstanten wurden aus Präzessionsaufnahmen der Schichten $h0l$, $0kl$ und $hk0$ ermittelt ($\text{MoK}\alpha$; $\lambda = 0.71069$ Å).

Intensitätsmessungen

Ein Kristall mit den Abmessungen $0.3 \times 0.3 \times 0.4$ mm wurde unter Stickstoff in ein Markröhrchen eingeschmolzen. Auf einem Weissenberg-Diffraktometer der Firma Stoe wurden bis zu einem Zählerwinkel von 60° Reflexe in den Schichten $2h + l, k, l$ mit $0 \leq 2h + l \leq 12$ gesammelt. Alle Reflexe, deren Fehler nach der Zählstatistik größer als 30% ihres Wertes war, wurden verworfen. 28 Reflexe konnten aufgrund der Graphen, die während der Messung gemacht worden waren, als falsch gemessen erkannt werden; sie wurden ebenfalls aus dem Datensatz entfernt. Die verbleibenden 1501 unabhängigen, von Null verschiedenen Reflexe wurden nach Korrektur mit dem Lorentz- und dem Polarisationsfaktor in Strukturfaktoren umgerechnet und bilden die Basis dieser Strukturanalyse. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet.

Strukturanalyse und Verfeinerung

Die Lage der Chromatome wurde aus einer dreidimensionalen Patterson-Synthese entnommen. Bereits die erste dreidimensionale Fourier-Synthese, in der die Strukturfaktoren mit den für die Schweratome berechneten Phasen versehen wurden, ließ die Lage aller Atome außer Wasserstoff erkennen ($R = 0.36$). Das gefundene Strukturmodell wurde durch „Kleinste Quadrate“-Rechnungen an die Strukturfaktoren angepaßt. Die isotrope Verfeinerung führte in 10 Zyklen zu einem Übereinstimmungsfaktor von $R = 0.096$. In zwei weiteren Rechengängen wurde die Struktur blockweise anisotrop verfeinert (je ein Block für die 9 Parameter eines Atoms). Der R -Faktor sank dadurch auf 0.061. Eine Differenz-Fourier-Synthese ließ die Lage aller Wasserstoffatome deutlich erkennen. In den nachfolgenden Verfeinerungsrechnungen wurden die Wasserstoffatome als feste Beiträge zur Streukraft der Zelle mitgeführt. In zwei abschließenden Anpassungsrechnungen wurden die Lage- und anisotropen Temperaturparameter aller Atome außer Wasserstoff in einer Matrix verfeinert. Der Übereinstimmungsfaktor sank dabei auf $R = 0.0529$, alle im letzten Zyklus berechneten Para-

³⁾ International Tables for X-Ray Crystallography (The International Union of Crystallography), 2nd ed., Vol. I, The Kynoch Press, Birmingham 1965.

meteränderungen waren kleiner als die Hälfte der entsprechenden Standardabweichungen. Eine Differenz-Fourier-Synthese, in der die Wasserstoffatome nicht als Beitrag zum Strukturfaktor eingesetzt worden waren ($R = 0.059$), zeigte außer den Peaks für die H-Atome ($0.5-0.8 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$) Restelektronendichten von maximal $0.5 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. In den letzten 4 Verfeinerungszyklen war das Gewicht $w^{1/2}$ einer Beobachtung wie folgt berechnet worden:

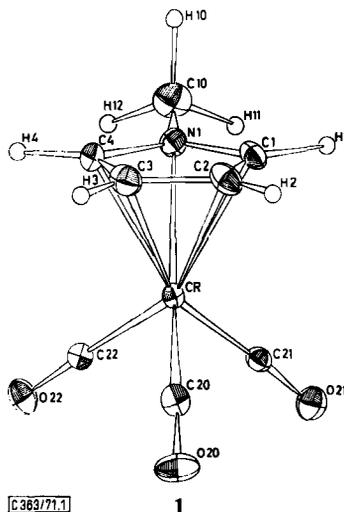
$$\begin{aligned} F_0 < 40 & \quad w^{1/2} = (1.0 + 0.030 \times F_0)^{-1} \\ F_0 \geq 40 & \quad w^{1/2} = (-1.16 + 0.084 \times F_0)^{-1} \end{aligned}$$

Dieses Gewichtsschema ergab hinreichend konstante Werte für $w\Delta F^2$ im gesamten Größenbereich von F_0 .

Die Streufaktorkurven wurden einer Arbeit von *Hanson et al.*⁴⁾ entnommen. Das Fourier-Programm und das Programm zur Berechnung von besten Ebenen waren lokale Algol-Versionen von Programmen aus der Universität Manchester. Die Anpassungsrechnungen wurden anfangs mit einer von *Hoppe* und Mitarbeitern erstellten örtlichen Version des Programmsystems XRAY 67 auf einer IBM 360/91 durchgeführt. Später wurden diese, sowie alle übrigen Berechnungen mit Programmen aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Universität München auf den Telefunken-Rechnern TR 440 und TR 4 vorgenommen.

Ergebnisse

Tab. 1 enthält eine Gegenüberstellung von beobachteten und berechneten Strukturfaktoren. Tab. 2 gibt eine Aufstellung der Atomparameter. In Tab. 3 sind die wichtigsten Abstände und Winkel angegeben. Abbild. 1 zeigt eine Ansicht des Moleküls; die Bezeichnung einzelner Atome in Text und Tabellen entspricht Abbild. 1.



Abbild. 1. Die Geometrie von 1. Die 68% Wahrscheinlichkeit-Temperatur ellipsoide aller Atome außer Wasserstoff sind maßstabsgetreu gezeichnet

⁴⁾ H. P. Hanson, F. Herman, J. D. Lea und S. Skillman, *Acta crystallogr.* [Copenhagen] **17**, 1040 (1965).

K	L	FO	FC	K	L	FO	FC	K	L	FO	FC	K	L	FO	FC	K	L	FO	FC	K	L	FO	FC	K	L	FO	FC				
4	4	226	-209	11	3	112	103	5	-16	105	-104	14	-6	81	-66	6	-11	718	225	3	-12	156	-146	0	-2	67	85	1	-8	274	-230
4	6	78	-82	12	15	98	82	5	-15	71	-69	14	-4	115	-93	6	-10	115	120	3	-10	153	-148	1	-16	187	-271	1	-6	105	-96
5	-13	144	-111	12	11	113	-111	5	-13	113	-114	-3	105	93	6	-7	180	-183	3	-9	100	-102	1	-14	68	-61	1	-4	163	111	
5	-17	131	141	12	7	211	208	5	-12	119	120	16	10	50	-53	6	-6	150	162	3	-8	96	86	1	-12	256	252	2	-18	98	-111
5	-10	152	154	12	-2	184	-181	5	-11	105	106	16	-7	78	66	6	-5	104	-103	3	-7	120	130	1	-10	115	122	2	-14	125	127
5	3	385	378	12	-1	84	-82	5	-10	193	202	16	-4	103	93	6	-3	180	171	3	-6	181	177	1	-8	342	-335	2	-11	80	98
5	5	202	-213	12	0	100	-79	5	-9	404	411	11	11	6	6	9	-9	37	3	-5	59	47	1	-7	17	-72	2	-10	174	-135	
5	-17	139	132	12	7	149	155	5	-8	231	237	16	-3	10	10	11	-11	114	-111	3	-4	114	-111	1	-7	265	-272	4	-6	97	-88
5	-6	175	-113	-6	86	5	-7	110	-105	6	-7	105	-6	10	2	53	53	3	-2	208	-193	1	-4	140	137	2	-8	104	100	-10	100
5	-5	207	-207	13	-5	126	-121	5	-6	241	-228	0	-14	88	103	7	-15	11	67	-4	-15	82	87	1	-2	169	160	2	-6	133	132
5	2	247	151	13	-2	85	-74	5	-5	338	-338	0	-18	204	-219	7	-13	163	170	-4	-14	79	-41	2	-16	89	-83	3	-15	107	116
5	-3	254	-239	13	1	151	147	5	-4	201	209	10	-17	51	67	7	-17	37	-42	-4	-13	76	-75	3	-14	165	165	3	-13	75	83
5	-7	165	164	13	7	14	74	5	-3	148	-135	0	-10	474	471	7	-17	164	-157	-4	-12	86	-86	2	-11	87	138	3	-9	171	-165
5	2	172	-183	14	-7	140	-135	5	-2	213	230	10	-6	200	-199	7	-7	91	84	-4	-10	140	144	2	-9	80	-79	3	-8	186	192
5	3	170	167	14	-6	82	-82	5	0	290	-181	0	-4	46	85	7	-7	311	317	-4	-4	134	145	4	-8	126	126	3	-6	64	81
5	4	63	-54	15	-5	115	174	5	-1	77	67	0	-2	70	79	7	-4	149	-154	-4	-8	126	133	2	-7	85	-80	3	-4	183	-164
5	5	175	-160	15	-2	108	172	5	-14	154	147	-1	-16	72	-72	7	-2	174	-174	4	-4	238	238	-4	-6	317	304	-4	-16	78	-80
5	6	109	180	15	-3	107	-87	6	-11	174	179	1	-12	210	210	7	-1	185	-184	-4	-4	221	-210	2	-5	75	-77	4	-14	104	-110
6	-15	94	-93	16	-4	88	81	6	-10	103	-108	1	-11	49	54	7	0	106	95	-3	-3	166	-159	2	-4	219	207	4	-11	119	-115
6	-14	94	85	17	-8	51	49	6	-8	171	-166	1	-10	59	67	7	1	104	-89	-4	-2	149	133	2	-2	107	-86	4	-10	156	155
6	-10	63	60	17	-2	74	-71	6	-7	86	-81	2	-6	240	-233	8	-5	120	-112	-5	-12	127	109	3	-16	151	160	4	-7	61	78
6	-11	102	101	-2	76	67	6	-5	90	103	1	-4	433	420	8	-11	138	-148	-5	-6	113	79	-8	3	-12	238	-235	5	-15	87	-78
6	-8	87	-87	10	10	100	100	10	10	117	179	1	-3	97	-100	8	-7	214	-218	5	-12	93	98	3	-10	110	-117	5	-13	125	-128
6	8	274	-281	10	5	5	5	10	5	238	247	-7	-2	206	185	8	-6	74	-73	5	-10	85	84	3	-10	114	-116	5	-12	89	112
6	-7	394	-392	0	-14	236	-244	6	-7	108	-103	1	-1	151	141	1	-1	100	-103	-5	-8	127	-124	3	-11	257	-257	5	-11	93	82
6	-6	173	161	-12	198	-203	203	6	-6	205	-207	1	1	59	60	8	7	97	106	5	-6	91	-90	3	-4	250	-257	5	-9	133	-138
6	-2	424	426	0	276	275	6	3	117	-103	1	7	204	-239	8	-13	167	-164	5	-5	156	-157	3	-2	182	-164	5	-6	63	-61	
6	-3	105	115	0	335	-345	-3	-16	80	67	6	-2	105	-104	8	-17	61	-62	5	-7	129	130	4	-14	165	-160	5	-4	133	121	
6	-1	177	157	0	587	-519	-7	-13	143	136	2	-15	70	-68	11	-6	141	-142	4	-4	172	168	4	-17	82	-82	6	-13	72	78	
6	0	208	-212	0	318	7	-11	159	147	-1	164	163	16	8	158	164	8	-8	136	131	-6	-14	93	-93	11	105	116	7	-15	82	85
6	4	443	440	0	513	-456	-11	74	-71	211	-211	82	99	9	-5	294	-286	-6	-13	59	59	4	-9	129	118	6	-10	132	-134	5	5
6	3	183	-172	1	116	117	-114	-7	9	731	-272	2	-10	363	-347	8	-1	75	78	6	-12	69	54	4	-8	156	91	6	-7	126	-126
6	4	135	118	1	144	81	-97	-7	89	117	167	2	-5	116	116	10	-15	97	-93	6	-11	176	171	4	-7	157	151	6	-6	94	81
6	5	69	78	1	142	232	746	7	7	80	-84	2	-8	159	-151	11	-10	140	131	0	-8	81	-81	6	-4	142	-142	6	-4	72	75
7	-13	131	131	1	100	100	100	7	7	78	75	2	-7	175	-173	10	-7	211	-213	6	-9	116	-122	4	-6	147	-147	7	-15	102	105
7	-17	198	-132	7	494	-498	-7	-5	244	272	2	-6	213	211	0	-2	202	-207	2	-6	305	-307	4	-2	176	115	7	-13	125	130	
7	-8	317	-316	7	181	184	-4	-4	159	-111	7	-5	83	89	10	1	88	82	6	-5	125	-114	5	-16	91	-103	7	-12	127	-124	
7	-8	54	57	1	463	-459	-7	-3	76	83	2	-4	154	146	10	1	139	-138	6	-4	80	89	5	-13	105	-101	7	-8	77	94	
7	-7	110	-172	1	158	-154	-7	1	308	-300	2	-2	735	-238	11	-8	132	-128	6	0	83	-69	5	-12	159	-159	8	-15	87	99	
7	-6	138	141	1	228	228	228	7	7	178	-172	7	1	60	-61	11	-5	193	-193	7	-13	106	-106	8	-5	137	-146	8	-13	169	-169
7	-5	204	202	1	452	-450	-7	1	178	-172	7	1	60	-61	11	-5	193	-193	7	-13	106	-106	8	-5	137	-146	8	-13	169	-169	
7	-3	92	93	1	311	319	7	2	155	145	2	-2	99	101	1	-12	112	-113	7	-11	129	-130	5	-7	99	85	9	-15	87	-91	
7	-2	171	-173	1	137	129	7	2	76	83	3	-16	88	100	12	-8	100	-102	8	-10	108	-106	5	-6	98	-107	9	-13	91	-113	
7	0	282	274	1	76	-86	-8	-10	42	35	3	-11	55	-46	-12	-78	66	7	-7	64	60	5	-4	153	138	8	-7	81	-79		
7	0	68	-81	7	85	78	8	8	86	96	3	-9	199	-202	12	-3	134	-140	7	-5	199	-197	5	-2	175	139	11	-13	85	84	
7	3	117	128	7	187	186	8	-7	182	191	3	-8	298	296	12	1	100	97	3	-3	83	-84	6	-14	107	107	12	-13	73	-66	
7	5	122	114	2	108	288	278	8	-6	107	-103	3	-8	84	82	13	-13	86	-84	-7	-2	125	-104	6	-13	102	94	7	-13	102	94
7	6	22	21	7	78	-84	-8	-4	3	-45	-3	-5	164	154	13	-5	84	-83	-15	-10	189	-103	6	-11	138	141	10	10	100	100	
8	-15	78	80	7	373	-376	-8	3	355	-357	3	-4	165	-163	14	-7	86	-86	-13	74	-69	6	-10	134	-157	0	-14	178	-183		
8	-10	64	66	7	417	400	8	7	11	80	3	-2	109	-106	10	-12	55	57	8	-11	120	-115	6	-8	82	-74	0	-10	154	156	
8	-8	132	133	7	188	188	9	-13	167	-155	3	-1	712	-209	15	-3	70	-61	-8	-7	220	-289	6	-9	157	-155	0	-6	98	-110	
8	-5	132	133	7	188	188	9	-13	167	-155	3	-1	712	-209	15	-3	70	-61	-8	-7	220	-289	6	-9	157	-155	0	-6	98	-110	
8	-4	40	40	7	463	428	463	8	-8	150	157	3	1	53	-48	10	-10	146	-146	8	-8	102	-102	6	-6	116	-116	9	-16	94	-82
8	-3	242	243	7	294	-292	9	-7	100	73	3	2	121	126	10</																

Tab. 2. Atomparameter^{a)}

a) Lageparameter

Atom	x/a	y/b	z/c
Cr	0.0117 (1)	0.2245 (1)	0.1152 (1)
C (20)	0.1535 (9)	0.1142 (5)	0.2478 (6)
O (20)	0.2494 (8)	0.0443 (4)	0.3352 (5)
C (21)	0.1144 (8)	0.3360 (4)	0.2484 (5)
O (21)	0.1889 (7)	0.4047 (4)	0.3370 (5)
C (22)	0.2415 (9)	0.2484 (5)	0.1143 (5)
O (22)	0.3913 (7)	0.2650 (5)	0.1179 (5)
N (1)	-0.2441 (8)	0.3043 (4)	-0.0709 (5)
C (1)	-0.3214 (8)	0.2765 (5)	0.0052 (6)
C (2)	-0.3160 (9)	0.1556 (5)	0.0204 (7)
C (3)	-0.2364 (10)	0.1067 (5)	-0.0505 (7)
C (4)	-0.1928 (10)	0.1995 (5)	-0.1074 (6)
C (10)	-0.2579 (12)	0.4214 (6)	-0.1278 (8)
H (1) ^{b)}	-0.377	0.339	0.046
H (2) ^{b)}	-0.364	0.107	0.076
H (3) ^{b)}	-0.213	0.014	-0.059
H (4) ^{b)}	-0.131	0.192	-0.168
H (10) ^{b)}	-0.244	0.489	-0.058
H (11) ^{b)}	-0.135	0.432	-0.143
H (12) ^{b)}	-0.409	0.431	-0.226

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

Atom	b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{12}	b_{13}	b_{23}
Cr	112 (2)	38.4 (4)	55.0 (7)	3.0 (9)	51 (1)	0.7 (6)
C (20)	193 (16)	49 (4)	98 (7)	-18 (6)	82 (9)	-7 (4)
O (20)	277 (16)	68 (4)	112 (6)	0 (6)	49 (8)	33 (4)
C (21)	125 (13)	45 (3)	63 (5)	10 (5)	46 (7)	2 (3)
O (21)	266 (14)	63 (3)	103 (5)	-9 (5)	83 (8)	-28 (3)
C (22)	163 (14)	65 (4)	63 (5)	9 (6)	59 (8)	-3 (3)
O (22)	187 (13)	153 (6)	123 (6)	-16 (7)	114 (8)	-11 (5)
N (1)	177 (13)	57 (3)	69 (5)	10 (5)	70 (7)	11 (3)
C (1)	140 (13)	56 (3)	84 (6)	18 (6)	73 (8)	15 (4)
C (2)	167 (15)	57 (4)	114 (7)	3 (6)	91 (9)	14 (4)
C (3)	206 (18)	54 (4)	104 (8)	2 (7)	68 (11)	-13 (4)
C (4)	182 (17)	87 (5)	66 (6)	15 (7)	62 (9)	-11 (4)
C (10)	308 (23)	72 (5)	126 (9)	15 (8)	113 (13)	43 (6)

^{a)} Die in Klammern angegebenen Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der jeweils letzten angegebenen Dezimalstelle.

^{b)} Die Positionen der Wasserstoffatome H(1)···H(4) wurden unter der Annahme $d_{C-H} = 1.08 \text{ \AA}$ berechnet. Die Lagen der H-Atome H(10)···H(12) wurden an die in der abschließenden Differenz-Fourier-Synthese gefundenen Koordinaten nach der Methode der kleinsten Quadrate angepaßt (Bedingungen: $d_{C-H} = 1.08 \text{ \AA}$, $\beta_{H-C-H} = \beta_{C-C-H} = 109.5^\circ$), die Wurzel aus dem mittleren Fehlerquadrat beträgt 0.12 \AA .

Tab. 2 (Forts.)

c) Länge und Lage der Hauptachsen der Temperaturellipsoide^{d)}

Atom	Länge (Å)	cos α	cos β	cos γ	Atom	Länge (Å)	cos α	cos β	cos γ
Cr	0.14	0.95	-0.29	-0.15	C (20)	0.17	0.48	0.85	0.20
	0.16	0.30	0.95	0.06		0.20	0.88	-0.46	-0.14
	0.16	-0.13	0.10	-0.99		0.22	0.03	-0.24	0.97
O (20)	0.17	0.03	-0.78	0.63	C (21)	0.15	0.71	-0.55	0.44
	0.23	0.57	0.53	0.63		0.18	0.16	0.74	0.65
	0.32	0.82	-0.33	-0.46		0.18	-0.68	-0.40	0.62
O (21)	0.17	0.12	-0.80	-0.58	C (22)	0.17	-0.58	0.31	0.76
	0.24	0.69	-0.36	0.63		0.18	0.70	-0.29	0.67
	0.26	-0.71	-0.48	0.51		0.21	0.42	0.91	-0.05
O (22)	0.16	1.00	0.00	-0.07	C (10)	0.16	-0.23	-0.79	0.57
	0.24	-0.06	-0.15	-0.99		0.25	0.92	0.02	0.40
	0.32	0.05	-0.99	0.15		0.28	0.33	-0.61	-0.72
N (1)	0.17	-0.44	-0.46	0.77	C (1)	0.15	0.96	-0.25	0.13
	0.18	0.84	-0.51	0.18		0.17	-0.27	-0.76	0.60
	0.20	0.31	0.73	0.62		0.22	0.05	0.61	0.79
C (2)	0.17	0.92	0.40	0.00	C (3)	0.18	0.15	-0.94	-0.31
	0.19	0.37	-0.84	0.40		0.21	-0.72	0.11	-0.69
	0.24	-0.16	0.37	0.92		0.25	-0.68	-0.32	0.66
C (4)	0.17	-0.52	0.37	0.77					
	0.19	0.76	-0.22	0.62					
	0.25	0.40	0.90	-0.16					

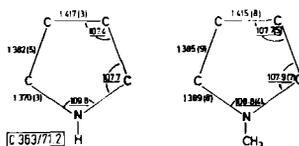
c) Der Temperaturfaktor T ist durch den Ausdruck gegeben:

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

d) Die Richtungscosinus $\cos \alpha$, $\cos \beta$, $\cos \gamma$ beziehen sich auf ein rechtwinkliges Achsensystem X , Y , Z mit Y parallel zu b , Z parallel zu c . Die Richtung von X ist definiert durch das Vektorprodukt $b \times c$, X liegt also in der ac -Ebene.

Geometrie des Liganden

Der Pyrrolring behält im Komplex die Geometrie, die er im unsubstituierten Pyrrol aufweist. Abbild. 2 zeigt eine Gegenüberstellung der Struktur des freien Pyrrols⁵⁾ mit der des komplex gebundenen Methylpyrrols.



Abbild. 2. Gegenüberstellung der Strukturen von Pyrrol⁵⁾ und komplex gebundenem Methylpyrrol⁶⁾

Die Unterschiede, die nach Abbild. 2 zwischen den beiden Ringstrukturen bestehen, sind alle kleiner als drei Standardabweichungen und können daher kaum als signifikant angesehen werden. Da der komplex gebundene Ring zudem am Stickstoff methylsubstituiert ist, könnten die sehr kleinen einzelnen Unterschiede ebensogut von der

⁵⁾ L. Nygaard, J. T. Nielsen, J. Kirckheiner, G. Maltesen, J. Rastrup-Andersen und G. O. Sørensen, J. Mol. Struct. 3, 491 (1969).

⁶⁾ Die für Mittelwerte angegebenen Fehler bedeuten die Standardabweichung der Einzelmessung. Sie wurden aus der Streuung der Meßwerte um den ungewichteten Mittelwert berechnet.

Methylsubstitution wie von der komplexen Bindung herrühren. Mittelt man über sämtliche Bindungslängen im Ring, so erhält man für Pyrrol eine mittlere Bindungslänge von 1.384 Å, für das komplex gebundene *N*-Methyl-pyrrol einen Mittelwert von 1.392 Å. Der Unterschied der beiden Mittelwerte ist wenig signifikant und jedenfalls wesentlich kleiner als der Unterschied zwischen den mittleren Bindungslängen von unkomplexierten und komplex gebundenen benzoiden Aromaten⁷⁾.

Tab. 3. Inner- und intermolekulare Abstände und Winkel^{a)}a) Bindungsabstände in Å^{b)}

	Cr—N(1)	2.154 (5)	
Cr—C (1)	2.216 (5)	Cr—C (4)	2.191 (6)
Cr—C (2)	2.259 (6)	Cr—C (3)	2.244 (6)
	Cr—C (20)	1.807 (6)	
Cr—C (21)	1.814 (5)	Cr—C (22)	1.818 (5)
	C (20)—O (20)	1.173 (7)	
C (21)—O (21)	1.162 (6)	C (22)—O (22)	1.159 (7)
	C (2)—C (3)	1.415 (8)	
N (1)—C (1)	1.381 (6)	N (1)—C (4)	1.397 (7)
C (1)—C (2)	1.377 (7)	C (3)—C (4)	1.392 (9)
	N (1)—C (10)	1.463 (7)	

b) Bindungswinkel in grad^{b)}

	Cr—C (20)—O (20)	178.5 (5)	
Cr—C (21)—O (21)	176.8 (4)	Cr—C (22)—O (22)	177.8 (5)
	C (21)—Cr—C (22)	87.7 (2)	
C (20)—Cr—C (21)	88.5 (2)	C (20)—Cr—C (22)	89.7 (2)
	C (1)—N (1)—C (4)	108.8 (4)	
C (1)—N (1)—C (10)	124.4 (5)	C (4)—N (1)—C (10)	125.6 (5)
N (1)—C (1)—C (2)	108.6 (6)	N (1)—C (4)—C (3)	107.2 (4)
C (1)—C (2)—C (3)	107.5 (5)	C (4)—C (3)—C (2)	107.9 (5)

c) Kontaktabstände in Å^{b)}

α) innermolekular

C (20)—C (2)	3.09 (1)	C (20)—C (3)	3.08 (1)
C (21)—C (1)	3.017 (8)	C (22)—C (4)	2.914 (9)
C (21)—N (1)	3.196 (7)	C (22)—N (1)	3.167 (8)

β) intermolekular^{c)}

O (22)—H (1) [Position 1 + x, y, z]	2.55
H (12)—H (2) [Position x, 1/2-y, -1/2 + z]	2.61

d) Abstände einzelner Atome von der durch N(1), C (1) . . . C (4) gebildeten besten Ebene in Å^{b)}

	N (1)	0.006	
C (1)	-0.006	C (4)	-0.003
C (2)	0.004	C (3)	0.000
	Cr	1.870	
	C (10)	-0.226	

a) Die in Klammern angegebenen Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalstelle.

b) Die Anordnung der Werte in der Tabelle entspricht dem angenähert symmetrischen Bau des Moleküls. Werte, die unter der Symmetrie C_2 identisch sein sollten, stehen nebeneinander in einer Zeile.

c) Nur der jeweils kürzeste O—H- und H—H-Kontakt sind angegeben.

7) Eine Zusammenstellung entsprechender Literaturdaten enthält ein Artikel von P. J. Wheatley, *Perspectives in Structural Chemistry*, Vol. I, Wiley, New York-London-Sydney 1967.

Die Aufweitung von Bindungslängen in π -Liganden durch Komplexbildung kann man verstehen, wenn man annimmt, daß durch eine Donor-Bindung Elektronen aus Orbitalen entfernt werden, die im freien Liganden bindend wirken, und daß durch eine Akzeptor-Bindung Elektronen in Orbitale gelangen, die im unkomplexierten Liganden antibindend sind. Das Fehlen einer nennenswerten Bindungsaufweitung im komplex gebundenen Pyrrol spricht unter dieser Annahme für eine nur schwache Metall-Ligand-Wechselwirkung im $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplex, auf die auch aus anderen Untersuchungen geschlossen wurde²⁾.

Während die Atome des Rings wie im freien Methylpyrrol⁸⁾ innerhalb von 0.006 \AA in einer Ebene liegen, steht das Methylkohlenstoffatom C(10) 0.23 \AA (entspr. 8.9°) aus dieser Ebene heraus und weist auf die dem Chrom abgewandte Seite des Rings. Im unkomplexierten Liganden liegt das Methylkohlenstoffatom nach mikrowellenspektroskopischen Ergebnissen in der Ringebene⁸⁾. Die sehr niedrige Frequenz für die Knickschwingung der Methylgruppe aus der Ringebene zeigt, daß eine solche Abwinkelung nur einen geringen Energieaufwand erfordert⁸⁾. Ob für die Abwinkelung elektronische oder sterische Gründe verantwortlich sind, kann nicht mit Sicherheit entschieden werden. Wenn elektronische Einflüsse ausschlaggebend wären, würde man allerdings erwarten, daß sich dies auch in einer Veränderung der Bindungsabstände und -winkel im Ring zeigen würde, was nicht beobachtet wird. Wäre die Abknickung der Methylgruppe aus der Ringebene das Anzeichen für eine lokalisierte Bindung zwischen dem Metallatom und dem Stickstoff, so würde man überdies erwarten, daß die zum Stickstoff *trans*-ständige Carbonylgruppe C(20)—O(20) einen kürzeren Cr—C_{CO}-Abstand aufweisen sollte als die beiden anderen Carbonylgruppen. Diese Erwartung wird ebenfalls nicht bestätigt. Sicher ist dagegen, daß durch die Abwinkelung die Wechselwirkung zwischen der N-Methyl-Bindung und dem Chromatom erniedrigt wird. Eine wenn auch weniger stark ausgeprägte Abwinkelung der Methylgruppen aus der Ringebene wurde übrigens auch an π -Komplexen methylsubstituierter Benzolderivate beobachtet. Sie beträgt im Fall des Tricarbonyl(hexamethylbenzol)chroms(0) maximal 3.5° ⁹⁾.

Die Ligand-Metall-Bindung

Der Ligand ist symmetrisch an das Metall gebunden. Die unter der näherungsweise gültigen Symmetrie C_s identischen Abstände sind tatsächlich innerhalb von drei Standardabweichungen gleich (Tab. 3). Der Mittelwert der Cr—C-Abstände zu den α -C-Atomen ist mit $2.20 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ⁶⁾ deutlich kürzer als der zu den β -C-Atomen (Mittelwert $2.252 \pm 0.008 \text{ \AA}$ ⁶⁾). Das Stickstoffatom weist mit 2.154 \AA den kürzesten Liganden-Metall-Abstand auf. Dieser Abstand ist vergleichbar mit der Cr—N-Bindungslänge in Tricarbonyl(diäthylentriamin)chrom(0)¹⁰⁾ ($2.185 \pm 0.005 \text{ \AA}$), er ist kürzer als der Cr—N-Abstand in Tricarbonyl(hexaäthylborazol)chrom(0) ($2.22 \pm 0.02 \text{ \AA}$)¹¹⁾ und etwas länger als der Cr—N-Abstand in Tricarbonyl(1.4-dimethyl-

⁸⁾ W. Arnold, H. Dreizler und H. D. Rudolph, Z. Naturforsch. **22a**, 301 (1968).

⁹⁾ M. F. Bailey und L. F. Dahl, Inorg. Chem. **4**, 1298 (1965).

¹⁰⁾ F. A. Cotton und D. C. Richardson, Inorg. Chem. **5**, 1851 (1966).

¹¹⁾ G. Huttner und B. Krieg, Angew. Chem. **83**, 541 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 556 (1971).

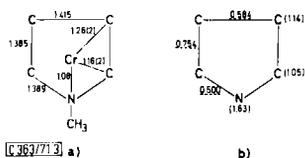
1.2-dihydro-pyridin)chrom(0)¹²⁾ ($2.116 \pm 0.004 \text{ \AA}$). Ein im Vergleich mit den Cr–C-Abständen kürzerer Cr–N-Abstand läßt sich für die vorliegende Verbindung aufgrund der unterschiedlichen kovalenten Radien von Kohlenstoff und Stickstoff erwarten¹³⁾; auch unter der Hypothese, daß Metall-Liganden-Abstände um so kürzer werden, je höher die Elektronendichte an den Ligandenatomen ist⁷⁾, würde sich eine Verkürzung des Cr–N-Abstandes gegenüber den Cr–C-Abständen voraussagen lassen.

Der Stickstoff kann in der beschriebenen Verbindung grundsätzlich auf zwei verschiedene Arten näher an das Chromatom heranrücken als die C-Atome:

1. Die Geometrie des Liganden bleibt erhalten; dann muß das Chromatom in der Projektion auf die Ringebene aus der Ringmitte auf den Stickstoff zu geschoben werden.

2. Die Geometrie des Rings ändert sich, die vier Kohlenstoffatome bleiben in einer Ebene, der Stickstoff wird aus der Ebene in Richtung zum Metall hin abgewinkelt.

Wie Abbild. 3 deutlich zeigt, wird die erste der beiden Möglichkeiten im Komplex realisiert.



Abbild. 3. Länge der Projektionen einzelner Bindungen auf die Ringebene (a); Hückel- π -Elektronendichten () und π -Bindungsordnungen – – – in Pyrrol (b)

In Abbild. 3 sind zugleich die aus einer einfachen Hückel-MO-Rechnung mit $\alpha_N = \alpha_C + 1.5 \beta_{CC}$ und $\beta_{CN} = \beta_{CC}$ erhaltenen π -Elektronendichten und π -Bindungsordnungen des Pyrrols angegeben. Man kann der Abbildung entnehmen, daß das Chromatom aus der Ringmitte in die Richtung höherer π -Elektronendichte verschoben ist; zudem zeigt sich eine gute qualitative Übereinstimmung zwischen den im Komplex beobachteten Bindungsabständen und den Hückel- π -Bindungsordnungen.

Das Cr(CO)₃-Fragment

Die Cr–C_{CO}-Bindungslängen sind innerhalb der Fehlergrenzen alle gleich (Mittelwert $1.813 \pm 0.006 \text{ \AA}$ ⁶⁾); ebenso weichen die einzelnen C–O-Bindungsabstände nicht signifikant voneinander ab (Mittelwert $1.165 \pm 0.007 \text{ \AA}$ ⁶⁾). Die Cr–C_{CO}-Bindung Cr–C(20) ist nicht kürzer als die anderen beiden Cr–C_{CO}-Abstände, obwohl man annehmen könnte, daß diese Carbonylgruppe, die *trans* zum Stickstoff des Pyrrolrings steht, fester an das Chrom gebunden wäre als die anderen beiden. Dies spricht für eine nicht wesentlich am Stickstoff lokalisierte Liganden-Metall-Bindung. Die mittlere Cr–C_{CO}-Bindungslänge entspricht der in Tricarbonyl(hexamethylbenzol)chrom(0) (1.81 ± 0.02 ⁶⁾ \AA ⁹⁾) und ist wesentlich kürzer als der entsprechende Abstand

¹²⁾ G. Huttner und O. S. Mills, in Vorbereitung.

¹³⁾ L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, 2. Aufl., Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1964.

in Hexacarbonylchrom(0) ($1.909 \pm 0.003 \text{ \AA}$ ¹⁴⁾), wie dies zu erwarten ist, wenn drei Carbonylgruppen durch einen Substituenten ersetzt werden, dessen Rückbindungsfähigkeit sehr viel weniger ausgeprägt ist als die der drei substituierten Carbonylgruppen.

Alle Carbonylgruppen schließen Winkel von weniger als 90° miteinander ein. Der unter der angenähert gültigen Symmetrie C_s symmetrisch unabhängige Winkel C(21)–Cr–C(22) ist mit $87.7 \pm 0.2^\circ$ der kleinste C_{CO} –Cr– C_{CO} -Winkel. Alle Cr–C–O-Winkel weichen wenig, aber signifikant von 180° ab. Für diese Abweichung könnten Packungseffekte verantwortlich gemacht werden; es könnten aber auch elektronische Ursachen angeführt werden, da die Symmetrie des Komplexes kleiner als C_3 ist¹⁵⁾. Im ganzen sind die Abweichungen des $Cr(CO)_3$ -Restes von der Symmetrie C_{3v} klein; es ist daher verständlich, daß im Lösungs-Spektrum der Verbindung nur zwei ν_{CO} -Banden auftreten²⁾, wie dies für lokale C_{3v} -Symmetrie zu erwarten ist.

Gitteraufbau

Die Moleküle werden durch schwache van der Waals-Kräfte zusammengehalten, die kürzesten intermolekularen H-H- und H-O-Kontakte sind in Tab. 3 aufgeführt.

Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer danken wir für die wohlwollende Unterstützung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, für die Förderung dieser Arbeit mit Sachmitteln. Herrn Dr. K. Öfele sind wir für die Züchtung von Einkristallen zu Dank verpflichtet, dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, München, für die Überlassung von Rechenzeit.

¹⁴⁾ A. Whitaker und J. W. Jeffery, Acta crystallogr. [Copenhagen] **23**, 977 (1967).

¹⁵⁾ S. F. A. Kettle, Inorg. Chem. **4**, 1661 (1965).