

ÜBERGANGSMETALL–FULVEN-KOMPLEXE

XIII *. RÖNTGENOGRAPHISCHE UND ^{13}C -NMR-UNTERSUCHUNGEN AN TRICARBONYL(4,6,8-TRIMETHYLAZULEN)CHROM

OTTO KOCH, FRANK EDELMANN 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 4. September 1978)

Summary

The structure of tricarbonyl(4,6,8-trimethylazulene)chromium has been determined by ^{13}C NMR studies and by a single-crystal X-ray analysis. The ^{13}C NMR data of the azulene complexes are compared with those of tricarbonyl(6-dimethylaminofulvene)chromium, tricarbonyl(6,6-diphenylfulvene)chromium, and those of the non-coordinated ligands 4,6,8-trimethylazulene, 6-dimethylaminofulvene and 6,6-diphenylfulvene. This investigation shows that the azulene ligand is coordinated to the $\text{Cr}(\text{CO})_3$ group only via the five-membered ring. This is confirmed by the X-ray analysis. The compound crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/a$ with lattice constants a 1393.7(7), b 1489.6(7), c 2757.8(13) pm; β 102.58(2)°; $Z = 16$. The final R index for 2535 observed reflections ($F > 3\sigma$) is 0.054.

Zusammenfassung

Die Struktur von Tricarbonyl(4,6,8-trimethylazulen)chrom wurde durch ^{13}C -NMR-Untersuchungen sowie durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt. Die ^{13}C -NMR-Daten des Azulenkomplexes werden mit denen von Tricarbonyl(6-dimethylaminofulven)chrom, Tricarbonyl(6,6-diphenylfulven)chrom und denen der nicht koordinierten Liganden 4,6,8-Trimethylazulen, 6-Dimethylaminofulven und 6,6-Diphenylfulven verglichen. Diese Untersuchung zeigt, dass der Azulenligand nur über den Fünfring an die $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Gruppe koordiniert ist. Dies wird durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/a$ mit den Gitterkonstanten a 1393.7(7), b 1489.6(7), c 2757.8(13) pm; β 102.58(2)°; $Z = 16$. Der abschliessende R -Wert beträgt für 2535 beobachtete Reflexe ($F > 3\sigma$) 0.054.

* XII. Mitteilung siehe Ref. 4.

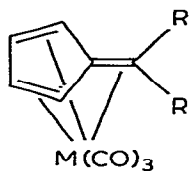


Fig. 1. Schematische Darstellung der Struktur von Komplexen des Typs $LM(CO)_3$ mit $L =$ Dialkyl- oder Diarylfulven; $M = Cr, Mo, W$.

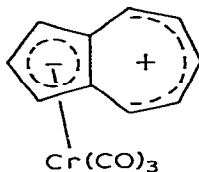


Fig. 2. Schematische Darstellung von Komplexen des Typs $(Azulen)Cr(CO)_3$.

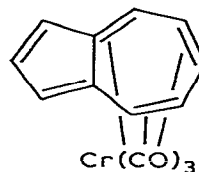


Fig. 3. Denkbare Struktur für $(Azulen)Cr(CO)_3$.

Einleitung

Im Gegensatz zu den $LM(CO)_3$ -Komplexen ($L = 6,6$ -Dialkyl- oder Diarylfulven; $M = Cr, Mo, W$), in denen der Fulvenligand als Trioletin koordiniert ist (Fig. 1) [1,2,3], müssen bei den entsprechenden Komplexen des Azulens [4], bedingt durch das zur Stabilisierung benachbarter positiver Ladungen befähigte Doppelbindungssystem, auch Bindungsverhältnisse gemäss Fig. 2 in Betracht gezogen werden*. Ein $(Fulven)Cr(CO)_3$ -Komplex dieses Typs liegt, wie eine Röntgenstrukturanalyse zeigt, im Tricarbonyl(6-dimethylaminofulven)chrom vor [5]. ^{13}C -NMR-Messungen weisen ebenfalls auf Bindungsverhältnisse gemäss Fig. 2 hin [6]. Um die Struktur der $(Azulen)Cr(CO)_3$ -Verbindungen zweifelsfrei zu sichern wurden am Beispiel des Tricarbonyl(4,6,8-trimethylazulen)chroms ^{13}C -NMR-Messungen und eine röntgenographische Strukturbestimmung durchgeführt.

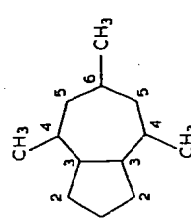
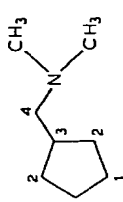
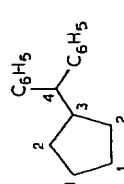
^{13}C -NMR Untersuchungen

Die ^{13}C -NMR Parameter von Tricarbonyl(4,6,8-trimethylazulen)chrom und 4,6,8-Trimethylazulen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Zum Vergleich sind die entsprechenden Daten für die Verbindungen Tricarbonyl(6-dimethylaminofulven)chrom und Tricarbonyl(6,6-diphenylfulven)chrom [6] sowie der freien Liganden mit angegeben.

Die Daten in Tabelle 1 zeigen, dass durch die Koordination der $Cr(CO)_3$ -Gruppe die Signale aller C-Atome, an die das Chrom gebunden ist, zwischen 24.2 und 36.5 ppm zu höherem Feld verschoben werden. Eine Schlüsselrolle für die Beurteilung der Bindungsverhältnisse kommt hierbei dem Kohlenstoffatom C(4) zu (Nummerierung siehe Tab. 1). Sein Signal wird bei Nr. 3 im Vergleich zum freien Liganden um 25.8 ppm zu höherem Feld verschoben. In dieser Verbindung ist auch eine $Cr-C(4)$ -Bindung von 253(1) pm [2] röntgenographisch nachgewiesen, so dass diese Hochfeldverschiebung zu erwarten ist. Bei Verbindung Nr. 2, in der röntgenographisch keine $Cr-C(4)$ -Bindung gefunden wird ($Cr-C(4)$ -Abstand 296.5(7)pm [5]), tritt erwartungsgemäss keine Hochfeldverschiebung ein, vielmehr ändert sich die Signallage um 6.2 ppm zu tiefem Feld.

* Prinzipiell ist auch eine Struktur gemäss Fig. 3 zu erwägen. $(Azulen)Cr(CO)_3$ -Komplexe mit triolefinischer Struktur (Fig. 1 und 3) sollten in Lösung fluktuierendes Verhalten zeigen.

TABELLE 1
 ^{13}C -NMR PARAMETER (δ , ppm, TMS)

Nr.	Verbindung	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	CO	Lösungsmittel
1		116.6	133.0	136.9	145.6	127.2	146.4		Aceton- d_6
	Freier Ligand								
	Cr(CO) $_3$ -Komplex	84.5	97.7	107.7	151.0	131.3	146.6	240.8	Aceton- d_6
	Differenz	32.1	35.3	29.2	-5.4	-4.1	-0.2		
2 ^a		114.1, 124.7		117.2	148.8				CH $_2$ Cl $_2$
	Freier Ligand								
	Cr(CO) $_3$ -Komplex	89.9		88.8	155.0			240.3	Aceton- d_6
	Differenz	24.2, 34.8		28.4	-6.2				
3 ^a		124.4, 128.9		144.0	152.0				CH $_2$ Cl $_2$
	Freier Ligand								
	Cr(CO) $_3$ -Komplex	89.4, 93.9		107.5	126.2			243.3	CH $_2$ Cl $_2$
	Differenz	35.0		36.5	25.8				CH $_2$ Cl $_2$

^a Lit. [6].

TABELLE 2

STRUKTURPARAMETER DES $(C_{13}H_{14})Cr(CO)_3$ MIT STANDARDABWEICHUNGENDie anisotropen Temperaturfaktoren haben die Form: $T = \exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$

Atom	x/a	y/b	z/c	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cr(1)	0,0519(1)	0,8327(1)	0,2902(1)	0,0043(1)	0,0031(1)	0,0011(1)	0,0000(1)	0,0004(1)	0,0000(1)
C(11)	-0,0841(7)	0,7605(8)	0,2913(5)	0,0020(7)	0,0026(8)	0,0016(3)	0,0015(6)	0,0003(4)	0,0012(4)
C(21)	-0,0373(10)	0,7787(9)	0,3398(5)	0,0092(12)	0,0048(10)	0,0009(2)	0,0019(9)	-0,0002(4)	0,0003(4)
C(31)	-0,0331(10)	0,8703(9)	0,3470(5)	0,0084(12)	0,0039(9)	0,0017(3)	0,0010(8)	0,0005(5)	-0,0012(4)
C(41)	-0,0746(9)	0,8139(9)	0,3018(4)	0,0056(9)	0,0046(9)	0,0009(2)	0,0021(7)	0,0001(4)	0,0002(4)
C(51)	-0,1088(8)	0,8492(8)	0,2641(4)	0,0042(8)	0,0027(8)	0,0011(2)	-0,0015(6)	0,0000(4)	-0,0014(4)
C(61)	-0,1457(9)	0,8681(8)	0,2142(5)	0,0058(9)	0,0039(9)	0,0008(2)	0,0003(7)	0,0005(4)	0,0004(4)
C(71)	-0,1786(8)	0,8061(9)	0,1777(5)	0,0040(8)	0,0054(10)	0,0009(2)	0,0000(8)	-0,0003(4)	-0,0003(4)
C(81)	-0,1845(8)	0,7133(9)	0,1790(5)	0,0034(8)	0,0053(10)	0,0014(3)	0,0000(8)	-0,0001(4)	-0,0002(5)
C(91)	-0,1463(10)	0,6554(9)	0,2179(6)	0,0083(12)	0,0038(10)	0,0018(3)	-0,0023(9)	0,0012(5)	-0,0011(5)
C(101)	-0,1011(9)	0,6758(8)	0,2662(6)	0,0063(10)	0,0014(8)	0,0024(3)	0,0000(7)	0,0018(5)	0,0003(5)
C(111)	-0,1537(10)	0,9529(9)	0,2003(6)	0,0081(12)	0,0036(9)	0,0025(4)	0,0013(8)	0,0001(5)	0,0002(5)
C(121)	-0,2293(9)	0,6576(10)	0,1305(5)	0,0046(9)	0,0065(10)	0,0018(3)	-0,0010(8)	-0,0012(4)	-0,0002(5)
C(131)	-0,0667(11)	0,5963(9)	0,3022(5)	0,0091(12)	0,0035(9)	0,0021(3)	-0,0012(8)	0,0001(5)	0,0008(4)
C(141)	0,1540(10)	0,8889(8)	0,3298(5)	0,0077(11)	0,0024(8)	0,0017(3)	0,0005(8)	-0,0003(5)	-0,0002(4)
O(141)	0,2317(7)	0,9261(7)	0,3547(3)	0,0101(9)	0,0062(7)	0,0015(2)	-0,0019(6)	-0,0017(3)	0,0001(3)
C(151)	0,0903(9)	0,8906(8)	0,2402(5)	0,0050(9)	0,0032(8)	0,0015(3)	0,0002(7)	0,0000(4)	-0,0008(4)
O(151)	0,1169(7)	0,9307(6)	0,2087(3)	0,0083(8)	0,0063(7)	0,0014(2)	-0,0011(6)	0,0001(3)	0,0005(3)
C(161)	0,1313(10)	0,7372(10)	0,2882(6)	0,0053(10)	0,0041(10)	0,0034(4)	-0,0036(8)	0,0011(5)	-0,0004(5)
O(161)	0,1817(7)	0,6741(6)	0,2886(5)	0,0066(7)	0,0034(6)	0,0050(3)	0,0011(5)	0,0006(4)	-0,0002(3)
Cr(2)	0,2420(1)	0,7157(1)	0,4852(1)	0,0042(1)	0,0028(1)	0,0013(1)	-0,0003(1)	0,0004(1)	-0,0001(1)
C(12)	0,3995(8)	0,6927(8)	0,5075(5)	0,0049(8)	0,0035(9)	0,0011(3)	0,0021(7)	0,0003(4)	0,0000(4)
C(22)	0,3618(9)	0,6224(9)	0,4732(5)	0,0043(9)	0,0041(9)	0,0013(3)	0,0016(7)	-0,0003(4)	0,0007(4)
C(32)	0,3221(10)	0,6665(8)	0,4285(5)	0,0078(11)	0,0026(8)	0,0015(3)	-0,0006(8)	0,0005(4)	-0,0007(4)
C(42)	0,3349(8)	0,7592(9)	0,4343(4)	0,0049(8)	0,0054(10)	0,0006(2)	0,0018(7)	-0,0006(4)	0,0006(4)
C(52)	0,3818(8)	0,7806(8)	0,4841(4)	0,0044(8)	0,0040(9)	0,0009(2)	0,0008(7)	-0,0001(4)	0,0023(4)
C(62)	0,3963(9)	0,8671(8)	0,5067(5)	0,0067(10)	0,0000(7)	0,0022(3)	0,0004(7)	0,0005(5)	-0,0001(4)
C(72)	0,4442(10)	0,8802(8)	0,5561(5)	0,0084(12)	0,0020(8)	0,0018(3)	-0,0019(8)	0,0012(5)	-0,0014(4)
C(82)	0,4820(9)	0,8244(9)	0,5947(4)	0,0060(10)	0,0050(11)	0,0007(2)	0,0000(9)	-0,0003(4)	0,0006(4)
C(92)	0,4819(10)	0,7316(9)	0,5991(6)	0,0082(11)	0,0021(8)	0,0023(3)	0,0006(8)	0,0009(5)	0,0010(4)
C(102)	0,4431(8)	0,6709(8)	0,5580(5)	0,0040(8)	0,0019(8)	0,0025(4)	-0,0001(6)	0,0005(4)	0,0002(4)
C(112)	0,3601(10)	0,9422(8)	0,4733(5)	0,0074(11)	0,0018(8)	0,0024(3)	0,0000(7)	-0,0008(5)	0,0005(4)
C(122)	0,5328(11)	0,8728(10)	0,6414(5)	0,0091(12)	0,0056(10)	0,0016(3)	-0,0012(9)	0,0007(5)	-0,0012(5)
C(132)	0,4515(11)	0,5749(9)	0,5745(5)	0,0103(13)	0,0037(9)	0,0016(3)	0,0013(9)	-0,0005(5)	0,0007(4)
C(142)	0,1367(9)	0,6573(8)	0,4509(5)	0,0052(9)	0,0028(8)	0,0013(3)	-0,0002(7)	-0,0006(4)	0,0005(4)
O(142)	0,0674(7)	0,6192(6)	0,4282(4)	0,0078(7)	0,0057(7)	0,0018(2)	-0,0018(6)	-0,0010(3)	0,0007(3)
C(152)	0,1656(9)	0,8147(10)	0,4847(6)	0,0041(9)	0,0040(9)	0,0029(3)	-0,0003(7)	0,0002(5)	0,0000(5)

O(152)	0.1174(8)	0.8778(7)	0.4845(5)	0.0082(9)	0.0053(7)	0.0051(4)	0.0017(6)	0.0017(5)	-0.0001(4)
C(162)	0.2141(9)	0.6748(8)	0.5424(5)	0.0043(8)	0.0051(10)	0.0016(3)	-0.0014(7)	0.0002(4)	0.0002(4)
O(162)	0.1973(7)	0.6436(7)	0.5781(4)	0.0080(8)	0.0079(8)	0.0016(2)	-0.0018(6)	0.0006(3)	0.0003(3)
C(3)	0.2667(1)	0.1228(1)	0.0121(1)	0.0040(1)	0.0023(1)	0.0013(1)	0.0003(1)	0.0002(1)	0.0001(1)
C(13)	0.1092(9)	0.0946(8)	-0.0115(5)	0.0053(9)	0.0022(8)	0.0015(3)	-0.0003(7)	0.0010(4)	-0.0011(4)
C(23)	0.1530(9)	0.0294(8)	0.0248(5)	0.0062(9)	0.0020(8)	0.0018(3)	0.0019(7)	0.0001(4)	0.0016(4)
C(33)	0.1935(10)	0.0695(9)	0.0698(5)	0.0068(11)	0.0049(10)	0.0015(3)	0.0014(8)	0.0002(5)	-0.0001(4)
C(43)	0.1764(9)	0.1617(9)	0.0648(5)	0.0049(9)	0.0049(9)	0.0016(3)	0.0007(7)	0.0012(4)	0.0000(4)
C(53)	0.1226(9)	0.1790(8)	0.0149(5)	0.0052(9)	0.0029(9)	0.0013(3)	0.0027(7)	-0.0002(4)	0.0017(4)
C(63)	0.1023(8)	0.2668(9)	-0.0038(4)	0.0034(7)	0.0065(10)	0.0005(2)	0.0009(7)	-0.0000(3)	-0.0006(4)
C(73)	0.0540(9)	0.2931(9)	-0.0504(4)	0.0070(9)	0.0041(9)	0.0005(2)	-0.0001(7)	-0.0005(4)	-0.0006(4)
C(83)	0.0126(9)	0.2404(8)	-0.0911(5)	0.0052(9)	0.0036(9)	0.0014(3)	0.0011(7)	0.0014(4)	0.0002(4)
C(93)	0.0227(9)	0.1465(9)	-0.0960(4)	0.0048(9)	0.0045(9)	0.0009(2)	-0.0004(7)	-0.0005(4)	-0.0005(4)
C(103)	0.0650(9)	0.0812(8)	-0.0620(5)	0.0051(9)	0.0027(9)	0.0011(3)	-0.0025(7)	-0.0001(4)	-0.0007(4)
C(113)	0.1340(11)	0.3468(9)	0.0301(5)	0.0100(12)	0.0037(8)	0.0010(2)	-0.0002(8)	0.0002(4)	-0.0001(4)
C(123)	-0.0420(9)	0.2864(9)	-0.1379(5)	0.0062(10)	0.0049(9)	0.0014(3)	-0.0007(8)	-0.0007(4)	0.0004(4)
C(133)	0.0641(10)	-0.0149(8)	-0.0791(5)	0.0087(11)	0.0025(8)	0.0016(3)	-0.0005(7)	-0.0005(4)	-0.0007(4)
C(143)	0.3736(9)	0.0643(9)	0.0472(5)	0.0056(10)	0.0029(8)	0.0018(3)	-0.0009(7)	0.0005(4)	-0.0009(4)
O(143)	0.4420(7)	0.0269(6)	0.0683(4)	0.0074(7)	0.0052(6)	0.0028(2)	0.0025(6)	-0.0011(3)	-0.0005(3)
C(153)	0.3383(9)	0.2255(9)	0.0146(5)	0.0041(8)	0.0045(9)	0.0020(3)	0.0013(7)	0.0015(4)	-0.0004(4)
O(153)	0.3863(7)	0.2914(6)	0.0175(5)	0.0092(8)	0.0028(6)	0.0045(3)	-0.0016(6)	0.0022(4)	-0.0004(3)
C(163)	0.3004(9)	0.0834(9)	-0.0454(5)	0.0042(8)	0.0044(9)	0.0015(3)	0.0003(7)	-0.0005(4)	0.0019(4)
O(163)	0.3253(7)	0.0603(7)	-0.0807(3)	0.0078(7)	0.0079(7)	0.0013(2)	0.0017(6)	0.0012(3)	0.0008(3)
C(4)	0.4615(1)	0.2454(1)	0.2066(1)	0.0046(1)	0.0032(1)	0.0011(1)	-0.0001(1)	0.0005(1)	0.0002(1)
C(14)	0.5987(8)	0.1718(9)	0.2079(4)	0.0033(8)	0.0055(10)	0.0008(2)	0.0014(7)	-0.0001(4)	0.0012(4)
C(24)	0.5498(10)	0.1852(9)	0.1575(5)	0.0078(11)	0.0035(9)	0.0018(3)	-0.0007(8)	0.0011(5)	-0.0011(4)
C(34)	0.5412(10)	0.2782(9)	0.1476(5)	0.0069(10)	0.0060(10)	0.0012(3)	-0.0011(9)	0.0013(4)	-0.0006(4)
C(44)	0.5840(10)	0.3242(9)	0.1905(5)	0.0080(11)	0.0030(9)	0.0018(3)	-0.0002(8)	0.0015(5)	0.0008(4)
C(54)	0.6203(9)	0.2604(9)	0.2289(5)	0.0056(9)	0.0035(9)	0.0011(3)	-0.0024(7)	-0.0002(4)	-0.0011(4)
C(64)	0.6594(8)	0.2795(8)	0.2786(5)	0.0034(8)	0.0026(8)	0.0015(3)	0.0002(6)	-0.0003(4)	-0.0008(4)
C(74)	0.6969(9)	0.2210(9)	0.3181(5)	0.0060(10)	0.0039(9)	0.0017(3)	0.0002(8)	0.0008(4)	-0.0007(4)
C(84)	0.7002(9)	0.1279(9)	0.3181(5)	0.0050(9)	0.0047(9)	0.0016(3)	-0.0002(8)	0.0005(4)	0.0004(5)
C(94)	0.6594(8)	0.0689(8)	0.2782(5)	0.0037(8)	0.0028(8)	0.0015(3)	0.0003(6)	-0.0002(4)	0.0008(4)
C(104)	0.6125(9)	0.0856(9)	0.2307(5)	0.0060(10)	0.0036(9)	0.0013(3)	0.0014(8)	0.0005(4)	0.0005(4)
C(114)	0.6688(10)	0.3792(9)	0.2931(5)	0.0091(12)	0.0043(10)	0.0013(3)	-0.0025(8)	-0.0006(5)	-0.0006(4)
C(124)	0.7506(11)	0.0837(10)	0.3664(5)	0.0096(13)	0.0064(10)	0.0016(3)	0.0012(9)	0.0002(5)	0.0011(5)
C(134)	0.5770(11)	0.0064(10)	0.1976(5)	0.0106(13)	0.0040(9)	0.0019(3)	0.0010(8)	0.0000(5)	-0.0007(4)
C(144)	0.3554(10)	0.3017(9)	0.1666(5)	0.0077(11)	0.0040(9)	0.0008(2)	-0.0014(8)	0.0004(4)	0.0001(4)
O(144)	0.2893(7)	0.3384(7)	0.1435(4)	0.0084(8)	0.0064(7)	0.0019(2)	0.0009(6)	-0.0014(3)	0.0006(3)
C(154)	0.4311(9)	0.3064(8)	0.2572(5)	0.0086(10)	0.0033(8)	0.0012(3)	0.0011(7)	0.0006(4)	0.0006(4)
O(154)	0.4075(6)	0.3500(6)	0.2892(5)	0.0086(7)	0.0053(6)	0.0013(2)	0.0022(5)	0.0012(3)	0.0002(3)
C(164)	0.3826(9)	0.1499(10)	0.2100(5)	0.0055(10)	0.0061(11)	0.0014(3)	0.0025(8)	0.0008(4)	0.0006(4)
O(164)	0.3289(8)	0.0887(7)	0.2091(5)	0.0087(9)	0.0045(7)	0.0052(4)	-0.0007(6)	0.0021(5)	0.0008(4)

In der von uns untersuchten Verbindung Nr. 1 tritt eine Änderung der chemischen Verschiebung für die äquivalenten Kohlenstoffatome C(4) in der gleichen Größenordnung und Richtung auf (5.4 ppm zu tiefem Feld), so dass der gleiche Strukturtyp wie in Nr. 2 vorliegen muss (η^5 -Koordination, Fig. 2). Dieser Befund wird durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt (Cr—C(4)-Abstand 312 pm).

Röntgenographische Untersuchungen

Kristalldaten: $C_{16}H_{14}CrO_3$, Mol.-Gew.: 306.28, monoklin, $P2_1/a$, a 1393.7(7), b 1389.6(7), c 2757.8(13) pm; β 102.58(2)°; V 5588 × 10⁶ pm³, Z 16, $\rho_{\text{rönt.}}$ 1.455 g cm⁻³; $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ 7.62 cm⁻¹.

Tricarbonyl(4,6,8-trimethylazulen)chrom kristallisiert beim langsamen Abkühlen einer verdünnten Toluollösung nach Zusatz von etwas Hexan in kleinen Plättchen aus. Ein Kristall der Grösse 0.3 × 0.2 × 0.05 mm wurde auf einem Hilger and Watts-Vierkreis-Einkristall-Diffraktometer vermessen (monochromatische Mo-K α -Strahlung, Graphitmonochromator, Szintillationszähler). Im Bereich 0° < θ < 25° wurden 2535 unabhängige, signifikante ($F_0 > 3\sigma$) Reflexe erhalten. Die Struktur wurde durch Direktmethoden und Differenz-Fourier-Synthesen gelöst. Die Lagen der Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop bis zu einem ungewichteten Übereinstimmungsfaktor von $R = 0.065$ verfeinert (alle Rechnungen Programmsystem SHEL-X [7]). Mit berechneten, isotropen Wasserstofflagen (Programm XANADU [8]) konnte der ungewichtete Übereinstimmungsfaktor in abschliessenden Verfeinerungszyklen (Program ORXFLS3 [9]) bis auf $R = 0.054$ gesenkt werden.

Strukturbeschreibung

Die Koordinaten und Temperaturfaktoren der Atome finden sich in Tabelle 2. Fig. 4 zeigt eine ORTEP-Zeichnung des Moleküls. Die Verbindung kristallisiert in einer Schichtstruktur (Fig. 5), in der vier unabhängige Moleküle die asymmetrische Einheit bilden.

Die Moleküle besitzen annähernd C_s -Symmetrie, wobei die Spiegelebene durch die Atome C(3), C(8) und Cr definiert wird. Die Cr(CO)₃-Gruppen weichen geringfügig von der Spiegelsymmetrie ab; in den Molekülen 1 und 4 ist das Carbonylsystem um einige Grad im Uhrzeigersinn aus der Spiegelebene herausgedreht (Blickrichtung vom Chrom auf den Fünfring), während in den Molekülen 2 und 3 die Drehung in der anderen Richtung erfolgt ist. Die vier Moleküle zeigen keine wesentlichen Abweichungen in den Bindungslängen und -winkeln. Deshalb sind in Tabelle 3 lediglich Mittelwerte der Bindungslängen angegeben, wobei über die vier unabhängigen Moleküle unter Berücksichtigung der annähernd erfüllten Spiegelsymmetrie gemittelt wurde.

Wie in den (Aren)Cr(CO)₃-Komplexen und im (6-Dimethylaminofulven)Cr(CO)₃ besitzt die Cr(CO)₃-Gruppe der hier untersuchten Verbindung annähernd C_{3v} -Symmetrie. Die Cr—C-Bindungslängen betragen im Mittel 181 pm; für die CO—Cr—CO-Winkel findet man Werte zwischen 85 und 96°. Bei (Triolefin)Cr(CO)₃-Komplexen, so auch im (6,6-Diphenylfulven)Cr(CO)₃, werden Cr(CO)₃-Gruppen gefunden, die in der Regel deutlich grössere Abweichungen der

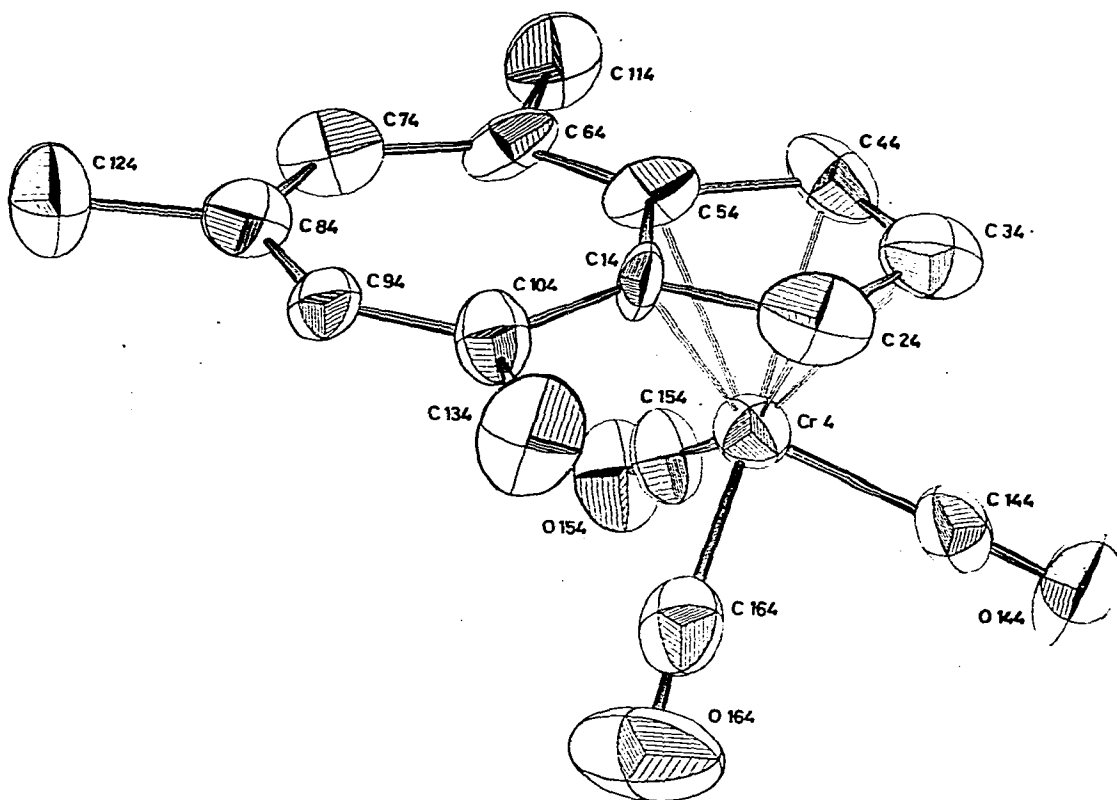


Fig. 4. ORTEP-Zeichnung des $(C_{13}H_{14})Cr(CO)_3$, (Molekül 4).

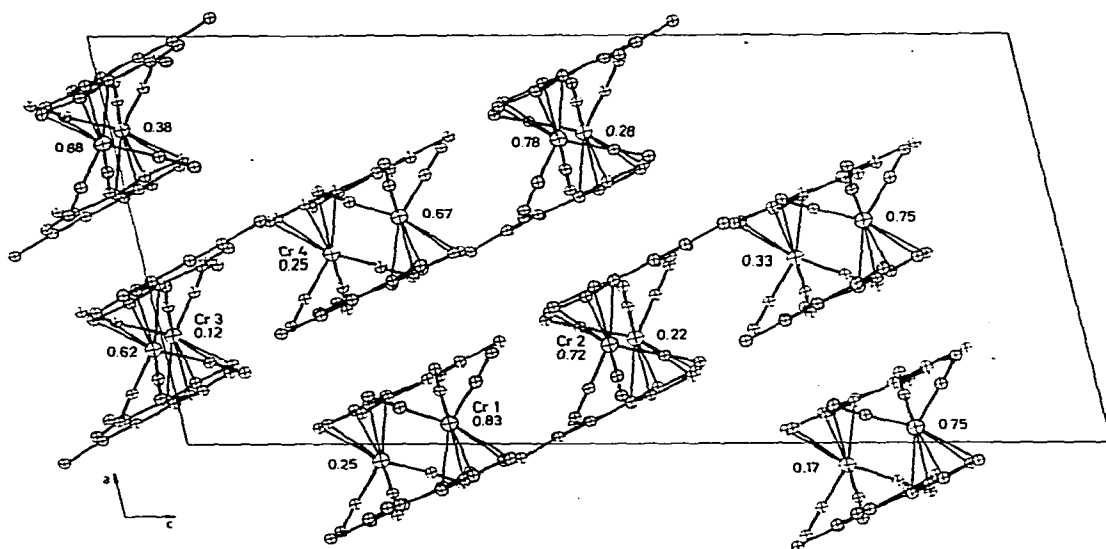


Fig. 5. Schichtstruktur des $(C_{13}H_{14})Cr(CO)_3$, Projektion auf die a,c -Ebene. Die Chromatome der vier unabhängigen Moleküle der asymmetrischen Einheit sind mit Cr(1) bis Cr(4) gekennzeichnet und die Achsenabschnitte y/b aller Zentralatome angegeben.

TABELLE 3

GEMITTELTE BINDUNGSABSTÄNDE IM $(C_{13}H_{14})Cr(CO)_3$

Atome	Abstand (pm)	Atome	Abstand (pm)
<i>(a) Chrom-Ligand-Abstände</i>			
Cr—C(1)	219		
Cr—C(2)	221		
Cr—C(3)	222		
<i>(b) Chrom-Carbonylsystem</i>			
Cr—C(14)	181	C(14)—O(14)	116
Cr—C(15)	181	C(15)—O(15)	117
<i>(c) Ligand</i>			
C(1)—C(2)	142	C(6)—C(7)	138
C(2)—C(3)	140	C(7)—C(8)	139
C(1)—C(5)	147	C(6)—C(11)	150
C(5)—C(6)	141	C(8)—C(12)	151

CO—Cr—CO-Winkel von der C_{3v} -Symmetrie zeigen [2,10–13].

4,6,8-Trimethylazulen wird entsprechend Fig. 2 in der dipolaren Grenzstruktur durch Koordination des ebenen Fünfringes an die $Cr(CO)_3$ -Gruppe fixiert. Die Abstände zwischen den Chromatomen und den Ringatomen C(1) bis C(5) liegen zwischen 217 und 225 pm (Mittelwert 220 pm), der Chrom—Ring-Abstand beträgt 184 pm. Die gleichen Werte im (6-Dimethylaminofulven) $Cr(CO)_3$ gefunden [5]. Die Abstände der Chromatome zu den Atomen C(6) bzw. C(10), die dem Fünfring benachbart sind, zeigen mit 307 bis 316 pm (Mittelwert 312 pm), dass das Chrom an diese Atome nicht gebunden ist. Im Tricarbonyl-(6,6-diphenylfulven)chrom, in dem eine Bindung zum exocyclischen C-Atom vorliegt, beträgt der entsprechende Abstand 253 pm [2].

Das Azulen-Ringsystem liegt im Komplex unverändert vor. Durch die Koordination an die $Cr(CO)_3$ -Gruppe treten keine signifikanten Änderungen der Bindungslängen auf. Der Bindungsabstand C(1)—C(5) ist mit 147 pm deutlich länger als die übrigen Bindungen des Ringsystems, die im Mittel 140 pm betragen. In freien Azulensystemen [14] werden 149 bzw. 140 pm gefunden. Die Ringatome C(1) bis C(5) weisen keine signifikanten Abweichungen von der LSQ-Ebene auf. In allen vier Molekülen liegen die Atome C(6) und C(10) 3 bis 18 pm ausserhalb der Ebene, die Bindungen zum Ring bilden mit der LSQ-Ebene Winkel von 1 bis 7° in Richtung auf das Chrom. Im (6,6-Diphenylfulven)- $Cr(CO)_3$ beträgt der entsprechende Winkel 31° [2], im (6-Dimethylaminofulven)- $Cr(CO)_3$ 10° [5].

Dank

Wir danken Herrn Dr. T. Greiser für die Vermessung des Einkristalls und Herrn Prof. Dr. E. Weiss für die Messzeit auf dem von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellten Diffraktometer.

Literatur

- 1 R.L. Cooper, E. O. Fischer und W. Semmlinger, *J. Organometal. Chem.*, 9 (1967) 333.
- 2 V.G. Andrianov, Y.T. Stuchkov, V.N. Setkina, V.I. Zdanovich, S.Zh. Zhakaeva und D.N. Kursanov, *Chem. Commun.*, (1975) 117.
- 3 F. Edelmann und U. Behrens, *J. Organometal. Chem.*, 134 (1977) 31.
- 4 F. Edelmann und U. Behrens, *Chem. Ber.* 111 (1978) 3001.
- 5 B. Lubke und U. Behrens, *J. Organometal. Chem.*, 149 (1978) 327.
- 6 G.A. Panosyan, P.V. Petrovskii, S.Zh. Zhakaeva, V.N. Setkina, V.I. Zdanovich und D.N. Kursanov, *J. Organometal. Chem.*, 146 (1978) 253.
- 7 G. Sheldrick, *Programs for Crystal Structure Determination*, Cambridge, 1975.
- 8 P. Roberts und G. Sheldrick, *XANADU, Program for Crystallographic Calculations*, Cambridge, 1975.
- 9 W.R. Busing, K.O. Martin und H.A. Levy, *ORXFLS3, A Fortran Crystallographic Least Square Program*, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, U.S.A., 1971.
- 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 M.R. Churchill und P.H. Bird, *Inorg. Chem.*, 7 (1968) 1793.