

*Journal of Organometallic Chemistry*, 144 (1978) 175–179  
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

## KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR VON PENTACARBONYL- TETRAHYDROFURAN-CHROM(0)

U. SCHUBERT\*, P. FRIEDRICH und O. ORAMA\*

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

(Eingegangen den 9. August 1977)

### Summary

The title compound crystallizes in the monoclinic space group  $P2_1/c$  with  $a$  873,  $b$  1133,  $c$  1203 pm,  $\beta$  110.90° (−30°C). The chromium atom is octahedrally coordinated by five CO and one tetrahydrofuran ligand. The Cr—O distance is 212.3 pm, the THF ligand shows a twist configuration.

### Zusammenfassung

Die Titelverbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit  $a$  873,  $b$  1133,  $c$  1203 pm,  $\beta$  110.90° (−30°C). In dem Molekül ist das Chrom-Atom durch fünf CO und einen THF-Liganden oktaedrisch konfiguriert. Der Cr—O Abstand beträgt 212.3 pm, der THF-Ligand besitzt twist-Konfiguration.

Beim Bestrahlen von Metallcarbonylen mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe in Lösungsmitteln mit guten Donor-Eigenschaften wie Äthern oder Aminen erhält man Komplexe, bei denen ein CO-Ligand durch ein Lösungsmittel-Molekül ersetzt ist [1]. Da sich das koordinierte Solvens-Molekül meist sehr leicht durch andere Nucleophile verdrängen lässt, werden diese Komplexe — insbesondere solche mit Äthern als Ligand — oft als Ausgangsverbindungen für metallorganische Synthesen verwendet. Auf eine Isolierung der Äther-Komplexe wird dabei meist verzichtet, da die Komplexe in Substanz thermisch labil sind. Wir berichten hier über die Röntgenstrukturanalyse eines Vertreters dieser Substanzklasse, Pentacarbonyl-tetrahydrofuran-Chrom(0) (I), die Aufschluss über die Bindungsverhältnisse in derartigen Komplexen geben sollte.

\* Ständige Adresse: Department of Chemistry, University of Helsinki, Vuorikatu 20 H:Ki 10 (Finland).

TABELLE 1

KRISTALLDATEN<sup>a</sup>

|  |  |
|--|--|
| Summenformel                                     | C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> CrO <sub>6</sub> |
| Molekulargewicht                                 | 259.2  |
| Raumgruppe                                       | P2 <sub>1</sub> /c                             |
| Moleküle/Zelle                                   | 4  |
| Zellkonstanten: a                                | 877.3(8) pm                                    |
| b  | 1133(1) pm                                     |
| c  | 1203(1) pm                                     |
| β  | 110.90(8) <sup>o</sup>                         |
| V  | 1112 × 10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup>         |
| Dichte (berechnet)                               | 1.59 g × cm <sup>-3</sup>                      |
| Linearer Absorptionskoeff. μ(Mo-K <sub>α</sub> ) | 10.8 cm <sup>-1</sup>                          |

<sup>a</sup> Messtemp. -30°C, Mo-K<sub>α</sub>(λ 71.069 pm), Graphit-Monochromator

## Experimentelles

Ein Kristall der ungefähren Grösse 0.15 × 0.3 × 0.3 mm wurde in einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff unter Trockeneis-Kühlung [2] in ein Mark-Röhrchen eingeschmolzen und unter Kühlung auf einem automatischen Vierkreis-Diffraktometer Syntex P2<sub>1</sub> mit Kühleinrichtung LT-1 montiert. Die Bestimmung der Zellkonstanten (s. Tabelle 1) sowie die Intensitätsmessungen (ω-scan) wurden bei -30°C mit Hilfe von Mo-K<sub>α</sub>-Strahlung (λ 71.069 pm, Graphit-Monochromator) durchgeführt. Nach Lorentz- und Polarisations-Korrektur wurden 929 unabhängige Strukturfaktoren (2° ≤ 2θ ≤ 43°, I ≥ 3.1 σ) erhalten. Die Lage des Chrom-Atoms ergab sich aus einer Patterson-Synthese, die der übrigen Nicht-Wasserstoff-Atome aus zwei sich anschliessenden Differenz-Fourier-Synthesen. Anisotrope Verfeinerung aller Atome nach der Vollen-Matrix-Methode

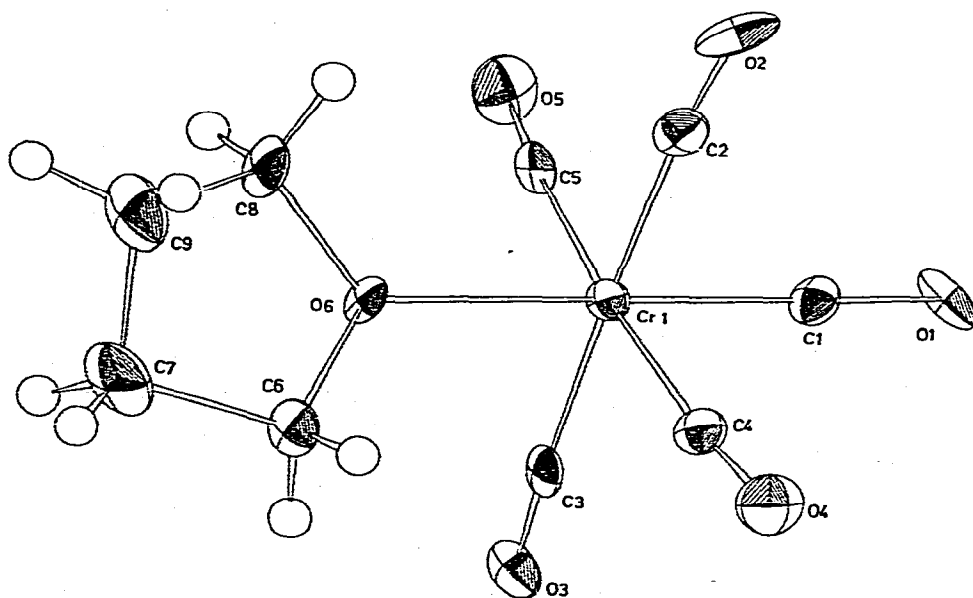


Fig. 1. Die Struktur von I.

ergab als  $R$ -Faktoren  $R_1$  0.053 bzw.  $R_2$  0.056. Nach Berechnung der Atomparameter der Wasserstoffatome und erneuter anisotroper Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome (die Parameter der Wasserstoffatome wurden konstant gehalten) wurden abschliessende  $R$ -Faktoren von  $R_1$  0.035 bzw.  $R_2$  0.032 erhalten.

TABELLE 2

## ATOMPARAMETER VON I

Die anisotropen Temperaturparameter beziehen sich auf:  $T = \exp(-1/4(h^2a^*{}^2B_{11} + k^2b^*{}^2B_{22} + l^2c^*{}^2B_{33} + 2hka^*b^*B_{12} + 2hla^*c^*B_{13} + 2kib^*c^*B_{23}))$

| Atom  | $x/a$       | $y/b$       | $z/c$      | $B$    |  |  |
|-------|-------------|-------------|------------|--------|--|--|
| Cr(1) | 0.3035(1)   | 0.1482(1)   | 0.1339(1)  |        |  |  |
| C(1)  | 0.3788(5)   | 0.2377(4)   | 0.0395(4)  |        |  |  |
| O(1)  | 0.4263(4)   | 0.2962(3)   | -0.0204(3) |        |  |  |
| C(2)  | 0.2906(6)   | 0.2877(5)   | 0.2166(4)  |        |  |  |
| O(2)  | 0.2901(5)   | 0.3755(3)   | 0.2618(3)  |        |  |  |
| C(4)  | 0.5252(7)   | 0.1313(4)   | 0.2388(4)  |        |  |  |
| O(4)  | 0.6600(5)   | 0.1309(3)   | 0.2965(3)  |        |  |  |
| C(3)  | 0.3197(5)   | 0.0114(4)   | 0.0454(4)  |        |  |  |
| O(3)  | 0.3303(4)   | -0.0654(3)  | -0.0115(3) |        |  |  |
| C(5)  | 0.0902(6)   | 0.1747(4)   | 0.0239(4)  |        |  |  |
| O(5)  | -0.0331(4)  | 0.1959(3)   | -0.0487(3) |        |  |  |
| O(6)  | 0.2138(4)   | 0.0423(2)   | 0.2429(2)  |        |  |  |
| C(6)  | 0.2991(6)   | -0.0571(4)  | 0.3103(4)  |        |  |  |
| C(7)  | 0.1850(7)   | -0.1084(5)  | 0.3645(5)  |        |  |  |
| C(8)  | 0.0787(6)   | 0.0720(5)   | 0.2776(4)  |        |  |  |
| C(9)  | 0.0930(7)   | -0.0042(6)  | 0.3813(4)  |        |  |  |
| H(61) | 0.40181(0)  | -0.03438(0) | 0.37168(0) | 6.0(0) |  |  |
| H(62) | 0.32439(0)  | -0.11517(0) | 0.25889(0) | 6.0(0) |  |  |
| H(71) | 0.23904(0)  | -0.14669(0) | 0.43969(0) | 6.0(0) |  |  |
| H(72) | 0.10732(0)  | -0.16310(0) | 0.31108(0) | 6.0(0) |  |  |
| H(91) | -0.01231(0) | -0.02584(0) | 0.38358(0) | 6.0(0) |  |  |
| H(92) | 0.15625(0)  | 0.03561(0)  | 0.45424(0) | 6.0(0) |  |  |
| H(81) | 0.07879(0)  | 0.15604(0)  | 0.29921(0) | 6.0(0) |  |  |
| H(82) | -0.02776(0) | 0.05789(0)  | 0.21348(0) | 6.0(0) |  |  |

| Atom  | $B_{11}$ | $B_{22}$ | $B_{33}$ | $B_{12}$ | $B_{13}$ | $B_{23}$ |
|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Cr(1) | 2.64(4)  | 2.45(3)  | 2.17(3)  | 0.00(3)  | 0.77(3)  | 0.14(3)  |
| C(1)  | 2.8(3)   | 3.5(3)   | 2.9(2)   | 0.0(2)   | 0.5(2)   | -0.5(2)  |
| O(1)  | 5.1(2)   | 4.5(2)   | 3.3(2)   | -1.1(2)  | 1.5(2)   | 0.6(1)   |
| C(2)  | 3.8(3)   | 3.1(3)   | 3.3(2)   | 0.3(2)   | 0.9(2)   | 0.3(2)   |
| O(2)  | 7.9(3)   | 3.1(2)   | 5.1(2)   | 0.9(2)   | 1.4(2)   | -1.1(2)  |
| C(4)  | 3.8(3)   | 2.8(2)   | 3.2(2)   | 0.2(3)   | 1.1(2)   | 0.2(2)   |
| O(4)  | 3.5(2)   | 4.9(2)   | 5.5(2)   | 0.1(2)   | -0.1(2)  | -0.0(2)  |
| C(3)  | 2.4(3)   | 3.8(3)   | 2.9(2)   | -0.1(2)  | 1.0(2)   | 0.2(2)   |
| O(3)  | 5.3(2)   | 4.2(2)   | 5.5(2)   | -1.0(2)  | 2.9(2)   | -1.9(2)  |
| C(5)  | 3.4(3)   | 3.6(3)   | 3.1(2)   | -0.2(2)  | 1.5(2)   | 0.2(2)   |
| O(5)  | 3.6(2)   | 6.6(2)   | 4.5(2)   | 0.3(2)   | 0.0(2)   | 1.0(2)   |
| O(6)  | 3.3(2)   | 3.2(2)   | 3.3(1)   | 0.7(1)   | 1.8(1)   | 0.8(1)   |
| C(6)  | 4.0(3)   | 3.7(3)   | 4.7(3)   | 0.2(2)   | 2.1(2)   | 1.6(2)   |
| C(7)  | 5.6(3)   | 5.4(3)   | 4.9(3)   | -1.1(3)  | 2.2(3)   | 1.7(3)   |
| C(8)  | 3.5(3)   | 5.2(3)   | 4.3(3)   | 0.6(2)   | 2.2(2)   | 0.7(2)   |
| C(9)  | 5.3(4)   | 7.7(4)   | 4.5(3)   | -1.0(3)  | 3.0(3)   | 0.2(3)   |

## Beschreibung der Struktur und Diskussion

In Tabelle 2 sind die Atom-Parameter von I, in Tabelle 3 die sich daraus berechnenden intramolekularen Abstände und Winkel wiedergegeben.

Das zentrale Chromatom ist annähernd oktaedrisch konfiguriert. Die Bindungswinkel zwischen benachbarten CO-Gruppen sowie zwischen den äquatorialen CO-Gruppen und dem Sauerstoffatom O(6) des THF-Liganden sind nur geringfügig von  $90^\circ$  verschieden. Es ist jedoch eine, allerdings nur schwach ausgeprägte regenschirmartige Verbiegung der äquatorialen CO-Gruppen von THF-Liganden weg festzustellen. Die axiale CO-Gruppe ist linear, in den übrigen CO-Gruppen weicht der Bindungswinkel Cr—C—O um durchschnittlich  $5^\circ$  von der Linearität ab.

Während die mittleren Bindungslängen Cr—C (189.9 pm) und C—O (113.5 pm) der vier *cis*-ständigen CO-Liganden ungefähr denen in Hexacarbonylchrom entsprechen (Cr—C 190.9 pm; C—O 113.7 pm [3]), wird in I für die *trans*-ständige CO-Gruppe ein wesentlich kürzerer Cr—C-Abstand (181.2 pm) sowie ein etwas verlängerter C—O-Abstand (115.9 pm) beobachtet. Ein derart deutlicher Unterschied in den Bindungslängen *cis*- und *trans*-ständiger CO-Gruppen in Komplexen des Typs  $(\text{CO})_5\text{CrL}$  wird nur selten gefunden [4] und ist auf das schlechte  $\pi$ -Acceptor-Vermögen des THF-Liganden und die dadurch bewirkte verstärkte Rückbindung zur *trans*-CO-Gruppe zurückzuführen.

Die Ebene C(6)—O(6)—C(8) schliesst mit den beiden Oktaeder-Ebenen Winkel von  $40^\circ$  (Ebene C(1)/C(4)/C(5)/O(6)/Cr(1)) bzw.  $51^\circ$  (Ebene C(1)/C(2)/C(3)/O(6)/Cr(1)) ein, der THF-Ligand steht also mit den CO-Gruppen auf Lücke.

Strukturuntersuchungen an zwei THF-Komplexen des Chroms(III) [5,6] haben gezeigt, dass die Cr—O-Bindungslänge stark vom Liganden in *trans*-Stellung abhängt. Zwei zueinander *trans*-ständige THF-Liganden in  $(\text{THF})_3\text{Cr}[\text{NCCr}(\text{CO})_5]_3$  wiesen Abstände von 200 pm zum Zentralmetall auf [5], ein zu einem *p*-Tolyl-Rest *trans*-ständiger THF-Ligand in  $\text{Cl}(\text{THF})_3\text{CrC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$  dagegen 221.4 pm [6]. Mit 212.3 pm fügt sich der in I beobachtete  $\text{Cr}^0$ —O-Abstand in diese

TABELLE 3

BINDUNGSLÄNGEN (pm) UND WINKEL ( $^\circ$ ) IN I

|            |          |                 |          |                 |          |
|------------|----------|-----------------|----------|-----------------|----------|
| Cr(1)—C(1) | 181.2(5) | C(1)—Cr(1)—C(2) | 88.0(2)  | Cr(1)—C(1)—O(1) | 179.2(4) |
| Cr(1)—C(2) | 189.2(5) | C(1)—Cr(1)—C(3) | 89.4(2)  | Cr(1)—C(2)—C(2) | 174.6(5) |
| Cr(1)—C(3) | 191.4(5) | C(1)—Cr(1)—C(4) | 87.8(2)  | Cr(1)—C(3)—O(3) | 176.2(4) |
| Cr(1)—C(4) | 190.6(5) | C(1)—Cr(1)—C(5) | 87.7(2)  | Cr(1)—C(4)—O(4) | 173.4(5) |
| Cr(1)—C(5) | 188.5(5) | C(1)—Cr(1)—O(6) | 179.4(2) | Cr(1)—C(5)—O(5) | 174.1(5) |
| C(1)—O(1)  | 115.9(6) | C(2)—Cr(1)—C(3) | 177.4(2) | Cr(1)—O(6)—C(6) | 124.2(3) |
| C(2)—O(2)  | 113.5(6) | C(2)—Cr(1)—C(4) | 88.4(2)  | Cr(1)—O(6)—C(8) | 125.0(3) |
| C(3)—O(3)  | 113.0(6) | C(2)—Cr(1)—C(5) | 90.4(2)  | C(6)—O(6)—C(8)  | 109.8(4) |
| C(4)—O(4)  | 113.3(7) | C(2)—Cr(1)—O(6) | 92.5(2)  | O(6)—O(6)—C(7)  | 105.1(4) |
| C(5)—O(5)  | 114.4(7) | C(3)—Cr(1)—C(4) | 91.6(2)  | C(6)—C(7)—C(9)  | 103.2(5) |
| Cr(1)—O(6) | 212.3(3) | C(3)—Cr(1)—C(5) | 89.4(2)  | C(7)—C(9)—C(8)  | 103.7(5) |
| O(6)—C(6)  | 143.1(6) | C(3)—Cr(1)—O(6) | 90.2(2)  | C(9)—C(8)—O(6)  | 106.1(4) |
| O(6)—C(8)  | 142.5(6) | C(4)—Cr(1)—C(5) | 175.4(2) |                 |          |
| C(6)—C(7)  | 149.0(8) | C(4)—Cr(1)—O(6) | 92.6(2)  |                 |          |
| C(7)—C(9)  | 148.1(9) | C(5)—Cr(1)—O(6) | 91.9(2)  |                 |          |
| C(9)—C(8)  | 148.5(8) |                 |          |                 |          |

Reihe ein, ist jedoch erwartungsgemäss etwas länger als der durchschnittliche  $C_2^{III}-O(\text{THF})$ -Abstand.

Von den beiden bevorzugten Konformationen des freien THF ist die twist-Konformation ( $C_2$ -Symmetrie) gegenüber der Briefumschlag-Konformation ( $C_s$ -Symmetrie) energetisch begünstigt [7]. In Koordinationsverbindungen des THF werden beide Konformationen gefunden (twist z.B. in [6], Briefumschlag z.B. in [8]), in  $[(C_8H_8)ClCe(\text{THF})_2]_2$  sogar beide gleichzeitig [9]. In der vorliegenden Verbindung I nimmt der THF-Ring twist-Konformation ein. C—C und C—O Bindungslängen in THF-Komplexen sind sehr unterschiedlich. Mittelwerte reichen von 147 pm [9] bis 151 pm [8] für C—C bzw. von 143 pm [9] bis 147 pm [8,10] für C—O (verglichen mit 153.6 pm bzw. 142.8 pm in gasförmigem THF [11]). In I ist der mittlere C—O-Abstand identisch mit dem in gasförmigem THF, der mittlere C—C-Abstand mit 148.5 pm dagegen deutlich kürzer.

## Dank

Wir danken Herrn Prof. Dr. mult. E.O. Fischer für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Dipl. Chem. W. Kleine für die Überlassung von Kristallen. O.O. dankt der Alexander von Humboldt-Stiftung für ein Stipendium.

## Literatur

- 1 W. Strohmeier und K. Gerlach, Chem. Ber., 94 (1961) 398 und die dort zitierte Literatur.
- 2 E.O. Fischer, T.L. Lindner, H. Fischer, G. Huttner, P. Friedrich und F.R. Kreissl, Z. Naturforsch. B32 (1977) 648.
- 3 A. Whitaker und J.W. Jeffery, Acta Crystallogr. 23 (1967) 977.
- 4 H.F. Calhoun and J. Trotter, J. Chem. Soc. Dalton, (1974) 377.
- 5 F. Edelmann und U. Behrens, J. Organometal. Chem., 131 (1977) 65.
- 6 J.J. Daly und R.P.A. Sneed, J. Chem. Soc. A, (1967) 736.
- 7 (a) W.J. Lafferty, D.W. Robinson, R.V. St. Louis, J.W. Russell und H.L. Strauss, J. Chem. Phys., 42 (1965) 2915; (b) J.A. Greenhouse und H.L. Strauss, J. Chem. Phys., 50 (1969) 124; (c) G.C. Engerholm, C.A. Tolman, A.C. Luntz, R.A. Keller, H. Kim und W.D. Gwinn, J. Chem. Phys., 50 (1969) 2438; (d) G.C. Engerholm, A.C. Luntz, W.D. Gwinn und D.O. Harris, J. Chem. Phys. 50 (1969) 2466.
- 8 D.J. Brauer und C. Krüger, J. Organometal. Chem., 42 (1972) 129.
- 9 K.O. Hodgson und K.N. Raymond, Inorg. Chem., 11 (1972) 171.
- 10 J.L. Atwood und K.D. Smith, J. Chem. Soc., Dalton, (1974) 921.
- 11 H.J. Geise, W.J. Adams und L.S. Bartell, Tetrahedron, 25 (1969) 3045.