

Gottfried Huttner* und Owen S. Mills

Übergangsmetallkomplexe cyclischer π -Liganden, VII¹⁾

Kristall- und Molekülstruktur von Tricarbonyl(1,4-dimethyl-1,2-dihydropyridin)chrom(0)

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München,
D-8000 München 2, Arcisstraße 21

(Eingegangen am 26. Juli 1972)

Die Kristall- und Molekülstruktur von Tricarbonyl(1,4-dimethyl-1,2-dihydropyridin)chrom(0) (**1**) wurde durch eine dreidimensionale Einkristall-Röntgenbeugungsanalyse aufgeklärt. Die Verbindung kristallisiert im monoklinen System, $a = 7.45 \pm 0.01$, $b = 14.41 \pm 0.02$, $c = 11.53 \pm 0.02$ Å, $\beta = 118.92 \pm 0.08^\circ$, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$. Die Struktur wurde vollständig anisotrop verfeinert, alle Wasserstoffatome wurden mit Differenz-Fourier-Methoden gefunden. Der Übereinstimmungsfaktor beträgt für die 1315 unabhängigen, von Null verschiedenen Beobachtungen $R = 0.0498$. Das Molekül besteht aus einem $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Rest, der an 5 Atome des 1,4-Dimethyl-1,2-dihydropyridin-Liganden gebunden ist. Die an das Metall gebundenen Ligandenatome liegen innerhalb 0.05 Å in einer Ebene, die Methylengruppe ist 44.7° aus dieser Ebene abgewinkelt und weist auf die dem Metallatom abgewandte Seite des Rings. Das Chromatom liegt 1.70 Å unter der Ebene, der Cr–N-Abstand beträgt 2.116 ± 0.004 Å, der mittlere Cr–C_{Ligand}-Abstand ist 2.21 Å, die Cr–C_{CO}-Abstände betragen im Mittel 1.842 Å.

Transition Metal Complexes of Cyclic π -Ligands, VII¹⁾

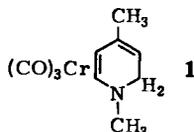
Crystal and Molecular Structure of Tricarbonyl(1,4-dimethyl-1,2-dihydropyridine)chromium(0)

The crystal and molecular structure of tricarbonyl(1,4-dimethyl-1,2-dihydropyridine)chromium(0) (**1**) has been determined by three-dimensional single crystal X-ray diffraction analysis. The compound crystallizes in the monoclinic system, $a = 7.45 \pm 0.01$, $b = 14.41 \pm 0.02$, $c = 11.53 \pm 0.02$ Å, $\beta = 118.92 \pm 0.08^\circ$, space group $P2_1/c$, $Z = 4$. The structure has been refined in an anisotropic model, all hydrogen atoms have been located by difference Fourier methods. The agreement factor for the 1315 independent nonzero observations is $R = 0.0498$. The molecule consists of a $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -fragment which is bonded to 5 atoms of the 1,4-dimethyl-1,2-dihydropyridine ligand. The ligand atoms which are bonded to the metal are coplanar to within 0.05 Å, the methylene group is bent out of this plane by 44.7° in the direction opposite to the metal atom. The chromium atom lies 1.70 Å below this plane. The Cr–N-distance is 2.116 ± 0.004 Å, the mean Cr–C_{Ligand}-distance is 2.21 Å, the Cr–C_{CO}-distances average at 1.842 Å.

Das 6- π -Elektronensystem des 1,2-Dihydropyridins ist das linear konjugierte Analogon zum cyclisch konjugierten 6- π -System des Pyrrols. Tricarbonylchrom-Kom-

¹⁾ VI. Mittel.: G. Huttner und B. Krieg, Chem. Ber. 105, 3437 (1972). ^{1a)} K. Öfele und E. Dotzauer, J. organomet. Chem. 30, 211 (1971).

plexe von Derivaten beider 6- π -Systeme wurden von Öfele^{1a,2)} dargestellt. Strukturuntersuchungen an den beiden Komplexen³⁾ sollten den Einfluß der unterschiedlichen Konjugation auf die Komplexbildungseigenschaften der 6- π -Liganden klären. Zugleich sollte eine Gegenüberstellung der Geometrien von Tricarbonyl(1,2-dihydropyridin)chrom und Tricarbonyl(cyclohexadienyl)mangan über die Auswirkung der unterschiedlichen Kernladungsverteilung in diesen beiden isoelektronischen Molekülen Aufschluß geben. Wir berichten hier über die dreidimensionale Einkristall-Röntgenbeugungsanalyse von Tricarbonyl(1,4-dimethyl-1,2-dihydropyridin)chrom(0) (1).



Kristalldaten

Tricarbonyl(1,4-dimethyl-1,2-dihydropyridin)chrom(0), $\text{CrC}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_3$, Mol.-Masse 245.2 g mol^{-1} , monoklin, $a = 7.45 \pm 0.01$, $b = 14.41 \pm 0.02$, $c = 11.53 \pm 0.02$ Å, $\beta = 118.92 \pm 0.08^\circ$, $V = 1084 \pm 4$ Å³, $d_{\text{ber}} = 1.503 \pm 0.006$, $d_{\text{gem}} = 1.504 \pm 0.008$ g cm^{-3} (Flotation in einer wäßrigen Lösung von K_2HgJ_4), $Z = 4$, Raumgruppe $P2_1/c$ (C_{2h}^5 , No. 14⁴⁾), Auslöschungsgesetze: $l = 2n + 1$ für $h0l$, $k = 2n + 1$ für $0k0$; Absorptionskoeffizient für $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung $\mu = 10.7$ cm^{-1} . 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 $0.4 \times 0.3 \times 0.3$ mm wurde unter Stickstoff in ein Mark-Röhrchen eingeschmolzen. Auf einem Weissenberg-Diffraktometer (Fabrikat Stoé) wurden mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung in den Schichten nkl mit $0 \leq n < 6$ alle unabhängigen Reflexe bis zu einem Zählerwinkel von 60° gemessen. In den Schichten nkl mit $7 \leq n \leq 9$ wurden Reflexe bis zu einem Zählerwinkel von 35° gesammelt. Die Intensitäten aller Reflexe, deren Betrag größer war als der dreifache Wert ihrer Standardabweichung, wurden nach Korrektur mit dem Lorentz- und dem Polarisationsfaktor in Strukturfaktoren umgerechnet. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet. Von den insgesamt 1338 unabhängigen, von Null verschiedenen Strukturfaktoren wurden nach Durchsicht der Graphen, die während der Messung gemacht worden waren, 23 als offensichtlich falsch gemessen verworfen. Die verbleibenden 1315 Meßwerte bilden die Grundlage dieser Strukturbestimmung.

Strukturanalyse und Verfeinerung

Eine dreidimensionale Patterson-Synthese ließ die Lage der Chromatome erkennen⁵⁾. Die für die Chromatome ermittelten Phasen wurden zur Berechnung einer

²⁾ K. Öfele, persönliche Mitteil.; K. Öfele, J. organomet. Chem. **12**, P 42 (1968).

³⁾ G. Huttner und O. S. Mills, Chem. Ber. **105**, 301 (1972).

⁴⁾ International Tables for X-Ray Crystallography (the International Union of Crystallography), 2nd edition, Vol. I, The Kynoch Press, Birmingham 1965.

⁵⁾ Das Fourier-Programm und das Programm zur Berechnung von besten Ebenen stammten aus der Universität Manchester. Die Verfeinerungsrechnungen wurden anfangs mit einer von Hoppe und Mitarbb. erstellten lokalen Version des Programmsystems X-Ray 67 auf den Rechenanlagen IBM 7090 und 360/91 durchgeführt. Die abschließende Verfeinerung sowie alle übrigen Berechnungen und Zeichnungen wurden mit Programmen von G. Huttner, S. Schelle, G. Berghammer und B. Krieg aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Universität München auf den Telefunkt-Rechnern TR4 und TR440 durchgeführt.

dreidimensionalen Fourier-Synthese verwendet⁶⁾. Die Interpretation dieser Fourier-Synthese ergab die Lagen aller Atome außer Wasserstoff ($R = 0.41$).

Zur Verbesserung der Koordinaten wurden zunächst zwei weitere Fourier-Synthesen gerechnet, der Übereinstimmungsfaktor ließ sich dadurch auf $R = 0.22$ senken. In 6 Zyklen wurden nun die Lageparameter, die isotropen Temperaturfaktoren und die Skalenfaktoren für die einzelnen Schichten nach der Methode der kleinsten Quadrate angepaßt; der Übereinstimmungsfaktor sank dadurch auf $R = 0.096$. In 4 weiteren Rechengängen wurden die Lageparameter und die anisotropen Temperaturfaktoren aller Atome außer Wasserstoff angepaßt, der Übereinstimmungsfaktor verbesserte sich auf $R = 0.058$. Eine Differenz-Fourier-Synthese ließ nun die Lage aller Wasserstoffatome erkennen. Sie wurden in den beiden abschließenden Verfeinerungszyklen in den berechneten Positionen mit einem isotropen Temperaturfaktor von 5 \AA^2 als feste Beiträge zum Strukturfaktor eingesetzt. Die im letzten Rechengang ($R = 0.0498$) ermittelten Parameterveränderungen waren alle kleiner als $2/10$ der entsprechenden Standardabweichung. Die höchsten Restelektronendichten, die in einer mit den endgültigen Parameterwerten berechneten Differenz-Fourier-Synthese auftraten, waren $+0.5$ und $-0.3 e\text{\AA}^{-3}$. In den letzten vier Verfeinerungszyklen war das Gewicht $w^{1/2}$ einer Beobachtung folgendermaßen berechnet worden:

$$F_0 \leq 70 \quad w^{1/2} = 1/(0.023 \times F_0 + 0.91)$$

$$F_0 > 70 \quad w^{1/2} = 1/(0.126 \times F_0 - 6.30)$$

Mit diesem Gewichtsschema ergaben sich annähernd konstante Mittelwerte für $\overline{\Delta F^2}$ im gesamten Größenbereich von F_0 .

Ergebnisse

Abb. 1 zeigt eine Projektion des Moleküls **1**; Tab. 1 enthält die Atomparameter, Tab. 2 die wichtigsten inner- und intermolekularen Abstände und Winkel. Die Numerierung der Atome in den Tabellen 1 und 2 ist mit der in Abb. 1 identisch. Auf eine Wiedergabe beobachteter und berechneter Strukturfaktoren wurde verzichtet. Entsprechende Listen sind auf Anfrage bei einem der Autoren (G.H.) erhältlich.

Strukturbeschreibung

Das Molekül **1** besteht aus einem $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Rest, der an 5 Atome des 1,4-Dimethyl-1,2-dihydropyridin-Liganden gebunden ist. Die an das Metall gebundenen Atome N(1), C(1), C(2), C(3) und C(4) liegen innerhalb von 0.05 \AA in einer Ebene, die Methylengruppe [C(5), H(51), H(52)] ist 44.7° aus dieser Ebene herausgewinkelt und weist auf die dem Chromatom abgewandte Seite des Rings. Das $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Fragment ist so gedreht, daß eine der Carbonylgruppen [C(22)–O(22)] recht genau in *trans*-

⁶⁾ Die Streufaktorkurven wurden entnommen aus: H. P. Hanson, F. Herman, J. D. Leu und S. Skillman, Acta crystallogr. [Copenhagen] **17**, 1040 (1965).

Stellung zum Stickstoffatom des Liganden steht, wobei gleichzeitig die Gruppe C(23)–O(23) in die durch die Abwinkelung des Methylenkohlenstoffatoms C(5) entstandene Lücke zeigt (Abb. 1).

Die Verbindung besitzt damit eine Struktur, die der des Tricarbonyl(cyclohexadienyl)mangans sehr ähnlich ist⁷⁾. Die beiden Molekülgerüste unterscheiden sich nur in der Verteilung der Ladungen: Das neutrale 1,2-Dihydropyridin⁸⁾ besitzt

Tabelle 1

Atomparameter

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

Atom	$\bar{x}/\text{\AA}$	$\bar{y}/\text{\AA}$	$\bar{z}/\text{\AA}$
Cr(1)	0.71134(13)	0.34335(6)	0.33765(8)
C (21)	0.7954(10)	0.2226(4)	0.3862(5)
O (21)	0.8582(9)	0.1488(4)	0.4194(5)
C (22)	0.9863(9)	0.3684(4)	0.4132(5)
O (22)	1.1613(6)	0.3824(4)	0.4639(4)
C (23)	0.7101(9)	0.3692(4)	0.4946(6)
O (23)	0.7043(9)	0.3868(4)	0.5896(5)
N (1)	0.3900(6)	0.3290(3)	0.2195(4)
C (1)	0.4797(9)	0.3013(5)	0.1442(5)
C (2)	0.6025(9)	0.3646(5)	0.1250(5)
C (3)	0.6432(8)	0.4523(4)	0.1864(5)
C (4)	0.5360(9)	0.4775(4)	0.2516(6)
C (5)	0.3395(9)	0.4284(4)	0.2161(6)
C (10)	0.2543(10)	0.2616(5)	0.2362(7)
C (13)	0.8069(10)	0.5149(5)	0.1829(7)
H (1)	0.455	0.232	0.102
H (2)	0.668	0.347	0.062
H (4)	0.593	0.531	0.326
H (51)	0.289	0.444	0.287
H (52)	0.222	0.448	0.118
H (10)	0.306	0.192	0.234
H (11)	0.099	0.270	0.157
H (12)	0.252	0.273	0.330
H (13)	0.929	0.473	0.183
H (14)	0.874	0.560 ^a	0.270
H (15)	0.739	0.558	0.093

⁷⁾ M. R. Churchill und F. R. Scholer, *Inorg. Chem.* **8**, 1950 (1969).

⁸⁾ Die Bezeichnung 5-Aza-1,3-cyclohexadien bringt die strukturelle Verwandtschaft dieses Liganden mit dem Cyclohexadienyl-Radikal besser zum Ausdruck; sie wird daher an manchen Stellen im Text verwendet.

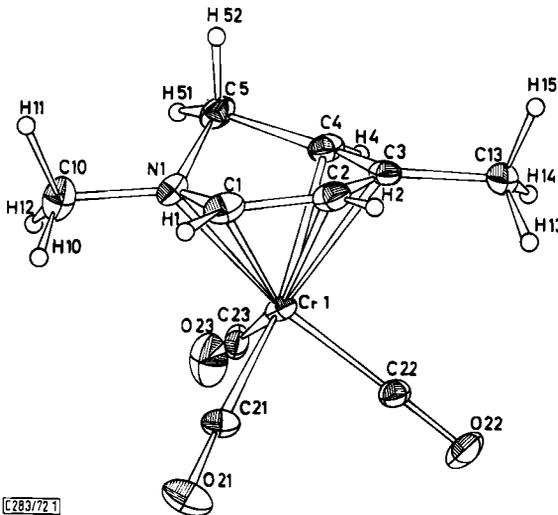
Tab. 1 (Fortsetzung)

b) Anisotrope Temperaturparameter ($\times 10^4$) \AA^2

Atom	b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{12}	b_{13}	b_{23}
Cr(1)	113(2)	32.2(4)	48.9(5)	6.9(9)	31.7(8)	-2.2(6)
C (21)	228(17)	43(3)	66(5)	21(6)	46(8)	2(3)
O (21)	448(20)	47(3)	141(6)	46(6)	114(9)	20(3)
C (22)	143(13)	46(3)	65(5)	10(5)	33(7)	9(3)
O (22)	137(11)	86(3)	112(5)	4(5)	46(6)	3(3)
C (23)	153(14)	41(3)	91(6)	-25(5)	61(7)	-3(3)
O (23)	378(17)	93(4)	97(5)	-58(7)	143(8)	-32(4)
N (1)	128(10)	44(3)	75(4)	-4(4)	42(6)	-7(2)
C (1)	192(15)	49(3)	66(5)	12(6)	35(7)	-15(3)
C (2)	199(16)	59(4)	58(5)	23(6)	53(7)	3(3)
C (3)	167(14)	44(3)	67(5)	19(5)	35(7)	18(3)
C (4)	158(14)	38(3)	87(6)	15(5)	43(7)	1(3)
C (5)	151(14)	45(3)	104(6)	16(5)	68(8)	-1(4)
C (10)	209(17)	59(4)	124(8)	-38(7)	84(9)	-16(4)
C (13)	206(17)	57(4)	136(9)	13(7)	91(10)	29(5)

a) Die in Klammern angegebenen Zahlen bedeuten die Standardabweichung in Einheiten der letzten für den jeweiligen Zahlenwert angeschriebenen Dezimalstelle.

b) Die Temperaturfaktoren der Wasserstoffatome wurden einheitlich mit $B = 5.0 \text{ \AA}^2$ festgesetzt. Der anisotrope Temperaturfaktor T ist gegeben durch den Ausdruck:
 $T = \exp[-(h^2b_{11} + k^2b_{22} + l^2b_{33} + 2hkb_{12} + 2hlb_{13} + 2klb_{23})]$.



Abbild. 1. Geometrie von **1**. Die 68%-Wahrscheinlichkeits-Schwingungsellipsoide sind für alle Atome außer Wasserstoff maßstabsgetreu gezeichnet

Tabelle 2

a)

Abstände in Å ^{a)}			
Atome	Abstand	Atome	Abstand
Cr(1)-C(21)	1.841(6)	N(1)-C(1)	1.386(7)
Cr(1)-O(21)	2.991(5)	C(1)-C(2)	1.382(9)
Cr(1)-C(22)	1.833(6)	C(2)-C(3)	1.407(8)
Cr(1)-O(22)	2.993(4)	C(3)-C(4)	1.384(8)
Cr(1)-C(23)	1.852(6)	C(4)-C(5)	1.494(8)
Cr(1)-O(23)	2.997(4)	C(5)-N(1)	1.477(8)
Cr(1)-N(1)	2.116(4)	N(1)-C(10)	1.481(8)
Cr(1)-C(1)	2.144(5)	C(3)-C(13)	1.533(9)
Cr(1)-C(2)	2.200(5)	N(1)-C(2)	2.372(8)
Cr(1)-C(3)	2.215(5)	C(2)-C(4)	2.391(8)
Cr(1)-C(4)	2.274(6)	C(1)-C(3)	2.423(9)
Cr(1)-C(5)	2.718(6)	N(1)-C(4)	2.347(8)
C(21)-C(1)	2.873(8)	C(23)-N(1)	2.961(7)
C(22)-C(3)	2.893(7)	C(23)-C(4)	2.907(8)
C(21)-O(21)	1.151(7)	C(22)-O(22)	1.160(7)
C(22)-O(22)	1.146(7)		

b)

Winkel in ° ^{a)}			
Atome	Winkel	Atome	Winkel
C(21)-Cr(1)-C(22)	84.5(3)	C(1)-N(1)-C(5)	117.1(5)
C(21)-Cr(1)-C(23)	93.1(3)	C(1)-N(1)-C(10)	117.4(5)
C(22)-Cr(1)-C(23)	91.6(2)	C(5)-N(1)-C(10)	117.2(5)
Cr(1)-C(21)-O(21)	176.4(6)	N(1)-C(1)-C(2)	117.9(5)
Cr(1)-C(22)-O(22)	178.0(5)	C(1)-C(2)-C(3)	120.6(5)
Cr(1)-C(23)-O(23)	178.0(6)	C(2)-C(3)-C(4)	117.9(6)
N(1)-Cr(1)-C(22)	169.1(2)	C(2)-C(3)-C(13)	119.7(6)
C(2)-Cr(1)-C(23)	152.6(3)	C(4)-C(3)-C(13)	122.4(6)
C(4)-Cr(1)-C(21)	167.0(2)	C(3)-C(4)-C(5)	118.3(5)
		C(4)-C(5)-N(1)	104.3(4)

c) Kürzeste Kontaktabstände in Å

Atome	Position	Abstand
H(14)-H(10)	[1-x, 1/2+y, 1/2-z]	2.28
H(1)-O(23)	[x, 1/2-y, 1/2+z]	2.59

d) Abweichung einzelner Atome von der durch N(1), C(1), C(2), C(3) und C(4) definierten besten Ebene in Å

Atom	Abstand	Atom	Abstand
N(1)	0.020	Cr(1)	1.703
C(1)	-0.005	C(5)	-0.647
C(2)	-0.028	C(10)	0.005
C(3)	0.047	C(13)	0.255
C(4)	-0.034		

a) Die hinter den Parameterwerten in Klammern gesetzten Zahlen bezeichnen die Standardabweichung in Einheiten der letzten für einen Parameter jeweils angegebenen Dezimalstelle.

Wie in Tricarbonyl(*N*-methylpyrrol)chrom(0) erfolgt die Verschiebung des Metalls aus der symmetrischen Lage in die Richtung höherer π -Elektronendichte³⁾. Zugleich läßt sich als Erklärung der unsymmetrischen Lage der Unterschied der kovalenten Radien von Kohlenstoff und Stickstoff anführen, auf Grund dessen sich eine im Vergleich zur Cr—C-Bindung kürzere Cr—N-Bindung erwarten ließe.

Als zweiten auffälligen Unterschied zwischen den Molekülgeometrien von Tricarbonyl(2,5-dimethyl-5-aza-1,3-cyclohexadien)chrom(0) (1) und Tricarbonyl(cyclohexadienyl)mangan stellt Abb. 2 die unterschiedliche Orientierung der Tricarbonylmetall-Gruppe bezüglich des Ligandensystems deutlich heraus. In beiden Verbindungen scheint die Stellung des Carbonylmetall-Dreibeins wesentlich dadurch bestimmt zu sein, daß die in Abb. 2 durch O1 gekennzeichnete Carbonylgruppe in die durch die Abwinkelung des Rings entstandene Lücke weist. Während dies in der Mangan-Verbindung wegen der Lagesymmetrie C_3 des Moleküls exakt der Fall ist⁷⁾, findet in der Chrom-Verbindung 1 eine Rotation des $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Restes derart statt, daß die Carbonylgruppe C(22)—O(22) (O3 in Abb. 2) möglichst genau in *trans*-Stellung zum Stickstoffatom des heterocyclischen Liganden steht. Die Stellung der Carbonylgruppen bezüglich des Stickstoffatoms ist in 1 somit identisch zu der, die im Tricarbonylchromderivat des *N*-Methylpyrrols gefunden wurde.

Diese Beobachtungen stehen in Einklang mit einer von *Sim et al.*¹⁰⁾ aufgestellten Hypothese, nach der die Orientierung des Tricarbonylmetall-Dreibeins in Aromatetricarbonylmetall-Komplexen dadurch bestimmt ist, daß die Verlängerungen der C_{CO} -Metall-Bindungen in die Richtung der höchsten Elektronendichte im aromatischen Liganden zeigen. In der vorliegenden Verbindung 1 wäre allerdings auch denkbar, daß die Abweichung des Carbonyl-Dreibeins von der symmetrischen Lage, die es im Mangankomplex einnimmt, durch sterische Wechselwirkung mit der Methylgruppe C(10), H(10), H(11), H(12) zustandekommt (Abb. 1).

Neben den genannten Unterschieden, die zwischen den Gerüsten der beiden isoelektronischen Verbindungen auftreten, sind eine Reihe auffallend guter Übereinstimmungen von vergleichbaren Strukturparametern in den beiden Molekülen feststellbar. So beträgt der Winkel am Methylenkohlenstoffatom [6 in Abb. 2, C(5) in Abb. 1] in der Manganverbindung 104.1° ⁷⁾, im Chromkomplex 1 ist er innerhalb der Fehlergrenzen mit 104.3° gleich groß. Die Abwinkelung der Methylengruppe aus der Ebene des konjugierten Systems erfolgt in beiden Molekülen gleichsinnig und ist auch in beiden Komplexen ihrem Betrage nach fast gleich: Der Winkel, den die Ebenen 1,5,6 und 1,2,3,4,5 (Abb. 2) miteinander bilden, beträgt in der Chromverbindung 144.7° , im Mangankomplex 42.8° ⁷⁾.

Konformation des heterocyclischen Liganden

Wenn man die Konformation des sechsgliedrigen Rings durch die 6 Bindungslängen, die Valenzwinkel an C(1), C(2) und C(3) sowie die Torsionswinkel $\text{N}(1)-\text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(3)$ und $\text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(3)-\text{C}(4)$ (Abb. 1) beschreibt, so bleibt von den $3n-6$ unabhängigen Parametern, die man zur vollständigen Beschreibung eines *n*-atomigen Moleküls braucht, noch ein Freiheitsgrad zur Charakterisierung

¹⁰⁾ O. L. Carter, A. T. McPhail und G. A. Sim, J. chem. Soc. [London] A 1968, 1866.

übrig. Dieser Freiheitsgrad ist nicht der Winkel am Methylenkohlenstoffatom C(5), da dieser bereits durch die anderen Parameter festgelegt ist, sondern wahlweise entweder ein weiterer Torsionswinkel oder der Diederwinkel zwischen den beiden ebenen Teilen des Rings oder ein Bindungswinkel an N(1) oder C(4). Daß der Valenzwinkel am Methylenkohlenstoffatom mit $104.3 \pm 0.4^\circ$ signifikant kleiner ist als der Tetraederwinkel von 109.5° , hat im Wesentlichen zwei Gründe: Erstens sind die Abstände C(5)–N(1) [$1.477 \pm 0.008 \text{ \AA}$] und C(5)–C(4) [$1.494 \pm 0.008 \text{ \AA}$] länger als die Abstände im konjugierten Teil des Liganden. Sie zeigen Werte, die für C_{sp^3} – N_{sp^2} - bzw. C_{sp^3} – C_{sp^2} -Einfachbindungsabstände typisch sind^{11, 12)}, während die Bindungslängen C(1)–N(1) ($1.386 \pm 0.007 \text{ \AA}$) und der Mittelwert der innerhalb der Fehlergrenzen gleichlangen Abstände C(1)–C(2), C(2)–C(3) und C(3)–C(4) ($1.391 \pm 0.009 \text{ \AA}$ ¹³⁾) einen deutlichen Doppelbindungsanteil in den Bindungen des konjugierten Systems anzeigen. Zweitens ist das fünfatomige, konjugierte System eben gebaut; dies führt zu einem kurzen Abstand zwischen den Atomen C(4) und N(1), an die das Methylenkohlenstoffatom C(5) gebunden ist. Dieser Abstand wird weiter dadurch verringert, daß die Valenzwinkel an C(1), C(2) und C(3) im Mittel kleiner sind als 120° (118.8°). Der Abstand C(4)–N(1) wird daher mit $2.347 \pm 0.008 \text{ \AA}$ um 0.08 \AA kleiner als der vergleichbare Abstand C(1)–C(3) ($2.423 \pm 0.009 \text{ \AA}$). Churchill⁷⁾ hat ähnliche Beobachtungen an Cyclohexadienylmetall-Komplexen gemacht; er nimmt an, daß der vergleichsweise kurze Abstand zwischen den endständigen Atomen eines nicht cyclisch konjugierten Ligandensystems zu einer guten Überlappung von Liganden- und Metallo-orbitalen führt.

Für die Abwinkelung der Methylengruppe aus der Ebene N(1), C(1), C(2), C(3), C(4) dürfte in erster Linie die Abstoßung zwischen dem Chromatom und dem Methylenkohlenstoffatom C(5) verantwortlich sein; darüber hinaus führt die Abknickung zu günstigen Werten für die Bindungswinkel an den endständigen Atomen des konjugierten Systems (Abb. 3).

Abb. 3 zeigt, daß die Valenzwinkel an N(1) und C(4) Werte von fast 130° erreichen würden, wenn der Winkel zwischen den Normalen der beiden ebenen Teile des Liganden 0° betrüge. Erst bei einem Normalenwinkel von etwa 40° gehen diese Valenzwinkel auf 120° zurück. Der Abstand Cr–C(5) vergrößert sich dabei von 2.37 auf 2.7 Å. In der Verbindung 1 wurde ein Diederwinkel von 135.3° (entsprechend einem Winkel von 44.7° zwischen den Ebenen-Normalen) gefunden; damit ergibt sich ein Abstand Cr–C(5) von 2.72 Å und ein mittlerer Valenzwinkel von 117.7° an N(1) und C(4) (siehe Abb. 3). Eine weitere Vergrößerung des Normalenwinkels würde, bei sonst gleicher Molekülgeometrie, den Abstand Cr–C(5) nur mehr unwesentlich größer werden lassen, während sich an den Atomen N(1) und C(5) die Abweichung der Valenzwinkel von 120° stark vergrößern würde (Abb. 3).

¹¹⁾ Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions; Supplement 1956–1959. Special Publication No. 18, The Chemical Society [London], 1965.

¹²⁾ L. Pauling, Die Natur der Chemischen Bindung, 2. Aufl., Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1964.

¹³⁾ Die für Mittelwerte angegebenen Fehler bezeichnen die maximale Abweichung einer Einzelmessung vom ungewichteten Mittelwert. Wo dieser Fehler kleiner war als die aus der inversen Normalgleichungsmatrix berechneten Standardabweichungen, wurde die größte der entsprechenden Standardabweichungen angegeben.

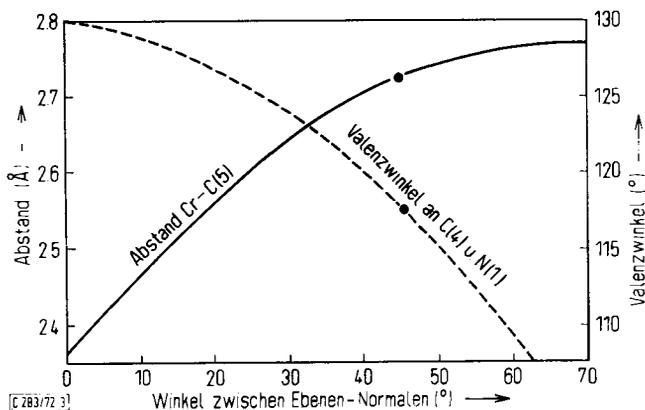


Abb. 3. Abhängigkeit des Abstandes Cr—C(5) (durchgezogene Linie) und der Valenzwinkel an N(1) und C(4) (gestrichelte Linie) vom Winkel zwischen den Normalen der beiden ebenen Teile des Liganden in **1**

Da ein Chromatom und ein gesättigtes Kohlenstoffatom in einem Abstand von 2.72 Å sicher noch abstoßend aufeinander wirken¹⁴⁾, stellt die gefundene Konformation offenbar einen Kompromiss zwischen dem Energiegewinn durch Verminderung der Abstoßung zwischen den Atomen Cr und C(5) und dem Energieverlust durch Erhöhung der Ringspannung dar.

Die Methylgruppen, die in der untersuchten Verbindung **1** in den Stellungen -2- und -5- an das 5-Aza-1,3-cyclohexadien gebunden sind, üben keinen erkennbaren Einfluß auf die Konformation des Liganden aus. Das an den Stickstoff gebundene Methylkohlenstoffatom C(10) liegt in der Ebene des konjugierten Systems. Das Kohlenstoffatom C(13) liegt 0.25 Å unter dieser Ebene auf der dem Metall zugewandten Seite des Rings. Das an C(13) gebundene Ring-Kohlenstoffatom C(3) und seine Nachbaratome C(2) und C(4) weichen selbst geringfügig von der Ebene ab (Tab. 2). Diese Abweichung zeigt sich, verstärkt durch den Hebelarm C(3)—C(13), in der Lage des Atoms C(13).

Metall-Ligand-Bindungen

Die Bindungslängen vom Metall zum Liganden nehmen in der Richtung vom Stickstoffatom N(1) zum Kohlenstoffatom C(4) systematisch zu. Der Abstand Cr—N(1) ist mit 2.116 ± 0.004 Å kürzer als der Cr—N-Abstand in Tricarbonyl-(*N*-methylpyrrol)chrom(0) (2.154 ± 0.005 Å³⁾). Er ist wesentlich kürzer als der Cr—N-Abstand in Tricarbonyl(diäthylentriamin)chrom(0) (2.185 ± 0.005 Å¹³⁾), in dem die Stickstoffatome in ein System ohne π -Akzeptorfähigkeiten eingebaut sind. Die Werte für die Metall-Kohlenstoff-Abstände steigen von 2.144 ± 0.005 Å für Cr—C(1) bis zu 2.274 ± 0.006 Å für Cr—C(4); eine Erklärung für diese Beobachtung wurde vorne gegeben.

¹⁴⁾ G. Huttner und O. S. Mills, J. organomet. Chem. **29**, 275 (1971).

¹⁵⁾ F. A. Cotton und D. C. Richardson, Inorg. Chem. **5**, 1851 (1966).

Der Cr(CO)₃-Rest

Die Ebene, die durch die Kohlenstoffatome der drei Carbonylgruppen gebildet wird, liegt ebenso wie im Tricarbonyl(cyclohexadienyl)mangan⁷⁾ nicht parallel zur Ebene des konjugierten Systems im Liganden; die Abweichung beträgt 9,4°. Sie kommt dadurch zustande, daß die lokale Symmetrie des Cr(CO)₃-Fragments nicht mehr durch C_{3v}, sondern nur mehr angenähert durch C_s beschrieben werden kann. Die beiden unter dieser Symmetrie voneinander abhängigen Winkel sind größer als 90° (Mittelwert: 92,4°), der symmetrisch unabhängige Winkel C(21)--Cr--C(22) ist mit 84,5° wesentlich kleiner. Im Infrarotspektrum der Verbindung (aufgenommen in Cyclohexan²⁾) treten dementsprechend drei deutlich voneinander abgesetzte ν_{CO}-Banden auf. Die Cr--C--O-Winkel weichen alle nur wenig, aber signifikant von 180° ab.

Für die Metall-C_{CO}-Abstände liegt die Abweichung von der lokalen C_{3v}-Symmetrie innerhalb der Fehlergrenzen. Die zum Stickstoff *trans*-ständige Metall-Carbonyl-Bindung Cr--C(22) ist nicht signifikant länger als die anderen beiden Cr--C_{CO}-Bindungen; dies spricht dafür, daß die Donorfunktion des heterocyclischen Liganden nicht wesentlich am Stickstoff lokalisiert ist. Der mittlere Cr--C_{CO}-Abstand beträgt 1,842 ± 0,008 Å¹³⁾, im Tricarbonylchromderivat des *N*-Methylpyrrols liegt der entsprechende Wert bei 1,813 ± 0,006¹³⁾ Å³⁾. Übereinstimmend damit ist der Mittelwert der C--O-Abstände in der Dihydropyridin-Verbindung **1** mit 1,152 ± 0,007 Å¹³⁾ kürzer als in der Pyrrol-Verbindung (1,165 ± 0,007¹³⁾ Å³⁾). Da in Verbindungen des Typs LCr(CO)₃ die Metall-C_{CO}-Abstände umso kürzer werden, je besser die Donor- und je schwächer die Akzeptoreigenschaften des Liganden L ausgeprägt sind, kann man aus dieser Beobachtung schließen, daß Pyrrol gegenüber Cr(CO)₃ ein größeres Donor-Akzeptor-Verhältnis zeigt als sein nicht cyclisch konjugiertes Homologes, das 1,2-Dihydropyridin.

Eine einfache Hückel-MO-Rechnung zeigt, daß in einem π-System von fünf aneinander gebundenen Atomen der Unterschied in der Energie ε₁ des obersten besetzten und der Energie ε₂ des ersten unbesetzten Molekülorbitals mit zunehmender Kopplung zwischen den p-Orbitalen der endständigen Atome stark zunimmt¹⁶⁾. Dies bedeutet, daß sowohl der Donor- wie der Akzeptorcharakter im cyclisch konjugierten Liganden schwächer ausgeprägt sein sollte als im nicht cyclisch konjugierten System. Setzt man für beide Ligandentypen ähnliche Verhältnisse für die Überlappung zwischen Liganden- und Metallorbitalen voraus, so sollte das cyclisch konjugierte System ein schwächerer Komplexbildner sein als das linear konjugierte. Diese Hypothese stimmt mit den experimentellen Ergebnissen überein, die Öfele an den Cr(CO)₃-Derivaten von Pyrrol und 1,2-Dihydropyridin gemacht hat^{1a, 2)}.

Kristallbau

Die Moleküle werden durch schwache van der Waals-Kräfte zusammengehalten. Der kürzeste H--H-Kontakt (Tab. 2) beträgt 2,3 Å; da man für die Lageparameter der Wasserstoffatome mit einem Fehler von 0,1 Å rechnen muß, ist dieser Kontakt-

¹⁶⁾ Die Rechnung mit $\alpha_N = \alpha_C + 1,5\beta_{CC}$ und $\beta_{CN} = \beta_{CC}$ ergibt für Pyrrol $\epsilon_1 = 0,62\beta_{CC}$, $\epsilon_2 = -1,20\beta_{CC}$, für 1,2-Dihydropyridin erhält man Werte von $\epsilon_1 = 0,37\beta_{CC}$ und $\epsilon_2 = -0,79\beta_{CC}$.

abstand nicht wesentlich kürzer als die Summe der van der Waals-Radien zweier Wasserstoffatome (2.4 \AA^{12}). Der kürzeste H—O-Kontakt ist mit 2.6 \AA ebenfalls nicht signifikant kürzer als die Summe der van der Waals-Radien von Sauerstoff und Wasserstoff (2.6 \AA^{12}). Alle C—C-, C—O-, Cr—C- und Cr—O-Kontakte sind länger als 3.2 \AA .

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

[283/72]