

Journal of Organometallic Chemistry, 185 (1980) 373–384
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

**NEUE ASPEKTE DER METALL–KOHLENSTOFF-BINDUNG IN
 ÜBERGANGSMETALL–CARBEN-KOMPLEXEN: DIE KRISTALL- UND
 MOLEKÜLSTRUKTUR VON
 (π -BENZOL)-DICARBONYL-METHOXYPHENYLCARBEN-CHROM**

ULRICH SCHUBERT

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

(Eingegangen den 20. Juli 1979)

Summary

π -Benzenedicarbonylmethoxyphenylcarbenechromium crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ (a 1125.6(6), b 1491.7(9), c 1931(2) pm and β 119.94(5)°) with two independent molecules in the asymmetric unit ($Z = 8$). The distances between the chromium and the carbene carbon atoms are the shortest found so far (193 und 194 pm). The bonding concept of transition metal carbene complexes can be extended if one considers the three groups bound to the carbene carbon competing for its positive charge. Thus all bond lengths and all bond angles around the carbene carbon depend on the π -donor ability of all three substituents.

Zusammenfassung

Die Titelverbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (a 1125.6(6), b 1491.7(9), c 1931(2) pm und β 119.94(5)°) mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit ($Z = 8$). Mit 193 bzw. 194 pm werden die bisher kürzesten Chrom–Carbenkohlenstoff-Abstände gefunden. Das Bindungskonzept für Übergangsmetall–Carben-Komplexe wird dahingehend erweitert, dass der Carbenkohlenstoff als ein Zentrum betrachtet wird, um dessen positive Ladung die drei an ihn gebundenen Gruppen konkurrieren. Alle drei Bindungslängen und alle drei Bindungswinkel am Carbenkohlenstoff sind abhängig vom π -Donor-Vermögen aller drei Substituenten.

Cyclopentadienyl-carben-dicarbonylmangan-Komplexe weisen gegenüber Carben-pentacarbonylchrom-Komplexen zwei wesentliche Unterschiede auf, die bisher nicht ausreichend interpretiert werden konnten (vgl. [1]):

(1) Es können zwar Diarylcarben-pentacarbonylchrom-Komplexe dargestellt

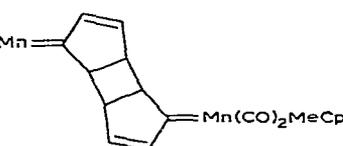
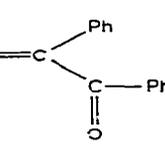
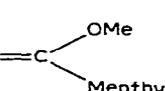
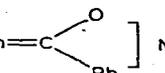
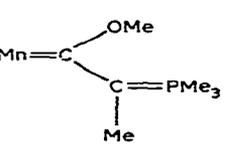
werden [2], Arylalkyl- oder gar Dialkylcarben-Komplexe haben sich jedoch bisher einer Isolierung entzogen. Dagegen sind solche Komplexe des $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ relativ stabil; mit diesem Metallcarbonyl-Fragment gelang sogar erstmals die Synthese eines Dimethylcarben-Komplexes (III) [1].

(2) Röntgenstrukturanalysen solcher $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ Carben-Komplexe ohne Heteroatom-Stabilisierung (I bis III) ergaben $\text{Mn}-\text{C}_{\text{Carben}}$ -Bindungslängen von 186.8 bis 188.2 pm (s. Tabelle 1).

Nach gängigen Bindungsvorstellungen [8] müssten bei Einführung eines Heteroatom-Substituenten deutlich längere Abstände auftreten. Denn Ersatz eines Substituenten durch einen anderen mit besseren π -Donor-Eigenschaften sollte eine Schwächung der Rückbindung vom Metall zum Carben-Kohlenstoff und damit eine Verlängerung der $\text{Mn}-\text{C}_{\text{Carben}}$ -Bindung zur Folge haben. In $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Carben-Komplexen werden z.B. in Abhängigkeit von den an den Carbenkohlenstoff gebundenen Substituenten Chrom- C_{Carben} -Bindungslängen

TABELLE 1

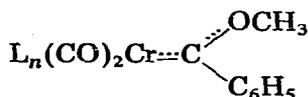
METALL- C_{Carben} -BINDUNGSLÄNGEN IN KOMPLEXEN MeCp - BZW. $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ Carben ^a

Carben-Komplex		M- C_{Carben} (pm)	Lit.
$\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Cp})(\text{Mn}(\text{CO})_2\text{MeCp})$ 	(I)	187.8(3)	3
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{O})\text{Ph}$ 	(II)	188.2(2)	4
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{CMe}_2$	(III)	186.8(10)	1
$\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{OMe})(\text{Menthyl})$ 	(IV)	189(2)	5
$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{O})(\text{Ph})] \text{NMe}_4$ 	(V)	196(2)	6
$\text{MeCp}(\text{CO})_2\text{Mn}=\text{C}(\text{OMe})\text{C}(\text{Me})=\text{PMe}_3$ 	(VI)	199(1)	7

^a Cp = $\pi\text{-C}_5\text{H}_5$; MeCp = $\pi\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_3$.

von 200 pm in $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OEt})\text{SiPh}_3$ [9] und $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OEt})\text{C}\equiv\text{CPh}$ [10] bis zu 216 pm in $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{NEt}_2)\text{CH}_3$ [11] beobachtet. Überraschenderweise wurde aber in $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{MnC}(\text{OCH}_3)\text{Menthyl}$ (IV) [5] mit 189 pm ein nahezu gleicher $\text{Mn}-\text{C}_{\text{Carben}}$ -Abstand gefunden wie in den Komplexen ohne Heteroatom-Substituent.

Die Vermutung, dass der π -Aromat-Ligand für die beschriebenen Unterschiede verantwortlich zu machen ist, sollte an einem Komplex-Paar überprüft werden, das sich nur durch den Austausch von CO-Gruppen gegen einen π -gebundenen Aromaten unterscheidet. Für diese Untersuchung boten sich Chrom-Carben-Komplexe an. Während eine grosse Zahl von Röntgenstrukturanalysen an $(\text{CO})_5\text{Cr}-\text{Carben}$ -Komplexen durchgeführt wurden, stand die strukturelle Charakterisierung von $(\pi\text{-Aromat})(\text{CO})_2\text{Cr}-\text{Carben}$ -Komplexen noch aus, obwohl derartige Komplexe schon lange bekannt sind [12]. $(\pi\text{-Benzol})\text{dicarbonyl-methoxyphenylcarben-chrom}$ (VIII) war bisher als Öl beschrieben [12]. Durch Chromatographieren an Kieselgel (anstelle von Aluminiumoxid) mit Pentan/Ether (7/1) (anstelle von Benzol) und anschliessendes Umkristallisieren aus dem gleichen Solvensgemisch konnten metallisch glänzende, dunkelrot-braune Nadeln erhalten werden. Damit war eine Strukturanalyse und ein Vergleich mit der Struktur des analogen Pentacarbonylchrom-Komplexes VII [13] möglich.



(VII: $\text{L}_n = (\text{CO})_5$;

VIII: $\text{L}_n = \pi\text{-C}_6\text{H}_6$)

Experimentelles

Ein Kristall-Bruchstück der ungefähren Grösse $0.2 \times 0.2 \times 0.4$ mm wurde in einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff in eine Glaskapillare eingeschmolzen und auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer Syntex P2₁ montiert. Die Bestimmung der Zellkonstanten (s. Tabelle 2) und die Intensitätsmessungen (ω -scan, $\Delta\omega = 0.9^\circ$, 4326 unabhängige Reflexe, $3^\circ \leq 2\theta \leq 48^\circ$) wurden mit Hilfe von Mo- K_α -Strahlung (Graphit-Monochromator) durchgeführt. Nach Lorentz- und Polarisations-Korrektur wurden 1947 Strukturfaktoren mit $F_0 \geq 4.4\sigma$ (F_0) erhalten. Die Lösung der Struktur erfolgte konventionell, die Lagen

TABELLE 2

KRISTALL- UND STRUKTURDATEN VON VIII

Summenformel (Molekulargewicht)	$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{CrO}_3$ (306.3)
Raumgruppe (Moleküle/Zelle)	$P2_1/c$ (8)
Zellkonstanten: a, b, c (pm)	1125.6(6), 1491.7(9), 1931(2)
β (Grad)	119.94(5)
V (pm ³)	2810×10^6
Dichte (berechnet) (g/cm ³)	1.45
Linearer Abs. koeff. (Mo- K_α) (cm ⁻¹)	8.5

TABELLE 3

ATOMPARAMETER

Für die Wasserstoff-Atome wurden konstante isotrope Temperaturfaktoren ($B = 5,5$) verwendet. Der anisotrope Temperaturfaktor T ist gegeben durch:
 $\exp[-1/4(h^2a^2B_{11} + k^2b^2B_{22} + l^2c^2B_{33} + 2hka^2B_{13} + 2hkb^2B_{12} + 2hlc^2B_{23})]$; B_{ij} in 10^4 pm^2

Atom	x/a	y/b	z/c	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
C(1)	0.8471(2)	0.4486(1)	0.1254(1)	2.4(1)	2.8(1)	2.15(9)	0.03(9)	0.79(8)	0.59(9)
C(2)	1.5522(2)	0.8142(1)	0.3005(1)	3.3(1)	2.3(1)	2.8(1)	0.31(9)	1.81(9)	0.07(9)
C(3)	0.894(1)	0.3403(8)	0.1886(7)	2.3(7)	2.5(6)	2.9(6)	-0.4(5)	1.3(5)	-0.9(5)
O(3)	0.916(1)	0.2564(6)	0.1710(5)	6.1(6)	3.2(5)	3.6(5)	0.8(4)	2.8(5)	-0.3(4)
C(30)	0.907(2)	0.237(1)	0.0969(9)	8.9(11)	4.1(8)	4.3(8)	2.1(8)	4.4(8)	0.2(7)
C(4)	1.590(1)	0.4969(9)	0.4094(7)	0.9(5)	4.0(7)	1.6(5)	0.5(5)	0.8(5)	0.7(5)
O(4)	1.6989(9)	0.4668(5)	0.4796(5)	4.1(5)	2.7(5)	3.2(4)	-1.2(4)	0.9(4)	-0.1(4)
C(40)	1.816(1)	0.520(1)	0.5278(8)	3.3(8)	5.6(9)	3.7(7)	0.2(7)	1.7(6)	-0.6(6)

Atom	x/a	y/b	z/c	B	Atom	x/a	y/b	z/c
C(1)	0.983(2)	0.453(1)	0.1042(9)	5.9(4)	H(10)	0.6577	0.5572	0.1868
O(1)	1.074(10)	0.4244(8)	0.0894(7)	7.6(3)	H(11)	0.7582	0.6352	0.0880
C(2)	0.970(1)	0.5074(9)	0.2148(8)	3.5(3)	H(12)	0.7840	0.5586	-0.0112
O(2)	1.048(1)	0.5491(7)	0.2736(6)	5.4(2)	H(13)	0.7044	0.4080	-0.0449
C(10)	0.671(1)	0.5271(9)	0.1157(8)	4.0(3)	H(14)	0.6144	0.3328	0.0261
C(11)	0.732(1)	0.5721(9)	0.0765(8)	3.9(3)	H(15)	0.5944	0.4066	0.1278
C(12)	0.740(1)	0.5276(9)	0.0168(7)	3.5(3)	H(20)	1.6052	0.7944	0.3253

C(13)	0.696(1)	0.4377(9)	-0.0044(8)	3.8(8)	H(21)	1.825	0.7414	0.2451
C(14)	0.644(1)	0.396(1)	0.0380(8)	4.6(8)	H(22)	1.2712	0.6587	0.3007
C(15)	0.930(1)	0.440(1)	0.0979(8)	4.4(3)	H(23)	1.3919	0.6201	0.4876
C(31)	0.908(1)	0.3293(7)	0.2704(6)	2.0(2)	H(24)	1.6214	0.6680	0.5200
C(32)	0.970(1)	0.2510(9)	0.3156(7)	3.4(3)	H(25)	1.7263	0.7638	0.4646
C(33)	0.976(1)	0.241(1)	0.3889(8)	4.6(3)	H(32)	1.0047	0.2040	0.2947
C(34)	0.925(1)	0.3042(9)	0.4164(8)	4.5(2)	H(33)	1.0215	0.1887	0.4241
C(35)	0.865(1)	0.372(9)	0.3746(8)	3.8(3)	H(34)	0.9275	0.2930	0.4688
C(36)	0.857(1)	0.3921(9)	0.3004(7)	3.1(3)	H(35)	0.8260	0.4203	0.3970
C(41)	1.498(1)	0.4167(8)	0.3765(6)	2.2(2)	H(36)	0.8133	0.4471	0.2698
C(42)	1.356(1)	0.4306(9)	0.3341(6)	3.8(3)	H(42)	1.3218	0.4923	0.3293
C(43)	1.272(1)	0.3575(9)	0.3034(8)	4.2(3)	H(43)	1.1717	0.3654	0.2770
C(44)	1.323(1)	0.2724(9)	0.3102(7)	3.5(3)	H(44)	1.2609	0.2227	0.2840
C(45)	1.401(1)	0.2593(9)	0.3517(8)	3.6(3)	H(45)	1.4969	0.1986	0.3502
C(46)	1.580(1)	0.3319(9)	0.3858(7)	3.0(3)	H(46)	1.6500	0.3216	0.4150
C(5)	1.431(1)	0.558(1)	0.2853(8)	4.3(3)	H(1)	0.8659	0.2855	0.9594
O(5)	1.431(1)	0.5264(7)	0.2004(6)	5.8(3)	H(2)	0.8502	0.1841	0.0714
G(6)	1.722(2)	0.608(1)	0.3595(8)	4.4(3)	H(3)	0.9945	0.2244	0.1016
O(6)	1.824(1)	0.6044(8)	0.3575(6)	7.4(3)	H(4)	1.8279	0.5640	0.4960
C(20)	1.501(2)	0.760(1)	0.3490(9)	5.3(4)	H(5)	1.9011	0.4858	0.5542
C(21)	1.431(2)	0.728(1)	0.3024(9)	5.1(4)	H(6)	1.8118	0.5520	0.5703
C(22)	1.365(2)	0.677(1)	0.3346(9)	4.9(4)				
C(23)	1.437(2)	0.658(1)	0.4140(9)	5.0(4)				
C(24)	1.572(2)	0.856(1)	0.4626(8)	4.5(3)				
C(25)	1.634(2)	0.740(1)	0.4296(9)	5.3(4)				

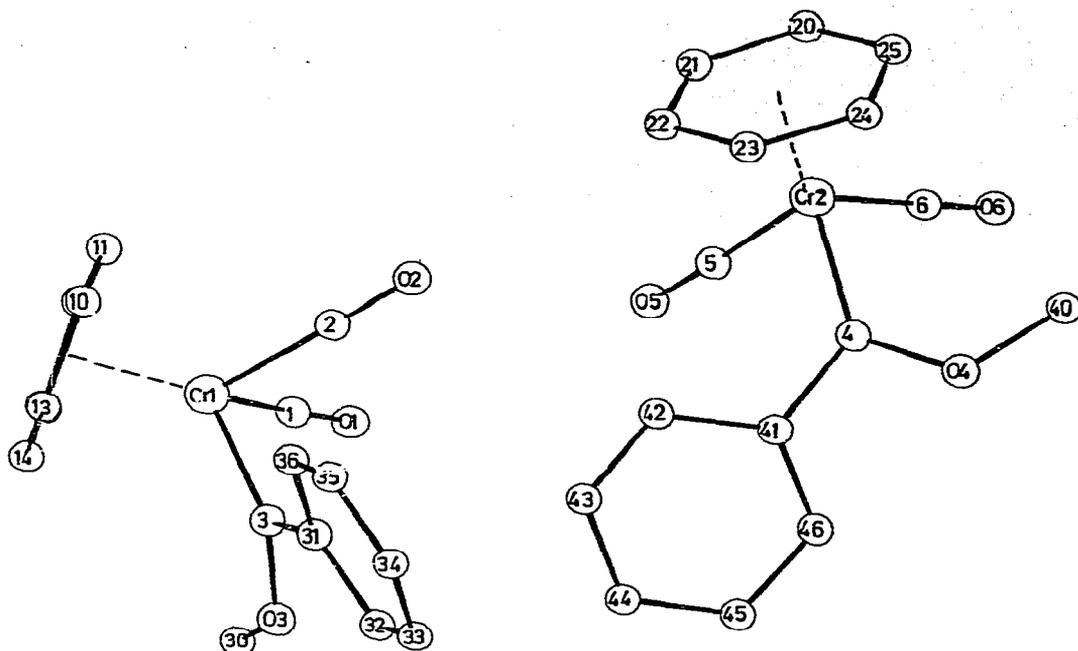


Fig. 1. Ansicht der beiden Moleküle in der asymmetrischen Einheit von VIII. Die Wasserstoffatome sind nicht gezeichnet.

TABELLE 4

INTRAMOLEKULARE ABSTÄNDE (in pm) UND WINKEL (in Grad)

Molekül 1		Molekül 2	
Cr(1)—C(10)	222.4(17)	Cr(2)—C(20)	218.0(15)
Cr(1)—C(11)	218.0(14)	Cr(2)—C(21)	215.8(16)
Cr(1)—C(12)	218.7(13)	Cr(2)—C(22)	222.6(18)
Cr(1)—C(13)	222.5(13)	Cr(2)—C(23)	222.1(19)
Cr(1)—C(14)	220.1(16)	Cr(2)—C(24)	220.1(15)
Cr(1)—C(15)	223.0(18)	Cr(2)—C(25)	221.3(16)
Cr(1)—C(1)	178.4(22)	Cr(2)—C(6)	180.8(19)
Cr(1)—C(2)	131.0(14)	Cr(2)—C(5)	180.0(14)
C(1)—O(1)	119.7(26)	C(6)—O(6)	116.8(24)
C(2)—O(2)	117.7(17)	C(5)—O(5)	118.5(18)
Cr(1)—C(3)	193.2(13)	Cr(2)—C(4)	193.9(12)
C(3)—O(3)	135.5(16)	C(4)—O(4)	137.3(15)
O(3)—C(30)	141.3(18)	C(4)—C(40)	142.0(18)
C(3)—C(31)	151.3(16)	C(4)—C(41)	149.6(18)
C(1)—Cr(1)—C(2)	87.0(8)	C(5)—Cr(2)—C(6)	88.0(7)
C(1)—Cr(1)—C(3)	92.5(7)	C(5)—Cr(2)—C(4)	87.3(6)
C(2)—Cr(1)—C(3)	88.1(6)	C(6)—Cr(2)—C(4)	92.2(6)
Cr(1)—C(3)—O(3)	130.0(9)	Cr(2)—C(4)—O(4)	128.4(9)
Cr(1)—C(3)—C(31)	127.2(9)	Cr(2)—C(4)—C(41)	127.3(9)
C(31)—C(3)—O(3)	103.0(10)	C(41)—C(4)—O(4)	104.2(10)
C(3)—O(3)—C(30)	121.0(10)	C(4)—O(4)—C(40)	123.0(11)

der Wasserstoffatome wurden durch Differenz-Fourier-Synthesen erhalten oder nach idealer Geometrie berechnet. Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome mit teilweise isotropen, teilweise anisotropen Temperaturparametern nach der Methode der kleinsten Quadrate mit der vollständigen Matrix konvergierte gegen einen abschliessenden R -Wert von $R_1 = R_2 = 0.087$. In Tabelle 3 sind die Atomparameter von VIII wiedergegeben. In der asymmetrischen Einheit von kristallinem VIII befinden sich zwei unabhängige Moleküle, in denen Abstände und Winkel (s. Tabelle 4) mit Ausnahme des Torsionswinkels der Phenyl- gegen die Carben-Ebene (s. unten), innerhalb der Standardabweichungen gleich sind. In Fig. 1 sind beide Moleküle einer asymmetrischen Einheit gezeichnet.

Beschreibung der Struktur von VIII

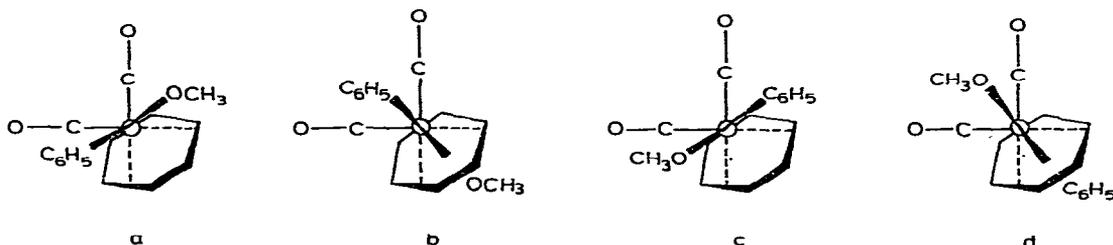
Wie in Benzol- [14] und Hexamethylbenzol-tricarbonylchrom [15] stehen in VIII die Carbonylgruppen und der Carbenligand zu den Kohlenstoffatomen des π -gebundenen Aromaten auf Lücke. Die Benzol-Liganden sind innerhalb der 1.5-fachen Standardabweichung planar. Ihre Kohlenstoffatome weisen zum Chromatom leicht unterschiedliche Abstände auf: Während die zu den CO-Gruppen "trans"-ständigen Kohlenstoffatome des π -Benzol-Liganden im Mittel 221.8 (220.1 bis 223.0) pm vom Metall entfernt sind, beträgt dieser Wert für die zu den Carben-Liganden "trans"-ständigen Kohlenstoffatome (C(11) und C(12) in Molekül 1, C(20) und C(21) in Molekül 2) im Mittel 217.6 pm (215.8–218.7 pm). Obwohl dieser Unterschied an der Signifikanzgrenze liegt, deutet er doch darauf hin, dass der bei $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Carben-Komplexen beobachtete *trans*-Effekt des Carben-Liganden auch in Carben-Komplexen des vorliegenden Typs auftritt. In $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$ [14] und $(\text{Me}_6\text{C}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$ [15] werden $\text{Cr}-\text{C}_{\text{Aryl}}$ -Bindungslängen von 221.6 bis 223.0 pm (Mittel 222.1 pm) bzw. 221.1 bis 225.3 (Mittel 223.3 pm) gefunden.

Die mittleren $\text{Cr}-\text{C}_{\text{CO}}$ -Bindungslängen in VIII (180 pm) sind kürzer als in $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$ (184.1 pm) [14], da der Carbenligand im Vergleich mit CO ein kleines π -Acceptor/ σ -Donor-Verhältnis gegenüber dem Metall aufweist. Der Carbenkohlenstoff ist wie in allen Carben-Komplexen koplanar mit den drei Atomen, an die er gebunden ist ("Carben-Ebene"). Die gefundenen $\text{Cr}-\text{C}_{\text{Carben}}$ -Bindungslängen von 193(1) und 194(1) pm unterscheiden sich deutlich von denen in VII (200(2) pm) und sind die kürzesten bisher beobachteten $\text{Cr}-\text{C}_{\text{Carben}}$ -Abstände. Dagegen sind in VIII die $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{O}$ -Abstände (136 bzw. 137 pm) gegenüber denen in VII und anderen Alkoxyphenylcarben-Komplexen (s. Tabelle 5) verlängert. Sie entsprechen etwa denen in Estern, sind jedoch etwas kürzer als der $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{O}$ -Abstand in $(\pi\text{-MeC}_5\text{H}_4)(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{OCH}_3)\text{C}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{CH}_3)_3$ (VI) [7] (140 pm), bei dem die Bindung zwischen Carbenkohlenstoff und Sauerstoff keine Doppelbindungsanteile mehr enthält. Der C-O-Bindungsgrad in VIII sollte demnach zwar grösser als eins, jedoch deutlich geringer als in VII sein, also etwa zwischen 1.1 und 1.15 liegen. Infolge dieser zwar geringen, aber noch vorhandenen Mesomerie ist die OCH_3 -Gruppe mit der Carben-Ebene koplanar. Die *trans*-Anordnung von Methyl- und Phenylgruppe relativ zur C-O-Bindung führt zu einer leichten Aufweitung der Winkel $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{Cr}-\text{C}_{\text{CO}}$ mit den CO-Liganden, die im Komplex der Methoxygruppe benachbart sind (C(2)-Cr(1)-C(1) 92.5° bzw. C(3)-Cr(2)-C(6) 92.2°).

TABELLE 5
 BINDUNGSLÄNGEN (in pm) UND -WINKEL (in Grad) IN ACYCLISCHEN ALKOXYCARBEN-KOMPLEXEN

Komplex $L_n, MC(OR)_X$	M-Carben	C-Carben-O	M-C-O	M-C-O-X	R ₁ und X rel. C _C -O	Lit.
(CO) ₅ CrC(OMe)Ph (VII)	204(3)	133(2)	134(2)	122(1)	trans	13
(CO) ₅ CrC(NMe ₂)OEt	213.3(4)	134.6(5)	126.2(3)	128.0(3)	trans	18
(π -C ₆ H ₆)(CO) ₂ CrC(OMe)Ph (VIII)	193.5(10)	137(2)	129(1)	127(1)	trans	diese Arbeit
(CO) ₅ CrC(OEt)SiPh ₃	200(2)	133(2)	133(1)	128(1)	trans	9
(CO) ₅ MoC(OEt)SiPh ₃	215(2)	135(2)	131(1)	129.0(8)	trans	9
(π -C ₁₀ H ₁₆)(CO) ₂ MnC(OMe)Menthyl (IV)	189(2)	133(2)	132.8(10)	124.6(9)	trans	5
[<i>trans</i> -CH ₃ (PMe ₂ Ph) ₂ PtC(OMe)Me]PF ₆	213(1)	133(1)	121(1)	119(1)	trans	25
<i>cis</i> -Cl ₂ (PMe ₂ Ph)PtC(OEt)CH ₂ Ph	192.0(1)	128(1)	127.5(8)	120.4(7)	trans	26
<i>cis</i> -Cl ₂ (PEt ₃)PtC(OEt)NHPh	196(2)	133(2)	124(1)	126(2)	trans	27
(CO) ₅ CrC(OEt)C≡CPh	200(2)	132(2)	119(1)	125(2)	<i>cis</i>	10
<i>cis</i> -(CO) ₄ (PPh ₃)CrC(OMe)Me	200(2)	132(2)	117(1)	128(1)	<i>cis</i>	23
<i>cis</i> -(CO) ₅ Mn(CO) ₄ MnC(OMe)Ph	195.0(6)	131.5(6)	119.4(3)	125.0(3)	<i>cis</i>	21
<i>cis</i> -(CO) ₅ Mn(CO) ₄ Rac(OMe)Me	209.4(7)	129.9(8)	118.3(5)	126.9(6)	<i>cis</i>	24
(π -C ₃ H ₅)(CO) ₂ (GePh ₃)MoC(OEt)Ph	206.2(11)	137.6(17)	118.0(9)	127.5(8)	<i>cis</i>	22

Dass die Winkel zwischen den Phenylring-Ebenen und den Carben-Ebenen mit 16.1° (Molekül 1) und 36.2° (Molekül 2) sehr klein sind, dürfte sterische und nicht elektronische Gründe haben. In $(\text{CO})_5\text{CrC}(\text{OMe})\text{Ph}$ beträgt dieser Winkel 75° . Für VIII werden vier verschiedene Orientierungen des Carben-Liganden zum Benzoldicarbonylchrom-Fragment diskutiert, wobei a und c spiegelbildlich sind [16]:



Aus dem IR-Spektrum wurde auf das Vorliegen zweier Isomere in Lösung geschlossen [16], im Kristall findet sich bei beiden Molekülen die Konformation $a = c$. Es ist unmittelbar einzusehen, dass eine starke Verdrehung der Phenylringe um die $\text{C}_{\text{Carben}}-\text{C}$ -Achse zu sterischen Wechselwirkungen mit den CO-Gruppen bzw. dem π -Benzol-Substituenten führt. Für die gefundene Orientierung der Phenylgruppe gegenüber der jeweiligen Carbenebene in VIII sind daher wahrscheinlich allein sterische Gründe massgeblich.

Diskussion

In Carbonyl-Carben-Komplexen von Metallen der VI. bis VIII. Nebengruppe liegt das Carben-Kohlenstoffatom als positiviertes Zentrum vor, was durch eine Vielzahl von chemischen Reaktionen bewiesen wurde [8]. Zum Ausgangspunkt der Diskussion kann man die Analogie zwischen Carben-Komplexen und Carbenium-Ionen [17] heranziehen. In beiden liegt ein trigonal planar koordiniertes Kohlenstoffatom vor, das ein leeres p -Orbital senkrecht zu seiner Koordinationsebene aufweist. Zur Verminderung des Elektronendefizits müssen neben den drei σ -Bindungen π -Wechselwirkungen mit einem oder mehreren der an das Kohlenstoffatom gebundenen Substituenten eingegangen werden. Diese drei Reste, von denen bei Carben-Komplexen einer das Metallkomplex-Fragment ist, stehen in Konkurrenz zueinander, d.h. der Grad ihrer π -Wechselwirkung mit dem Carbenkohlenstoff wird von ihrem π -Donor-Vermögen abhängen. Es ist unmittelbar einzusehen, dass der Austausch eines der drei Substituenten gegen einen anderen mit besseren (schlechteren) π -Donor-Eigenschaften die π -Wechselwirkungen der beiden anderen Substituenten mit dem Carbenkohlenstoff verringert (vergrössert). Alle drei Bindungslängen und alle drei Bindungswinkel (mit der Einschränkung, dass ihre Summe stets 360° ist) am Carbenkohlenstoff hängen demnach von der Natur aller drei Substituenten ab.

Das Ausmass der π -Wechselwirkung wird dadurch begrenzt, dass die meisten Substituenten nicht beliebig stark positivierbar sind, d.h. es wird ein Zustand erreicht werden, in dem sich die Grössen der positiven Partialladungen am Carbenkohlenstoff, im Metallkomplex-Fragment und an den Substituenten-

Atomen in einem Gleichgewichtszustand befinden. Bezogen auf den Carbenkohlenstoff bedeutet dies, dass das Ausmass seines positiven Ladungscharakters stark von der Natur der drei Substituenten abhängt. Die dadurch bewirkte unterschiedliche Reaktivität verschieden substituierter Carben-Komplexe ist lange bekannt [8].

Die Bindungslängen zwischen dem Carbenkohlenstoff und seinen Substituenten sollten von sterischen Wechselwirkungen kaum beeinflusst werden und sind daher gut mit dem Bindungsgrad korrelierbar. Am längsten bekannt und am ausführlichsten untersucht ist die beim Austausch einer Alkoxy- gegen eine Aminogruppe in $(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{XR})\text{R}'$ ($\text{XR} = \text{OR}, \text{NR}_2$) zu beobachtende Verlängerung des Metall—C_{Carben}-Abstandes von ca. 200 auf ca. 211 pm [18,19]. Ein Stickstoffatom ist weit besser als ein Sauerstoffatom in der Lage, Elektronendichte an den Carbenkohlenstoff abzugeben, wodurch eine weniger starke Rückbindung vom Metall zum Carbenkohlenstoff notwendig ist, um diesen elektronisch zu stabilisieren. In Übereinstimmung damit findet man für die C—N-Bindungen in Aminocarben-Komplexen grössere Bindungsordnungen als für die C—O-Bindungen in Alkoxy-carben-Komplexen.

Analog dazu muss die π -Bindungsordnung zwischen dem Carbenkohlenstoff und dem Metall zunehmen bzw. die zwischen dem Carbenkohlenstoff und den beiden übrigen Substituenten abnehmen, wenn das π -Donor-Vermögen des Metallkomplexfragmentes erhöht wird. Tatsächlich wird dies bei dem Komplex-Paar VII/VIII beobachtet. Die Elektronendichte am Metallatom ist bei $(\pi\text{-Aren})(\text{CO})_2\text{Cr}$ -Komplexen grösser als bei $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Komplexen, da das σ -Donor/ π -Acceptor-Verhältnis von π -gebundenen Aromaten grösser ist als von CO-Gruppen. Dadurch ist ein $(\pi\text{-Aren})(\text{CO})_2\text{Cr}$ -Rest ein besserer Donor gegenüber dem Carbenkohlenstoff als ein $(\text{CO})_5\text{Cr}$ -Rest. Der vergrösserte Cr—C_{Carben}-Bindungsgrad in VIII dokumentiert sich in einer Verkürzung der Bindungslänge gegenüber VII. Gleichzeitig wird in VIII nach dem oben formulierten Konkurrenzprinzip der C_{Carben}—O-Bindungsgrad verringert, d.h. der C—O-Abstand vergrössert.

Diese Überlegungen gelten sinngemäss auch für die in Tabelle 1 aufgeführten Mangan—Carben-Komplexe. Wegen der starken Rückbindung vom $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ -Rest zum Carbenkohlenstoffatom spielt die Natur seiner beiden organischen Substituenten keine entscheidende Rolle mehr für den Ausgleich seines Ladungsdefizits, d.h. Donorsubstituenten sind zur Stabilisierung des Komplexes nicht mehr notwendig. Aus dem gleichen Grund wird in den Komplexen I bis IV der M—C_{Carben}-Bindungsgrad bzw. der M—C-Abstand von den Substituenten nicht merklich beeinflusst. Erst eine drastische Steigerung des Donorvermögens einer der organischen Substituenten, etwa durch Erzeugung eines zum Carbenkohlenstoff α -ständigen negativ geladenen Zentrums, wie etwa in V oder VI (s. Tabelle 1), bewirkt eine Verlängerung des Metall—C_{Carben}-Abstandes.

Ebenso wie die Abstände des Carbenkohlenstoffs zu seinen Substituenten sollten auch die Bindungswinkel mit den Bindungsgraden korrelierbar sein. So gilt bei VII und VIII etwa: $\cos(\text{Cr—C—O}) = 1/\lambda_{\text{Cr—C}} \times \lambda_{\text{C—O}}$ [20] (analog für die übrigen beiden Winkel), wobei λ die Hybridisierung ($\phi = \phi_s + \lambda\phi_p$) des Carbenkohlenstoffs in der jeweiligen Bindung wiedergibt. Die bei Carben-Komplexen gefundene Bindungswinkel am Carbenkohlenstoff lassen sich jedoch im allgemeinen nicht zu Aussagen über die Grösse von π -Bindungsanteilen verwenden, da

sie ganz entscheidend von sterischen Wechselwirkungen der Substituenten untereinander beeinflusst werden. Dies lässt sich recht anschaulich mit den bei Alkoxy-carben-Komplexen gefundenen Werten belegen (s. Tabelle 5): Wenn die Alkylgruppe am Sauerstoff mit dem zweiten organischen Substituenten am Carbenkohlenstoff relativ zur $C_{\text{Carben}}-\text{O}$ -Bindung *cis*-ständig ist, liegen die Winkel $M-C_{\text{Carben}}-\text{O}$ stets zwischen 117° und 120° , bei *trans*-Konfiguration zwischen 127° und 134° . Die einzigen *trans*-konfigurierten Alkoxy-carben-Komplexe mit kleineren Winkeln sind in Tabelle 5 angegebene Platin-Komplexe [25,27], bei denen jedoch die Carben-Ebenen zur jeweiligen Ebene des quadratisch planar koordinierten Platins senkrecht stehen, also keine Beeinflussung der OCH_3 -Gruppe durch Liganden stattfindet. Bei den *trans*-Alkoxy-Komplexen ist die Wechselwirkung mit den Liganden von oktaedrisch koordinierten Metallen besonders gross, was zur deutlichen Aufweitung der Winkel $M-C_{\text{Carben}}-\text{O}$ führt. Im Einklang damit steht die Beobachtung, dass in Dialkylaminocarben-Komplexen die Winkel $M-C_{\text{Carben}}-\text{N}$ etwa gleich gross sind. Man kann also davon ausgehen, dass die Bindungswinkel am Carbenkohlenstoff weitgehend von sterischen Einflüssen geprägt werden.

Die bei VII/VIII und den in Tabelle 1 aufgeführten Mangan-Komplexen gemachten Beobachtungen sollten sich auf andere Metalle übertragen lassen. Besonders kurze Metall- C_{Carben} -Abstände (mit allen sich daraus ergebenden Konsequenzen für die Reaktivität dieser Komplexe) und Stabilisierungsmöglichkeiten für die im Zusammenhang mit Fragestellungen zur homogenen Katalyse interessanten Dialkylcarbene sind demnach immer dann zu erwarten, wenn durch geeignete Liganden die Elektronendichte am Metall erhöht wird. Bei Durchsicht der Literatur findet sich nur ein weiteres Komplex-Paar, das diese Interpretation bestätigt: In $(\text{CO})_5\text{MoC}(\text{OEt})\text{SiPh}_3$ [9] wird ein $\text{Mo}-C_{\text{Carben}}$ -Abstand von 215 pm beobachtet. Dieser Abstand verkürzt sich durch Einführung eines C_5H_5 -Substituenten auf 206.2 pm in $\text{Cp}(\text{CO})_2(\text{GePh}_3)\text{MoC}(\text{OMe})\text{Ph}$ [22].

Dank

Ich danke Herrn Prof. Dr. Dres. h.c. E.O. Fischer und der BASF AG, Ludwigshafen, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 P. Friedrich, G. Besl, E.O. Fischer und G. Huttner, *J. Organometal. Chem.*, **139** (1977) C68.
- 2 E.O. Fischer, W. Held, F.R. Kreissl, A. Frank und G. Huttner, *Chem. Ber.*, **110** (1977) 656.
- 3 W.A. Herrmann, J. Plank, M.L. Ziegler und K. Weidenhammer, *Angew. Chem.*, **90** (1978) 817; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **17** (1978) 777.
- 4 A.D. Redhouse, *J. Organometal. Chem.*, **99** (1975) C29.
- 5 S. Fontana, U. Schubert und E.O. Fischer, *J. Organometal. Chem.*, **146** (1978) 39.
- 6 E. Hädicke und W. Hoppe, *Acta Cryst. B*, **27** (1971) 760.
- 7 W. Malisch und U. Schubert, unveröffentlicht.
- 8 (a) E.O. Fischer, *Pure Appl. Chem.*, **14** (1970) 407; (1972) 353; (b) E.O. Fischer, *Angew. Chem.*, **86** (1974) 651; (c) E.O. Fischer, U. Schubert und H. Fischer, *Pure Appl. Chem.*, **50** (1978) 857.
- 9 E.O. Fischer, H. Hollfelder, P. Friedrich, F.R. Kreissl und G. Huttner, *Chem. Ber.*, **110** (1977) 3467.
- 10 G. Huttner und H. Lorenz, *Chem. Ber.*, **108** (1975) 1864.
- 11 J.A. Connor und O.S. Mills, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 334.
- 12 E.O. Fischer, P. Stückler, H.-J. Beck und F.R. Kreissl, *Chem. Ber.*, **109** (1976) 3089.

- 13 O.S. Mills und A.D. Redhouse, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 642.
- 14 (a) B. Rees und P. Coppens, *Acta Cryst. B*, 29 (1972) 2515; (b) F.A. Cotton, W.A. Dollase und J.S. Wood, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85 (1963) 1543.
- 15 M.F. Bailey und L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1298.
- 16 H.-J. Beck, E.O. Fischer und C.G. Kreiter, *J. Organometal. Chem.*, 26 (1971) C41.
- 17 G.A. Olah und P.v.R. Schleyer, *Carbonium-Ions*, Wiley-Interscience, New York, 1970.
- 18 G. Huttner und B. Krieg, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 67.
- 19 E.O. Fischer, R.B.A. Pardy und U. Schubert, *J. Organometal. Chem.*, 181 (1979) 37.
- 20 C.A. Coulson, *Valence*, Clarendon Press, Oxford, 1965.
- 21 G. Huttner und D. Regler, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1230.
- 22 L.Y.Y. Chan, W.K. Dean und W.A.G. Graham, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 1067.
- 23 O.S. Mills und A.D. Redhouse, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 1274.
- 24 C.P. Casey, C.R. Cyr, R.L. Anderson und D.F. Marten, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3053.
- 25 R.F. Stepaniak und N.C. Payne, *J. Organometal. Chem.*, 57 (1973) 213.
- 26 G.K. Anderson, R.J. Cross, L. Manojlović-Muir, K.W. Muir und R.A. Wales, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1979) 634.
- 27 E.M. Badley, K.W. Muir und G.A. Sim, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1976) 1930.