

Preliminary communication

ÜBERGANGSMETALL–CARBEN-KOMPLEXE

CXI*. STRUKTURANALYSE VON PENTACARBONYL-DIÄTHYLAMINO- CHLORCARBEN-CHROM

GOTTFRIED HUTTNER*, ALBIN FRANK, ERNST OTTO FISCHER und WILLI KLEINE
*Anorganisch Chemisches Institut der Technischen Universität München, Arcisstr. 21,
 D-8000 München 2 (Deutschland)*

(Eingegangen den 23. September 1977)

Zur weiteren Klärung der Bindungsverhältnisse in Komplexen des Typs $(\text{CO})_5\text{CrC}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Halogen, NCO, NCS, NCSe, CN}$) haben wir nach dem Isocyanat- und dem Thioisocyanatkomplex [2] nun auch Pentacarbonyl-diäthylaminochlorcarben-chrom [3] röntgenstrukturanalytisch charakterisiert. Es sollte vor allem die Frage geklärt werden, welchen Einfluss der Chlorsubstituent auf die Carbengruppierung und die Chrom–C_{Carben}-Bindung ausübt.

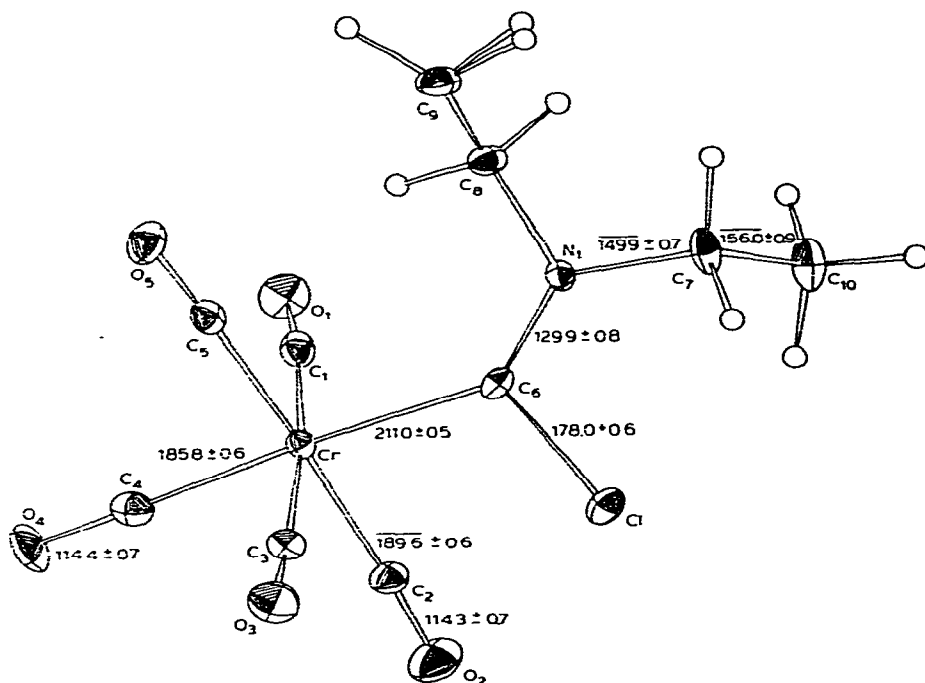
Strukturanalyse

Aus 15 Reflexen ($2\theta > 15^\circ$, Mo- K_α -Strahlung, λ 71.069 pm, Graphitmonochromator) wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer ("SYNTEX-P2₁") die Zellkonstanten bestimmt. Die Intensitätsmessung erfolgte auf demselben Gerät und erbrachte im Bereich $2.5^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ (ω -Scan, $\Delta\omega = 1^\circ$) 1659 unabhängige Strukturfaktoren ($I > 3.53$). Die Struktur wurde mit Hilfe konventioneller Schweratommethoden gelöst. Die vollständige (ausgenommen H-Atome) anisotrope Verfeinerung des Modells führte zu einem Übereinstimmungsfaktor von $R_1 = 0.042$. Alle Berechnungen wurden mit dem Strukturlösungssystem "SYNTEX-XTL" durchgeführt.

Strukturbeschreibung und Diskussion

Figur 1 zeigt eine Ansicht des Moleküls, Kristalldaten und Strukturparameter sind in Tabelle 1 zusammengefasst. In Pentacarbonyl-diäthylaminochlorcarben-chrom (I) ist das zentrale Chromatom pseudooktaedrisch von fünf Carbonyl- und dem Diäthylaminocarbenliganden umgeben. Die beste Ebene, gebildet durch den sp^2 -hybridisierten Carben-Kohlenstoff und die an ihn gebundenen Atome, ver-

*CX. Mitteilung siehe Ref. 1.



läuft in Richtung der Winkelhalbierenden zwischen zwei äquatorialen Carbonylgruppen. Im Kristallgitter ist somit die sterisch günstige "auf Lücke" Stellung verwirklicht.

I weist strukturell einige Parallelen zum Carbenkomplex $(\text{CO})_5\text{CrC}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{-OC}_2\text{H}_5$ [4] (II) auf, die nachfolgend zusammengefasst sind:

Verbindung	Cr-C _{CO} äqu.	Cr-C _{CO} axial	Cr-C _{Carben}	C _{Carben} -N
I	189.6(6)	185.8(6)	211.0(5)	129.9(8) pm
II	188(1)	184.7(5)	213.3(4)	132.8(5) pm

In beiden Verbindungen wird der "trans"-Effekt des Carbenliganden beobachtet, der zu einer signifikanten Verkürzung der axialen Chrom-C_{Carben}-Bindung führt. Die Abstände Chrom-C_{Carben} sind im Vergleich zu bisher untersuchten [5] Carbenkomplexen relativ lang. Dies deutet darauf hin, dass das Elektronendefizit des Carbenkohlenstoffatoms vor allem durch die Donorwirkung des Stickstoffatoms kompensiert wird. In Übereinstimmung mit dieser Betrachtungsweise findet man sehr kurze C_{Carben}-N-Bindungslängen, die auf einen hohen Mehrfachbindungsanteil hinweisen. Ein ähnlich kurzer Abstand (129(1) pm) wurde in *trans*-Br(CO)₄CrCN(C₂H₅)₂ [6] nachgewiesen, für das eine Heteroallenstruktur diskutiert wird [7].

Die Länge der Carbenkohlenstoff-Chlor-Bindung beträgt 178.0(6) pm und erscheint damit geringfügig länger als etwa die Csp²-Cl-Abstände in *gem*-Dichloräthylen [8] (172(17) pm) oder Propargylchlorid [9] (174(2) pm). Im Rahmen

TABELLE 1

KRISTALLDATEN UND STRUKTURPARAMETER DES KOMPLEXES I

 $C_{10}H_{10}ClCrNO_5$, Mol.-Masse 311.55Triklin, $P1b$, $Z = 2$, d (ber.) 1.58 g cm^{-3} a 736.4, b 1214.6, c 907.1 pm α 97.80, β 108.37, γ 115.98° V 655.6 $\times 10^6 \text{ pm}^3$ 1659 Reflexen, $R_1 = 0.042$

Atome	Abstand (pm)	Atome	Winkel (°)
Cr—C(6)	211.0(5)	C(6)—Cr—C(4)	176.6(2)
Cr—C(4)	185.8(6)	C(6)—Cr—C(1)	93.1(2)
C(4)—O(4)	114.4(7)	C(6)—Cr—C(2)	89.3(2)
C(6)—N(1)	129.9(8)	C(6)—Cr—C(3)	88.8(2)
C(6)—Cl	178.0(6)	C(6)—Cr—C(5)	96.0(2)
N(1)—C(C ₂ H ₅)	149.9(7)	Cr—C(6)—Cl	113.8(3)
C—C(C ₂ H ₅)	156.0(9)	Cr—C(6)—N(1)	135.4(4)
Cr—C(2)···C(5)	189.6(6)	N(1)—C(6)—Cl	110.8(4)
C(2)···C(5)—O(2)···O(5)	114.3(7)	C(6)—N(1)—C(7)	127.2(5)
		C(6)—N(1)—C(8)	119.8(5)
		C(7)—N(1)—C(8)	112.9(4)
		N(1)—C—C(C ₂ H ₅)	109.5(5)
		Cr—C—O	176.8(6)

Atom	x/a^a	y/b	z/c	Atom	x/a	y/b	z/c
Cr(1)	0.0668(1)	0.2672(1)	0.0200(1)	H(90)	0.76900	0.46200	0.57700
Cl(1)	-0.0770(2)	0.1691(1)	0.3045(2)	H(10)	0.42300	0.07600	0.46200
C(1)	0.317(1)	0.436(1)	0.103(1)	H(71)	0.23907	0.23396	0.56250
O(1)	0.4636(7)	0.5405(4)	0.1496(5)	H(72)	0.52490	0.28842	0.61280
C(2)	-0.090(1)	0.341(1)	0.079(1)	H(81)	0.50502	0.30579	0.21480
O(2)	-0.1820(7)	0.3890(4)	0.1118(5)	H(82)	0.62426	0.25707	0.37725
C(3)	-0.193(1)	0.100(1)	-0.069(1)	H(91)	0.81015	0.51288	0.40258
O(3)	-0.3520(8)	0.0012(4)	-0.1293(5)	H(92)	0.79692	0.46610	0.57834
C(4)	-0.624(1)	0.290(1)	-0.184(1)	H(11)	0.14044	0.01545	0.38783
O(4)	-0.0805(7)	0.3012(4)	-0.3104(5)	H(12)	0.30438	0.05368	0.59962
C(5)	0.2194(9)	0.1985(5)	-0.0563(6)				
O(5)	0.3047(7)	0.1588(4)	-0.1148(5)				
C(6)	0.1502(8)	0.2356(4)	0.2489(6)				
N(1)	0.3304(7)	0.2539(4)	0.3623(5)				
C(7)	0.355(1)	0.223(1)	0.520(1)				
C(8)	0.5417(8)	0.3112(5)	0.3426(6)				
C(9)	0.699(1)	0.456(1)	0.453(1)				
C(10)	0.303(1)	0.080(1)	0.490(1)				

Atom	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Cr(1)	1.73(4)	1.93(4)	1.59(4)	0.79(3)	0.63(3)	0.62(3)
Cl(1)	2.4(1)	3.7(1)	3.2(1)	1.3(1)	1.8(1)	1.8(1)
C(1)	2.6(3)	2.8(3)	1.7(2)	1.5(2)	1.1(2)	0.7(2)
O(1)	3.7(2)	2.6(2)	3.1(2)	0.9(2)	1.4(2)	0.9(1)
C(2)	2.4(2)	2.8(2)	2.6(2)	1.2(2)	0.9(2)	1.1(2)
O(2)	4.2(2)	4.5(2)	5.3(2)	3.1(2)	2.5(2)	1.9(2)
C(3)	2.1(2)	2.5(2)	2.2(2)	0.5(2)	0.7(2)	0.4(2)
O(3)	3.6(2)	3.5(2)	3.7(2)	0.1(2)	1.1(2)	0.2(2)
C(4)	2.5(3)	2.9(2)	3.0(3)	1.3(2)	0.9(2)	0.7(2)
O(4)	4.9(2)	5.1(2)	2.6(2)	2.4(2)	0.7(2)	1.9(2)
C(5)	2.9(3)	2.1(2)	1.9(2)	0.9(2)	0.6(2)	0.7(2)
O(5)	4.7(2)	4.1(2)	3.8(2)	2.6(2)	2.4(2)	0.8(2)
C(6)	2.0(2)	1.5(2)	2.4(2)	0.6(2)	1.3(2)	0.7(2)
N(1)	1.9(2)	1.9(2)	1.7(2)	1.0(2)	0.8(1)	0.8(1)
C(7)	4.7(3)	3.4(3)	2.0(2)	2.6(2)	1.8(2)	1.6(2)
C(8)	1.9(2)	2.8(2)	2.3(2)	1.0(2)	1.0(2)	0.5(2)
C(9)	2.0(2)	3.4(3)	2.9(2)	0.8(2)	0.8(2)	0.6(2)
C(10)	6.4(4)	3.6(3)	3.6(3)	3.1(3)	2.7(3)	2.2(2)

Temperaturparameter in 10^4 pm^2 ; der anisotrope Temperaturfaktor T berechnet sich nach $T = \exp(-1/4(h^2 a^{*2} B_{11} + \dots + 2hka^*b^*B_{12} + \dots))$

^a Standardabweichung in Klammern.

der Fehlergrenzen entspricht der Abstand der Summe der Einfachbindungsradialen von Kohlenstoff und Chlor. Ein mesomerer Anteil des Halogenatoms zur Deckung des Elektronendefizits am Carbenkohlenstoff kann somit ausgeschlossen werden.

Literatur

- 1 G. Huttner, P. Friedrich, G. Besl und E.O. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, im Erscheinen.
- 2 E.O. Fischer, W. Kleine, F.R. Kreissl, H. Fischer, P. Friedrich und G. Huttner, *J. Organometal. Chem.*, 128 (1977) C49.
- 3 E.O. Fischer, W. Kleine und F.R. Kreissl, *J. Organometal. Chem.*, 107 (1976) C23.
- 4 G. Huttner und B. Krieg, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 67.
- 5 G. Huttner und H. Lorenz, *Chem. Ber.*, 108 (1975) 1864, und dort zitierte Literatur.
- 6 E.O. Fischer, G. Huttner, W. Kleine und A. Frank, *Angew. Chem.*, 87 (1975) 781, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 14 (1975) 760.
- 7 G. Huttner, A. Frank und E.O. Fischer, *Israel. J. Chem.*, im Erscheinen.
- 8 S. Sekino und T. Nishikawa, *J. Phys. Soc. (Japan)*, 12 (1957) 43.
- 9 T. Ukaji, *Bull. Chem. Soc. (Japan)*, 30 (1957) 737.