

Preliminary communication

trans-CHLORO- UND *trans*-BROMO-PHENYLCARBIN-TETRACARBONYL-CHROM

A. FRANK, E.O. FISCHER,

Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstrasse 4, D-8046 Garching (B.R.D.)

und G. HUTTNER*

Lehrstuhl für Synthetische Anorganische Chemie, Fachbereich Chemie, Universität Konstanz, D-7750 Konstanz, P.B. 7733 (B.R.D.)

(Eingegangen den 29. August 1978)

Summary

The structures of the two homologous carbyne complexes *trans*-Cl(CO)₄CrCC₆H₅ and *trans*-Br(CO)₄CrCC₆H₅ have been determined by X-ray analyses. Cr—C_{Carbyne} distances are found in the expected range of chromium—carbon triple bond lengths and the respective chromium halogen bonds are both shortened compared to single bond distances.

Bisher an Carbinkomplexen *trans*-X(CO)₄MCR (M = Cr, Mo, W; R = Alkyl, Aryl [1,2], Cyclopentenyl [3], Ferrocenyl [4]; X = Halogen, Re(CO)₅ [5]) durchgeführte Röntgenstrukturanalysen [6] bestätigen das Vorliegen formaler Metall—Kohlenstoff-Dreifachbindungen durch die beobachteten extrem kurzen M—C_{Carbin} Abstände und die annähernde Linearität der M—C—R-Fragmente. In *trans*-Halogen-tetracarbonylcarbinkomplexen ist die Metall—Halogenbindung gegenüber einer M—Hal-Einfachbindung verkürzt [6]. Ob das Mass dieser Verkürzung abhängig von der Art des Halogensubstituenten ist, sollte durch Röntgenstrukturanalysen der Titelverbindungen geklärt werden.

Kristalldaten. Die in Tabelle 1 angegebenen Zellparameter wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer SYNTEX P2₁ aus 15 Reflexen ($2\theta \geq 15^\circ$, Mo- K_α Strahlung, λ 71.069 pm, Graphitmonochromator) bestimmt.

Intensitätsdaten und Strukturlösung. 145 bzw. 234 unabhängige Intensitäten wurden für I (T -30°C) bzw. II (T 22°C) auf demselben Gerät gesammelt ($I \geq 4.5 \sigma$, $2\theta \leq 45^\circ$). Nach Lorentz- und Polarisationskorrektur (keine Absorptionskorrektur) wurden die Strukturen mit herkömmlichen Schweratommethoden gelöst und bis zu einem R -Faktor von 0.038 (I) bzw. 0.055 (II) verfeinert (Strukturlösungssystem SYNTEX XTL).

Lage- und Temperaturparameter sind in Tabelle 1 zusammengefasst, Tabelle 2 enthält eine Liste der wesentlichen Abstände und Winkel. Figur 1 gibt eine Ansicht des Moleküls I wieder.

TABELLE 1

ZELLPARAMETER, LAGEPARAMETER UND TEMPERATURPARAMETER DER KOMPLEXE *trans*-Cl(CO)₄CrCC₆H₅ (I) UND *trans*-Br(CO)₄CrCC₆H₅ (II)

	<i>a</i> = <i>b</i> (pm)	<i>c</i> (pm)	<i>V</i> (pm ³)	Raumgruppe	<i>Z</i>
Zellparameter I	1012.5	1196.8	1126.9 × 10 ⁶	<i>I</i> ₄ <i>md</i>	4
Zellparameter II	1030.6	1225.5	1301.4 × 10 ⁶	<i>I</i> ₄ <i>md</i>	4

	Lageparameter I			Lageparameter II		
	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>
Cr	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Cl(Br)	0.0	0.0	0.2006(3)	0.0	0.0	0.2095(2)
C(1)	0.133(1)	0.133(1)	0.0069(8)	0.134(1)	0.131(1)	0.008(1)
O(1)	0.2164(9)	0.2101(9)	0.0143(5)	0.211(1)	0.208(1)	0.012(1)
C(2)	0.0	0.0	-0.140(1)	0.0	0.0	-0.136(2)
C(3)	0.0	0.0	-0.262(1)	0.0	0.0	-0.259(1)
C(4)	0.0	-0.123(1)	-0.320(1)	0.0	-0.115(1)	-0.318(1)
C(5)	0.0	-0.120(1)	-0.435(1)	0.0	-0.121(1)	-0.420(2)
C(6)	0.0	0.0	-0.489(1)	0.0	0.0	-0.467(3)
H(4)	0.0	-0.224	-0.271	0.0	-0.209	-0.266
H(5)	0.0	-0.216	-0.485	0.0	-0.214	-0.472
H(6)	0.0	0.0	-0.588	0.0	0.0	-0.467

Temperaturparameter (isotrop) I	II	(anisotrop)		<i>B</i> ₁₁	<i>B</i> ₂₂	<i>B</i> ₃₃	<i>B</i> ₁₂	<i>B</i> ₁₃	<i>B</i> ₂₃	
										C(1)
O(1)	4.4(1)	7.9(6)		Cl	4.2(3)	5.2(3)	1.8(1)	0.0	0.0	0.0
C(2)	2.1(3)	5.0(9)								
C(3)	3.6(4)	4.9(8)	II	Cr	5.7(3)	5.1(2)	2.7(1)	0.0	0.0	0.0
C(4)	3.6(3)	6.1(9)		Br	6.6(2)	8.5(2)	3.1(1)	0.0	0.0	0.0
C(5)	4.4(3)	8 (1)								
C(6)	4.6(4)	8 (2)								

TABLE 2

ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (°) IN DEN KOMPLEXEN I UND II

(Standardabweichungen in Klammern)

	I	II
<i>Abstände</i>		
Cr—Cl(Br)	240.4 (4)	256.7 (3)
Cr—C _{CO}	191 (1)	193 (1)
Cr—C _{Carbin}	168 (1)	168 (3)
C _{CO} —O _{CO}	115 (1)	112 (2)
C _{Carbin} —C ₆ H ₅	147 (2)	148 (3)
C ₆ H ₅ —C ₆ H ₅	138 (2)	138 (2)
<i>Winkel</i>		
Hal—Cr—C _{Carbin}	180.0(0)	180.0(0)
Cr—C _{Carbin} —C ₆ H ₅	180.0(0)	180.0(0)
Hal—Cr—C _{CO}	87.5(3)	86.9(3)

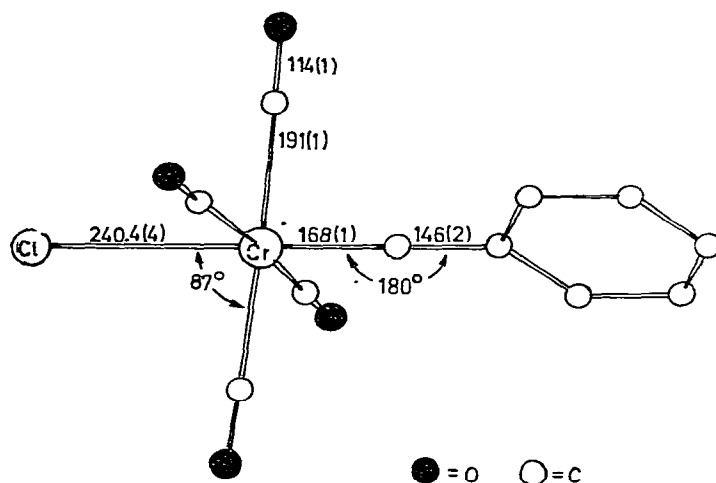


Fig. 1. Struktur des Komplexes $trans\text{-Cl}(\text{CO})_4\text{CrCC}_6\text{H}_5$.

Ergebnisse. Beide Verbindungen kristallisieren isotyp in der Raumgruppe $I4_1md$. Die Atome der Gruppierung $\text{Hal-Cr}\equiv\text{C-C}_{\text{Ph}}$ besetzen sämtlich die spezielle Lage mm in dieser Raumgruppe, sodass dieses Fragment symmetriebedingt streng linear ist. Die einzige bekannt signifikante Abwinkelung am Carbin-kohlenstoff in Phenylcarbin-komplexen ($\text{W-C-C}_6\text{H}_5$ 162°) [2] kann somit nicht bindungstheoretisch bedingt sein, sondern ist lediglich auf Gitterkräfte zurückzuführen. Ein bisher nicht mit letzter Sicherheit auszuschliessender Einfluss des Phenylsubstituenten auf die Abwinkelung einer $\text{M}\equiv\text{C-Ph}$ -Gruppe ist durch die jetzt vorliegenden Ergebnisse definitiv zu verneinen.

Innerhalb der Fehlergrenzen sind die $\text{Cr-C}_{\text{Carbin}}$ (168 pm)-, Cr-C_{CO} (192 pm)- und $\text{C}_{\text{Carbin}}\text{-C}_{\text{Phenyl}}$ (148 pm)-Abstände in beiden Verbindungen gleich und stimmen gut mit den Werten bisher untersuchte Chromcarbin-komplexe überein [6]

Ebenfalls übereinstimmend mit früheren Untersuchungen sind die Cr-Cl (240.4(4)pm)- und Cr-Br (256.7(3)pm)-Abstände gegenüber berechneten Einfachbindungsabständen (247 bzw. 263 pm) verkürzt. Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, ist das Mass dieser Verkürzung bei homologen Wolframcarbin-komplexen etwa doppelt so gross. Während jedoch in diesen Verbindungen eine kontinuierliche Abnahme der Metall-Halogen-Bindungsverkürzung mit abnehmender Elektronegativität des Halogenatoms zu beobachten ist, ist die Cr-Cl -Bindung

TABELLE 3

EINFACHBINDUNGS-RADIEN: Cr 148 pm [7], W 162 pm [8], Cl 199 pm, Br 115 pm, I 133 pm [9]

	ber. (pm)	gef. (pm)	Δ (pm)	Verkürzung (%)
Cr-Cl in $\text{Cl}(\text{CO})_4\text{CrCC}_6\text{H}_5$ (diese Arbeit)	247	240.4(4)	6.6	2.7
Cr-Br in versch. Carbin-komplexen [6]	263	255.9	7.1	2.7
Cr-I in versch. Carbin-komplexen [6]	281	278.7	2.3	0.8
W-Cl in $\text{Cl}(\text{CO})_4\text{WCCH}_3$ [1]	261	248(1)	13.0	4.9
W-Br in $\text{Br}(\text{CO})_4\text{WCCH}_3$ [1]	277	264.8	12.2	4.4
W-I in $\text{I}(\text{CO})_4\text{WCC}_6\text{H}_5$ [2]	295	284.5	10.5	3.5

in I sowohl prozentual als auch absolut weniger stark verkürzt als die Cr—Br-Bindung in II.

Eine allgemeine Beziehung zwischen der Art des Halogensubstituenten und dem Mass der jeweiligen Verkürzung der Metall—Halogenbindung ist nach den jetzt vorliegenden Ergebnissen nicht evident.

Dank

Diese Arbeit wurde unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft Bonn-Bad Godesberg und dem Verband der Chemischen Industrie-Fonds der Chemischen Industrie, Frankfurt a.M.

Literatur

- 1 D. Neugebauer, E.O. Fischer, N.Q. Dao und U. Schubert, *J. Organometal. Chem.*, 153 (1978) C41.
- 2 G. Huttner, H. Lorenz und W. Gartzke, *Angew. Chem.*, 86 (1974) 667; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 13 (1974) 609.
- 3 E.O. Fischer, W.R. Wagner, F.R. Kreisel und D. Neugebauer, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 4 E.O. Fischer, M. Schluge, J.O. Besenhard, P. Friedrich, G. Huttner und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 5 E.O. Fischer, G. Huttner, T.L. Lindner, A. Frank und F.R. Kreissl, *Angew. Chem.*, 88 (1976) 163; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 15 (1976) 157.
- 6 G. Huttner, A. Frank und E.O. Fischer, *Isr. J. Chem.*, 15 (1977) 133.
- 7 L.B. Handy, J.K. Ruff und L.F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92 (1970) 7312.
- 8 F.C. Wilson und D.P. Shoemaker, *Naturwiss.*, 43 (1956) 57.
- 9 L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, Verlag Chemie, Weinheim, 3. Auflage 1968.