

Kristall- und Molekülstruktur von Bromobis(*tert*-butylisonitril)-dicarbonyl(phenylcarbin)chrom und Bromodicarbonyl(phenylcarbin)bis(triphenylphosphit)chrom

Albin Frank, Ulrich Schubert und Gottfried Huttner*, 1a)

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München,
Arcisstr. 21, D-8000 München 2

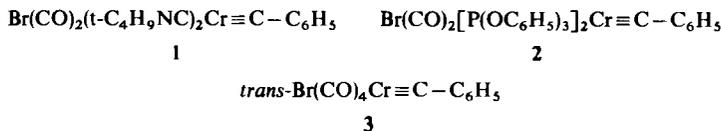
Eingegangen am 23. November 1976

Durch Strukturanalyse der Titelverbindungen **1** und **2** werden die Einflüsse meridionaler Substituenten in Carbin-Komplexen auf die Metall–Carbinkohlenstoff- und die Metall–Halogen-Bindungen untersucht. In beiden Komplexen werden wiederum extrem kurze Chrom–Kohlenstoff-Abstände für die metallorganische Dreifachbindung beobachtet.

Crystal and Molecular Structure of Bromobis(*tert*-butylisonitrile)dicarbonyl(phenylcarbyne)chromium and Bromodicarbonyl(phenylcarbyne)bis(triphenylphosphite)chromium

By structure analyses of the title compounds **1** and **2** the influences of meridional substituents in carbyne complexes on the metal–carbyne carbon and the metal–halide bonds are investigated. Again extremely short chromium–carbon distances are observed for the organometallic triple bond in both complexes.

Der Carbin-Komplex **3** reagiert mit einem Überschuß an Lewis-Basen wie Pyridin, *tert*-Butylisonitril und *o*-Phenanthrolin unter Substitution zweier CO-Liganden. Aus spektroskopischen Daten wird gefolgert, daß die Gruppierung Br–Cr≡C–C₆H₅ unverändert bleibt und zwei zueinander *cis*-ständige Carbonylgruppen ersetzt werden¹⁾. Im Gegensatz dazu lieferte die Umsetzung mit Triphenylphosphit einen Komplex, aus dessen IR-Spektrum im ν_{CO}-Bereich auf eine *trans*-Anordnung der beiden verbliebenen CO-Gruppen geschlossen wurde¹⁾. Die im folgenden beschriebenen Röntgenstrukturanalysen von **1** und **2** waren sowohl zur endgültigen Klärung des Substitutionstyps als auch zur Klärung möglicher Ligandeneinflüsse auf die Metall–C_{Carbin}- und Metall–Halogen-Bindungen wünschenswert.



¹⁾ E. O. Fischer, A. Ruhs und F. R. Kreißl, Chem. Ber. 110, 805 (1977).

^{1a)} Neue Adresse: Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie, Fachbereich Chemie, Universität Konstanz, D-7750 Konstanz.

Tab. 1. Kristall- und Strukturdaten von Bromobis(*tert*-butylisocyanid)dicarbonyl(phenylcarbin)-chrom (1)

KRISTALLDATEN				ATOM			
C19 H23 BR CR N2 O2, MOL.-MASSE 449,1.				ATOM X/A (SD) Y/B (SD) Z/C (SD) B (SD)			
MONOKLIN, P 21/C, Z = 4, D(BCR) = 1,38 GCM ⁻³				BR1 0,2754 (4) 0,0596 (2) 0,2653 (2)			
A = 1014,1, B = 1505,9, C = 1698,4 PM, $\beta = 119,422^\circ$, V = 2055,6 $\times 10^6$ PH ³ .				CR1 0,0590 (5) -0,0775 (2) 0,126 (2)			
1016 REFLEXDATEN, R1 = 0,009				C1 -0,0657 (3) -0,165 (2) 0,126 (2)			
				O2 0,304 (2) 0,013 (1) 0,22 (1)			
				O3 -0,124 (2) 0,027 (1) 0,013 (1)			
				C40 -0,095 (3) -0,018 (2) 0,219 (2)			
				N4 -0,176 (3) 0,013 (1) 0,22 (1)			
				C41 -0,295 (3) 0,039 (2) 0,242 (2)			
				C11 -0,175 (3) -0,236 (2) 0,059 (2)			
				C12 -0,293 (3) -0,239 (2) -0,039 (2)			
				C13 -0,344 (3) 0,308 (2) -0,098 (2)			
				C14 -0,376 (3) -0,389 (2) -0,055 (2)			
				C15 -0,295 (3) -0,389 (2) 0,093 (2)			
				C16 -0,234 (3) 0,313 (2) 0,053 (2)			
				C2 0,203 (3) -0,128 (2) 0,174 (2)			
				C3 -0,040 (3) -0,013 (2) 0,083 (2)			
				C42 -0,463 (3) -0,439 (3) 0,153 (3)			
				C43 -0,218 (5) -0,934 (3) 0,338 (3)			
				C44 -0,206 (4) 0,139 (2) 0,253 (3)			
				N5 0,162 (3) -0,194 (2) 0,318 (2)			
				C50 0,203 (3) -0,172 (1) 0,270 (1)			
				C51 0,223 (3) -0,212 (2) 0,446 (2)			
				C52 0,058 (3) -0,241 (2) 0,417 (2)			
				C53 0,293 (3) -0,141 (2) 0,520 (2)			
				C54 0,352 (3) -0,285 (2) 0,477 (2)			
				ATOM X/A Y/B Z/C			
				H12 -0,21778(0) -0,17330(0) -0,06510(0) 5,0 (0)			
				H13 -0,39459(0) -0,30145(0) -0,16351(0) 5,0 (0)			
				H14 -0,12737(0) -0,23554(0) -0,23554(0) 5,0 (0)			
				H15 -0,29948(0) -0,45241(0) 0,06311(0) 5,0 (0)			
				H16 -0,15553(0) -0,32648(0) 0,16667(0) 5,0 (0)			
				ATOM B11 (SD) B22 (SD) B33 (SD) B12 (SD) B13 (SD) B23 (SD)			
				BR1 8,9 (2) 4,4 (1) 5,5 (1) -0,6 (2) 4,2 (1) -1,4 (1)			
				CR1 6,6 (2) 3,1 (2) 3,9 (2) 0,5 (2) 4,0 (2) 0,4 (2)			

[C49/78 Tab.1]

Tab. 2. Kristall- und Strukturdaten von Bromodicarbonyl(phenylcarbin)bis(triphenylphosphit)-chrom (2)

KRISTALLDATEN				ATOM			
C45 H95 BR CR O8 P2, MOL.-MASSE 897,6.				ATOM X/A (SD) Y/B (SD) Z/C (SD) B (SD)			
TRIKLIN, P 1, Z = 2, D(BCR) = 1,458 GCM ⁻³				CR 0,1594 (2) 0,2574 (1) 0,266 (1)			
A = 1055 (1), B = 1696 (1), C = 1303 (1) PM, $\alpha = 98,63^\circ$, $\beta = 113,00^\circ$, $\gamma = 97,95^\circ$, V = 2055,16 PH ³ .				BR 0,0524 (2) 0,3691 (1) 0,037 (1)			
2637 REFLEXDATEN, R1 = 0,063.				C1 0,213 (1) 0,186 (1) 0,207 (1)			
				C11 0,254 (1) 0,127 (1) 0,144 (1)			
				C12 0,304 (1) 0,151 (1) 0,093 (1)			
				C13 0,304 (1) 0,090 (1) 0,091 (1)			
				C14 0,325 (1) 0,011 (1) 0,015 (1)			
				C15 -0,295 (1) -0,013 (1) 0,057 (1)			
				C16 0,197 (1) 0,182 (1) 0,258 (1)			
				C2 0,292 (2) 0,342 (1) 0,279 (1)			
				O2 0,390 (2) 0,392 (1) 0,269 (1)			
				C3 0,091 (2) 0,192 (1) 0,258 (1)			
				O3 -0,030 (1) 0,134 (1) 0,255 (1)			
				P1 0,0019 (3) 0,2697 (2) 0,0393 (2)			
				O11 -0,1518 (3) 0,1518 (3) 0,0393 (2)			
				C21 -0,209 (1) 0,256 (1) 0,002 (1)			
				C22 -0,309 (1) 0,216 (1) -0,193 (1)			
				C23 -0,527 (1) 0,151 (1) 0,093 (1)			
				C24 -0,547 (1) 0,241 (1) -0,144 (1)			
				C25 -0,448 (2) 0,325 (1) 0,044 (1)			
				C26 -0,389 (2) 0,395 (1) 0,009 (1)			
				O12 0,0469 (3) 0,2295 (2) -0,074 (2)			
				C31 -0,028 (1) 0,195 (1) 0,128 (1)			
				C32 0,005 (1) 0,126 (1) -0,173 (1)			
				C33 -0,005 (1) 0,094 (1) -0,295 (1)			
				C34 -0,160 (1) 0,134 (1) 0,363 (1)			
				C35 -0,195 (1) 0,205 (1) -0,316 (1)			
				O13 0,081 (2) 0,298 (1) -0,195 (1)			
				O15 -0,055 (3) 0,3528 (2) 0,0466 (3)			
				C41 0,030 (1) 0,420 (1) 0,074 (1)			
				C42 0,104 (1) 0,489 (1) 0,152 (1)			
				C43 0,215 (1) 0,558 (1) 0,216 (1)			
				C44 0,297 (1) 0,550 (1) 0,319 (1)			
				C45 0,262 (2) 0,494 (1) 0,402 (1)			
				C46 -0,171 (1) 0,391 (1) 0,015 (1)			
				P2 0,2744 (3) 0,2315 (2) 0,4458 (2)			
				O21 0,2228 (3) 0,2470 (2) 0,5472 (2)			
				C51 0,229 (1) 0,328 (1) 0,608 (1)			
				C52 0,107 (1) 0,289 (1) 0,644 (1)			
				C53 0,035 (2) 0,092 (1) 0,698 (1)			
				C54 0,199 (2) 0,461 (1) 0,798 (1)			
				C55 0,307 (2) 0,707 (1) 0,877 (1)			
				C56 0,325 (1) 0,396 (1) 0,647 (1)			
				O22 0,2525 (3) 0,1368 (2) 0,1088 (3)			
				C71 0,301 (1) 0,493 (1) 0,526 (1)			
				C72 0,495 (1) 0,079 (1) 0,526 (1)			
				C73 0,477 (1) 0,094 (1) 0,652 (1)			
				C74 0,391 (2) 0,088 (1) 0,692 (1)			
				C75 0,249 (1) 0,065 (1) 0,652 (1)			
				C76 0,202 (1) 0,071 (1) 0,667 (1)			
				O23 0,4984 (3) 0,2677 (2) 0,5229 (3)			
				C81 0,3045 (1) 0,461 (1) 0,707 (1)			
				C82 0,619 (2) 0,571 (1) 0,524 (1)			
				C83 0,724 (2) 0,396 (1) 0,489 (1)			
				C84 0,713 (2) 0,384 (1) 0,489 (1)			
				C85 0,669 (2) 0,257 (1) 0,474 (1)			
				C86 0,559 (1) 0,292 (1) 0,307 (1)			
				ATOM B11 (SD) B22 (SD) B33 (SD) B12 (SD) B13 (SD) B23 (SD)			
				CR 2,6 (1) 2,4 (1) 2,6 (1) 0,6 (1) 1,2 (1) 0,0 (1)			
				BR 5,2 (1) 5,1 (1) 3,9 (1) 2,5 (1) 2,8 (1) 1,2 (1)			
				P1 2,6 (2) 2,6 (2) 2,6 (2) 1,8 (2) 1,8 (2) 0,8 (2)			
				P2 3,2 (2) 2,7 (1) 2,6 (1) 0,6 (1) 1,2 (1) 0,0 (1)			

[C49/78 Tab.2]

Kristalldaten und Strukturanalyse

Die Zellkonstanten der orangen Verbindung **1** (Tab. 1) und der gelben Verbindung **2** (Tab. 2) wurden auf einem automatischen Vierkreis-Diffraktometer (Syntex-P 2₁, Mo-K α , Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.069$ pm) bestimmt.

Auf dem selben Gerät wurden die Intensitätsmessungen durchgeführt (ω -scan, $\Delta\omega = 1^\circ$, $0.9 \leq \dot{\omega} \leq 29.7^\circ \text{ min}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$, Untergrundmeßzeit = Peakmeßzeit, $2\Theta \leq 40^\circ$). Nach Lorentz- und Polarisationskorrektur (keine Absorptionskorrektur) ergaben sich 1016 (**1**) bzw. 2637 (**2**) unabhängige Strukturaktoren ($I \geq 3.5\sigma$), die die Grundlagen der Strukturanalysen bildeten. Beide Strukturen konnten mit konventionellen Patterson- und Differenz-Fourier-Methoden gelöst werden. Durch Verfeinerung mit der vollen Matrix (Cr, Br und P anisotrop, übrige Atome isotrop) wurden Übereinstimmungsfaktoren von $R_1 = 0.088$ (**1**) und $R_1 = 0.069$ (**2**) erreicht. Die Lage-Parameter der Phenyl-Protonen in **1** wurden berechnet, jedoch nicht verfeinert. In abschließenden Differenz-Fourier-Berechnungen wurden maximale Restelektronendichten von $+480$ (**1**) bzw. $+530$ (**2**) enm^{-3} gefunden. Alle Berechnungen wurden mit dem Strukturlösungssystem Syntex-XTL durchgeführt.

Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Kristall- und Strukturdaten sind in Tab. 1 und 2 zusammengefaßt, die Ansichten der Moleküle in Abb. 1 und 2 wiedergegeben.

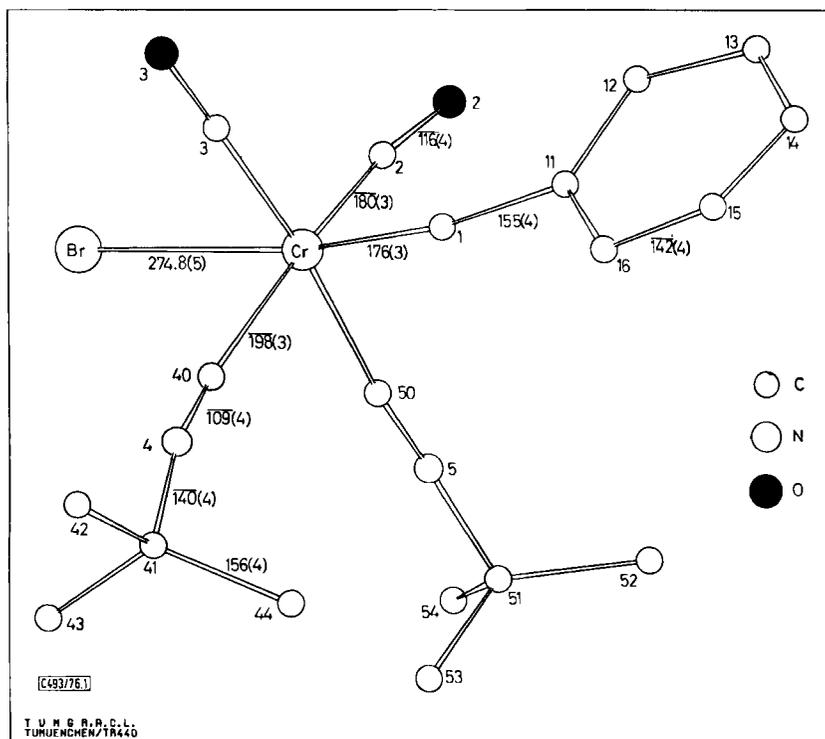


Abb. 1. Struktur, mittlere Bindungslänge und Atombezeichnungen von Bromobis(*tert*-butylisocyanil)dicarbonyl(phenylcarbin)chrom (**1**)

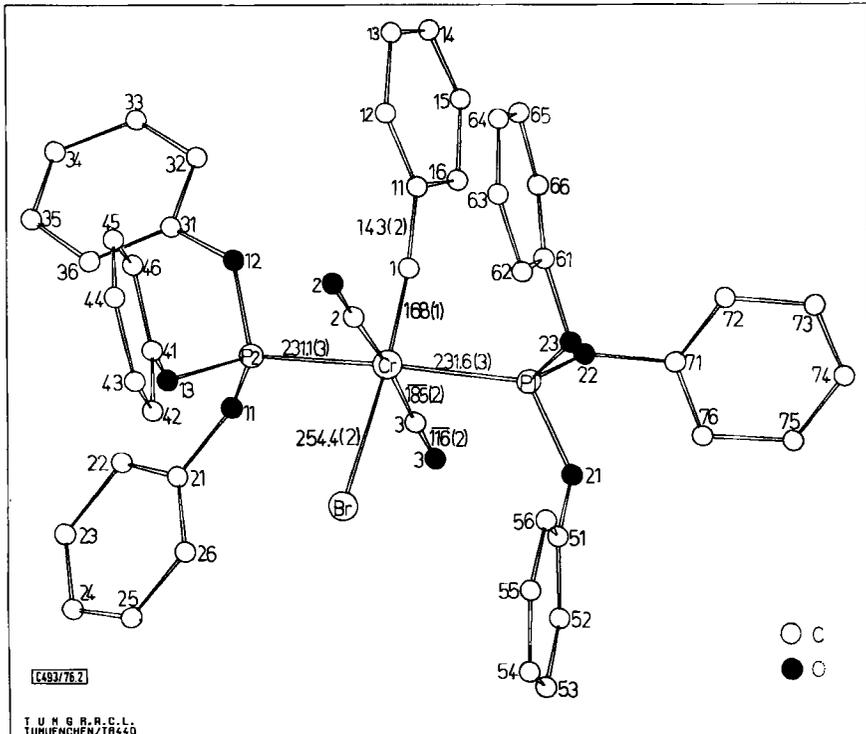


Abb. 2. Struktur, mittlere Bindungslängen und Atombezeichnungen von Bromodicarbonyl(phenylcarbin)bis(triphenylphosphit)chrom (2)

In beiden Verbindungen weist das zentrale Chromatom pseudooktaedrische Koordination auf. Wie in der Ausgangsverbindung **3** stehen Bromatom und Carbin-Ligand in *trans*-Stellung zueinander. Die aus spektroskopischen Daten geforderte *cis*-Anordnung der beiden Isonitril-Liganden in **1** sowie die *trans*-Stellung der Phosphit-Liganden in **2** wird bestätigt. Innerhalb der relativ hohen Fehlergrenzen sind die terminalen Isonitrilgruppen als linear zu betrachten (Winkel an N5 166(3)°, an N4 170(3)°). Der mittlere Cr-C_{CNR}-Abstand in **1** beträgt 198(3) pm und ist damit geringfügig länger als der Cr-C_{CO}-Abstand in Cr(CO)₆²⁾. Im Vergleich mit bisher strukturanalytisch untersuchten Chrom-Carbin-Komplexen (Tab. 4) erscheinen die Chrom-Carbonylkohlenstoff-Bindungen verkürzt (180(2) pm gegenüber 192 pm). Dieser Befund deckt sich mit den Ergebnissen der Strukturanalyse von Br(CO)₃Mn(CNC₆H₅)₂³⁾, bei der ebenfalls deutlich kürzere Metall-C_{CO}-Abstände als Metall-C_{CNR}-Abstände beobachtet wurden. Die „kurzen“ C-N-Bindungslängen in **1** (108(3) pm und 110(4) pm) entsprechen in etwa dem Wert, der für das freie *tert*-Butylnitril zu 116 pm bestimmt wurde⁴⁾.

²⁾ A. Whitaker und J. W. Jeffery, Acta Crystallogr. **23**, 977 (1967).

³⁾ D. Bright und O. S. Mills, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1974**, 219.

⁴⁾ B. Bak, L. Hansen-Nygaard und J. Rastrup-Andersen, J. Mol. Spectrosc. **12**, 54 (1958).

Tab. 3. Mittlere Bindungsabstände und -winkel von Triphenylphosphit als Ligand in Metallkomplexen

	P-O [pm]	M-P-O [°]	P-O-C [°]	O-P-O [°]	Lit.
Br(CO) ₂ [P(OC ₆ H ₅) ₃] ₂ Cr≡C-C ₆ H ₅ (2)	159.4(9)	117.6(3)	127.8(7)	100.2(4)	diese Arbeit
(CO) ₅ CrP(OC ₆ H ₅) ₃	159.8(4)	117.8(1)	126.7(2)	100.0(2)	⁵⁾
(CO) ₄ Cr[P(OC ₆ H ₅) ₃] ₂	160.4(4)	117.1(2)	126.6(4)	100.8(2)	⁶⁾
Rh ₂ [P(OC ₆ H ₅) ₃] ₂ (C ₈ H ₁₂)Cl ₂	160(1)	118.2(5)	125.0(10)	99.5(6)	⁷⁾

Die Geometrie der Triphenylphosphit-Liganden in **2** zeigt keine signifikanten Abweichungen zu der in vergleichbaren Komplexen (Tab. 3). Der mittlere Chrom-Phosphor-Abstand von 231.4(3) pm stimmt gut mit dem entsprechenden Wert in (CO)₅CrP(OC₆H₅)₃ (230.9 pm)⁵⁾ überein, ist jedoch deutlich länger als in *trans*-[P(OC₆H₅)₃]₂Cr(CO)₄ (225.2 pm)⁶⁾.

Die Ebene des an das Carbinkohlenstoffatom gebundenen Phenylringes (C11...C16) ist um die Br-Cr-C1-Achse 20° (in **1**) bzw. 10° (in **2**) von der durch Cr, Br, C1, C3 und C50 (in **1**) bzw. durch Cr, Br, C1, C2 und C3 (in **2**) definierten Hauptebene des Koordinationsoktaeders weggedreht. Dieser Befund überrascht bei **1**, da diese Stellung des Phenylringes nicht der sterisch günstigeren „auf Lücke“-Anordnung entspricht. Bisher an arylsubstituierten Carbin-Komplexen durchgeführte Strukturuntersuchungen⁸⁻¹⁰⁾ lassen keine bevorzugte Rotations-Stellung der Arylringe zur Hauptebene des Koordinationsoktaeders erkennen. Dies steht in Einklang mit der postulierten Metall-Kohlenstoff-Dreifachbindung, für die keine nennenswerten Rotationsbarrieren auftreten sollten.

Tab. 4. Vergleich der Cr-C_{Carbin}, Cr-Br- und Cr-C_{CO}-Bindungslängen in Chrom-Carbin-Komplexen

	Cr-C _{Carbin}	Cr-Br	Cr-C _{CO}	Lit.
<i>trans</i> -Br(CO) ₄ Cr≡C-C ₆ H ₅	168(3)	256.7()	193(1)	⁹⁾
<i>trans</i> -Br(CO) ₄ Cr≡C-C ₆ H ₄ CF ₃ - <i>p</i>)	168(2)	256.2(4)	191(3)	⁸⁾
<i>trans</i> -Br(CO) ₄ Cr≡C-N(C ₂ H ₅) ₂	172(1)	256.4(2)	192(1)	¹¹⁾
Br(CO) ₂ [P(OC ₆ H ₅) ₃] ₂ Cr≡C-C ₆ H ₅ (2)	168(1)	254.4(2)	185(2)	diese Arbeit
<i>trans</i> -(CO) ₄ [P(CH ₃) ₃] ₂ Cr≡C-CH ₃	167(1)	—	188(1)	¹²⁾
<i>mer</i> -Br(CO) ₃ [P(CH ₃) ₃] ₂ Cr≡C-CH ₃	168(3)	260.3(5)	193(1)	¹³⁾
Br(CO) ₂ (t-C ₄ H ₉ NC) ₂ Cr≡C-C ₆ H ₅ (1)	176(3)	274.8(5)	180(2)	diese Arbeit

⁵⁾ H. J. Plastas, J. M. Stewart und S. O. Grim, *Inorg. Chem.* **12**, 265 (1973).

⁶⁾ H. S. Preston, J. M. Stewart, H. J. Plastas und S. O. Grim, *Inorg. Chem.* **11**, 161 (1972).

⁷⁾ J. Coetzer und G. Gafner, *Acta Crystallogr.*, Sect. B **26**, 985 (1970).

⁸⁾ E. O. Fischer und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **100**, 59 (1975).

⁹⁾ G. Huttner, A. Frank und H. Lorenz, *Cryst. Struct. Commun.*, im Druck.

¹⁰⁾ G. Huttner, A. Frank und E. O. Fischer, *Israel. J. Chem.*, im Druck.

¹¹⁾ E. O. Fischer, G. Huttner, W. Kleine und A. Frank, *Angew. Chem.* **87**, 781 (1975); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **14**, 760 (1975).

¹²⁾ K. Richter, Dissertation, Techn. Univ. München 1975.

¹³⁾ G. Huttner, H. Lorenz und W. Gartzke, *Angew. Chem.* **86**, 667 (1974); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **13**, 609 (1974).

Die Winkel an den Carbinkohlenstoffen betragen $171(2)^\circ$ (**1**) sowie $174(1)^\circ$ (**2**) und weichen damit nicht signifikant von einer linearen Anordnung ab (siehe hierzu auch Lit. ¹⁰⁾). Der Chrom – C_{Carbin}-Abstand in **2** beträgt 168(1) pm. Mit 176(3) pm erscheint die entsprechende Bindung in **1** aufgeweitet. Aufgrund der hohen Fehlergrenzen muß aber auf eine Interpretation dieses Befundes verzichtet werden.

Wie aus Tab. 4 hervorgeht, wird die Länge dieser Bindung auch nur unwesentlich von *cis*- und *trans*-ständigen Liganden am Chromatom sowie Substituenten am Carbinkohlenstoff beeinflußt.

Dagegen führt die Substitution äquatorialer Carbonylgruppen durch Liganden mit größerem σ -Donor- π -Acceptorverhältnis – und damit erhöhter Elektronendichte am Zentralatom – zu einer Aufweitung der Cr – Br-Bindung. Aus der Summe der Kovalenzradien von Cr (148 pm)^{14, 15)} und Br (115 pm)¹⁶⁾ ergibt sich ein theoretischer Chrom – Brom-Einfachbindungsabstand von 263 pm. In *trans*-Bromo-tetracarboxylchromcarbin-Komplexen sowie in dem hier beschriebenen phosphitsubstituierten Carbin-Komplex **2** werden Cr – Br-Abstände von 254.4 bis 256.7 pm gefunden, die gegenüber dem erwarteten Wert deutlich verkürzt sind.

Im monosubstituierten *mer*-Br(CO)₃[P(CH₃)₃]CrCCH₃ wurde der entsprechende Wert zu 260.3(5) pm bestimmt¹³⁾, während er im disubstituierten Isonitril-Komplex **1** 274.8(5) pm beträgt. Damit liegt der Schluß nahe, daß die *trans*-Halogeno-Liganden in Carbin-Komplexen *trans*-X(CO)₄CrCR (X = Halogen, R = org. Rest) als Donor-Liganden das Elektronendefizit am Metall ausgleichen. Die Halogen_(Donor)-Metall_(Acceptor)-Wechselwirkung geht in die normale Bindungsbeziehung umgekehrter Polarität über, wenn im Komplex Donor-Liganden (Isonitril, Trimethylphosphin) vorhanden sind.

Die lange Cr – Br-Bindung in **1** läßt sich dann mit einem partiell ionischen Charakter der Metall – Halogen-Bindung in Einklang bringen, für den experimentelle Hinweise allerdings bislang fehlen¹⁾.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, vom Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie – und von der Bayerischen Akademie der Wissenschaften – Leibniz-Rechenzentrum – unterstützt. Wir danken Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer für sein Interesse an dieser Untersuchung, Herrn Dipl.-Chem. A. Ruhs für die Züchtung von Einkristallen.

¹⁴⁾ F. A. Cotton und D. C. Richardson, Inorg. Chem. **5**, 1851 (1966).

¹⁵⁾ L. B. Handy, J. K. Ruff und L. F. Dahl, J. Am. Chem. Soc. **92**, 7312 (1970).

¹⁶⁾ L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1968.