

Journal of Organometallic Chemistry, 366 (1989) 305–312
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 09661

Umsetzungen des Acetylenkomplexes $(C_6H_3Me_3)(CO)_2Cr(C_2H_2)$ mit PMe_3 und $HNMe_2$. Festkörperstrukturen von $(C_6H_3Me_3)(CO)_2Cr(PMe_3)$ und $(C_6H_3Me_3)(CO)_2Cr[C(Me)NMe_2]$

Robin D. Rogers *

Department of Chemistry, Northern Illinois University, DeKalb, Illinois 60115 (U.S.A.)

Helmut G. Alt * und **Heidi E. Engelhardt**

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstraße 30,
 D-8580 Bayreuth (Bundesrepublik Deutschland)*

(Eingegangen den 17. November 1988)

Abstract

The acetylene complex $(C_6H_3Me_3)(CO)_2Cr(C_2H_2)$ (**1**) reacts with PMe_3 to give the substitution product $(C_6H_3Me_3)(CO)_2Cr(PMe_3)$ (**2**) and the addition product $(C_6H_3Me_3)(CO)_2Cr[C(PMe_3)CH_2]$ (**3**). Reaction of **1** with $HNMe_2$ gives the dimethylaminocarbene complex $(C_6H_3Me_3)(CO)_2Cr[C(Me)NMe_2]$ (**4**). Complexes **2** and **4** are characterized by crystal structures.

Zusammenfassung

Der Acetylenkomplex $(C_6H_3Me_3)(CO)_2Cr(C_2H_2)$ (**1**) reagiert mit PMe_3 zum Substitutionsprodukt $(C_6H_3Me_3)(CO)_2Cr(PMe_3)$ (**2**) und zum Additionsprodukt $(C_6H_3Me_3)(CO)_2Cr[C(PMe_3)CH_2]$ (**3**). Mit $HNMe_2$ bildet **1** den Dimethylaminocarbenkomplex $(C_6H_3Me_3)(CO)_2Cr[C(Me)NMe_2]$ (**4**). Die Komplexe **2** und **4** werden durch Kristallstrukturen charakterisiert.

Einleitung

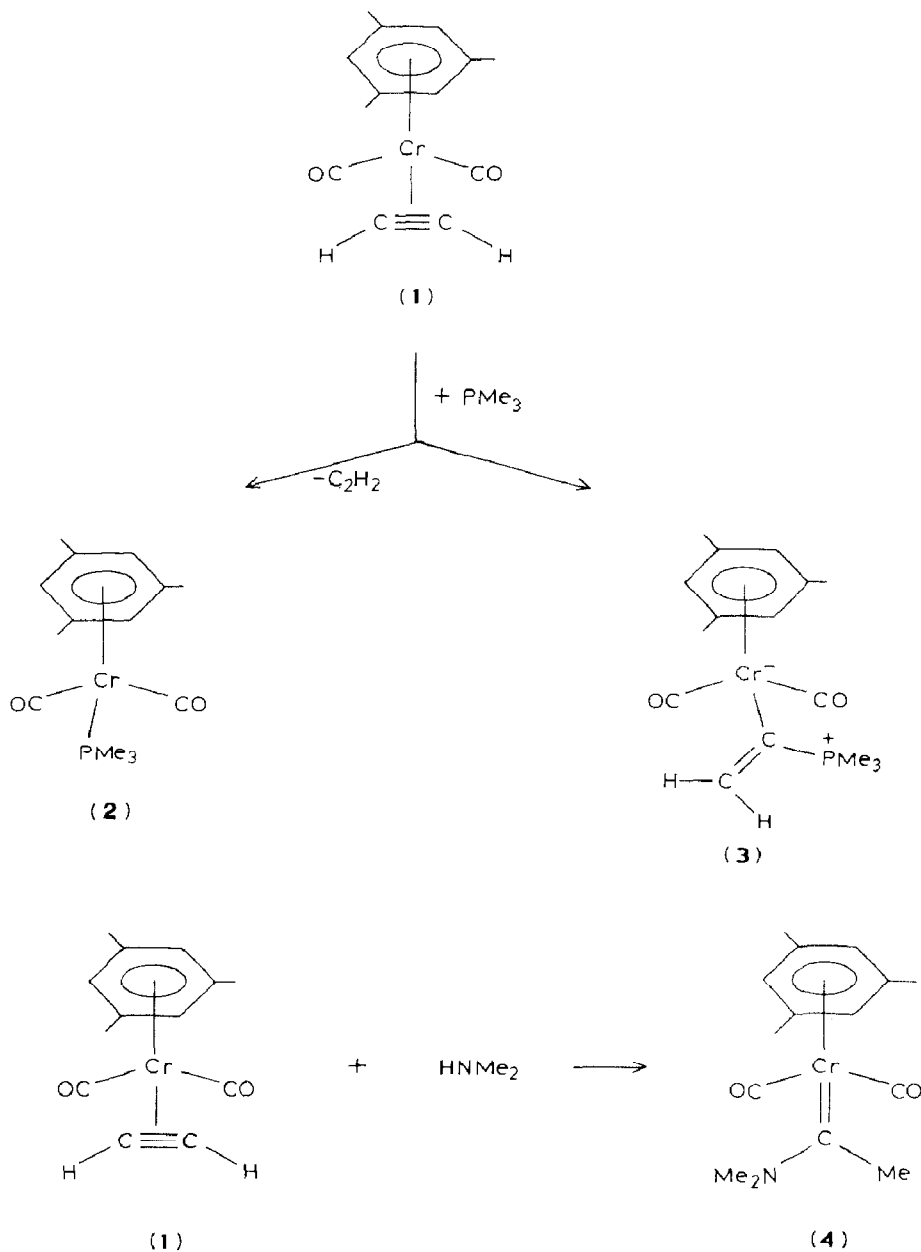
Wir haben kürzlich gezeigt, daß die Acetylenkomplexe $Cp'(CO)_2Mn(C_2H_2)$ ($Cp' = \eta^5-C_5H_5$, $\eta^5-C_5H_4Me$, $\eta^5-C_5Me_5$) [1,2] und $Ar(CO)_2Cr(C_2H_2)$ ($Ar = \eta^6-C_6H_6$, $\eta^6-C_6H_3Me_3$, $\eta^6-C_6Me_6$) [3] mit Phosphanen und Aminen reagieren, wobei Substitutions- und Additionsprodukte entstehen. In dieser Arbeit berichten wir über die Molekülstrukturen von $(C_6H_3Me_3)(CO)_2Cr(PMe_3)$ und $(C_6H_3Me_3)(CO)_2Cr[C(Me)NMe_2]$.

Ergebnisse und Diskussion

Umsetzung von $(C_6H_3Me_3)(CO)_2Cr(C_2H_2)$ (**1**) mit PMe_3 und $HNMe_2$

Der Acetylenkomplex $(C_6H_3Me_3)(CO)_2Cr(C_2H_2)$ (**1**) reagiert mit PMe_3 bei Raumtemperatur zum Substitutionsprodukt **2** und zum Additionsprodukt **3**.

Ein ylidischer Carbenkomplex " $(C_6H_3Me_3)(CO)_2Cr[CHCH(PMe_3)]$ " konnte bei dieser Reaktion nicht nachgewiesen werden. Ein solcher Komplex typ entsteht allerdings, wenn **1** mit PEt_3 bzw. PBu_3 in analoger Weise umgesetzt wird (vgl. [3]). Es ist denkbar, daß das Nebenprodukt **2** durch eine Umlagerungs- und



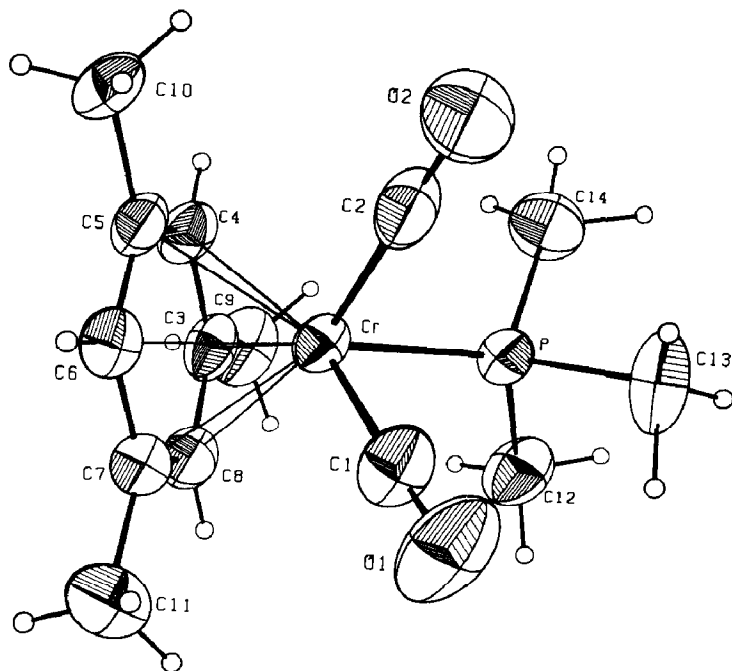


Fig. 1. ORTEP-Darstellung eines Moleküls von $(C_6H_3Me_3)(CO)_2Cr(PMe_3)$ (**2**).

Tabelle 1

Bindungsabstände (Å) und -winkel ($^\circ$) für $(C_6H_3Me_3)(CO)_2Cr(PMe_3)$ (**2**)

Cr-P	2.289(4)	Cr-C(1)	1.82(1)
Cr-C(2)	1.81(1)	Cr-C(3)	2.26(1)
Cr-C(4)	2.24(1)	Cr-C(5)	2.20(1)
Cr-C(6)	2.20(1)	Cr-C(7)	2.19(1)
Cr-C(8)	2.22(1)	P-C(12)	1.83(1)
P-C(13)	1.82(1)	P-C(14)	1.81(1)
O(1)-C(1)	1.16(1)	O(2)-C(2)	1.15(2)
C(3)-C(4)	1.43(2)	C(3)-C(8)	1.39(2)
C(3)-C(9)	1.50(2)	C(4)-C(5)	1.41(2)
C(5)-C(6)	1.39(2)	C(5)-C(10)	1.51(2)
C(6)-C(7)	1.41(2)	C(7)-C(8)	1.40(2)
C(7)-C(11)	1.51(2)	Cent ^a -Cr	1.71
P-Cr-C(1)	87.5(4)	P-Cr-C(2)	84.7(5)
C(1)-Cr-C(2)	87.8(6)	Cr-P-C(12)	120.8(5)
Cr-P-C(13)	114.8(5)	C(12)-P-C(13)	100.1(7)
Cr-P-C(14)	117.8(5)	C(12)-P-C(14)	100.6(7)
C(13)-P-C(14)	99.1(8)	Cr-C(1)-O(1)	178(1)
Cr-C(2)-O(2)	180(1)	C(4)-C(3)-C(8)	118(1)
C(4)-C(3)-C(9)	119(1)	C(8)-C(3)-C(9)	122(1)
C(3)-C(4)-C(5)	120(1)	C(4)-C(5)-C(6)	120(1)
C(4)-C(5)-C(10)	119(1)	C(6)-C(5)-C(10)	122(1)
C(5)-C(6)-C(7)	121(1)	C(6)-C(7)-C(8)	119(1)
C(6)-C(7)-C(11)	120(1)	C(8)-C(7)-C(11)	121(1)
C(3)-C(8)-C(7)	122(1)	Cent-Cr-P	130.7
Cent-Cr-C(1)	125.1	Cent-Cr-C(2)	126.9

^a Cent = Zentrum des Mesitylringes

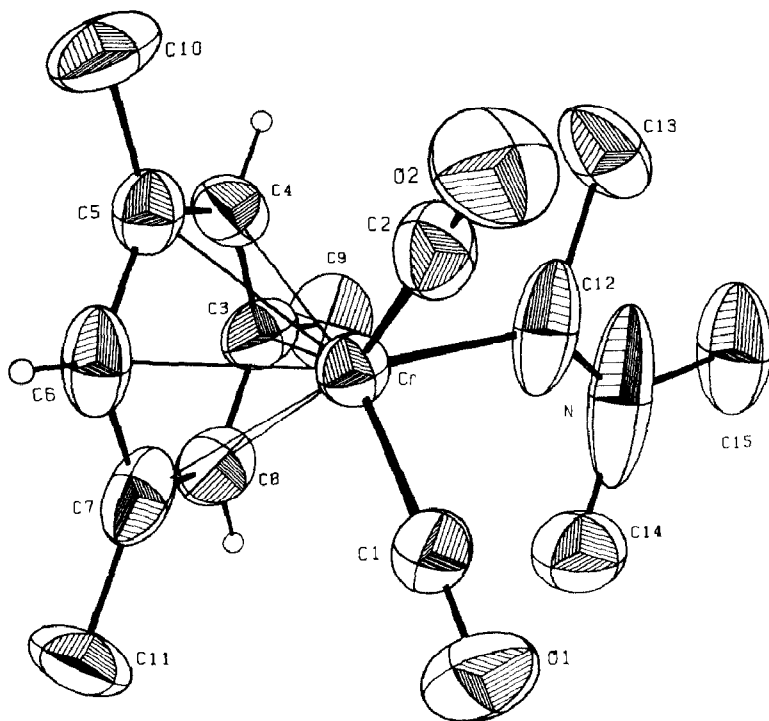


Fig. 2. ORTEP-Darstellung eines Moleküls von $(C_6H_3Me_3)(CO)_2Cr[C(Me)NMe_2]$ (4).

Tabelle 2

Bindungsabstände (Å) und -winkel ($^\circ$) für $(C_6H_3Me_3)(CO)_2Cr[C(Me)NMe_2]$ (4)

Cr–C(1)	1.83(1)	Cr–C(2)	1.82(1)
Cr–C(3)	2.27(1)	Cr–C(4)	2.20(1)
Cr–C(5)	2.21(1)	Cr–C(6)	2.19(1)
Cr–C(7)	2.20(1)	Cr–C(8)	2.22(1)
Cr–C(12)	2.05(1)	O(1)–C(1)	1.17(1)
O(2)–C(2)	1.16(1)	N–C(12)	1.21(2)
N–C(14)	1.54(2)	N–C(15)	1.48(1)
C(3)–C(4)	1.42(1)	C(3)–C(8)	1.41(2)
C(3)–C(9)	1.53(1)	C(4)–C(5)	1.43(1)
C(5)–C(6)	1.40(1)	C(5)–C(10)	1.55(1)
C(6)–C(7)	1.43(1)	C(7)–C(8)	1.41(1)
C(7)–C(11)	1.53(2)	C(12)–C(13)	1.67(2)
Cr–Cent ^a	1.70		
C(1)–Cr–C(2)	86.8(5)	C(1)–Cr–C(12)	93.9(5)
C(2)–Cr–C(12)	88.6(5)	C(12)–N–C(14)	115(1)
C(12)–N–C(15)	129(2)	C(14)–N–C(15)	116(1)
Cr–C(1)–O(1)	176(1)	Cr–C(2)–O(2)	178(1)
C(4)–C(3)–C(8)	116(1)	C(4)–C(3)–C(9)	122(1)
C(8)–C(3)–C(9)	121(1)	C(3)–C(4)–C(5)	123(1)
C(4)–C(5)–C(6)	116(1)	C(4)–C(5)–C(10)	122(1)
C(6)–C(5)–C(10)	122(1)	C(5)–C(6)–C(7)	123(1)
C(6)–C(7)–C(8)	116(1)	C(6)–C(7)–C(11)	120(1)
C(8)–C(7)–C(11)	123(1)	C(3)–C(8)–C(7)	124(1)
Cr–C(12)–N	136(2)	Cr–C(12)–C(13)	115(1)
N–C(12)–C(13)	109(1)	Cent–Cr–C(1)	127.6
Cent–Cr–C(2)	127.3	Cent–Cr–C(12)	121.4

^a Cent = Zentrum des Mesitylenringes.

Eliminierungsreaktion des vermuteten Ylidkomplexes $(C_6H_3Me_3)(CO)_2Cr[CHCH(PMe_3)]$ entsteht.

Mit $HNMe_2$ reagiert **1** in einer Additionsreaktion zum Dimethylamino-Carbenkomplex $(C_6H_3Me_3)(CO)_2Cr[C(Me)NMe_2]$ (**4**).

Die Produkte **2–4** wurden bereits spektroskopisch charakterisiert [3].

*Festkörperstrukturen von $(C_6H_3Me_3)(CO)_2Cr(PMe_3)$ (**2**) und $(C_6H_3Me_3)(CO)_2Cr[C(Me)NMe_2]$ (**4**)*

Der Trimethylphosphankomplex **2** besitzt die in Fig. 1 dargestellte pseudotetraedrische Struktur. Die Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 1 angegeben.

Der Cr–P-Abstand in **2** beträgt 2.289(4) Å und ist somit etwas kürzer als der Cr–P-Abstand im Phenanthrenkomplex $(C_{14}H_{10})(CO)_2Cr(PEt_3)$ (2.323(6) Å [4]) bzw. im Triphenylphosphankomplex $(CO)_5Cr(PPh_3)$ (2.422(1) Å [5]).

Auch der Dimethylamino-Carbenkomplex **4** besitzt eine pseudo-tetraedrische Struktur. Die Bindungsabstände und -winkel sind in Tabelle 2 angegeben.

Die vom Carbenliganden aufgespannte Ebene (C(12)–C(13)–N) bildet mit der Spiegelebene des $(C_6H_3Me_3)(CO)_2Cr$ -Fragments (C(3)–C(6)–Cr) einen Winkel von 86°. Eine vergleichbare Orientierung des Carbenliganden zum Aromatliganden

Tabelle 3

Kristalldaten und Zusammenfassung der Intensitätsmessungen und der Strukturverfeinerung

	$(C_6H_3Me_3)(CO)_2Cr(PMe_3)$ (2)	$(C_6H_3Me_3)(CO)_2Cr$ [$C(Me)NMe_2$] (4)
Farbe des Kristalls	braun	rot
Molmasse	304.3	299.3
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/c$
Zellkonstanten		
a (Å)	8.594(7)	14.656(5)
b (Å)	20.515(7)	8.173(3)
c (Å)	8.712(2)	12.635(8)
β (°)	92.70(4)	93.89(4)
Zellvolumen (Å ³)	1534	1510
Moleküle pro Elementarzelle	4	4
ρ (berechnet) (g cm ⁻³)	1.32	1.32
μ (berechnet) (cm ⁻¹)	7.83	7.01
Max. Kristallabmessungen (mm)	0.15 × 0.33 × 0.65	0.08 × 0.30 × 0.38
Scan Weite	0.80 + 0.35 tan θ	0.80 + 0.35 tan θ
Standard-Reflexe	800; 0,20,0; 006	800; 004; 330
Standard-Abweichung	±1%	–2.3%
Gemessene Reflexe	2760	2944
Bereich von h, k, l	+10, +24, ±10	±17, +9, +14
Beobachtete Reflexe [$F_o \geq 5\sigma(F_o)$]	2136	1493
Anzahl des variierten Parameters	163	172
Gewichte	$[\sigma(F_o)^2]^{-1}$	$[\sigma(F_o)^2]^{-1}$
GOF	1.35	2.49
$R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $	0.044	0.070
R_w	0.044	0.078
Maximum der Restelektronendichte (e ⁻ /Å ³)	0.5	0.5

wurde auch für $(C_5Me_5)(CO)_2Mn[C(Me)NMe_2]$ und $(C_5Me_5)(CO)_2Mn[C(Me)NH_2]$ [2] beobachtet. Auch im Methoxycarbenkomplex $(C_6H_6)(CO)_2Cr[C(OMe)Ph]$ bildet die von Carbenliganden aufgespannte Ebene mit der Spiegelebene des $(C_6H_6)(CO)_2Cr$ -Fragments einen annähernd rechten Winkel [6]. Diese 90° -Orientierung des Carbenliganden wird als energetisch ungünstiger angesehen als die, bei der die Carbenligandenebene und die Spiegelebene des Aromatdicarbonylchrom-Fragments zusammenfallen (vgl. [7]). Der Abstand $Cr-C(12)$ beträgt $2.05(1) \text{ \AA}$ und ist deutlich größer als der $Cr-C_{\text{Carben}}$ -Abstand im Methoxycarbenkomplex $(C_6H_6)(CO)_2Cr[C-$

Tabelle 4

Ortsparameter der Atome in $(C_6H_3Me_3)(CO)_2Cr(PMe_3)$ (2)

Atom	x/a	y/b	z/c
Cr	0.70126(7)	0.60203(3)	0.82591(7)
P	0.8485(1)	0.69310(5)	0.8771(1)
O(1)	0.7669(4)	0.5611(2)	1.1500(4)
O(2)	0.4416(4)	0.6815(2)	0.9386(4)
C(1)	0.7439(5)	0.5775(2)	1.0238(5)
C(2)	0.5421(5)	0.6504(2)	0.8944(5)
C(3)	0.8026(5)	0.5897(2)	0.5932(4)
C(4)	0.6391(5)	0.6008(2)	0.5737(4)
C(5)	0.5335(4)	0.5620(2)	0.6528(5)
C(6)	0.5893(5)	0.5112(2)	0.7453(5)
C(7)	0.7509(5)	0.5004(2)	0.7684(5)
C(8)	0.8545(5)	0.5395(2)	0.6906(5)
C(9)	0.9122(5)	0.6277(3)	0.4977(5)
C(10)	0.3610(5)	0.5746(2)	0.6273(5)
C(11)	0.8082(6)	0.4445(2)	0.8690(6)
C(12)	1.0595(5)	0.6921(3)	0.8564(5)
C(13)	0.8411(6)	0.7236(3)	1.0729(5)
C(14)	0.7963(6)	0.7670(2)	0.7744(6)
H(1)[C(4)]	0.601	0.635	0.507
H(1)[C(6)]	0.518	0.483	0.793
H(1)[C(8)]	0.963	0.531	0.704
H(1)[C(9)]	0.919	0.605	0.394
H(2)[C(9)]	0.894	0.680	0.496
H(3)[C(9)]	1.021	0.621	0.540
H(1)[C(10)]	0.308	0.563	0.724
H(2)[C(10)]	0.309	0.545	0.576
H(3)[C(10)]	0.334	0.621	0.626
H(1)[C(11)]	0.743	0.441	0.958
H(2)[C(11)]	0.915	0.457	0.908
H(3)[C(11)]	0.822	0.410	0.805
H(1)[C(12)]	1.099	0.740	0.886
H(2)[C(12)]	1.084	0.680	0.755
H(3)[C(12)]	1.115	0.663	0.932
H(1)[C(13)]	0.739	0.720	1.110
H(2)[C(13)]	0.913	0.756	1.092
H(3)[C(13)]	0.893	0.682	1.155
H(1)[C(14)]	0.799	0.764	0.668
H(2)[C(14)]	0.693	0.778	0.787
H(3)[C(14)]	0.842	0.821	0.815

(OMe)Ph] (1.935(12) Å [6]) oder im ähnlichen Dimethylamino-Carbenkomplex $(C_5Me_5)(CO)_2Mn[C(Me)NMe_2]$ (1.991(4) Å [2]), ist aber für einen Aminocarbenkomplex typisch [8].

Experimenteller Teil

Die Darstellung von $(C_6H_3Me_3)(CO)_2Cr(PMe_3)$ (**2**) und $(C_6H_3Me_3)(CO)_2Cr[C(Me)NMe_2]$ (**4**) wurde von uns erst kürzlich beschrieben [3].

Röntgenkristallographie

In Tabelle 3 sind die Kristalldaten, die Intensitätsmessungen und die Daten zur Strukturverfeinerung zusammengefaßt. Die Röntgenmessungen erfolgten mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) auf einem Enraf-Nonius CAD-4-Diffraktometer mit Graphitmonochromator. Intensitätsdaten: $\theta/2\theta$ Meßbetrieb; $2 < 2\theta < 50^\circ$. Benütztes Computerprogramm: SHELX [9]. Lösung der Strukturen: Schweratomtechnik. Obwohl die thermischen Ellipsoide für den C(Me)NMe₂-Liganden von **4** relativ groß ausfielen (besonders für N), ließ sich für diesen Liganden kein Modell für eine Fehlordnung entwickeln. Die Wasserstoffatome für den Aromaten wurden aufgrund von F_c -Berechnungen angegeben. Die Atomparameter sind in den Tabellen 4 und 5 aufgeführt. Die Verfeinerung der Nichtwasserstoffe mit anisotropen Temperaturfaktoren lieferte die endgültigen Werte für R und R_w .

Tabelle 5

Ortsparameter der Atome in $(C_6H_3Me_3)(CO)_2Cr[C(Me)NMe_2]$ (**4**)

Atom	x/a	y/b	z/c
Cr	0.2412(1)	0.3804(2)	0.4593(1)
O(1)	0.3000(6)	0.538(1)	0.2612(7)
O(2)	0.3509(6)	0.094(1)	0.3958(7)
N	0.3897(7)	0.589(2)	0.572(1)
C(1)	0.2785(7)	0.481(1)	0.3404(9)
C(2)	0.3087(7)	0.205(1)	0.4224(9)
C(3)	0.1632(7)	0.473(1)	0.596(1)
C(4)	0.1673(7)	0.300(1)	0.5958(9)
C(5)	0.1381(7)	0.202(1)	0.5057(9)
C(6)	0.1035(7)	0.287(2)	0.4154(8)
C(7)	0.1022(7)	0.462(2)	0.408(1)
C(8)	0.1301(7)	0.548(1)	0.501(1)
C(9)	0.1934(8)	0.574(2)	0.6941(9)
C(10)	0.1415(8)	0.013(1)	0.509(1)
C(11)	0.0651(7)	0.546(2)	0.306(1)
C(12)	0.3519(8)	0.460(2)	0.554(1)
C(13)	0.4031(8)	0.314(2)	0.6300(9)
C(14)	0.3487(9)	0.735(2)	0.508(1)
C(15)	0.4671(8)	0.628(2)	0.650(1)
H(1)[C(4)]	0.191	0.245	0.659
H(1)[C(6)]	0.079	0.224	0.357
H(1)[C(8)]	0.126	0.664	0.499

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung und dem U.S. National Science Foundation Chemical Instrumentation Program für die Beschaffung des Diffraktometers (R.D.R.)

Literatur

- 1 H.G. Alt, H.E. Engelhardt und E. Steinlein, *J. Organomet. Chem.*, 344 (1987) 227.
- 2 H.G. Alt, H.E. Engelhardt, E. Steinlein und R.D. Rogers, *J. Organomet. Chem.*, 344 (1987) 321.
- 3 H.G. Alt, H.E. Engelhardt und A.C. Filippou, *J. Organomet. Chem.*, 355 (1988) 139.
- 4 M. Cais, M. Kaftory, D.H. Kohn und D. Tatarsky, *J. Organomet. Chem.*, 184 (1980) 103.
- 5 H.J. Plastas, J.M. Stewart und S.O. Grim, *J. Am. Chem. Soc.*, 91 (1969) 4326 und *Inorg. Chem.*, 12 (1973) 265.
- 6 U. Schubert, *J. Organomet. Chem.*, 185 (1980) 373.
- 7 U. Schubert, *Coord. Chem. Rev.*, 55 (1984) 261.
- 8 K.H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F.R. Kreissl, U. Schubert und K. Weiss, *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim, 1983.
- 9 G.M. Sheldrick, SHELX, a system of computer programs für X-ray structure determination as locally modified (1976).