

Ein Bindungsmodell für Aminocarbin-Komplexe von Übergangsmetallen

Ulrich Schubert^{*a}, Dietmar Neugebauer^a, Peter Hofmann^{*b},
Birgitte E. R. Schilling^b, Helmut Fischer^a und Andreas Motsch^a

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München^a,
Lichtenbergstr. 4, D-8046 Garching, und

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg^b,
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 16. Februar 1981

Durch Vergleich der Strukturen von [*trans*-Ph₃P(CO)₄CrCNEt₂]₂BF₄ (3), *mer*-Br(PPh₃)(CO)₃CrCNEt₂ (4) und [(CO)₃CrCNEt₂]₂BF₄ (5) mit den bereits bekannten Strukturen von *trans*-Br(CO)₄CrCNEt₂ (1) und *trans*-Ph₃Sn(CO)₄CrCNEt₂ (2) wird der Einfluß des variierenden Metallkomplex-Fragments auf die Bindungsparameter des Carbin-Liganden CNEt₂ untersucht. Extended-Hückel-MO-Berechnungen an Modellen und die Analyse der Fragment-Orbital-Wechselwirkungen zwischen ML_n-System und Aminocarbin-Ligand dienen zur Diskussion der Bindungsverhältnisse. In allen Komplexen ist die Aminogruppe mit der Cr–C_{Carbin}-Bindung konjugiert. Durch die Art des zum Carbin-Rest *trans*-ständigen Liganden wird das Ausmaß an Konjugation verändert. Für *cis*-ständige Liganden müssen auch noch andere Einflüsse diskutiert werden.

A Bonding Model of Transition Metal Aminocarbyne Complexes

By comparison of the structures of [*trans*-Ph₃P(CO)₄CrCNEt₂]₂BF₄ (3), *mer*-Br(PPh₃)(CO)₃CrCNEt₂ (4), and [(CO)₃CrCNEt₂]₂BF₄ (5) with the known structures of *trans*-Br(CO)₄CrCNEt₂ (1) and *trans*-Ph₃Sn(CO)₄CrCNEt₂ (2) the influence of the varying metal fragment on the bonding parameters of the carbyne ligand CNEt₂ is investigated. Extended-Hückel-MO calculations on models and an analysis of fragment orbital interactions between the ML_n system and the aminocarbyne ligand serve a discussion of the bonding. In each complex the amino group is in conjugation with the Cr–C_{carbyne} bond. The extent of conjugation is influenced by the ligand *trans* to the carbyne group. For *cis* ligands additional influences are discussed.

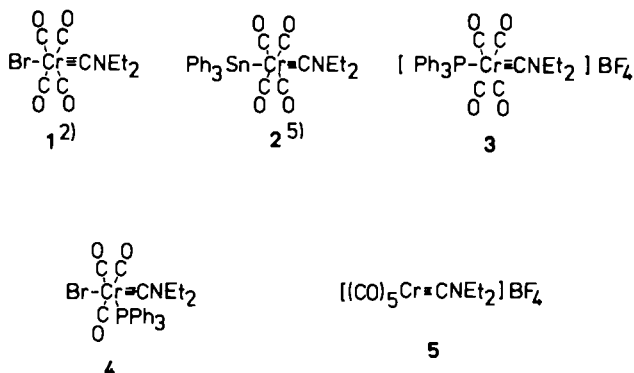
Zur Beschreibung der in Übergangsmetall-*carben*-Komplexen gefundenen Struktur- und Bindungsphänomene kann man das Carbenkohlenstoffatom als ein sp²-hybridisiertes Zentrum betrachten, dessen formale positive Ladung durch Mehrfachbindungsanteile zu seinen drei Substituenten abgebaut wird. Der relative Beitrag jeder einzelnen Gruppe zur Stabilisierung läßt sich u.a. aus den in Röntgenstrukturanalysen gefundenen Bindungslängen abschätzen. Es konnte gezeigt werden, daß die drei Substituenten (einschließlich des Metallkomplex-Fragmentes) bezüglich der π-Bindungsanteile in Konkurrenz zueinander stehen; d.h. alle drei Bindungslängen zum Carbenkohlenstoff sind vom π-Donor-Vermögen jedes einzelnen Substituenten abhängig¹⁾.

Überträgt man diese Vorstellung auf Übergangsmetall-*carbin*-Komplexe, L_nMCR, dann müßte sich der π-Bindungsanteil des einen Substituenten am Carbinkohlenstoff

(L_nM oder R) und damit die entsprechende Bindungslänge immer dann ändern, wenn man die π -Donor-Eigenschaften des anderen verändert.

Bei der Röntgenstrukturanalyse des Aminocarbin-Komplexes **1**²⁾ wurden sowohl ein längerer Cr–C_{Carbin}-Abstand als bei entsprechenden alkyl- oder aryl-substituierten Carbin-Komplexen^{3,4)} als auch eine partielle C_{Carbin}–N-Mehrfachbindung gefunden. Es konnte damit gezeigt werden, daß beide an das Carbinkohlenstoffatom gebundenen Gruppen als π -Donoren wirken und somit prinzipiell in Konkurrenz zueinander treten können. Aminocarbin-Komplexe sind also geeignet, den Einfluß des Metallkomplex-Restes auf das Bindungsverhalten des Carbin-Kohlenstoffatoms zu studieren.

Wir haben deshalb eine Reihe von Aminocarbin-Komplexen des Chroms (**3**–**5**) röntgenographisch untersucht, die identische Carbin-Liganden besitzen und sich durch Art und Position der anderen Liganden am Metall unterscheiden. Die Ergebnisse der Strukturanalysen sollen unter Einschluß zweier bereits bekannter Strukturen dieser Reihe (**1**²⁾ und **2**⁵⁾) zu Aussagen über den wechselseitigen Einfluß von Aminogruppe und Metallkomplex-Fragment führen und mit MO-Berechnungen korreliert werden.



Die Synthesen der hier strukturell neu charakterisierten Komplexe wurden bereits an anderer Stelle publiziert (**3** und **4**: Lit.⁶⁾, **5**: Lit.⁷⁾).

Strukturbestimmungen *)

Zellparameter:

3: orthorhombisch, $Pna2_1$ ($Z = 4$), $a = 2164.2$ (16), $b = 790.1$ (6), $c = 1647.7$ (8) pm, $V = 2817 \cdot 10^6$ pm³, $d(\text{ber.}) = 1.41$ g/cm³.

4: monoklin, $P2_1/c$ ($Z = 4$), $a = 1286.9$ (6), $b = 1009.0$ (3), $c = 2036$ (1) pm, $\beta = 98.22$ (4)°, $V = 2617 \cdot 10^6$ pm³, $d(\text{ber.}) = 1.42$ g/cm³.

5: orthorhombisch, $Pca2_1$ ($Z = 4$), $a = 1361$ (1), $b = 863$ (1), $c = 1282$ (1) pm, $V = 1506 \cdot 10^6$ pm³, $d(\text{ber.}) = 1.60$ g/cm³.

*) Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50032, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 1. Atomparameter von 3 und 4

Atom	3				4			
	x/a	y/b	z/c	B	x/a	y/b	z/c	B
Br					0.2833(1)	0.3994(1)	0.4697(1)	
Cr	0.37751(7)	0.27797(20)	0.3		0.2672(1)	0.1550(2)	0.5026(1)	
C1	0.375(1)	0.302(3)	0.417(2)	5.4(7)	0.120(1)	0.156(1)	0.481(1)	
O1	0.369(1)	0.316(2)	0.484(1)	5.0(4)	0.0317(8)	0.1459(9)	0.4673(5)	
C2	0.373(1)	0.276(2)	0.185(1)	2.6(4)	0.279(1)	0.127(1)	0.413(1)	
O2	0.373(1)	0.300(3)	0.116(1)	6.9(5)	0.2898(10)	0.1052(10)	0.3600(5)	
O3	0.3231(5)	0.4665(13)	0.3017(20)	3.8(2)	0.414(1)	0.143(1)	0.523(1)	
O3	0.2921(2)	0.5830(10)	0.2987(15)	5.5(2)	0.5020(8)	0.1351(10)	0.5336(5)	
C4	0.4321(5)	0.0964(14)	0.3091(14)	3.9(3)				
O4	0.4655(4)	-0.0190(11)	0.3041(15)	6.2(2)				
C6	0.4420(5)	0.4129(13)	0.3021(18)	3.7(2)	0.264(1)	-0.017(1)	0.515(1)	
N	0.488(1)	0.508(1)	0.310(1)	5.9(3)	0.265(1)	-0.139(1)	0.517(1)	
C61	0.501(1)	0.610(2)	0.388(1)	5.1(4)	0.256(1)	-0.219(2)	0.455(1)	
C62	0.533(1)	0.483(4)	0.435(2)	11.2(10)	0.160(2)	-0.231(2)	0.421(1)	
C63	0.535(1)	0.532(3)	0.245(2)	11.3(8)	0.282(2)	-0.209(1)	0.577(1)	
C64	0.531(2)	0.535(5)	0.154(3)	13.8(14)	0.394(2)	-0.242(2)	0.600(1)	
P	0.2873(1)	0.0877(3)	0.3009(6)		0.2624(2)	0.2311(3)	0.6154(1)	
C10	0.2165(5)	0.2100(12)	0.2954(18)	3.3(2)	0.394(1)	0.259(1)	0.657(1)	3.1(2)
C11	0.189(1)	0.272(3)	0.239(1)	4.2(4)	0.451(1)	0.160(1)	0.689(1)	4.1(3)
C12	0.145(1)	0.372(2)	0.209(1)	4.8(4)	0.559(1)	0.178(1)	0.713(1)	4.9(3)
C13	0.120(1)	0.422(1)	0.279(1)	3.7(3)	0.604(1)	0.293(1)	0.704(1)	4.9(3)
C14	0.136(1)	0.382(2)	0.358(1)	4.2(4)	0.553(1)	0.396(1)	0.667(1)	5.9(3)
C15	0.193(1)	0.263(2)	0.383(1)	3.3(4)	0.445(1)	0.374(1)	0.644(1)	3.8(3)
C20	0.267(1)	-0.063(2)	0.212(1)	2.3(4)	0.1929(8)	0.3857(10)	0.6308(5)	2.6(2)
C21	0.215(1)	-0.127(2)	0.202(1)	3.3(4)	0.219(1)	0.453(1)	0.689(1)	4.1(3)
C22	0.222(1)	-0.269(2)	0.136(1)	3.7(4)	0.159(1)	0.563(1)	0.701(1)	4.8(3)
C23	0.276(1)	-0.308(5)	0.095(1)	4.5(5)	0.074(1)	0.599(1)	0.657(1)	4.9(3)
C24	0.331(1)	-0.233(3)	0.112(1)	5.1(6)	0.048(1)	0.529(1)	0.601(1)	5.4(3)
C25	0.334(1)	-0.098(3)	0.169(1)	3.6(5)	0.106(1)	0.423(1)	0.587(1)	3.8(3)
C30	0.281(1)	-0.047(3)	0.382(1)	3.2(5)	0.2038(8)	0.1214(9)	0.6714(5)	2.5(2)
C31	0.326(1)	-0.111(3)	0.430(1)	3.7(5)	0.123(1)	0.037(1)	0.644(1)	3.8(3)
C32	0.318(1)	-0.233(3)	0.491(1)	4.4(5)	0.069(1)	-0.034(1)	0.686(1)	4.8(3)
C33	0.257(1)	-0.300(3)	0.502(1)	4.6(5)	0.097(1)	-0.033(1)	0.753(1)	4.0(3)
C34	0.210(1)	-0.238(3)	0.457(1)	4.3(5)	0.175(1)	0.048(1)	0.778(1)	4.5(3)
C35	0.228(1)	-0.133(2)	0.406(1)	3.3(4)	0.230(1)	0.127(1)	0.739(1)	4.2(3)
B	0.494(2)	0.015(5)	0.562(2)	7.7(7)				
F1	0.446(2)	0.073(4)	0.599(2)	8.4(8)				
F2	0.542(1)	0.118(3)	0.571(2)	7.4(5)				
F3	0.520(1)	-0.052(4)	0.624(2)	8.9(7)				
F4	0.545(2)	-0.109(6)	0.506(3)	15.9(17)				
F5	0.501(2)	0.124(5)	0.488(2)	12.4(10)				
F6	0.480(1)	-0.183(3)	0.561(2)	10.3(8)				
F7	0.442(2)	0.021(5)	0.546(3)	13.4(11)				
F8	0.481(2)	-0.030(5)	0.475(2)	12.0(11)				

Atom	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
3:						
Cr	2.7(1)	3.2(1)	5.0(1)	0.0(1)	0.2(2)	0.4(2)
P	2.4(1)	2.6(1)	3.0(1)	0.4(1)	0.0(3)	-1.0(4)
4:						
Br	9.2(1)	3.3(1)	4.1(1)	-0.5(1)	0.8(1)	0.9(1)
Cr	4.7(1)	2.5(1)	1.9(1)	0.0(1)	0.3(1)	-0.2(1)
O1	5.6(8)	2.9(6)	3.6(6)	-0.2(6)	0.1(6)	-0.7(5)
O1	5.9(6)	6.6(6)	6.7(6)	-0.4(5)	-1.8(5)	-1.3(4)
C2	8.5(9)	4.3(7)	2.4(6)	0.3(6)	1.4(6)	0.4(6)
O2	15.7(10)	7.5(6)	3.8(5)	1.6(7)	2.4(6)	-0.5(5)
C3	4.5(8)	5.2(8)	5.1(7)	-1.5(7)	2.6(7)	-0.6(6)
O3	5.3(6)	8.8(7)	7.9(7)	-1.4(6)	2.1(6)	-2.9(5)
C6	4.3(7)	3.4(6)	3.1(6)	0.8(5)	0.9(5)	-0.3(5)
N	7.2(7)	2.6(5)	5.9(7)	-0.5(5)	2.0(6)	0.0(5)
C61	6.0(10)	4.6(8)	14.4(17)	-0.2(8)	-1.5(10)	-3.6(9)
C62	14.3(19)	12.8(18)	16.0(22)	2.7(16)	2.5(17)	-4.9(15)
C63	14.5(16)	3.4(8)	20.9(21)	2.9(9)	15.3(16)	3.4(11)
C64	22.2(23)	11.1(15)	6.1(11)	4.7(16)	1.7(14)	4.0(10)
P	3.0(2)	2.4(1)	2.1(1)	-0.1(1)	-0.1(1)	-0.2(1)

F1 bis F8 wurden mit einem Gewicht von je 0.5 verfeinert. Eine Liste der Wasserstoff-Parameter kann bei den Autoren angefordert werden. Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert:

$$T = \exp\left[-\frac{1}{4}(h^2 a^2 B_{11} + k^2 b^2 B_{22} + l^2 c^2 B_{33} + 2hka^* b^* B_{12} + 2hla^* c^* B_{13} + 2kib^* c^* B_{23})\right]$$

Die Bestimmung der Zellkonstanten und die Intensitätsmessungen erfolgten auf einem Syntex $P2_1$ -Vierkreisdiffraktometer mit $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.069 \text{ pm}$) bei ca. -20°C . **3** und **4** wurden nach der Schweratommethode gelöst und nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix verfeinert, wobei bei **3** nur die Schweratome Cr und P, bei **4** alle Atome außer den Phenyl-Kohlenstoffatomen anisotrop behandelt wurden. Die Parameter der Wasserstoffatome wurden in beiden Fällen konstant gehalten.

3: $R_1 = R_2 = 0.074$, 1531 Strukturaktoren ($F_o \geq 4.5 \sigma$, $2^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$). **4**: $R_1 = 0.086$, $R_2 = 0.078$, 2340 Strukturaktoren ($F_o \geq 4.0 \sigma$, $2^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$). In Tab. 1 sind die Atomparameter von **3** und **4** wiedergegeben. Bei **3** durchbrechen lediglich die Ethylgruppen an N eine kristallographische Spiegelsymmetrie (Raumgruppe $Pnma$) des Komplexes. Die Berechnungen wurden deshalb in $Pna2_1$ durchgeführt. Wegen der großen Korrelationskoeffizienten zwischen Atomgruppen, die beinahe spiegelbildlich zueinander sind, traten beim Verfeinern von **3** erhebliche Schwierigkeiten auf. Außerdem wirkt sich auch die Fehlordnung des BF_4^- -Anions, die durch die Atomlagen F1 – F8 ($G = 0.5$) nur unzureichend beschrieben wird, negativ auf die Qualität der Strukturbestimmung aus.

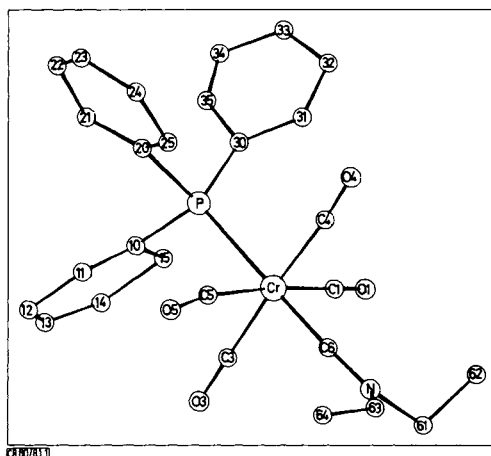


Abb. 1. Perspektivische Ansicht des Kations von **3**. BF_4^- -Anion und die Wasserstoffatome wurden der besseren Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet

Bei **5** ließ sich die Lage des Chromatoms durch eine Patterson-Funktion berechnen. Aufgrund der durch das Schweratom in nachfolgenden (Differenz-) Fourier-Synthesen erzeugten falschen Inversionssymmetrie konnten die Lagen der leichten Atome nicht mit üblichen Methoden gefunden werden. Die Struktur wurde wie folgt gelöst: Nach Lokalisierung des Schweratoms wurden aus drei aufeinanderfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen nur solche Peaks (X) entnommen, die aufgrund von Bindungslängen und Cr-X-X -Bindungswinkeln als C – O bzw. C – N-Gruppen in Frage kamen. Insgesamt wurden 11 derartige Gruppen um das Cr-Atom gefunden. Anschließend wurden die Gewichte dieser 22 Peaks, x - und y -Koordinate und der isotrope Temperaturfaktor des Cr-Atoms und der Skalenfaktor mit der vollständigen Matrix verfeinert. Nach jeweils 5 Verfeinerungszyklen wurde diejenige CO-(CN-)Einheit aus der Atomliste gestrichen, deren Gewicht (Mittelwert aus beiden Peaks) am geringsten war. Dieses Verfahren wurde so oft wie

Tab. 2. Atomparameter von 5

Atom	x/a	y/b	z/c	B	Atom	x/a	y/b	z/c	B
Cr	0.66581(9)	0.68890(15)	0.833	0.6	C6	0.565(1)	0.811(1)	0.906(1)	2.4(2)
C1	0.694(1)	0.864(1)	0.760(1)	3.4(2)	N	0.5026(5)	0.8925(9)	0.9545(7)	2.4(1)
O1	0.7187(5)	0.9757(10)	0.7191(7)	5.1(2)	C61	0.720(1)	1.038(1)	1.010(1)	3.4(2)
O2	0.747(1)	0.707(1)	0.937(1)	2.8(2)	O62	0.656(1)	1.073(1)	1.008(1)	3.4(2)
O2	0.8010(5)	0.7198(9)	1.0044(7)	4.0(2)	O63	0.595(1)	0.857(1)	0.961(1)	4.2(2)
O3	0.725(1)	0.542(1)	0.749(1)	3.6(2)	O64	0.370(1)	0.699(2)	0.949(1)	5.9(3)
O4	0.764(1)	0.454(1)	0.696(1)	4.9(2)	B	0.460(1)	0.734(1)	0.754(1)	3.4(3)
O5	0.545(1)	0.671(1)	0.733(1)	3.1(2)	F1	0.4191(5)	0.3394(11)	0.8101(5)	
O4	0.483(1)	0.670(1)	0.672(1)	4.8(2)	F2	0.5520(5)	0.2990(11)	0.7186(9)	
O5	0.600(1)	0.522(1)	0.913(1)	3.0(2)	F3	0.4036(5)	0.2600(9)	0.6452(5)	
O5	0.571(1)	0.422(1)	0.966(1)	4.9(2)	F4	0.465(1)	0.097(1)	0.762(1)	

Atom	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
Cr	1.94(5)	2.30(6)	2.04(6)	0.22(5)	-0.08(6)	0.19(9)
F1	4.2(3)	15.2(7)	3.2(4)	0.7(4)	0.4(3)	-3.5(4)
F2	5.0(4)	10.0(6)	10.0(6)	-1.5(4)	3.2(4)	-3.0(5)
F3	6.7(4)	6.7(4)	3.6(3)	1.5(3)	-1.3(3)	-0.9(3)
F4	16.7(9)	6.2(5)	8.7(7)	-2.8(5)	-6.0(6)	3.1(5)

Tab. 3. Vergleich ausgewählter Bindungsabstände und -winkel der Komplexe 1-5 (Abstände in pm, Winkel in Grad)

	1 ²⁾ a)		2 ²⁾ a)		3		4		5	
Cr-C6	172.0	172.0 (10)	174.4	174.4 (12)	175.7	175.7 (11)	175.2	175.2 (12)	179.7	179.7 (9)
C6-N	129.4	129.4 (12)	126.2	126.2 (17)	125.2	125.2 (16)	123.5	123.5 (16)	125.6	125.6 (12)
Cr-Br	256.4	256.4 (2)	-	-	-	-	257.2	257.2 (2)	-	-
Cr-P(Sn)	193	193	271.9	271.9 (2)	246.4	246.4 (3)	243.0	243.0 (3)	-	-
Cr-C _{CO} (Mittel)	177.2	177.2	187	187	190	190	<i>trans</i> zu P: 187.5 (13)	<i>trans</i> zu P: 187.5 (13)	<i>trans</i> zu C6: 198.1 (11)	<i>trans</i> zu C6: 198.1 (11)
Cr-C6-N	92.1	92.1	177.0	177.0 (12)	175.2	175.2 (17)	<i>cis</i> zu P: 187.7 (14)	<i>cis</i> zu P: 187.7 (14)	175.8	175.8 (8)
C6-Cr-C _{cis} (Mittel)	178.7	178.7	94.4	94.4	89.8	89.8	<i>trans</i> zu P: 90.0 (6)	<i>trans</i> zu P: 90.0 (6)	89.2	89.2
C6-Cr-P(Sn)	87.9/4.1	87.9/4.1	174.6	174.6 (5)	178.6	178.6 (7)	<i>cis</i> zu P: 89.8 (6)	<i>cis</i> zu P: 89.8 (6)	-	-
C6-Cr-Br	87.9/4.1	87.9/4.1	69.0/23.8	69.0/23.8	70.5/16.1	70.5/16.1	172.1	172.1 (4)	-	-
Torsionswinkel ^{b)}							Ebene mit P: 12.0	Ebene mit P: 12.0	53.8/39.2	53.8/39.2
							Ebene ohne P: 79.0	Ebene ohne P: 79.0		

a) C6 = Carbin-Kohlenstoffatom entsprechend der in dieser Arbeit verwendeten Numerierung. - b) Torsionswinkel zwischen der C6-NEt₂-Ebene und den beiden Oktaeder-Ebenen, die durch C6 und je zwei zu C6 *cis*-ständige Liganden definiert werden.

derholt, bis nur noch zwei CO-Gruppen übrig waren. Eine mit dem Cr-Atom und diesen beiden CO-Gruppen berechnete Differenz-Fourier-Synthese ergab die Lagen fast aller fehlenden Nicht-Wasserstoffatome. Verfeinerung der vollständigen Struktur erfolgte wie bei **3** und **4** mit anisotropen Temperaturfaktoren für Cr und die Fluoratome. $R_1 = 0.056$, $R_2 = 0.057$, 851 Strukturfaktoren ($F_o \geq 1.0 \sigma$, $2^\circ \leq 2\Theta \leq 45^\circ$). In Tab. 2 sind die Atomparameter von **5** wiedergegeben. Nach der vorläufigen Veröffentlichung dieser Struktur⁸⁾ konnte die Verfeinerung noch verbessert werden. Dadurch ergeben sich leicht unterschiedliche Bindungslängen und -winkel, die jedoch die dort gemachten prinzipiellen Aussagen nicht beeinflussen.

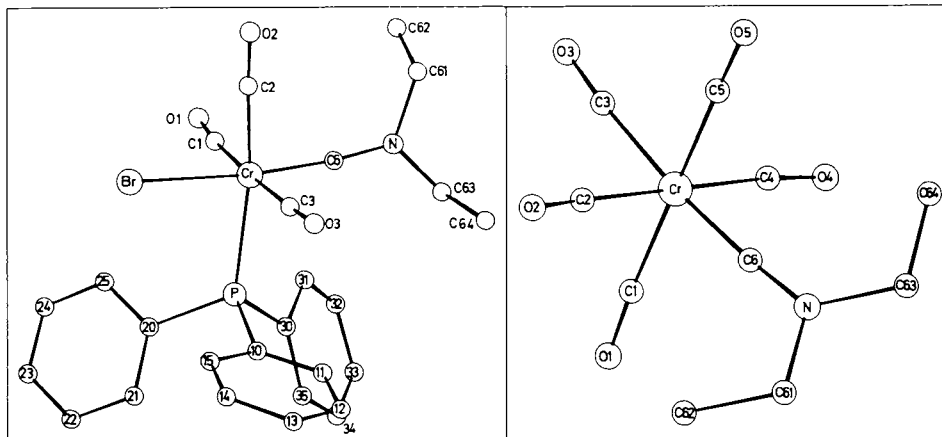


Abb. 2 (links). Perspektivische Ansicht von **4**. Die Wasserstoffatome wurden der besseren Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet

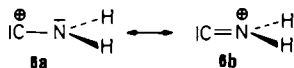
Abb. 3 (rechts). Projektion des Kations von **5** auf die *a,b*-Ebene. BF_4^- -Anion und die Wasserstoffatome wurden der besseren Übersichtlichkeit halber nicht gezeichnet

Diskussion der Bindungsverhältnisse

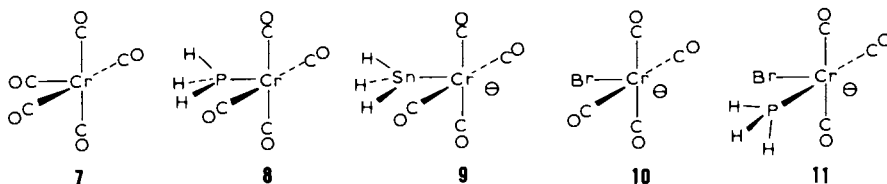
MO-Modellrechnungen

Wir wollen zunächst auf die Elektronenstruktur und Bindungsverhältnisse der Komplexe **1–5** näher eingehen, um dann die Aussagen von MO-Modellrechnungen⁹⁾ mit den *signifikanten* Variationen der Strukturdaten zu korrelieren. Die geeignetste Beschreibung der Bindungsverhältnisse von **1–5** beruht dabei auf einer Analyse der Wechselwirkungen des gleichbleibenden Aminocarbinliganden mit den variablen Metallkomplexfragmenten, weshalb zunächst eine kurze Diskussion der Elektronenstruktur dieser Bindungspartner und ihrer relevanten Fragmentorbitale¹⁰⁾ notwendig ist.

Obwohl die realen Moleküle **1–5** den Diethylaminocarbin-Liganden CNEt_2 enthalten, sind in der nachfolgenden Diskussion und in den durchgeführten MO-Berechnungen die Alkylreste der Einfachheit halber durch Wasserstoff ersetzt. Wir betrachten also den Grundtyp **6** einer Aminocarbingruppe mit planarer Umgebung am N-Atom (C_{2v}).

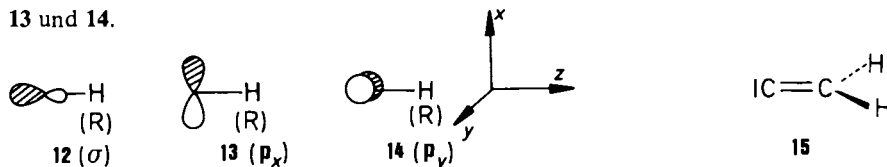


Da es zudem nicht um die reproduktive Berechnung experimenteller Geometrien von 1–5 geht, sondern um zuverlässige Relativaussagen und ein qualitatives Verständnis der strukturellen Trends, wurden in den Modellrechnungen auch die Phenylgruppen der PPh_3 - und SnPh_3 -Liganden durch Wasserstoff ersetzt, was unsere grundlegenden Aussagen nicht beeinflusst. Die folgenden Ergebnisse beziehen sich also auf CNH_2 als Carbinligand, auf die idealisierten Metallfragmente $\text{Cr}(\text{CO})_{5-\chi}\text{L}_\chi$ 7–11 und die hieraus zusammengesetzten Modelle der Aminocarin-Komplexe 1–5 (Geometrieparameter siehe Anhang).



Der Aminocarin-Ligand

Carbinliganden, wie C-Alkyl oder C-Aryl, bzw. im einfachsten Fall C–H als Modell solcher Liganden¹¹⁾, sind charakterisiert durch einen Satz von drei Valenzorbitalen 12, 13 und 14.



Deren Besetzung mit insgesamt zwei Elektronen für CH^+ (formal werden wir alle Carbinfragmente mit dieser closed-shell-Elektronenbesetzung betrachten; für die Diskussion der Gesamtmoleküle spielt die Aufteilung der Elektronen auf die wechselwirkenden Fragmente keine Rolle) ergibt 12 als σ -Donororbital sowie einen rotations-symmetrischen, entarteten Satz von zwei Akzeptororbitalen (13, 14 = p_x , p_y) bei höherer Energie. Die tatsächliche Energie dieser Akzeptorniveaus und damit die relative Akzeptorkapazität ist abhängig von der jeweiligen Gruppe R. In CH^+ oder CCH_3^+ liegt symmetriebedingte Entartung vor, für Alkylgruppen R niedrigerer Symmetrie oder für Arylgruppen ist die Entartung aufgehoben. Generell ist jedoch auch hier die energetische Aufspaltung des Akzeptorsatzes 13, 14 gering, so daß die Ausbildung zweier gleichwertiger, zueinander orthogonaler π -Wechselwirkungen zu geeigneten ML_n -Übergangsmetallfragmenten möglich wird. Es resultiert eine formale $\text{M}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung mit kleiner oder fehlender Rotationsbarriere. Im Aminocarinliganden hebt das energetisch hochliegende, besetzte p-Orbital des Stickstoffatoms die Entartung der Carbin-Akzeptorniveaus auf. Abb. 4 zeigt dies für CNH_2^+ im Vergleich zu CCH_3^+ .

Statt 13 und 14 (in Abb. 4 ist der antibindend einmischende Anteil der Methylgruppe mit angegeben) findet sich für CNH_2^+ nur noch *ein* vergleichbar wirksames Akzeptorniveau (LUMO, p_y) mit fast ausschließlicher Lokalisierung am Carbinkohlenstoff*).

*) Die Destabilisierung von p_y des CNH_2^+ gegenüber p_x und p_y von CCH_3^+ resultiert aus der stärkeren antibindenden Einmischung der NH- im Vergleich zu den CH-Bindungen. Dies erscheint ungewöhnlich, da die NH_2 -Gruppe aus Elektronegativitätsgründen weniger hyperkonjugativ wirksam sein sollte als CH_3 . Der Effekt resultiert jedoch einfach aus den unterschiedlichen Abständen C–C bzw. C–N, die in den Berechnungen entsprechend den Strukturdaten gewählt wurden.

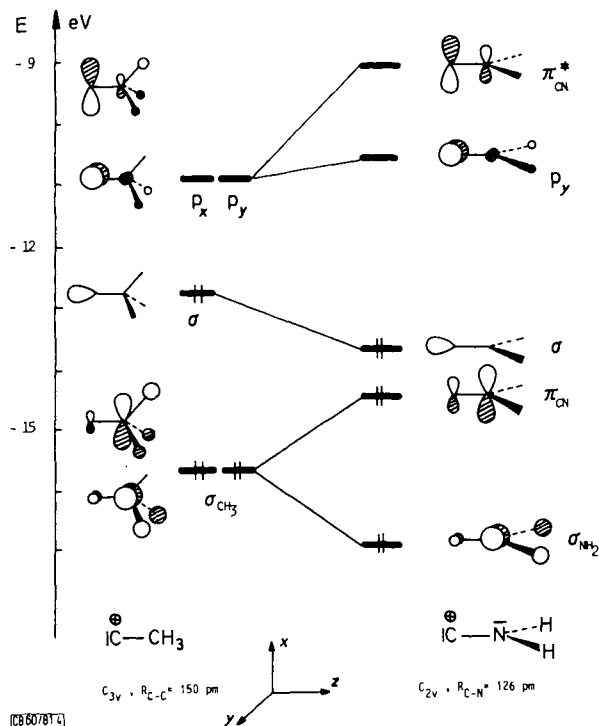


Abb. 4. Valenzorbitale von $\overset{+}{\text{C}}-\text{NH}_2$ (rechts) im Vergleich mit $\overset{+}{\text{C}}-\text{CH}_3$

Die p_x -Komponente des Akzeptorsatzes erscheint für CNH_2^+ bei wesentlich höherer Energie, destabilisiert durch die antibindende Einmischung des Stickstoff-lone pairs. Sie ist als π_{CN}^* -Orbital der $\text{C}=\text{NH}_2^+$ -Gruppierung (mit größerem Koeffizienten am elektropositiveren C-Atom) zu betrachten. Das zugehörige π_{CN}^* -MO, überwiegend lokalisiert am Stickstoff, liegt energetisch unterhalb des Donororbitals σ und korreliert beim Vergleich $\text{CCH}_3^+ - \text{CNH}_2^+$ ebenso wie das andere tiefliegende σ -MO der NH_2 -Gruppe mit den CH_3 -Bindungsorbitalen der Methylgruppe. Die Valenzorbitale π_{CN}^* , p_y , σ und π_{CN} des CNH_2^+ -Liganden werden im folgenden für die Wechselwirkung mit den unterschiedlichen ML_n -Fragmenten von Bedeutung sein.

Wie bereits **6a** und **6b** zeigen, ist ein Aminocarbinligand demnach elektronisch in der Nähe eines Vinylidenliganden **15** anzusiedeln und hat wie dieser aus einigen Komplexen bekannte Ligandentyp⁽¹²⁾ einen erheblichen Anteil an „single-faced“-Akzeptorcharakter mit dem dominierenden Akzeptororbital *in* der Ligandenebene. Dies sei ebenso festgehalten wie die Tatsache, daß der Aminocarbinligand insgesamt eine wirksamere π -Akzeptorgruppe darstellen muß als CO, bei dem beide π^* -MO's energetisch in etwa dem π_{CN}^* -Niveau in Abb. 4 entsprechen. Auch verglichen mit **15** ist die Wirksamkeit als Akzeptor gegenüber Donororbitalen von Metallzentren stärker ausgeprägt – das $\pi_{\text{C}=\text{C}}^*$ -MO der Vinylideneinheit liegt nach den Regeln der Störungstheorie (Ersatz von N

durch C) bei höherer Energie als das π_{CN}^* -MO des Carbinrestes **6**. Die starke Differenzierung zwischen π_{CN}^* und p_y im Aminocarin-Fragment muß bei ML_n -Fragmenten mit nicht rotationssymmetrischer Donorkapazität (vgl. **4** bzw. Fragment **11**) zu einer Vorzugsorientierung der Aminogruppe (NH_2 , NR_2) relativ zum ML_n -Teil führen (s. anschließende Diskussion).

Die $\text{Cr}(\text{CO})_{5-x}\text{L}_x$ -Fragmente 7–11

Die Elektronenstruktur von **8–11** läßt sich einfach aus derjenigen des $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Fragmentes **7** ableiten und verstehen.

Die Valenz-MO's eines C_{4v} -symmetrischen $\text{Cr}(\text{CO})_5$ sind mehrfach ausführlich in der Literatur beschrieben worden¹³⁾ und ergeben sich in übersichtlicher Weise aus den t_{2g} - und e_g -Orbitalen des $\text{Cr}(\text{CO})_6$, wenn man dem Fehlen eines Carbonylliganden störungstheoretisch Rechnung trägt.

Da Aussehen und Energie der Grenzorbitale von **7** für die Diskussion der substituierten Fragmente **8–11** als Ausgangspunkt dienen, sei ihre Ableitung aus den Valenz-MO's von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ kurz wiederholt: Die xz - und yz -Komponenten¹⁴⁾ aus t_{2g} werden beim Übergang zu $\text{Cr}(\text{CO})_5$ durch Verlust von Rückbindung etwas destabilisiert, es resultieren e_s und e_a des $\text{Cr}(\text{CO})_5$.

Das z^2 -Orbital aus e_g wird als Folge der verminderten σ -Antibindung energetisch stark abgesenkt, das aus ihm hervorgehende Akzeptororbital a_1 von **7** wird (in der reduzierten Symmetrie C_{4v}) durch Einmischen von s - und p_z -Charakter am Metallzentrum in Richtung auf den fehlenden Liganden hin hybridisiert. $x^2 - y^2$ aus e_g und xy aus t_{2g} (b_1 und b_2 für $\text{Cr}(\text{CO})_5$) bleiben in erster Näherung unbeeinflusst. a_1 als LUMO sowie e_s , e_a und b_2 als höchste besetzte Orbitale stellen die für die Wechselwirkung von **7** mit anderen Liganden und für die Ligandenvariation in $\text{Cr}(\text{CO})_{5-x}\text{L}_x$ -Gruppen wichtigen Fragmentorbitale dar, die wir im weiteren Verlauf brauchen. e_s und e_a sind als Donorniveaus verantwortlich für die Rückbindung zu Liganden mit π^* - oder p -artigen Akzeptorfunktionen, a_1 fungiert als σ -Akzeptor und vermittelt die σ -Bindung.

Abb. 5 gibt wieder, wie sich in der Reihe der Modellfragmente **7**, **8**, **10** und **11** die energetische Lage und Zusammensetzung der interessierenden Grenzorbitale ändert. (Da die numerischen Werte der Berechnungen, die das SnH_3 -substituierte Fragment **9** zugrunde legen, stark von den verwendeten Atomparametern für Sn abhängen und da **2** zwanglos in die Reihe **1–5** einzuordnen ist, soll **9** nur in qualitativer Weise berücksichtigt werden.)

In **8** (als Modell für $(\text{PPh}_3)\text{Cr}(\text{CO})_4$) ist der gute π -Akzeptor CO durch einen Liganden mit wesentlich schwächeren Akzeptoreigenschaften bzw. mit fast reinem σ -Donorcharakter ersetzt¹⁵⁾. e_s und e_a verlieren verglichen mit **7** Rückbindungsanteile und werden energetisch destabilisiert. Für xy (mit δ -Symmetrie gegenüber dem Phosphanliganden) bleibt der Austausch von CO gegen Phosphan ohne Folgen. **8** ist somit ein Bindungspartner mit höher liegendem HOMO als $\text{Cr}(\text{CO})_5$, ein besserer π -Donor^{*}). Dieser Trend wird noch erheblich verstärkt, wenn in **10** der σ -Donor (bzw. schwache π -Akzeptor) Phosphan durch die π -Donorgruppe Br ersetzt wird. In e_s und e_a , die für **7** die Carbonyl- π^* -MO's bindend eingemischt hatten und für **8** praktisch keinen signifikanten Phosphananteil aufwiesen, mischen jetzt antibindend zu xz und yz am Metall die

*¹⁾ Dies gilt auch, wenn d-AO's am P-Atom verwendet worden wären. Dann würde auch b_2 geringfügig destabilisiert werden.

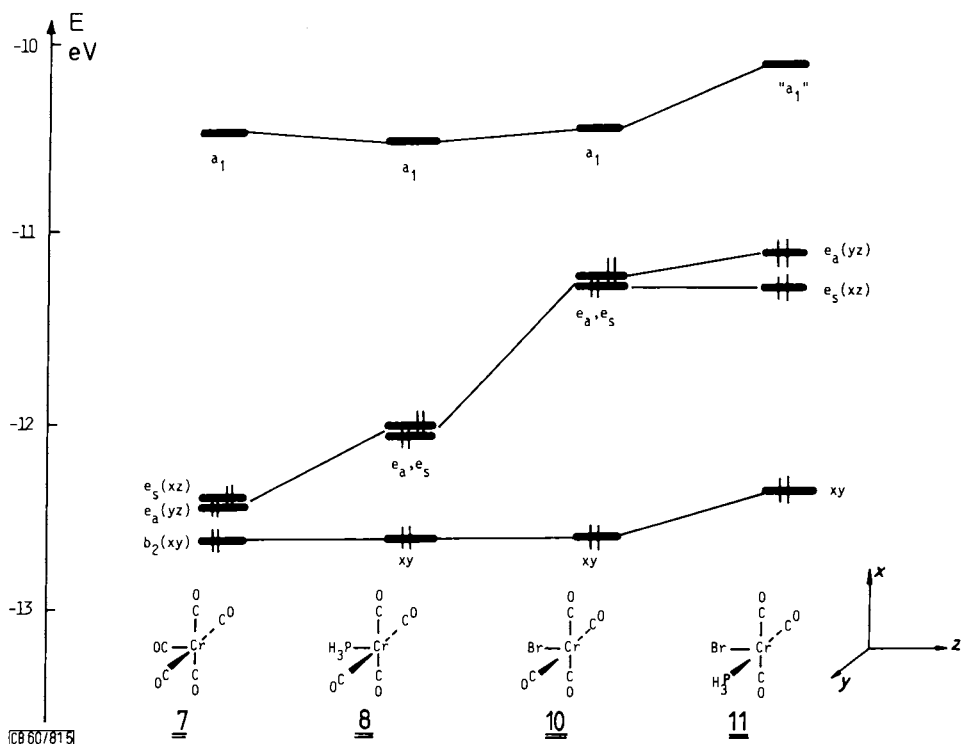
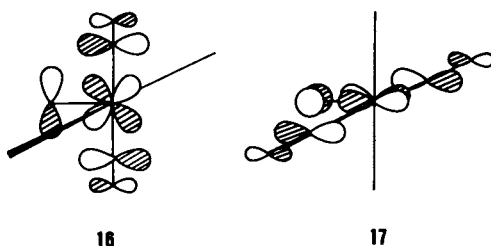


Abb. 5. Variation der Grenzorbital-Energien in der Reihe der Modellfragmente **7**, **8**, **10** und **11**

besetzten p-Orbitale (lone pairs) des Halogens ein, so daß sich neben dem gegenüber **7** und **8** wiederum unveränderten xy -MO die in **16** und **17** schematisch gezeigten energetisch hochliegenden Donororbitale von **10** ergeben.



Für Fragment **11**, aus **10** abgeleitet durch Austausch einer weiteren CO-Gruppe gegen Phosphan, ist die für **7**–**10** durch Symmetrie oder Pseudosymmetrie bedingte Entartung von $e_s(xz)$ und $e_a(yz)$ aufgehoben. e_a (**17**) spürt den nochmaligen Verlust eines CO und steigt energetisch an. Die gleiche Auswirkung findet sich auch bei xy , das die Rückbindung zum anderen π^* -Orbital der ersetzten Carbonylgruppe verliert und ebenfalls energetisch ansteigt. Wegen seiner δ -Symmetrie zum Carbinliganden spielt es für

die Bindung zu letzterem allerdings keine Rolle. e_s bleibt durch die Phosphangruppe unbeeinflusst. Die Aufhebung der Entartung beider HOMO's in **11** wird bei der Diskussion der Bindungsverhältnisse in **4** noch eine Rolle spielen.

Die Komplexe 1–5

In Aminocarbin-Komplexen ist neben dem ML_n -Fragment auch die Aminogruppe zur Ausbildung einer π -Bindung zum Carbin-Kohlenstoff befähigt. Dies bringen die mesomeren Grenzformeln **A**, **B**, **C** zum Ausdruck (bei kationischen Carbin-Komplexen ist jeweils eine negative Ladung am L_nCr zu entfernen), deren unterschiedliches Gewicht bei **1–5** nunmehr aus der besprochenen Elektronenstruktur der Fragmente **7–11** und ihrer Wechselwirkung mit den MO's des CNR_2^+ -Liganden ableitbar ist.

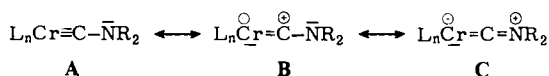


Abb. 6 zeigt ein entsprechendes Wechselwirkungsdiagramm¹⁶⁾, hier für die Valenzorbitale des Grundkörpers $(CO)_5Cr(CNH_2)^{\oplus}$ (Modell für **5**).

Von den $Cr(CO)_5$ -Valenz-MO's steht a_1 (LUMO) in Wechselwirkung mit dem lone pair-Orbital σ am C-Atom des Carbinliganden unter Ausbildung der Sigmabindung. MO b_2 findet kein symmetriergerechtes Orbital am Carbin und bleibt quasi als freies Elektronenpaar am Cr unbeeinflusst. Starke π -Wechselwirkung mit p_y und entsprechende Stabilisierung erfährt e_a ; e_s wird wesentlich geringfügiger durch π_{CN}^* stabilisiert, wobei zudem (Drei-Orbital-Wechselwirkung) in das resultierende Niveau π_{CN} antibindend zu e_s einmisch. Niedrigstes unbesetztes Orbital des Komplexes ist die antibindende Linearkombination von e_a mit p_y , die zugehörige Wellenfunktion ist überwiegend am Carbinkohlenstoff lokalisiert, was sich z. B. nach Reduktion solcher Systeme anhand des ESR-Spektrums beweisen lassen sollte¹⁷⁾.

Sowohl die schwache Rückbindung von e_s zu π_{CN}^* als auch, in wesentlich stärkerem Ausmaß, von e_a zu p_y , führt zu Ladungstransfer aus diesen Metall-MO's in das CNH_2^+ (CNR_2^+)-Fragment. Da e_s und e_a beide π -bindenden Charakter zwischen d-AO's des Chroms und dem *trans*-CO-Liganden aufweisen, wird besonders die *trans*-Cr–CO-Bindung durch den guten Akzeptor CNH_2^+ geschwächt, woraus der extrem aufgeweitete Cr–C-Abstand von **5** (198.1 pm) resultiert, der einer der längsten bisher gefundenen sein dürfte¹⁸⁾. Es ist daher auch nicht verwunderlich, daß kationische, zu **5** analoge Carbin-Komplexe mit Alkyl- oder Arylsubstituenten am Carbinkohlenstoff bisher noch nicht beobachtet werden konnten. Hier würde π_{CN}^* durch ein zweites extrem gutes Akzeptororbital (p_x , **13**) abgelöst und die *trans*-Cr–CO-Bindung zusätzlich labilisiert. Vergleichende Rechnungen an $(CO)_5CrCNH_2^+$ und $(CO)_5CrCCH_3^+$ zeigen die entsprechende Abnahme der Cr–C_{CO}-Überlappungspopulation.

Innerhalb der Serie **1–5** bzw. der Modellfragmente **7–11** stellt $Cr(CO)_5$ den Bindungspartner für Aminocarbinliganden dar, der die geringste Fähigkeit zur Rückbindung über e_a und e_s aufweist. Damit wird in **5** p_y und π_{CN}^* am wenigsten populiert, **5** sollte innerhalb der Reihe die längste Cr–C_{Carbin}-Bindung und die kürzeste C–N-Bindung

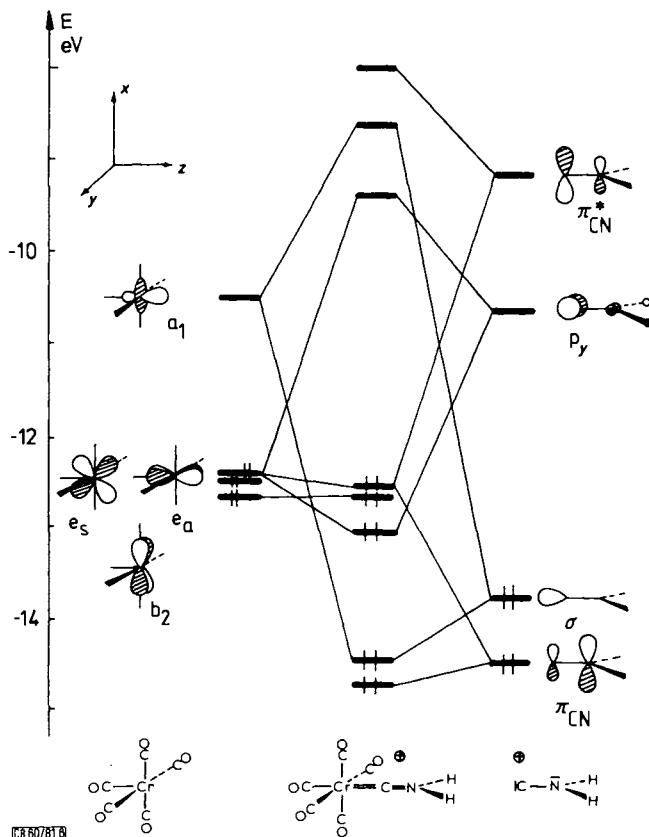


Abb. 6. Wechselwirkungsdiagramm für $(\text{CO})_5\text{CrCNH}_2^+$ als Modell für **5**. (Für die $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -Orbitale sind nur die Beiträge der Wellenfunktion am Cr schematisch gezeigt)

aufweisen, was auch experimentell innerhalb der Fehlergrenzen gefunden wird (179.7 und 125.6 pm) und in den Resonanzformeln **B** und **C** zum Ausdruck kommt (s. Tab. 3). Die geringe Donorkapazität von $\text{Cr}(\text{CO})_5$ erzeugt die größte π -Bindungsbeteiligung des Elektronenpaares am Stickstoff und sicherlich auch (in der zur π -Bindung senkrechten Ebene) die stärkste hyperkonjugative Wechselwirkung der N-Alkyl-Bindungen mit dem Carbinkohlenstoff.

Der $\text{Cr}-\text{C}_{\text{Carbin}}$ -Abstand in **5** ist der längste bisher beobachtete. Vergleicht man ihn mit dem kürzesten bisher gefundenen $\text{Cr}-\text{C}_{\text{Carben}}$ -Abstand (193 pm in $(\pi\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{CO})_2\text{Cr}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ ¹¹) und berücksichtigt die Radien-Differenz zwischen sp^2 - und sp -hybridisierten Kohlenstoffatomen (6–7 pm), dann entspricht die $\text{Cr}-\text{C}_6$ -Bindung in **5** weitgehend einer Doppelbindung. *Chatt et al.*¹⁹ haben für die Komplexe $[\text{trans}-(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2\text{M}(\text{CNHR})_2]\text{X}_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) ähnliche Bindungsverhältnisse mit Iminiocarben-Charakter postuliert. Auch die Benennung Azavinyliden-Komplex ist sicher für **5** gerechtfertigt (vgl. Lit.²⁰).

Auf der Basis von Abb. 6 seien nun **5** zunächst die monosubstituierten Derivate **2**, **3** und **1** gegenübergestellt. Strukturell zeigt sich, daß π -Bindungsbeteiligung der Aminogruppe auch in den Komplexen **1**–**4** angetroffen wird: alle in Tab. 3 wiedergegebenen Cr–Carbin-Abstände sind länger als die von Alkyl- oder Arylcarbinokomplexen des Chroms (einzige Ausnahme bisher $\text{Br}(\text{CO})_2(\text{t-BuNC})_2\text{Cr}\equiv\text{CPh}$ 176(3) pm⁴⁾, sonst 165–170 pm^{2,3,21)}, außerdem ist in **1**–**5** der jeweilige Abstand des trigonal planar konfigurierten Stickstoffs zum Carbin-Kohlenstoffatom deutlich kürzer als für eine Einfachbindung zu erwarten wäre. Tab. 4 gibt für die den Rechnungen zugrunde liegenden Modellsysteme mit den Fragmenten **7**, **8**, **10** und **11** die EH-Überlappungspopulationen Cr–C_{Carbin} und C–N sowie die Gesamtüberlappungspopulationen zwischen dem jeweiligen Metallfragment und dem CNH_2^+ -Liganden wieder.

Tab. 4. Ergebnisse der MO-Berechnungen für die Modelle von **5**, **3**, **1** und **4**

für	Modellkomplex	Reduz. Überlappungspopulationen			Besetzung der	
		Cr–C _{Carbin}	C–N	Cr(CO) _{5,x} L _x mit CNH_2^+	CNH_2^+ -Akzeptor-MO's p _y	π_{CN}^*
5	$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{CNH}_2^+$	0.963	1.151	1.014	0.483	0.303
3	$(\text{PH}_3)(\text{CO})_4\text{CrCNH}_2^+$	1.006	1.126	1.057	0.565	0.364
1	$\text{Br}(\text{CO})_4\text{CrCNH}_2$	1.008	1.116	1.057	0.701	0.386
4	<i>mer</i> - $\text{Br}(\text{PH}_3)(\text{CO})_3\text{CrCNH}_2$ (nicht verzerrt, NH ₂ -Ebene = Br–P–Cr- Ebene)	1.052	1.110	1.068	0.615	0.386

Der Trend beim Übergang von **5** zu **3** und schließlich **1** spiegelt sich auch in der angegebenen Besetzung der Akzeptororbitale p_y und π_{CN}^* des Aminocarbin-Fragments wieder.

Wird in Abb. 6 das Cr(CO)₅-Fragment **7** durch Cr(CO)₄(PH₃) (**8**) (s. Abb. 5) ersetzt, so nimmt der Cr–C_{Carbin}-Abstand im Vergleich zu **5** ab (175.7 pm). Die erhöhte Donorkapazität von Fragment **8** wirkt sich besonders in der Wechselwirkung von e_s mit p_y aus, weniger effektiv ist der Austausch von Cr(CO)₅ gegen Cr(CO)₄(PH₃) hinsichtlich der C–N-Bindung, da e_s und π_{CN}^* auch jetzt noch energetisch weit voneinander entfernt sind. So ist experimentell der Unterschied der C–N-Bindungslängen zwischen **5** und **3** insignifikant (**5**: 125.6, **3**: 125.2 pm). Vergleicht man **3** mit (PPh₃)Cr(CO)₅²²⁾ (Ersatz des CNEt₂⁺ durch CO), so ist der Cr–P-Abstand mit 246.4 pm in **3** deutlich größer als in der Pentacarbonylverbindung (242.1 pm). Wie für den *trans*-Cr–CO-Abstand in **5** wirkt sich auch hier die hohe Akzeptorstärke des Aminocarbins aus, die die Cr–P-Rückbindung schwächt. Daß die P–Cr-Bindung in **3** trotz der Phenylsubstitution am Phosphor sogar etwas kürzer ist als in [*trans*-PMe₃(CO)₄Cr≡CMe]Cl₄ (Cr–P 247.4 (4) pm)³⁾, ist eine Folge des stärker elektronenziehenden CMe⁺ mit p_y und p_x als entartetem LUMO. Vergleichende Rechnungen an den Modellverbindungen PH₃(CO)₄CrCNH₂⁺ und PH₃(CO)₄CrCCH₃⁺ bestätigen diesen Effekt auf die Cr–P-Bindung.

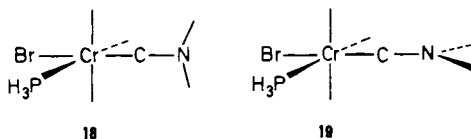
Die röntgenographisch gefundenen Bindungslängen und -winkel im Ph₃Sn-substituierten Komplex **2** entsprechen innerhalb der Fehlergrenzen denen in **3**; die Unterschiede sind nicht signifikant. Da das Phosphoratom in **3** starken Phosphonium-Charakter besitzt, sind beim Ersatz von Ph₃P⁺ gegen den neutralen Liganden Ph₃Sn keine

großen Änderungen zu erwarten. Eine geringfügige Verkürzung des Cr–C_{Carbin}-Abstandes und eine geringe Zunahme der C–N-Bindungslänge wären im Einklang mit der experimentellen Erfahrung, daß der reale Substituent SnPh₃ ein schwächerer π -Akzeptor und/oder ein besserer σ -Donor ist als PPh₃, wobei auch der kationische Charakter von **3** im Vergleich zu **2** eine Rolle spielt.

Während in der Reihe **1–5** der kationische Komplex **5** die „Carben-ähnlichste“ Metall-Kohlenstoff-Bindung aufweist, sollte aufgrund der gefundenen Bindungsparameter **1** die „Carbin-ähnlichsten“ Eigenschaften besitzen: es werden der kürzeste Cr–C₆, der längste C₆–N- und der längste mittlere Cr–C_{CO}-Abstand gefunden (s. Tab. 3). Letzterer liegt in dem bei *trans*-Br(CO)₄Cr \equiv CR (R = Alkyl, Aryl) beobachteten Bereich von 191–195 pm^{3,4,21}). Wie Abb. 5 zeigt, kann das BrCr(CO)₄-Fragment mit seinen hochliegenden Donor-MO's (e_s, e_a, s. **16** und **17**) am besten mit der Aminogruppe um die Ausbildung von π -Bindungen zum Carbin Kohlenstoff konkurrieren. Die Rechnungen ergeben die stärkste Elektronenübertragung von e_a und e_s nach p_y und π_{CN}^* ; Resonanzformel **A** hat hier das stärkste Gewicht, **C** das geringste innerhalb der Reihe **1–5**. Vergleicht man **1** mit analogen Alkyl- oder Arylcarbin Komplexen, so findet sich der Cr–Br-Abstand im gleichen Bereich^{3,4}). Deutliche Verlängerung eines *trans*-Br–Cr-Abstandes wurde bisher nur im Phenylcarbin Komplex *trans*-Br(CO)₂(tBuNC)₂-CrCPh⁴) (274.8 pm) gefunden, wo die beiden Isonitrilliganden als schwächere π -Akzeptoren und stärkere σ -Donatoren (verglichen mit CO) die Cr–Br-Bindung verlängern.

Alle bisher besprochenen Systeme **5**, **3**, **2** und **1** stellen für die Rückbindung zum Aminocarbinliganden zwei praktisch entartete HOMO's e_a und e_s am Metallfragment zur Verfügung, so daß in jeder rotameren Einstellung der NR₂-Ebene unveränderte Wechselwirkung mit p_y und π_{CN}^* gewährleistet ist. Die röntgenographisch gefundenen Orientierungen der NR₂-Ebenen (s. Tab. 3) und der Ph₃P- und Ph₃Sn-Gruppen (eine P(Sn)–C_{Phenyl}-Achse mit je einem CO-Liganden auf Deckung relativ zu Cr–P(Sn)) wird durch sterische Einflüsse der äquatorialen Liganden oder durch Gittereffekte gesteuert. Die berechneten Rotationsbarrieren, die denen in der Gasphase entsprechen, sind verschwindend klein.

Anders liegen die Verhältnisse bei **4**. Hier führt die in Abb. 5 für Fragment **11** aufgezeigte Energieaufspaltung von yz und xz zu einer Differenzierung der möglichen ausgezeichneten Konformationen **18** und **19**.

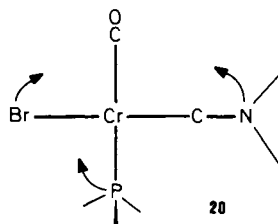


19, mit der NH₂-Ebene in der Br–Cr–P-Ebene, ergibt sich für das Modell *mer*-Br(PH₃)(CO)₃CrCNH₂ in den Berechnungen als geringfügig günstiger (ca. 3 kcal), obwohl diese Anordnung bei *cis*-Stellung von PPh₃ und CNEt₂ im realen **4** sterisch ungünstiger erscheint. In dieser Geometrie steht jedoch das effektivere, tieferliegende MO p_y des Aminocarbins in Wechselwirkung mit dem höher liegenden Metallfragment-MO

yz, $\pi_{\text{C}_N}^*$ aber mit xz. In Konformation **18** wechselwirkt das LUMO des Aminocarbins mit xz am Metall, die Donorwirkung des Metallfragments ist dann insgesamt etwas geringer, was sich in den entsprechenden Besetzungen der jeweiligen Grenzorbitale, den Überlappungspopulationen und den Gesamtladungen des Carbinfragments (+0.54 in **18**, +0.51 in **19**) ausweist.

Anders ausgedrückt wird entsprechend Grenzformel C diejenige „Allen-Struktur“ bevorzugt, die das günstigere Donororbital yz als Komponente des allenartigen Orbital-systems auswählt, wobei gleichzeitig das am Cr verbleibende „freie Elektronenpaar“ das durch Rückbindung zu den CO-Liganden stabilere Metallfragmentorbital besetzt.

Experimentell wird im Kristall für **4** eine Konformation gefunden, in der die Ebene der Aminogruppe nur um 12° von der am Modell sich ergebenden Vorzugseinstellung abweicht. Dies resultiert wohl ebenso wie die relativ starke Verzerrung des Koordinationsoktaeders in der Ebene C6–C2–Br–P aus der gegenseitigen Abstoßung von $\text{N}\ddot{\text{E}}\text{t}_2$ - und PPh_3 -Einheit. Der Winkel C6–Cr–P ist auf $99.8(4)^\circ$ aufgeweitet, der Winkel Br–Cr–C2 auf 82.5° verkleinert. Die elektronisch bevorzugte Einstellung der Diethylaminogruppe zwingt offensichtlich die PPh_3 -Gruppe auszuweichen, ihr wiederum weicht das Br-Atom in Richtung C2 aus. Die Abweichung des Cr–C6–N-Winkels von 180° ist für **4** ebenfalls am größten (s. Tab. 3). Die gegenüber **1** angedeutete Verlängerung der Cr–Br-Bindung entspräche der Erwartung, ist jedoch kaum signifikant. Die Cr–P-Bindungslänge ist mit 243.0 pm deutlich kürzer als in **3** und nähert sich dem in $\text{PPh}_3\text{Cr}(\text{CO})_5$ ²² gefundenen Wert an. Dies erklärt sich einerseits aus der cis-Stellung zum Aminocarbinliganden, andererseits aus der durch den π -Donor Br verstärkten Rückbindung zum Phosphan. Vergleicht man **4** mit *mer*-Br(PMe_3)(CO)₃Cr \equiv CMe²³, so ist dort der Cr–P-Abstand wegen der Methylsubstitution am Phosphor erwartungsgemäß kürzer, der Cr–Br-Abstand infolge der besseren Donoreigenschaften des PMe_3 länger (260.3 (5) pm). Geht man alleine davon aus, daß **4** aus **1** durch Ersatz eines CO durch PPh_3 hervorgeht, so wäre zu erwarten, daß in **4** die Cr–C_{Carbin}-Bindung kürzer, die C–N-Bindung länger als in **1** ist. Dies fordern auch die Modellrechnungen am geometrisch unverzerrten *mer*-Br(PH_3)(CO)₃CrCNH₂ (s. Tab. 4). Die gefundenen Bindungsabstände zeigen jedoch den umgekehrten Gang und reihen **4** in die gleiche Gruppe wie **2** und **3** ein. Es läßt sich absehen, daß eine sterisch bedingte Geometrieverzerrung, wie in **4** gefunden und in **20** schematisch angedeutet, die Cr–C-Rückbindung zu p_y und $\pi_{\text{C}_N}^*$ abnehmen läßt, was die Cr–C-Bindung verlängern, die C–N-Bindung verkürzen und den PPh_3 -Liganden labilisieren sollte.



Modellrechnungen an *mer*-Br(PH_3)(CO)₃CrCNH₂ zeigen in der Tat, daß gerade die Abwinkelung der Cr–C–N-Einheit die Cr–C-Bindung schwächt und die C–N-Bin-

dung stärkt. Berechnungen für wie in 4 noch stärker verzerrte Geometrien haben wir nicht durchgeführt.

Die Nichtadditivität der Einflüsse von Br und PPh₃-Ligand in 4, verglichen mit 1 und 3, sollte also ihre Ursache in der sterischen Verzerrung nach 20 haben. Auf unübliche Bindungsverhältnisse hatte bereits das Reaktionsverhalten von 4 hingedeutet: unter milden Bedingungen (1 atm CO) läßt sich der Phosphanligand gegen CO austauschen⁶⁾. Diese Reaktion wird normalerweise bei Übergangsmetall-Carbonyl-Phosphan-Komplexen nicht beobachtet.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Cr-C_{Carbin}- und die C_{Carbin}-N-Bindung in Aminocarbinliganden von den Liganden am Metallatom beeinflußt werden. Während Variation von Liganden in *trans*-Position zum Carbin-Rest zu unterschiedlicher π -Donorfähigkeit des Metallkomplex-Fragments gegenüber dem Carbin-Liganden führt, führen *cis*-ständige Liganden zusätzlich zu elektronisch bedingten Vorzugskonformationen und sterisch bedingten Effekten. Die Analyse nach dem Fragment-Formalismus ist geeignet, strukturelle Variationen zu beschreiben. An weiteren Untersuchungen, besonders an *cis*-substituierten Komplexen, muß die Vollständigkeit des hier entworfenen Bindungsmodells überprüft werden.

Anhang

Den Berechnungen der Modelle für 1–5 wurden idealisierte Oktaedergeometrien am Cr-Atom zugrunde gelegt. Bindungslängen und Winkel:

Cr-C _{Carbin}	175 pm	Cr-C-N	180°
C-N	126 pm	C-N-H	120°
N-H	100 pm	Cr-C _{CO} -O	180°
Cr-C _{CO}	190 pm	Cr-P-H	109.5°
C _{CO} -O _{CO}	115 pm		
Cr-P	246 pm		
Cr-Br	256 pm		
P-H	142 pm		

Atomparameter: C, H, O, N: s. Lit.⁹⁾, Cr: Lit.¹⁰⁾.

Für P und Br wurden folgende H_{if} -Werte/Exponenten verwendet: P 3s: -18.60 eV/1.60; 3p: -14.00 eV/1.60; Br 4s: -23.00 eV/2.63; 4p: -11.90 eV/2.25.

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF Aktiengesellschaft für die Unterstützung dieser Arbeit, den Herren Dr. A. Frank und J. Riede für ihre Hilfe bei den Diffraktometermessungen und Herrn Dr. W. Kleine für die Kristalle von 5.

¹⁾ U. Schubert, J. Organomet. Chem. **185**, 373 (1980).

²⁾ E. O. Fischer, G. Huttner, W. Kleine und A. Frank, Angew. Chem. **87**, 781 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 760 (1975).

³⁾ G. Huttner, A. Frank und E. O. Fischer, Israel. J. Chem. **15**, 133 (1976/77).

⁴⁾ A. Frank, U. Schubert und G. Huttner, Chem. Ber. **110**, 3020 (1977).

⁵⁾ ^{3a)} E. O. Fischer, H. Fischer, U. Schubert und R. B. A. Pardy, Angew. Chem. **91**, 929 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 872 (1979). - ^{5b)} U. Schubert, Cryst. Struct. Commun. **9**, 383 (1980).

- ⁶⁾ H. Fischer, A. Motsch, U. Schubert und D. Neugebauer, *Angew. Chem.* **93**, 483 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 463 (1981).
- ⁷⁾ E. O. Fischer, W. Kleine und F. R. Kreißl, *Angew. Chem.* **88**, 646 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 616 (1976).
- ⁸⁾ U. Schubert, E. O. Fischer und D. Wittmann, *Angew. Chem.* **92**, 662 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 643 (1980).
- ⁹⁾ Die Berechnungen sind vom Extended-Hückel-Typ: R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963); H_{ij} -Matrixelemente: J. H. Ammeter, H.-B. Bürgi, J. C. Thibeault und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 3686 (1978); Atomparameter: siehe Anhang.
- ¹⁰⁾ Zum Fragmentorbital-Formalismus vgl. z. B. T. A. Albright, R. Hoffmann und P. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 7546 (1977).
- ¹¹⁾ Mononucleare CH-Komplexe sind noch nicht bekannt, CH findet sich jedoch in Clustersystemen als Ligand: vgl. z. B. M. A. Beno, J. M. Williams, M. Tachikawa und E. L. Muettterties, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4542 (1980). Zum C-H- bzw. C-R-Liganden vgl. auch B. E. R. Schilling und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3456 (1979). Dort wird auf die Bindung von CH und CCH₂ zu M₃(CO)₉-Clusterfragmenten eingegangen. – *Anmerkung bei der Korrektur* (23. 7. 1981): Über einen CH-Carbinkomplex wurde inzwischen berichtet: P. R. Sharp, S. J. Holmes, R. R. Schrock, M. R. Churchill und H. J. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 965 (1981).
- ¹²⁾ Einkernig: A. Davison und J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 7763 (1978); Zweikernig: ^{12a)} K. Folting, J. C. Huffman, L. N. Lewis und K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **18**, 3483 (1979). – ^{12b)} D. L. Davies, A. F. Dyke, A. Endesfelder, S. A. R. Knox, P. J. Naish, A. G. Orpen, D. Plaas und G. E. Taylor, *J. Organomet. Chem.* **198**, C43 (1980).
- ¹³⁾ ^{13a)} M. Elian und R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **14**, 1058 (1975). – ^{13b)} T. A. Albright, R. Hoffmann, J. C. Thibeault und D. L. Thorn, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3801 (1979). – ^{13c)} J. K. Burdett, *Inorg. Chem.* **14**, 375 (1975); *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **70**, 1599 (1974).
- ¹⁴⁾ Der Einfachheit halber wird xz , yz , x , y ... anstelle von d_{xz} , d_{yz} , p_x , p_y ... für die Metallorbitale verwendet.
- ¹⁵⁾ Die Rechnungen wurden ohne d-Basis am P-Atom durchgeführt, so daß die Akzeptoreigenschaften durch die σ^* -Orbitale der P-H-Bindungen bedingt sind. Vgl. hierzu auch T. A. Albright, P. Hoffmann und H. R. Rossi, *Z. Naturforsch., Teil B* **35**, 343 (1980).
- ¹⁶⁾ Ein analoges Wechselwirkungs-Diagramm verwenden Krüger und Goddard zur Beschreibung der Bindungssituation in Cl(CO)₄CrCCH₃: Private Mitteilung C. Krüger und R. Goddard.
- ¹⁷⁾ Experimentell konnte dies an Carbenkomplexen gezeigt werden: P. J. Krusic, V. Klabunde, C. P. Casey und T. F. Block, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2015 (1976).
- ¹⁸⁾ U. Schubert, D. Neugebauer und P. Friedrich, *Acta Crystallogr., Sect. B* **34**, 2293 (1978), und die dort zit. Literatur.
- ¹⁹⁾ J. Chatt, A. J. L. Pombeiro und R. L. Richards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 492.
- ²⁰⁾ E. O. Fischer und U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **100**, 59 (1975).
- ²¹⁾ ^{21a)} E. O. Fischer, W. R. Wagner, F. R. Kreißl und D. Neugebauer, *Chem. Ber.* **112**, 1320 (1979). – ^{21b)} S. Fontana, O. Orama, E. O. Fischer, U. Schubert und F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* **149**, C57 (1978).
- ²²⁾ H. J. Plastas, J. M. Stewart und S. O. Grim, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4326 (1969).
- ²³⁾ G. Huttner, H. Lorenz und W. Gartzke, *Angew. Chem.* **86**, 667 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 609 (1974).

[60/81]