

ÜBERGANGSMETALL—FULVEN-KOMPLEXE

X *. KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR DES TRICARBONYL- (6-DIMETHYLAMINOFULVEN)CHROMS, $(C_8H_{11}N)Cr(CO)_3$

BERNHARD LUBKE und ULRICH BEHRENS *

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, D 2000 Hamburg 13 (B.R.D.)

(Eingegangen den 28. Oktober 1977)

Summary

The structure of tricarbonyl(6-dimethylaminofulvene)chromium has been determined by single X-ray analysis. The compound crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ with lattice constants a 774.1(7), b 1258.5(10), c 1322.5(11) pm; β 118.26(2)°; Z 4. The final R index for 895 observed reflections of non-zero weight ($F > 3\sigma$) is 0.035. The molecule contains fulvene in its dipolar state, which is stabilized by complexing the negative fulvene ring to the $Cr(CO)_3$ -group.

Zusammenfassung

Es wurde eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Tricarbonyl(6-dimethylaminofulven)chroms durchgeführt. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit den Gitterkonstanten a 774.1(7), b 1258.5(10), c 1322.5(11) pm; β 118.26(2)°; Z 4. Der abschliessende R -Wert beträgt für 895 beobachtete Reflexe ($F > 3\sigma$) 0.035. Das Molekül enthält das Fulven in seiner dipolaren Grenzstruktur. Diese wird durch Komplexierung des negativen Fulvenrings an die $Cr(CO)_3$ -Gruppe stabilisiert.

Einleitung

Tricarbonyl(6-dimethylaminofulven)chrom kann durch Umsetzen des Metallhexacarbonyls mit dem Fulven in hochsiedenden Kohlenwasserstoffen erhalten werden [2]. Wir haben die Verbindung in guter Ausbeute in einem modifizierten

* IX. Mitteilung s. Lit. 1.

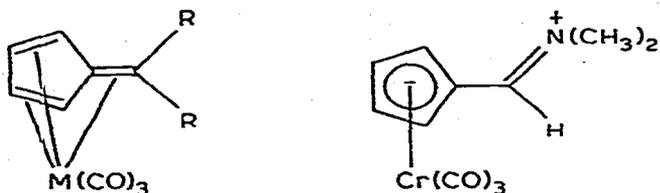


Fig. 1. Schematische Darstellung der Struktur von Komplexen des Typs $LM(CO)_3$ mit $L = 6, 6$ -Dialkyl- oder Diarylfulven; $M = Cr, Mo, W$.

Fig. 2. Schematische Darstellung vom Tricarbonyl(6-dimethyl-aminofulven)chrom.

Verfahren nach [3] aus äquimolaren Mengen Tris(acetonitril)tricarbonyl-chrom und 6-Dimethylaminofulven bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran dargestellt.

Im Gegensatz zu den $LM(CO)_3$ -Komplexen ($L = 6, 6$ -Dialkyl- oder 6,6-Diarylfulven; $M = Cr, Mo, W$), in denen der Fulvenligand als Triolefin koordiniert ist (Fig. 1) [4,5], müssen bei den entsprechenden Komplexen des 6-Dimethylaminofulvens, bedingt durch die zur Stabilisierung benachbarter positiver Ladungen befähigte Dimethylaminogruppe, auch Bindungsverhältnisse gemäss Fig. 2 in Betracht gezogen werden. Da spektroskopische Untersuchungen keine eindeutige Entscheidung zwischen den beiden Strukturen erlauben, wurde eine röntgenographische Strukturbestimmung durchgeführt.

Röntgenographische Untersuchungen

Kristalldaten: $C_{11}H_{11}CrNO_3$, Mol.-Gew.: 257.21, monoklin, $P2_1/c$, a 774.1(7), b 1258.5(10), c 1322.5(11) pm; β 118.26(2)°; V 1135×10^6 pm³; $\rho_{\text{rönt.}}$ 1.505 g cm⁻³; $\mu(Mo-K\alpha)$ 10.4 cm⁻¹.

Aus einer verdünnten, mit wenig Hexan versetzten Lösung der Substanz in Benzol wurden beim Abkühlen kleine rautenförmige Kristalle erhalten. Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen zeigten, dass die Kristalle aus zwei gleich grossen, an einer gemeinsamen Fläche (b, c) miteinander verzwilligten Einkristallen bestanden.

Zur Sammlung der Intensitätsdaten wurde ein Kristall der Grösse $0.2 \times 0.2 \times 0.1$ mm auf einem automatischen Vierkreis-Einkristall-Diffraktometer (Fa. Hilger and Watts; Graphitmonochromator; Szintillationszähler) vermessen. Für $\theta \leq 25^\circ$ konnten 895 symmetrieunabhängige Reflexe ($F > 3\sigma$) registriert werden. Nach der Korrektur der aufgrund der Verzwilligung mit doppelter Intensität beobachteten Reflexe $0kl$ wurden die Intensitäten in Strukturamplituden umgewandelt, wobei Lorentz- und Polarisationskorrekturen unter Berücksichtigung eines idealen Graphitmonochromators durchgeführt wurden (Programm ACALDASO [6]). Eine Absorptionskorrektur war nicht notwendig.

Die Struktur konnte mit Direktmethoden (Programmsystem MULTAN 74 [7]) und Fourier-Synthesen (Programm ACFOUPAT [8]) gelöst werden. Die Verfeinerung der Atomlagen (Programm SHEL 76 [9]) (anisotrope Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome, isotrope Temperaturfaktoren für die Wasserstoffatome) führte zu einem abschliessenden gewichteten R -Wert von 0.035.

TABELLE 1
ATOMPARAMETER MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Atom	x/a	y/b	z/c
Cr	0.42704(15)	0.80199(8)	0.64905(8)
O(1)	0.8188(8)	0.7213(5)	0.8184(4)
O(2)	0.6103(7)	0.8740(4)	0.5072(5)
O(3)	0.3218(10)	0.5967(5)	0.5219(5)
N	0.0656(9)	0.6276(5)	0.7002(6)
C(1)	0.3681(11)	0.8735(7)	0.7779(7)
C(2)	0.3718(12)	0.9565(6)	0.7118(8)
C(3)	0.2249(11)	0.9399(6)	0.6004(8)
C(4)	0.1242(11)	0.8471(6)	0.5967(7)
C(5)	0.2107(8)	0.8031(6)	0.7085(5)
C(6)	0.1954(10)	0.7024(7)	0.7493(6)
C(7)	-0.0961(14)	0.6391(9)	0.5871(10)
C(8)	0.0854(18)	0.5261(8)	0.7577(12)
C(9)	0.6644(11)	0.7505(6)	0.7531(6)
C(10)	0.5397(10)	0.8469(5)	0.5640(6)
C(11)	0.3628(10)	0.6775(6)	0.5692(6)
H(1)	0.432(8)	0.864(5)	0.847(5)
H(2)	0.471(8)	1.006(4)	0.740(4)
H(3)	0.190(10)	0.979(6)	0.530(6)
H(4)	0.018(9)	0.822(5)	0.535(5)
H(6)	0.287(8)	0.681(5)	0.827(5)
H(7a)	-0.176(11)	0.588(6)	0.579(6)
H(7b)	-0.148(12)	0.698(7)	0.586(7)
H(7c)	-0.075(14)	0.622(8)	0.524(8)
H(8a)	0.029(17)	0.517(9)	0.763(9)
H(8b)	0.098(17)	0.470(9)	0.704(9)
H(8c)	0.193(17)	0.530(9)	0.837(9)

Beschreibung der Molekülstruktur

Die Koordinaten der Atome sind in Tabelle 1 aufgeführt. Tabelle 2 enthält eine Liste der anisotropen Temperaturfaktoren, Tabelle 3 die Atomabstände. Fig. 2 zeigt eine schematische Darstellung des Moleküls, Fig. 3 eine ORTEP-Zeichnung mit Bindungslängen.

Tricarbonyl(6-dimethylaminofulven)chrom enthält den Fulvenliganden in seiner dipolaren Grenzstruktur (Fig. 2). Diese wird durch die Koordination der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe an den negativen Fulvenring stabilisiert.

Die Abstände zwischen dem Chromatom und dem hier als 6π -Elektronendonator fungierenden Fünfring des Liganden liegen zwischen 215.8 und 223.3 pm. Der mit 296.5 pm gemessene Cr—C(6)-Abstand kann nicht mehr als bindend angesehen werden. Der vergleichbare Abstand im Tricarbonyl(diphenylfulven)chrom beträgt 253 pm [5]. Von den Autoren wird dort das Vorliegen einer Metall—Kohlenstoff-Bindung angenommen.

Wie in den (Aren) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexen besitzt auch die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe der hier untersuchten Verbindung praktisch C_{3v} -Symmetrie. Die CO—Cr—CO-Winkel liegen bei 90° (88.3, 91.9, 89.3(3) $^\circ$) und die Cr—CO Abstände stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein (Mittelwert 181.6 pm). Bei (Triolefin) $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Komplexen, so auch im Tricarbonyl(diphenylfulven)chrom, wird generell eine unsymmetrische $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe gefunden [5,10–13].

TABELLE 2

TEMPERATURFAKTOREN MIT STANDARDABWEICHUNGEN DES $(C_8H_{11}N)Cr(CO)_3$

Die anisotropen Temperaturfaktoren haben die Form: $T = \exp[-2\pi^2(a^*{}^2h^2U_{11} + b^*{}^2k^2U_{22} + c^*{}^2l^2U_{33} + 2a^*b^*hkU_{12} + 2a^*c^*hlU_{13} + 2b^*c^*klU_{23})]$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Cr	352(5)	301(5)	357(5)	-5(7)	182(4)	5(7)
O(1)	526(32)	1125(51)	479(31)	153(33)	81(26)	258(35)
O(2)	709(35)	621(33)	693(35)	84(28)	504(30)	-53(27)
O(3)	1333(53)	497(36)	889(43)	-334(32)	606(39)	-257(34)
N	439(38)	415(37)	652(41)	212(31)	319(34)	85(30)
C(1)	427(45)	651(54)	353(46)	-169(45)	148(39)	-26(41)
C(2)	557(54)	291(41)	1067(74)	-250(47)	529(54)	-174(39)
C(3)	497(50)	428(47)	733(59)	48(45)	391(48)	76(40)
C(4)	319(41)	350(40)	670(53)	-26(37)	274(39)	-2(32)
C(5)	293(33)	470(36)	326(33)	24(41)	123(28)	31(38)
C(6)	416(38)	523(43)	435(40)	169(45)	284(34)	97(43)
C(7)	510(62)	449(65)	1017(89)	-82(60)	261(62)	-174(55)
C(8)	795(72)	817(82)	1336(113)	500(73)	636(73)	63(55)
C(9)	484(47)	599(44)	385(41)	8(35)	211(39)	34(36)
C(10)	414(41)	345(37)	351(39)	0(29)	125(33)	36(30)
C(11)	508(42)	487(51)	454(41)	33(36)	271(35)	-34(35)

ISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN DER WASSERSTOFFATOME

Atom	$U \times 10^{-1}$	Atom	$U \times 10^{-1}$	Atom	$U \times 10^{-1}$
H(1)	29(13)	H(7a)	57(24)	H(8a)	108(42)
H(2)	17(14)	H(7b)	75(31)	H(8b)	144(51)
H(3)	70(25)	H(7c)	124(45)	H(8c)	138(45)
H(4)	43(19)				
H(6)	39(17)				

TABELLE 3

BINDUNGSABSTÄNDE IM $(C_8H_{11}N)Cr(CO)_3$

Atome	Abstand (pm)	Atome	Abstand (pm)
<i>(a) Chrom-Ligand-Abstände</i>			
Cr-C(1)	215.8(7)	Cr-C(4)	218.1(7)
Cr-C(2)	223.3(7)	Cr-C(5)	216.1(6)
Cr-C(3)	221.8(7)		
Cr-C(6)	296.5		
<i>(b) Chrom-Carbonylsystem</i>			
Cr-C(9)	181.5(8)	C(8)-O(1)	115.4(7)
Cr-C(10)	181.0(7)	C(10)-O(2)	116.9(7)
Cr-C(11)	182.2(7)	C(11)-O(3)	115.6(7)
<i>(c) Abstände im Liganden</i>			
C(1)-C(2)	137.0(10)	C(5)-C(6)	140.4(10)
C(2)-C(3)	138.6(10)	C(6)-N	130.3(9)
C(3)-C(4)	139.2(9)	N-C(7)	143.3(11)
C(4)-C(5)	141.6(9)	N-C(8)	145.7(10)
C(5)-C(1)	143.2(9)		
<i>(d) Kohlenstoff-Wasserstoff-Abstände</i>			
C(1)-H(1)	81(6)	C(7)-H(7a)	86(7)
C(2)-H(2)	92(5)	C(7)-H(7b)	84(8)
C(3)-H(3)	97(7)	C(7)-H(7c)	94(9)
C(4)-H(4)	89(6)	C(8)-H(8a)	71(10)
C(6)-H(6)	97(6)	C(8)-H(8b)	104(10)
		C(8)-H(8c)	99(10)

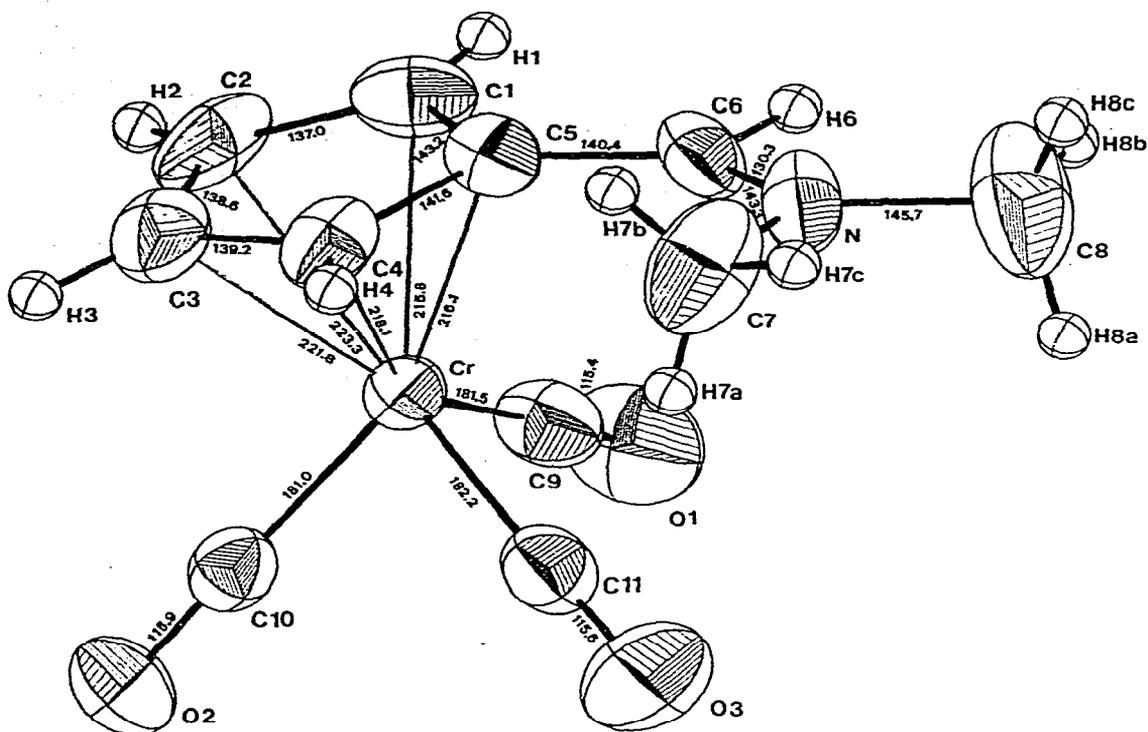


Fig. 3. ORTEP-Zeichnung der $(C_8H_{11}N)Cr(CO)_3$. Bindungsabstände in pm; die Standardabweichungen sind <1.1 pm.

LSQ-Ebenen-Rechnungen zeigen, dass sich das Stickstoffatom in Übereinstimmung mit der Formulierung in Fig. 2 in der C(6)–C(7)–C(8)-Ebene befindet und somit planar umgeben ist. Der Abstand zu C(6) liegt mit 130.3 pm nahe bei dem für eine $C(sp^2)$ – $N(sp^2)$ -Doppelbindung erwarteten Wert von 128 pm [14].

Ein ganz ähnlicher Tatbestand wurde bei der röntgenographischen Strukturbestimmung des freien Dimethylaminofulvens gefunden [14]. Auch dort ist die Dimethylaminogruppe =CH– $N(CH_3)_2$ koplanar. Sie bildet mit der 5-Ring-Ebene einen Winkel von 2.6° . Der entsprechende Winkel beträgt im Chromkomplex 14.5° . Wegen der Abstossung (sterische Hinderung) zwischen den Atomen C(4) und C(7) (Abstand 309.4 pm) sind die Winkel C(4)–C(5)–C(6) mit $132.0(6)^\circ$, C(5)–C(6)–N mit $130.3(6)^\circ$ und C(6)–N–C(7) mit $122.2(7)^\circ$ grösser als zu erwarten ist. Umgekehrt sind die Winkel C(1)–C(5)–C(6) mit $120.9(6)^\circ$, C(5)–C(6)–H(6) mit $120(4)^\circ$, H(6)–C(6)–N mit $109(4)^\circ$, C(6)–N–C(8) mit $120.5(8)^\circ$ und C(8)–N–C(7) mit $117.2(8)^\circ$ entsprechend kleiner. Bei der Strukturbestimmung des Dimethylaminofulvens wurden praktisch identische Winkelwerte beobachtet [14].

C(6) ist wenig (24.9 pm) aus der durch den Fünfring vorgegebenen LSQ-Ebene zum Chromatom hin verschoben. Die Bindung zwischen C(5) und C(6) bildet mit der Ringebene einen Winkel von 10.0° . Im Tricarbonyl(diphenylfulven)chrom ist der entsprechende Winkel bedingt durch die Cr–C(6)-Bindung auf 31° aufgeweitet [5].

Dank

Herrn Prof. Dr. E. Weiss und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Zurverfügungstellung des Einkristalldiffraktometers gedankt.

Literatur

- 1 O. Koch und U. Behrens, Chem. Ber., im Druck.
- 2 R.B. King und M.B. Bisette, Inorg. Chem., 3 (1964) 801.
- 3 R.B. King und A. Fronzaglia, Inorg. Chem., 5 (1966) 1837.
- 4 F. Edelmann und U. Behrens, J. Organometal. Chem., 134 (1977) 31.
- 5 V.G. Andrianov, Y.T. Stuchkov, V.N. Setkina, V.I. Zdanovich, S. Zh. Zhakaeva und D.N. Kursanov, Chem. Commun., (1975) 117.
- 6 K. Hoffmann, Dissertation, Universität Hamburg, 1976.
- 7 Multan 74. Modifiziertes Programmsystem nach G. Germain, P. Main und M.M. Woolfsen, Acta Crystallogr. A, 27 (1971) 368 von P. Main, M.M. Woolfsen, L. Lessinger, University of York und G. Germain, J.-P. Declercq, Université de Louvain.
- 8 J. Kopf, Unveröffentlichtes Programm, Hamburg 1976.
- 9 G. Sheldrick, Programs for Crystal Structure Determination, Cambridge, 1975.
- 10 V.S. Armstrong und C.K. Prout, J. Chem. Soc., (1962) 3770.
- 11 W.A.C. Brown, A.T. McPhail und G.A. Sim, J. Chem. Soc. B, (1966) 504.
- 12 P.E. Baikie und O.S. Mills, J. Chem. Soc. A, (1968) 2704.
- 13 M.J. Bennett, F.A. Cotton und J. Takats, J. Amer. Chem. Soc., 90 (1968) 903.
- 14 H.L. Ammon, Acta Crystallogr., B, 30 (1974) 1731.