

Gottfried Huttner und Bernhard Krieg

Übergangsmetallkomplexe cyclischer π -Liganden, VI¹⁾

Kristall- und Molekülstruktur von Tricarbonyl(hexaäthylborazin)chrom(0)

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Universität München
(Eingegangen am 13. Juni 1972)



Die Struktur von Tricarbonyl(hexaäthylborazin)chrom(0) (**1**) konnte mit Hilfe einer vollständigen dreidimensionalen Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden ($R_1 = 0.07$). Der Borazinring zeigt eine schwach ausgeprägte Sesselkonformation; er ist zentrisch an eine trigonale Chromtricarbonylgruppierung gebunden. Die Stickstoffatome stehen *trans* zu den Carbonylgruppen.

Transition Metal Complexes of Cyclic π -Ligands, VI¹⁾

Crystal and Molecular Structure of Tricarbonyl(hexaethylborazine)chromium(0)

The structure of tricarbonyl(hexaethylborazine)chromium(0) (**1**) has been solved by three-dimensional X-ray analysis ($R_1 = 0.07$). The borazine ring assumes a not very pronounced chair conformation; it is bonded centric to the Cr(CO)₃-moiety. The nitrogen atoms are staggered with respect to the CO-groups and are thus located *trans* to the carbonyl groups.



Borazin, B₃N₃H₆, und Benzol, C₆H₆, sind isoelektronische und isostere²⁾ Moleküle. Versuche, die zum Ziele hatten, Borazin ähnlich wie Benzol als π -Liganden an ein Übergangsmetall zu binden, waren jedoch lange Zeit fehlgeschlagen. Während Übergangsmetall- π -Komplexe des Benzols bereits seit 1955 bekannt sind, gelang die Darstellung eines Vertreters mit Borazin als Liganden erst 1967 mit der Synthese von Tricarbonyl(hexamethylborazin)chrom(0), [(CH₃)₆B₃N₃]Cr(CO)₃, durch Prinz und Werner³⁾.

Die vollständige dreidimensionale Strukturaufklärung von Tricarbonyl(hexaäthylborazin)chrom(0)⁴⁾ ist der Inhalt der vorliegenden Arbeit. Sie wurde im Rahmen systematischer Strukturuntersuchungen an Komplexen cyclischer π -Liganden¹⁾ durchgeführt, um Einsicht in die Bindungsverhältnisse in Borazin-Metall-Komplexen zu erhalten. Über das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse wurde bereits kurz berichtet⁵⁾.

¹⁾ V. Mitteil.: G. Huttner, B. Krieg und W. Gartzke, Chem. Ber. **105**, 3424 (1972), vorstehend.

²⁾ A. Stock und R. Wierl, Z. anorg. allg. Chem. **203**, 228 (1931).

³⁾ H. Werner, R. Prinz und E. Deckelmann, Chem. Ber. **102**, 95 (1969).

⁴⁾ Wir möchten Herrn Prof. H. Werner und seinen Mitarbeitern für die Überlassung von Einkristallen danken.

⁵⁾ G. Huttner und B. Krieg, Angew. Chem. **83**, 541 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 512 (1971).

Kristalldaten

Tricarbonyl(hexaäthylborazin)chrom(0) (**1**), $[(C_2H_5)_6B_3N_3]Cr(CO)_3$, Mol.-Gew. 384.6, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 12.05 \pm 0.01$, $b = 17.88 \pm 0.02$, $c = 14.79 \pm 0.02$ Å, $\beta = 138.6 \pm 0.1^\circ$, $V = 2106 \pm 9$ Å³, $Z = 4$, $d_{ber} = 1.214 \pm 0.005$, $d_{gem} = 1.218 \pm 0.005$ g·cm⁻³ (Flotation in einer wäßrigen K_2HgJ_4 -Lösung), $F_{000} = 816$, Absorptionskoeffizient für $MoK\alpha$ -Strahlung: $\mu = 6$ cm⁻¹. Die Konstanten der Elementarzelle wurden durch Präcisionsaufnahmen der Schichten $h00$, $h0l$, $0kl$ zweier Kristalle erhalten ($MoK\alpha$: $\lambda = 0.71069$ Å).

Intensitätsmessungen

Zur Messung der Reflexintensitäten wurde ein Kristall ($0.2 \times 0.3 \times 0.4$ mm, längste Ausdehnung parallel zu a) mit der b -Achse als Drehachse unter Stickstoff in ein Mark-Röhrchen eingeschmolzen und auf einem Weissenberg-Diffraktometer (Fa. STOE) montiert. Es konnten 17 Schichten im Bereich von $0 < \sin \theta/\lambda \leq 0.56$ vermessen werden (hnl mit $0 \leq n \leq 16$). Nach Korrektur mit dem Lorentz- und Polarisationsfaktor ergaben sich 918 unabhängige, von Null verschiedene Strukturfaktoren, auf denen die vorliegende Strukturanalyse aufbaut.

Lösung der Struktur

Eine dreidimensionale Patterson-Synthese lieferte die Koordinaten der Chromatome. Mit den für die Schweratome berechneten Phasen wurden zwei Fourier-Synthesen gerechnet, aus denen die Lagen aller Atome außer denen der Wasserstoffatome entnommen werden konnten ($R = 32\%$).

Schrittweise Verfeinerung der Atomparameter und Skalenfaktoren nach der Methode der kleinsten Quadrate ließen den Übereinstimmungsfaktor auf $R = 0.13$ absinken.

Da eine Unterscheidung zwischen Bor- und Stickstoffatomen auf der Grundlage der Fourier-Rechnungen noch nicht möglich war, wurden die Streustärken aller Ringatome durch die Streukurve des Kohlenstoffs beschrieben. Mit fortschreitender Verfeinerung konnte eine deutliche Periodizität der Temperaturfaktoren der im Modell vorgegebenen C-Atome festgestellt werden (s. Abbild. 1). Die gleichwertige Behandlung aller Ringatome führt im Modell an der Stelle eines Boratoms zu einem „Elektronenüberschuß“, an der Stelle der Stickstoffatome zu einem „Elektronendefizit“. Die Anpassungsrechnung korrigiert diesen Fehler im Falle des Elektronenüberschusses durch eine Erhöhung, im anderen Fall durch eine Erniedrigung des entsprechenden Temperaturfaktors.

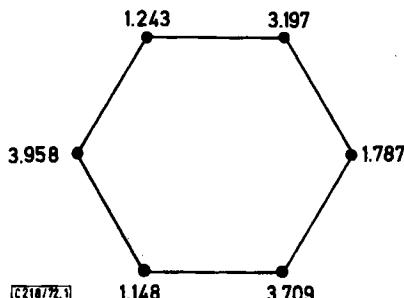


Abbildung 1. Isotrope Temperaturfaktoren der als Kohlenstoff in die Rechnung eingesetzten Atome im Borazinring (bei $R = 13\%$)

Nach der Einführung der tatsächlich im Ring vorhandenen Atomarten ergab eine weitere Verfeinerung aller Parameter (isotrope Temperaturfaktoren) einen R -Faktor von 10 %, womit die isotrope Verfeinerung als abgeschlossen gelten konnte. Die Koordinaten der Methylenwasserstoffe wurden nun berechnet und in den folgenden Rechengang eingesetzt, jedoch nicht mitverfeinert. Der $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Rest und die C-Atome der Methylgruppen wurden anisotrop, der Rest isotrop in mehreren Blöcken verfeinert, wobei ein Übereinstimmungsfaktor von $R = 7.6\%$ erreicht werden konnte. Aus einer Differenz-Fourier-Synthese ließen sich die Lagen der Methylwasserstoffatome der Äthylgruppen entnehmen. Ihre Lageparameter wurden unter der Annahme tetraedrischer Symmetrie sowie eines C—H-Abstandes von 1.09 Å optimiert. Die H-Atome wurden nun in das Modell mit einbezogen, ihre Parameter wurden jedoch nicht angepaßt. Nach Beendigung der Rechnungen betrug der Übereinstimmungsfaktor $R = 0.07$; das Gewicht einer Beobachtung F_0 war nach $w^{1/2} = 1/(0.051 \cdot F_0 + 1.1)$ berechnet worden. Die Streufaktorkurven stammen aus einer Arbeit von *Hanson et al.*⁶⁾ Die Anpassungsrechnungen wurden teilweise an einer IBM-360/91 mit einer von *Hoppe* und Mitarbeitern erstellten lokalen Version des Programmsystems XRAY67 durchgeführt, zum anderen Teil, wie die übrigen Rechnungen und Zeichnungen, an den Telefunken-Rechnern TR4 und TR440 mit Algolprogrammen aus dem eigenen Arbeitskreis⁷⁾.

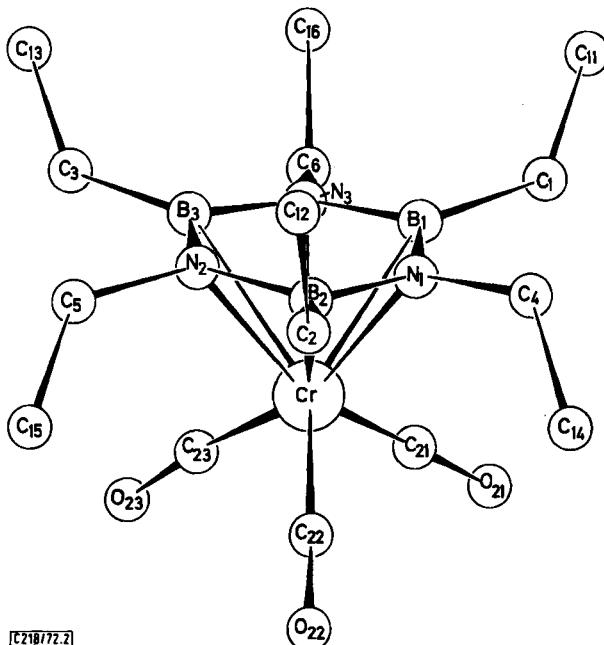


Abbildung 2. Struktur von Tricarbonyl(hexamethylborazin)chrom(0) (1)

⁶⁾ H. P. Hanson, F. Herman, J. D. Lea und S. Skillman, Acta crystallogr. [Copenhagen] 17, 1040 (1965).

⁷⁾ Das verwendete Fourier-Programm und das Programm zur Berechnung bester Ebenen sind lokale Versionen von Algorithmen aus der Universität Manchester.

Ergebnisse

Abbild. 2 zeigt eine Ansicht des Moleküls. Tab. 1 enthält die Atomparameter, Tab. 2 die wichtigsten Abstände und Winkel. Aus Tab. 3 sind charakteristische Torsionswinkel, beste Ebenen für bestimmte Atomgruppen und Abweichungen einzelner Atome aus diesen Ebenen ersichtlich.

Tab. 1. Atomparameter von Tricarbonyl(hexaäthylborazin)chrom(0) (1)
a) Atomparameter von Tricarbonyl(hexaäthylborazin)chrom(0) mit Standardabweichungen^{a)}

| Atom | <i>x/a</i> | <i>y/b</i> | <i>z/c</i> | <i>B</i> [Å ²] |
|--------|--------------|--------------|--------------|----------------------------|
| Cr | 0.1021 (3) | 0.1503 (1) | 0.2529 (2) | — |
| B (1) | -0.0751 (24) | 0.1751 (13) | 0.2641 (20) | 2.4 (5) |
| B (2) | 0.1428 (23) | 0.0721 (10) | 0.4003 (19) | 3.1 (4) |
| B (3) | -0.1053 (23) | 0.0596 (12) | 0.1415 (19) | 3.3 (4) |
| N (1) | 0.0797 (13) | 0.1389 (7) | 0.3886 (11) | 2.3 (3) |
| N (2) | 0.0537 (13) | 0.0343 (6) | 0.2731 (11) | 2.1 (3) |
| N (3) | -0.1562 (13) | 0.1348 (6) | 0.1399 (11) | 2.2 (3) |
| C (1) | -0.1581 (21) | 0.2418 (9) | 0.2636 (16) | 3.2 (4) |
| C (2) | 0.2998 (23) | 0.0294 (10) | 0.5459 (19) | 4.8 (4) |
| C (3) | -0.2218 (20) | 0.0104 (9) | 0.0028 (16) | 3.7 (4) |
| C (4) | 0.1748 (21) | 0.1798 (9) | 0.5217 (17) | 3.7 (4) |
| C (5) | 0.1208 (18) | -0.0420 (11) | 0.2795 (16) | 2.8 (4) |
| C (6) | -0.3026 (20) | 0.1719 (8) | 0.0030 (16) | 3.2 (4) |
| C (11) | -0.2407 (23) | 0.2232 (12) | 0.3015 (22) | — |
| C (12) | 0.2383 (32) | -0.0180 (15) | 0.5887 (22) | — |
| C (13) | -0.3228 (21) | -0.0501 (10) | -0.0061 (21) | — |
| C (14) | 0.3154 (23) | 0.2290 (11) | 0.5740 (18) | — |
| C (15) | 0.2429 (24) | -0.0334 (10) | 0.2779 (22) | — |
| C (16) | -0.4695 (18) | 0.1507 (12) | -0.0550 (16) | — |
| C (21) | 0.0954 (20) | 0.2511 (11) | 0.2280 (19) | — |
| C (22) | 0.3220 (20) | 0.1521 (11) | 0.3668 (17) | — |
| C (23) | 0.0744 (18) | 0.1370 (9) | 0.1170 (16) | — |
| O (21) | 0.0877 (17) | 0.3137 (7) | 0.2117 (15) | — |
| O (22) | 0.4684 (15) | 0.1537 (8) | 0.4391 (14) | — |
| O (23) | 0.0597 (17) | 0.1324 (7) | 0.0289 (13) | — |

b) Anisotrope Temperaturparameter ($\times 10^4$)^{a), b)}

| Atom | <i>b</i> ₁₁ | <i>b</i> ₂₂ | <i>b</i> ₃₃ | <i>b</i> ₁₂ | <i>b</i> ₁₃ | <i>b</i> ₂₃ |
|--------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Cr | 54 (4) | 18 (3) | 50 (3) | -1 (2) | 35 (3) | -1 (2) |
| C (11) | 159 (37) | 66 (12) | 209 (35) | 13 (17) | 171 (34) | -10 (16) |
| C (12) | 354 (60) | 81 (14) | 120 (29) | 46 (23) | 141 (37) | 62 (17) |
| C (13) | 132 (34) | 24 (7) | 190 (31) | -28 (13) | 105 (29) | -7 (12) |
| C (14) | 180 (38) | 49 (9) | 102 (25) | -51 (16) | 87 (28) | -48 (13) |
| C (15) | 243 (44) | 22 (8) | 215 (34) | 25 (13) | 188 (35) | 19 (12) |
| C (16) | 68 (26) | 41 (7) | 101 (21) | 14 (13) | 42 (21) | 11 (12) |
| C (21) | 95 (29) | 11 (8) | 131 (27) | -11 (10) | 98 (26) | -9 (10) |
| C (22) | 82 (30) | 45 (8) | 134 (24) | -36 (15) | 91 (25) | -15 (14) |
| C (23) | 120 (30) | 27 (7) | 87 (22) | -6 (12) | 74 (23) | -3 (10) |
| O (21) | 323 (26) | 7 (5) | 225 (25) | -16 (9) | 226 (28) | -14 (8) |
| O (22) | 127 (24) | 45 (6) | 213 (21) | -13 (11) | 121 (20) | -3 (10) |
| O (23) | 310 (31) | 47 (7) | 144 (18) | 25 (11) | 193 (22) | 19 (9) |

a) Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle.

b) Anisotrope Temperaturfaktoren sind definiert durch den Ausdruck:

$$T = \exp\{-h^2b_{11} + k^2b_{22} + l^2b_{33} + 2hkb_{12} + 2hlb_{13} + 2kb_{23}\}$$

Tab. 2. Atomabstände und Bindungswinkel in Tricarbonyl(hexaäthylborazin)chrom(0) (**1**)
(Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten
Dezimalstelle)

a) Bindungsabstände in Å

| | | | | |
|---------------|---------|----------|--------------|----------|
| Cr | -B (1) | 2.31 (2) | B (1)-N (1) | 1.46 (2) |
| Cr | -B (2) | 2.31 (2) | B (2)-N (2) | 1.46 (2) |
| Cr | -B (3) | 2.33 (2) | B (3)-N (3) | 1.47 (2) |
| Cr | -N (1) | 2.23 (1) | N (1)-B (2) | 1.36 (2) |
| Cr | -N (2) | 2.24 (1) | N (2)-B (3) | 1.44 (2) |
| Cr | -N (3) | 2.18 (1) | N (3)-B (1) | 1.47 (2) |
| Cr | -C (21) | 1.83 (2) | C (1)-C (11) | 1.50 (2) |
| Cr | -C (22) | 1.78 (2) | C (2)-C (12) | 1.54 (3) |
| Cr | -C (23) | 1.79 (2) | C (3)-C (13) | 1.56 (2) |
| C (21)-O (21) | | 1.13 (2) | C (4)-C (14) | 1.51 (2) |
| C (22)-O (22) | | 1.19 (2) | C (5)-C (15) | 1.50 (2) |
| C (23)-O (23) | | 1.18 (2) | C (6)-C (16) | 1.53 (2) |
| B (1)-C (1) | | 1.55 (3) | N (1)-C (4) | 1.53 (2) |
| B (2)-C (2) | | 1.64 (3) | N (2)-C (5) | 1.55 (2) |
| B (3)-C (3) | | 1.62 (2) | N (3)-C (6) | 1.51 (2) |

b) Bindungswinkel in Grad

| | | | |
|-------------------|-----------|--------------------|---------|
| N (1)-B (1)-N (3) | 112 (1) | B (1)-C (1)-C (11) | 116 (1) |
| N (2)-B (2)-N (1) | 116 (1) | B (2)-C (2)-C (12) | 111 (2) |
| N (3)-B (3)-N (2) | 115 (1) | B (3)-C (3)-C (13) | 111 (1) |
| B (1)-N (1)-B (2) | 128 (1) | N (1)-C (4)-C (14) | 114 (1) |
| B (2)-N (2)-B (3) | 123 (1) | N (2)-C (5)-C (15) | 112 (1) |
| B (3)-N (3)-B (1) | 123 (1) | N (3)-C (6)-C (16) | 111 (1) |
| Cr-C (21)-O (21) | 178 (1) | | |
| Cr-C (22)-O (22) | 178 (2) | | |
| Cr-C (23)-O (23) | 176 (1) | | |
| C (21)-Cr-C (22) | 89.0 (8) | | |
| C (22)-Cr-C (23) | 87.5 (7) | | |
| C (23)-Cr-C (21) | 87.9 (8) | | |
| C (22)-Cr-N (3) | 169.8 (7) | | |
| C (21)-Cr-N (2) | 164.8 (6) | | |
| C (23)-Cr-N (1) | 162.6 (6) | | |

Im vorliegenden Molekül ist eine Chromtricarbonylgruppierung in der für Aromatenmetalltricarbonyle typischen Weise zentrisch an den Borazinring gebunden. Die Stickstoffatome des Rings stehen den Carbonylgruppen in *trans*-Stellung gegenüber.

Der Ligand

Durch die Komplexbindung an die Chromtricarbonyl-Gruppe wird die Geometrie des Borazinrings stark verändert. Der Sechsring ist im vorliegenden Komplex deutlich gewellt, während das freie Hexaäthylborazin⁸⁾ innerhalb der Fehlergrenzen eben gebaut ist. Die von den drei Boratomen gebildete Ebene liegt in einem Abstand

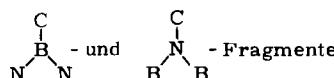
Tab. 3. Torsionswinkel, Beste Ebenen, Abweichungen einzelner Atome von besten Ebenen
a) Torsionswinkel (Grad)

| | | | |
|-------------------------|------|-------------------------|-----|
| B (1)–N (1)–B (2)–N (2) | 6 | N (1)–B (2)–N (2)–B (3) | –8 |
| B (2)–N (2)–B (3)–N (3) | 12 | N (2)–B (3)–N (3)–B (1) | –14 |
| B (3)–N (3)–B (1)–N (1) | 12 | N (3)–B (1)–N (1)–B (2) | –8 |
| B (1)–N (1)–B (2)–C (2) | –169 | N (1)–B (2)–N (2)–C (5) | 179 |
| B (2)–N (2)–B (3)–C (3) | –169 | N (2)–B (3)–N (3)–C (6) | 168 |
| B (3)–N (3)–B (1)–C (1) | –161 | N (3)–B (1)–N (1)–C (4) | 177 |

b) Beste Ebenen und Abweichungen

| Ebene definiert durch | Abweichungen [Å] | | |
|-------------------------|------------------|-------|-------|
| B (1)–B (2)–B (3) | N (1) | –0.03 | N (2) |
| | N (3) | –0.12 | Cr |
| maximale Abweichung [Å] | | | |
| B (1)–N (1)–N (3)–C (1) | 0.04 | | |
| B (2)–N (1)–N (2)–C (2) | 0.03 | | |
| B (3)–N (2)–N (3)–C (3) | 0.002 | | |
| N (1)–B (1)–B (2)–C (4) | 0.03 | | |
| N (2)–B (2)–B (3)–C (5) | 0.04 | | |
| N (3)–B (1)–B (3)–C (6) | 0.01 | | |

von 0.07 Å parallel zur Ebene der Stickstoffatome. Charakteristische Torsionswinkel von 6–14° (Tab. 3) zeigen deutlich die daraus resultierende schwach ausgebildete Sesselkonformation. Trotz der Wellung des Rings sind die



eben gebaut, wie es bei einer sp^2 -Hybridisierung der Ringatome zu erwarten ist. Die Sesselkonformation des Borazinrings erlaubt die Aufhebung der periodischen Alternanz in der Stellung der Äthylgruppen. Während die Äthylgruppen im freien Hexääthylborazin abwechselnd nach oben oder unten aus der Ringebene herausstehen (zentrosymmetrische Anordnung), hebt die Äthylgruppe C (6)–C (16) an N (3) diese „Zentrosymmetrie“ im komplexgebundenen Liganden auf⁵⁾.

Die Bindungsabstände und -winkel stimmen mit denen im freien Liganden gut überein. Für eine B–N-Bindungslänge errechnet sich in 1 ein Mittelwert von 1.44 ± 0.02 Å (1.435 ± 0.002 Å im freien Borazin⁹⁾). Der Wert von 1.60 ± 0.03 Å für die B–C_{Methylen}-Bindungen liegt im Bereich einer B_{sp^2} –C_{sp³}-Bindung¹⁾. Die Mittelwerte der N–C- und C–C-Abstände weichen nur unbedeutend von den jeweiligen normalen Werten ab ($d_{C-N} = 1.53 \pm 0.02$ Å gegenüber 1.472 ± 0.005 Å¹⁰⁾ und

⁸⁾ M. A. Viswamitra und S. N. Vaidya, Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem. **121**, 472 (1965).

⁹⁾ W. Harshbarger, G. Lee, R. F. Porter und S. H. Bauer, Inorg. Chem. **8**, 1683 (1969).

¹⁰⁾ Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions, Suppl. 1956–1959, Spec. Publ. Nr. 18, S. 195, The Chemical Society, London 1965.

$d_{C-C} = 1.52 \pm 0.02 \text{ \AA}$ gegenüber $1.537 \pm 0.005 \text{ \AA}$ ¹¹⁾). Wie im freien Borazin sind die N—B—N-Winkel (Mittelwert $115 \pm 1^\circ$) kleiner als die B—N—B-Winkel ($124 \pm 1^\circ$).

Elektronenbeugungsuntersuchungen am freien Borazin konnten von Harshbarger, Bauer et al. durch zwei unterschiedliche Modellvorstellungen erklärt werden⁹⁾. Das freie Borazin sollte demnach entweder in einer Art nichtplanarer „twist“-Konformation mit C₂-Symmetrie vorliegen oder eben gebaut sein und D_{3h}-Symmetrie aufweisen, wobei dann aber die Ringatome eine hohe und stark anisotrope Temperaturbewegung ausführen müßten, deren größte Komponente senkrecht auf der Ringebene stehen sollte. Armstrong und Clark¹²⁾ berechneten die Energiebilanzen für diese beiden Modelle und schlossen das etwas überraschende nichtplanare Modell mit C₂-Symmetrie aus.

Da im komplexgebundenen Liganden die dreizählig Symmetrie erhalten ist, scheint das planare Modell mit D_{3h}-Symmetrie eher den Bau des freien Borazins zu beschreiben. Die Abweichungen vom idealen ebenen Bau in 1 erfolgen senkrecht zur Ringebene. Diese Beobachtung ist mit dem zweiten Modell von Harshbarger et al. gut zu vereinbaren.

Die Bindung des Borazin-Rings an das Metall erfolgt, ähnlich wie in anderen Heterocyclen-Komplexen von Cr(CO)₃¹³⁻¹⁵⁾ und in den Borinato-Komplexen des Kobalts¹⁾ über alle Atome des konjugierten Ringsystems. Die Bindungslängen Metall-Ringatome sind mit $2.22 \pm 0.02 \text{ \AA}$ für Cr—N- und $2.31 \pm 0.02 \text{ \AA}$ für die Cr—B-Abstände als Mittelwerte deutlich verschieden.

Diese Differenz entspricht etwa dem Unterschied der kovalenten Radien der beiden Atome und sagt deshalb nichts über eine unterschiedliche Stärke der Bindung beider Atomsorten an das Metall aus. Der Cr—N-Abstand ist länger als im Tricarbonyl(*N*-methylpyrrol)chrom(0)¹³⁾ mit $2.154(5) \text{ \AA}$ und im Tricarbonyl(1,4-dimethyl-1,2-dihydropyridin)chrom(0)¹⁵⁾ mit $2.116(4) \text{ \AA}$; er liegt im Bereich des im Tricarbonyl(diäthylentriamin)chrom(0) gefundenen Bindungsabstandes von $2.185(5) \text{ \AA}$ ¹⁶⁾.

Die Cr(CO)₃-Gruppierung

Die Chromtricarbonyl-Gruppe ist in Übereinstimmung mit einer von Sim et al.¹⁷⁾ aufgestellten Hypothese so orientiert, daß die CO-Gruppen jeweils *trans* zu den Stickstoffatomen, als den elektronenreichsten Stellen im Sechsring, stehen (Abbild. 3). Dieselbe Orientierung findet man sowohl in Chromtricarbonyl-Komplexen substituierter benzoïder Aromaten (Tricarbonyl-*o*-toluidinchrom(0)¹⁸⁾), als auch in Heterocyclen-Komplexen wie Tricarbonyl(*N*-methylpyrrol)chrom(0)¹³⁾.

¹¹⁾ S. Fußnote ¹⁰⁾, S. 14s.

¹²⁾ D. R. Armstrong und D. T. Clark, J. chem. Soc. [London] D 1970, 99.

¹³⁾ G. Huttner und O. S. Mills, Chem. Ber. 105, 301 (1972).

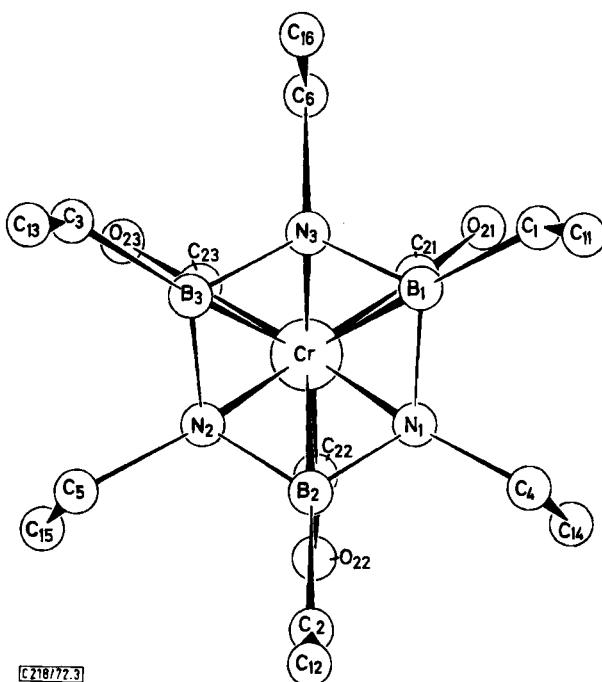
¹⁴⁾ H. Vahrenkamp und H. Noeth, Chem. Ber. 105, 1148 (1972).

¹⁵⁾ G. Huttner und O. S. Mills, Chem. Ber., im Druck.

¹⁶⁾ F. A. Cotton und D. C. Richardson, Inorg. Chem. 5, 1851 (1966).

¹⁷⁾ O. L. Carter, A. T. McPhail und G. A. Sim, J. chem. Soc. [London] A 1968, 1866.

¹⁸⁾ O. L. Carter, A. T. McPhail und G. A. Sim, J. chem. Soc. [London] A 1967, 228.



Abbild. 3. Projektion von 1 auf die Ebene des Borazinrings

Das Chromtricarbonyl-Fragment hat angenähert trigonale Symmetrie. Die idealisierte dreizählige Achse steht senkrecht auf der Ebene des Ringliganden. Die C—Cr—C-Winkel liegen nahe bei 90° , die drei Cr—C—O-Winkel weichen mit 177° nur wenig von der linearen Anordnung ab. Die mittlere Bindungslänge Cr—C_{CO} (1.80 ± 0.02 Å) und der durchschnittliche C_{CO}—O_{CO}-Abstand von 1.17 ± 0.02 Å sind ebenso groß wie die vergleichbaren Abstände in Tricarbonyl(hexamethylbenzol)chrom(0) [1.80(1) bzw. 1.17(1) Å¹⁹⁾.

Der in Verbindungen des Typs LCr(CO)₃ auf die Cr(CO)₃-Gruppierung wirkende Nettoeffekt aus π -Donor- und σ -Akzeptorstärke des Liganden L scheint daher für Borazin und Benzol annähernd gleich zu sein.

Wir möchten Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer für die Unterstützung mit Institutsmitteln und Herrn Prof. Dr. H. Werner für die Züchtung von Einkristallen danken. Außerdem sind wir dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, München, für die Überlassung von Rechenzeit zu Dank verpflichtet. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, hat diese Arbeit durch Gewährung von Sachmitteln unterstützt.

¹⁹⁾ M. F. Bailey und L. F. Dahl, Inorg. Chem. 4, 1298 (1965).