

Die Röntgenstrukturanalyse des Tetramethylammoniumsalzes des Cyclopentadienyl-phenyloxycarben-dicarbonyl-mangans*

VON E. HÄDICKE† UND W. HOPPE

Abteilung für Röntgenstrukturforschung am Max-Planck-Institut für Eiweiss- und Lederforschung, München, und
Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen
Hochschule München, Abteilung für Strukturforschung, Deutschland

(Eingegangen am 21 März 1969 und wiedereingereicht am 11. März 1970).

The crystal structure of the tetramethylammonium salt of cyclopentadienyl-phenyloxycarbene-dicarbonyl-manganese $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{COC}_6\text{H}_5]^-[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ has been determined. The crystals are orthorhombic, space group *Ib2a* with 16 molecules in the cell and, hence, 2 in the asymmetric unit. 5292 intensities were recorded with a diffractometer in a differential $\theta/2\theta$ -scan. Each reflexion profile was analysed by statistical methods. The structure was derived by the heavy-atom method and by successive three-dimensional Fourier and difference Fourier syntheses, and was refined by multiple-matrix least-squares, using damping factors. In all, 414 parameters were refined, including anisotropic temperature factors. The final *R* index was 0.098. The two molecules in the asymmetric unit are approximately related by a non-crystallographic glide plane. The carbene ligand is bonded to the manganese atom (1.96 Å) by a slightly foreshortened single bond (partial back-donation). The sp^2 -hybridized 'carbene-carbon' is bound to the oxygen atom by a slightly elongated double bond (1.28 Å). The basic structure consists of double-sheets in the *bc* plane in which the cations are adjacent to the carbonyl groups, the outer sides of the sheets being formed by the 5- and 6-rings which are roughly parallel.

Einleitung

Carbenkomplexe mit Zentralatomen der 6. und 7. Nebengruppe wurden von Fischer (Fischer & Maasböl, 1967; Fischer & Aumann, 1968; Fischer & Riedel, 1968) durch nukleophile Addition von Alkaliorganen an Carbonylverbindungen erhalten. Es war von Interesse, die Struktur eines solchen Komplex zu bestimmen, um die Bindungsverhältnisse des Carbenliganden zu klären, da Spektren keine eindeutigen Aussagen erlaubten. Das gut isolierbare diamagnetische Tetramethylammoniumsalz des Cyclopentadienyl-phenyloxycarben-dicarbonyl-mangans‡ wurde gewählt da die Struktur der Ausgangsverbindung Cyclopentadienyl-mangan-tricarbonyl aufgeklärt ist (Berndt & Marsh 1963).

Experimenteller Teil

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2\text{COC}_6\text{H}_5]^-[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ wurde nach der Vorschrift von Fischer & Maasböl (1967) dargestellt (FP. 138,5–139,5°C). Das sehr oxydationsempfindliche Salz wurde unter nachgereinigtem Stickstoff gehandhabt. Kristallisationsversuche durch Abkühlen gesät-

tigter Lösungen der Substanz in Methanol, Aceton, Dioxan oder Wasser lieferten keine genügend grossen Kristalle. Bis zu 2 cm lange und 0,6 mm dicke gelbe Nadeln konnten dann durch Diffusion einer acetoneischen Lösung gegen Diäthyläther erhalten werden.

In ein 0,6 cm starkes Schlenk-Rohr wurden 0,25 ml einer bei 20°C gesättigten Acetonlösung mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Darüber wurde 0,15 ml reines Aceton geschichtet und erstarren lassen. 1,5 ml eingefrorener Äther über diesen Schichten konnte beim Auftauen langsam eindiffundieren, wobei die reine Acetonschicht die Bildung vieler Kristallkeime verhinderte. Nach ca. 2 Wochen hatten sich die gewünschten Kristalle gebildet.

Erste Präzessions- und Weissenberg-Aufnahmen mit Cu $K\alpha$ -Strahlung deuteten auf die orthorhombischen Raumgruppen *Ib2a* oder *Ibma**, da wir die systematischen Auslöschungen $h+k+l=2n+1$ für *hkl*, $k=2n+1$ (impliziert $l=2n+1$) für *Ok**l* und $h=2n+1$ (impliziert $k=2n+1$) für *hk*0 beobachteten. Die zentrosymmetrische Raumgruppe *Ibma* konnte durch Aufnahmen mit Co $K\alpha$ -Strahlung – hier streut Mangan anomal – ausgeschlossen werden. Die aus den photographischen Aufnahmen ermittelten Gitterkonstanten wurden durch Messungen mit einem Siemens AED-Diffraktometer verbessert (Tabelle 1). In der Äquator-

* Diese Arbeit ist ein Auszug aus der Dissertation von Erich Hädicke, Technische Hochschule München, Januar 1969.

† Gegenwärtige Anschrift: Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen/Rhein, Deutschland.

‡ Das Ergebnis dieser Strukturanalyse wurde auf der 9. Diskussionstagung der Sektion für Kristallkunde in der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft in Bonn (24.4.1967) vorgetragen. (A. Amit, F. Brandl, N. Brodherr, A. Gieren, E. Hädicke, W. Hoppe, R. Huber, M. Röhr, Referate S. 53).

* Es wurde nicht die Standardaufstellung (*Iba*2 bzw. *Ibam*) nach den *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) gewählt, da wir bei der Justierung auf dem Diffraktometer die Kristalldrehachse (hier die Nadelachse) immer *c* nennen. Vertauscht man in der Standardaufstellung *b*- und *c*-Achse, so erhält man *Ic*2*a* = *Ib*2*a* bzw. *Ic**ma* = *Ibma*.

ebene (a^*b^* -Ebene) wurden dazu Reflexe in einer kombinierten $\theta/2\theta$ - φ -Abtastung vermessen. Der a^* -Achse wurde dabei gleichzeitig $\varphi = 0^\circ$ zugeordnet. Die Translation entlang c wurde durch $\theta/2\theta$ -Abtastungen bei mehreren φ -Werten bestimmt.

Tabelle 1. Kristalldaten

$[\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{Co})_2\text{COC}_6\text{H}_5]^- [\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$ Molekulargewicht:
355,32

Orthorhombisch

Raumgruppe $Ib2a$

Punktlagen: $(0, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}) + x, y, z; \bar{x}, y, \bar{z}; x, \frac{1}{2} + y, \bar{z}; \bar{x}, \frac{1}{2} + y, z.$

$$a = 58,266 \pm 7 \text{ \AA}$$

$$b = 11,372 \pm 3 \text{ \AA}$$

$$c = 10,683 \pm 2 \text{ \AA}$$

$$D_x = 1,333 \text{ g cm}^{-3}$$

$$D_m = 1,327 \text{ g cm}^{-3}$$

$$V = 7078,6 \text{ \AA}^3$$

$$Z = 16$$

$$F(000) = 2976$$

Die Dichte, die mit der Schwebemethode gemessen wurde, zeigt, dass 16 Moleküle in der Elementarzelle, d.h. 2 Moleküle in der asymmetrischen Einheit enthalten sind (Tabelle 1).

Die Reflexe im inneren θ -Bereich bis 10° zeigen systematisch sehr schwache Intensitäten für hkl , l gerade: $h - k = 4n + 2$. Dies deutet auf eine nicht streng erfüllte Pseudosymmetrie zwischen den beiden Molekülen der asymmetrischen Einheit.

Die Intensitätsmessungen wurden mit Mo $K\alpha$ -Strahlung durchgeführt, für die der lineare Absorptionskoeffizient unserer Substanz nur $7,97 \text{ cm}^{-1}$ beträgt. An dem kommerziellen Diffraktometer wurden der Kristall-Brennfleck- und der Kristall-Detektor-Abstand

auf je 265 mm vergrößert, um die Reflexe (in Richtung der a -Achse ist die effektive Gitterkonstante 29 \AA) auflösen zu können (vgl. z.B. Arndt & Willis 1966). Wir haben die Messungen mit vollständiger Registrierung der Reflexprofile durchgeführt, um Erfahrungen in bezug auf eine bessere Untergrundkorrektur zu sammeln. Pro Reflex wurden 60–87 Messpunkte ($\theta/2\theta$ -Abtastung: Alexander & Smith 1964) mit einer Schrittweite von $0,02^\circ$ in θ gesammelt.

Die Auswertung der Reflexprofile erfolgte auf einem Telefunkenrechner TR 4 mit einem eigenen Algol-Programm. Die u. U. recht kompliziert strukturierten Reflexprofile wurden dabei zunächst in Braggreflex, Untergrundbereiche und Nachbarreflexe eingeteilt. Dazu wurden die im Profil auftretenden Plateaus durch Vergleich der Differenzen benachbarter Messpunkte mit dem Schwankungsbereich der Poissonstatistik aufgesucht. Auf ähnliche Weise wird dann die Ausdehnung der Untergrundplateaus ermittelt.* Die dann vorgenommene Einteilung wurde graphisch aufgezeichnet und dann visuell nachgeprüft (Fig. 1).

Mit einem $0,49 \times 0,44 \times 0,51 \text{ mm}$ grossen Kristall wurden innerhalb des Bereiches $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ 5292 Reflexprofile vermessen, von denen 714 nicht analysiert werden konnten und deshalb auch nicht verwendet

* Testrechnungen an synthetischen Reflexprofilen (Gaussche Verteilungen, die einem konstanten Untergrund aufgesetzt waren und bei denen die Zählstatistik entsprechend der Poisson-Verteilung durch einen Zufallszahlengenerator simuliert wurde) zeigten, dass Reflexe, deren maximale Intensität 0,3–0,8 mal höher als der experimentell auftretende Untergrund ist, noch von diesem Programm erkannt und korrekt verarbeitet werden.

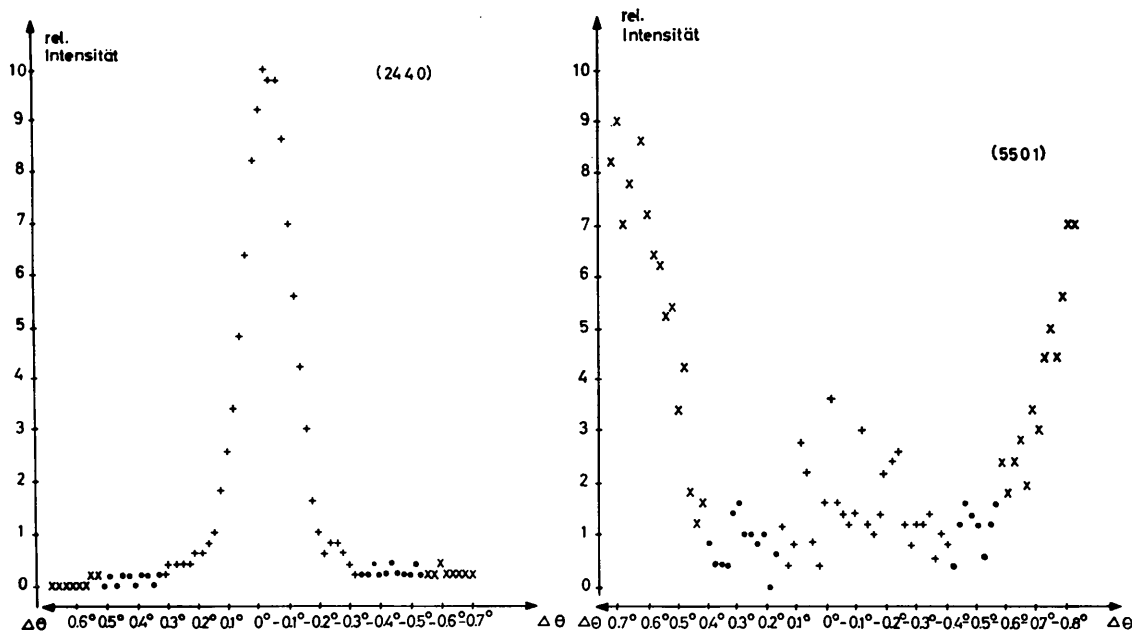


Fig. 1. Auswertung zweier Reflexprofile mit unterschiedlicher Skalierung der Zählraten. Der sehr schwache Reflex (55 0 1) wird gerade noch analysiert. $\times \times \times$: angrenzende Reflexe. $+$ $+$ $+$ $+$: Braggreflex. $\bullet \bullet \bullet \bullet \bullet$: Untergrund.

Tabelle 2. Gemessene und berechnete Strukturaktoren

Die 3 Spalten enthalten von links nach rechts gelesen: $h_i |F_o| \times 10$ und $|F_c| \times 10$. Ein L hinter $|F_o| \times 10$ kennzeichnet nichtbeobachtete Reflexe.

Table with multiple columns containing numerical data for measured and calculated structure factors. The table is organized into several sections, each with a header like 'h_i |F_o| x 10' and '|F_c| x 10'. The data is presented in a grid format with rows and columns of numbers, some with subscripts or superscripts. The table is very dense and covers most of the page.

Tabelle 2 (Fort.)

Table with multiple columns containing numerical data and labels such as H2O, H2O2, H2O3, H2O4, H2O5, H2O6, H2O7, H2O8, H2O9, H2O10, H2O11, H2O12, H2O13, H2O14, H2O15, H2O16, H2O17, H2O18, H2O19, H2O20, H2O21, H2O22, H2O23, H2O24, H2O25, H2O26, H2O27, H2O28, H2O29, H2O30, H2O31, H2O32, H2O33, H2O34, H2O35, H2O36, H2O37, H2O38, H2O39, H2O40, H2O41, H2O42, H2O43, H2O44, H2O45, H2O46, H2O47, H2O48, H2O49, H2O50, H2O51, H2O52, H2O53, H2O54, H2O55, H2O56, H2O57, H2O58, H2O59, H2O60, H2O61, H2O62, H2O63, H2O64, H2O65, H2O66, H2O67, H2O68, H2O69, H2O70, H2O71, H2O72, H2O73, H2O74, H2O75, H2O76, H2O77, H2O78, H2O79, H2O80, H2O81, H2O82, H2O83, H2O84, H2O85, H2O86, H2O87, H2O88, H2O89, H2O90, H2O91, H2O92, H2O93, H2O94, H2O95, H2O96, H2O97, H2O98, H2O99, H2O100. Each row contains a series of numbers and chemical labels.

wurden. Weitere 1064 Reflexe wurden als nicht beobachtet eingestuft (in Tabelle 2 durch *L* gekennzeichnet), da sie zu schwach waren, um vom Reflexuntergrund unterschieden werden zu können. Alle Daten wurden auf einen Referenzreflex skaliert und die Lorentz-Polarisationskorrektur angebracht. Eine Absorptionskorrektur wurde bei dem annähernd würfelförmigen Kristall und dem geringen Absorptionskoeffizienten als nicht notwendig angesehen. Die meisten Rechnungen wurden mit einem IBM-7090-Rechner ausgeführt. Es wurden die Programme des Programmsystems *X-ray 63* (Stewart & High, 1965) benutzt.

Strukturbestimmung

Zur Strukturbestimmung diente die Schweratommethode. Aus der Pattersonsynthese wurden die Lagen der Manganatome bestimmt. Der *y*-Parameter eines Manganatoms (I) wurde willkürlich auf *y*=0,5 gesetzt

und weiterhin festgehalten. Er legte den Ursprung entlang dieser Richtung bei der polaren Raumgruppe fest. Da sich einige Schweratom-Schweratom-Maxima überlappten (fast gleiche *z*-Koordinaten der Mn-Atome), waren die Koordinaten noch sehr ungenau. Erst nach einer Kleinste-Quadrate-Verfeinerung der beiden Manganatomlagen ließen sukzessive dreidimensionale Fouriersynthesen die Lage aller Atome der Anionen erkennen. Differenzfouriersynthesen zeigten auch den Ort der Tetramethylammoniumgruppen. Der *R*-Faktor einer Strukturfaktorrechnung war in diesem Stadium 0,27.

Verfeinerung

Bei der Kleinste-Quadrate-Verfeinerung wurde $\sum(|F_o| - (1/s)|F_c|)^2$ (wobei *1/s* der Skalierungsfaktor ist) minimalisiert. Die Atomformfaktoren wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1962)

Tabelle 3. Die Endparameter und ihre Standardabweichungen (in Klammern)

Die Atomkoordinaten wurden mit 10^4 multipliziert. Die anisotropen Temperaturfaktoren gehen in die Formel mit $\exp[-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)]$ ein und wurden mit 10^5 multipliziert.

MOLEKÜL I

	X	Y	Z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
MN	694 (1)	5000 (0)	6705 (3)	24 (1)	872 (31)	901 (29)	15 (6)	-3 (5)	73 (34)
C(1)	575 (4)	4850(25)	8405(23)	43 (9)	804 (232)	860 (215)	33 (41)	-5 (38)	6(206)
O(1)	364 (3)	4648(28)	8676(18)	31 (6)	3299 (502)	959 (187)	9 (48)	8 (28)	436(259)
C(2)	424 (5)	4521(28)	6125(26)	50(12)	1120 (300)	944 (271)	48 (49)	-13 (46)	-131(230)
O(2)	258 (4)	4170(25)	5646(22)	45 (8)	1896 (318)	1966 (321)	15 (45)	-122 (43)	-494(274)
C(3)	596 (5)	6469(26)	6757(27)	32 (8)	987 (274)	1175 (286)	5 (40)	-11 (41)	232(251)
O(3)	510 (4)	7373(20)	6808(30)	60(11)	911 (227)	3146 (483)	42 (40)	-87 (60)	42(281)
C(4)	728 (4)	4937(25)	9519(22)	23 (6)	739 (192)	1054 (222)	21 (35)	29 (30)	-81(224)
C(5)	732 (4)	4078(22)	10447(24)	31 (8)	668 (206)	1111 (262)	-31 (33)	33 (37)	29(200)
C(6)	868 (4)	4157(25)	11498(23)	40 (9)	948 (243)	846 (231)	-41 (40)	2 (39)	-226(209)
C(7)	1006 (4)	5128(31)	11641(23)	32 (7)	1248 (305)	894 (212)	-17 (46)	42 (35)	-154(261)
C(8)	1015 (5)	5984(28)	10796(27)	40(10)	1165 (310)	1188 (305)	-37 (47)	-3 (46)	-581(270)
C(9)	879 (4)	5913(23)	9699(26)	34 (8)	780 (221)	1332 (323)	-46 (37)	60 (42)	-147(220)
C(10)	907 (6)	4383(71)	5238(35)	26(10)	4114 (980)	1172 (426)	125 (85)	17 (49)	-555(550)
C(11)	903 (9)	3485(39)	6213(87)	66(20)	1364 (456)	5805(1495)	116 (81)	531(160)	60(739)
C(12)	997 (9)	4077(72)	7281(48)	62(22)	3079 (970)	1866 (540)	299(130)	108 (92)	245(654)
C(13)	1062 (5)	5223(62)	6910(76)	15 (7)	2860 (880)	4453(1135)	9 (69)	110 (77)	-1920(880)
C(14)	987 (7)	5411(42)	5531(64)	38(14)	1765 (529)	3560(1037)	-122 (67)	217 (98)	-332(579)
N	231 (3)	6097(24)	2404(23)	21 (6)	1247 (272)	1458 (278)	27 (34)	1 (32)	222(222)
C(15)	463 (6)	6399(48)	2636(58)	24(10)	2622 (733)	5417(1243)	-50 (75)	-67 (93)	1152(850)
C(16)	191(11)	6860(69)	1351(52)	132(35)	4090(1279)	2573 (753)	-141(189)	-113(142)	1551(898)
C(17)	55 (6)	6568(41)	3261(45)	57(17)	1995 (546)	3719 (817)	-96 (78)	272(100)	-1103(597)
C(18)	190 (7)	4795(33)	2204(47)	58(15)	950 (358)	3596 (817)	-51 (61)	99 (92)	8(458)

MOLEKÜL II

	X	Y	Z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
MN'	1827 (1)	2142 (4)	6413 (3)	26 (1)	838 (29)	805 (27)	-26 (5)	-8 (5)	73 (31)
C'(1)	1924 (4)	1906(19)	8162(22)	45 (9)	485 (181)	919 (217)	-20 (32)	-47 (37)	-73(160)
O'(1)	2122 (3)	1559(18)	8530(16)	36 (6)	1267 (207)	1042 (187)	37 (30)	-23 (28)	209(172)
C'(2)	2104 (5)	1718(30)	5827(26)	47(11)	1279 (341)	938 (265)	-20 (50)	-16 (45)	-115(244)
O'(2)	2272 (3)	1439(30)	5409(20)	25 (6)	3181 (455)	1434 (269)	44 (46)	32 (31)	-221(299)
C'(3)	1933 (4)	3582(23)	6634(25)	34 (8)	823 (216)	1107 (270)	-24 (35)	-63 (39)	259(217)
O'(3)	2006 (5)	4502(20)	6881(29)	77(12)	879 (207)	3079 (484)	-118 (42)	-181 (65)	448(273)
C'(4)	1755 (4)	2129(22)	9227(19)	39 (8)	510 (153)	789 (181)	4 (38)	11 (30)	-58(197)
C'(5)	1734 (4)	1324(20)	10158(26)	34 (8)	492 (176)	1211 (273)	28 (31)	-23 (40)	122(186)
C'(6)	1575 (5)	1501(23)	11140(23)	45(10)	744 (219)	791 (225)	-29 (39)	11 (39)	-116(186)
C'(7)	1449 (5)	2486(26)	11229(27)	41(10)	1012 (277)	1195 (289)	-39 (43)	41 (46)	-61(235)
C'(8)	1475 (5)	3336(28)	10324(28)	51(12)	988 (282)	1223 (339)	-11 (49)	-16 (50)	-230(259)
C'(9)	1632 (4)	3148(25)	9246(27)	29 (8)	939 (253)	1272 (302)	28 (37)	-22 (41)	-97(235)
C'(10)	1623 (6)	1828(75)	4754(32)	37(12)	6437(1602)	1134 (386)	-351(125)	-74 (55)	554(658)
C'(11)	1647 (5)	669(40)	5495(43)	32(10)	1980 (498)	2266 (573)	-37 (59)	27 (65)	-1133(457)
C'(12)	1549 (4)	885(26)	6692(31)	17 (6)	1068 (271)	1821 (379)	-53 (34)	-24 (41)	131(286)
C'(13)	1457 (4)	2081(32)	6670(26)	19 (6)	1435 (321)	1488 (323)	34 (43)	-21 (35)	-460(361)
C'(14)	1502 (5)	2663(41)	5490(39)	29 (9)	2409 (578)	1795 (488)	-44 (62)	-75 (55)	242(458)
N'	2256 (4)	3307(24)	2144(21)	38 (8)	1201 (270)	1036 (229)	14 (39)	7 (36)	234(209)
C'(15)	2013 (6)	3657(35)	2400(45)	54(15)	1312 (407)	3260 (761)	60 (69)	193 (87)	455(474)
C'(16)	2321(11)	3800(56)	966(40)	174(40)	3389 (956)	1591 (512)	412(172)	286(122)	1064(601)
C'(17)	2411 (8)	3888(57)	3017(50)	81(24)	3656 (984)	3473 (950)	-96(126)	-369(125)	-1037(807)
C'(18)	2268 (7)	1955(32)	2106(42)	89(21)	876 (331)	2732 (626)	123 (72)	125 (97)	285(395)

entnommen. Die anomale Streuung am Mangan wurde im Endstadium der Verfeinerung mit $\Delta f' = 0,4$ und $\Delta f'' = 0,934$ berücksichtigt. Die Verfeinerung wurde mit Einheitsgewichten durchgeführt. Die Speicherkapazität der Rechenmaschine begrenzte die Zahl der Variablen, die in einer Verfeinerung berücksichtigt werden konnte, auf 180, sodass die zu verfeinernden Parameter auf eine Anzahl Matrizen von höchstens diesem Grade aufgeteilt wurden. Bei jeder Rechnung wurden die Schweratome stets mitverfeinert, da sie den grössten Beitrag zur Struktur liefern. Bei der Rechnung mit isotropen Temperaturfaktoren war es

möglich, beide Anionen und ein Kation gemeinsam zu verfeinern, während das andere Kation festgehalten wurde; beim nächsten Zyklus wurden dann die Kationen ausgetauscht. Bei der Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren musste in 3 Gruppen eingeteilt werden: 2 mal je ein Anion und die Schweratome, schliesslich beide Kationen und die Schweratome.

Ein Dämpfungsfaktor von 0,3 verbesserte bei der Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren die Konvergenz, da die Parameterverschiebungen oft zu gross berechnet wurden und im folgenden Zyklus dann ihr Vorzeichen umkehrten. Der R -Faktor sank auf 0,13.

Bei der Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren wurde zunächst versucht die Block-Diagonal-Näherung (je ein 9×9 Block für die Parameter eines Atoms) zu benutzen, um Rechenzeit zu sparen. Bedingt durch die starke Korrelation vieler Parameter, konnte trotz eines Dämpfungsfaktors von 0,2 keine Konvergenz erzielt werden. Erst die obenbeschriebenen grossen Block-Matrizen lieferten bei einem Dämpfungsfaktor von 0,5 nach 7 Zyklen einen End- R -Faktor von 0,098. Während des letzten Zyklus waren die mittleren Verschiebungen der Parameter $0,1\sigma$. 173 der 1064 nichtbeobachteten Reflexe waren grösser als die hierfür abgeschätzte Obergrenze.

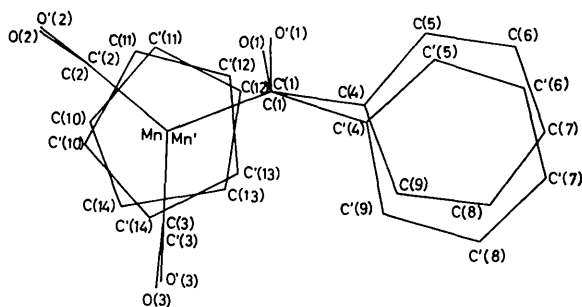


Fig. 2. Projektionen beider Anionen auf die Cyclopentadienylringebenen.

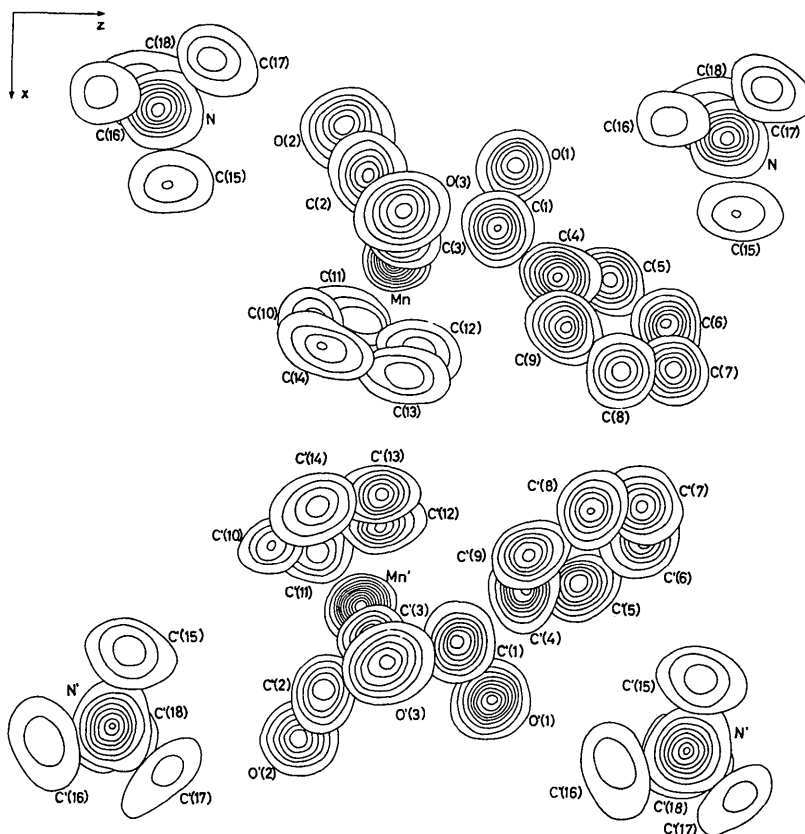


Fig. 3. Elektronendichtekarte. Elektronendichten: Leichtatome von $1 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ in Schritten von $1 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$. Schweratome von $5 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ in Schritten von $4 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$. Die Schnitte sind jeweils durch die Atomlagen gelegt.

Die Schwierigkeiten bei der Verfeinerung klärte eine Untersuchung der Korrelationsmatrix auf. Auffallend grosse Korrelationen (bis zu 0,30) treten zwischen den Parametern der die 5-Ringe bildenden C-Atome auf. Ihre Temperaturfaktoren sind sehr hoch (Tabelle 3). Sie deuten auf einen Drehschwingungsanteil dieser Ringe um ihre Hauptachsen senkrecht zu den Ringebenen oder auf eine Lageordnung. Ausserdem sind in beiden Molekülen die 5-Ringe gegenüber den Carbonylgruppen anders orientiert (Fig. 2). Ihre relative Verdrehung beträgt $15,25^\circ$.

Die nicht besonders grosse, aber stets auftretende (etwa 0,06) Korrelation zwischen analogen Parametern des 1. und des 2. Moleküls, deutet auf eine Symmetriebeziehung zwischen den beiden Molekülen. Um diese nichtkristallographische Pseudosymmetrie aufzuklären, wurde zwischen den beiden Molekülen die beste Transformationsmatrix bestimmt. Alle relativen Koordinaten wurden in Koordinaten eines cartesischen Systems umgeformt. Die Parameter des 1. Moleküls wurden mit denen des 2. Moleküls durch lineare Gleichungen verbunden und die Koeffizienten des Gleichungssystems nach dem Prinzip der kleinsten Quadrate optimiert. Eine Berechnung der Transformationsmatrix ohne 5-Ringe und Tetramethylammoniumgruppen – diese Gruppen zeigen die Pseudosymmetrie deutlich schlechter – lieferte das Transformationsgleichungssystem:

$$\begin{pmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -0,96 & 0,02 & -0,09 \\ 0,11 & 0,95 & -0,03 \\ -0,13 & 0,09 & 1,03 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0,26 \\ -0,27 \\ -0,06 \end{pmatrix}$$

Eine Rückrechnung mit diesen Werten ergab mittlere Lageabweichungen von $0,12 \text{ \AA}$. Wenn alle Atome berücksichtigt werden, beträgt diese Abweichung $0,26 \text{ \AA}$. Die Transformationsmatrix entspricht fast vollkommen der einer Gleitspiegelebene auf $x = \frac{1}{8}$ mit einer Translation bei der Spiegelung um $y = -\frac{1}{4}$.

Fig. 3 zeigt die Elektronendichtekarte, wobei die Schnitte jeweils durch die Atomlagen gelegt wurden.

In Tabelle 2 sind die gemessenen und berechneten Strukturparameter eingetragen. Tabelle 3 enthält die Endparameter und ihre Standardabweichungen. Diese

wurden aus den Diagonalelementen der invertierten Blöcke der Matrix der Normalgleichungen berechnet.

Diskussion

Die Bindungsabstände und die interessanteren Bindungswinkel sind in Fig. 4 angegeben.

Diese xz -Projektion der asymmetrischen Einheit lässt auch erkennen, dass die gewählten Moleküle Spiegelbilder sind. Die beiden Anionen in der asymmetrischen Einheit zeigen eine sehr ähnliche Struktur und bilden jeweils mit einer Tetramethylammoniumgruppe ein Ionenpaar (in Fig. 6 die umrandeten Einheiten). Wir wollen deshalb die gemittelten Bindungslängen und -winkel (Tabelle 4) der Diskussion zugrundelegen. Ihre Standardabweichungen σ wurden aus

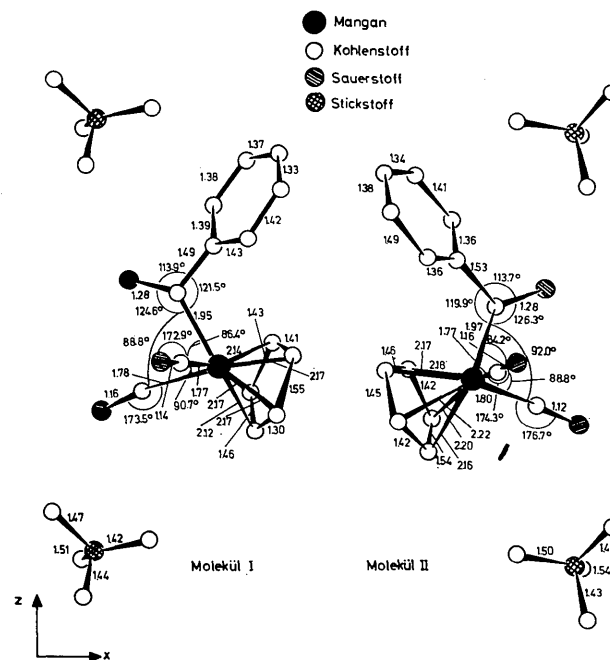


Fig. 4. Bindungsabstände und -winkel der beiden Moleküle in der asymmetrischen Einheit.

Tabelle 4. Gemittelte Bindungslängen und -winkel und ihre Standardabweichungen (in Klammern)

Bindung	Abstand (Å)	Winkel	Grad
Mn–C(1)	1,96 (2)	C(2)–Mn–C(3)	89,7 (1,4)
Mn–C(2)	1,79 (3)	C(1)–Mn–C(2)	90,4 (1,2)
Mn–C(3)	1,77 (3)	C(1)–Mn–C(3)	85,3 (1,2)
C(1)–O(1)	1,28 (3)	Mn–C(1)–O(1)	125,4 (1,8)
C(1)–C(4)	1,51 (3)	Mn–C(1)–C(4)	120,7 (1,8)
		O(1)–C(1)–C(4)	113,8 (2,1)
C(2)–O(2)	1,14 (4)	Mn–C(2)–O(2)	175,1 (2,7)
C(3)–O(3)	1,15 (4)	Mn–C(3)–O(3)	173,6 (2,7)
6-Ring	1,39 (4)	6-Ring	120,0 (2,5)
Mn–5-Ringatome	2,17 (4)		
5-Ring	1,39 (8)	5-Ring	108,0 (4,2)
N–C (Kationen)	1,47 (5)	C–N–C (Kationen)	109,4 (3,3)

$$\frac{1}{\sqrt{n}} \sqrt{\sum_{i=1}^n \sigma_i^2}$$

der Einzelbindungen bzw. Winkel berechnet.

Die Bindungsabstände in den beiden 5-Ringen zeigen erhebliche Schwankungen. Wir führen dies auf die starken thermischen Schwingungen zurück. Die Schweratom-5-Ringatom-Abstände stimmen besser überein. Der 5-Ring ist bis auf $\pm 0,02$ Å planar; sein Abstand vom Mangan beträgt 1,79 Å. Gegenüber dem 5-Ring stehen die zwei Carbonylgruppen und der Carbenligand. Alle Sauerstoffatome übernehmen gemeinsam die negative Ladung des Anions, wie noch später erläutert wird. Der gegenüber 90° verkleinerte Bindungswinkel C(1)–Mn–C(3) von 85° dürfte auf Kristallpackungseffekte zurückzuführen sein.

Die Bindungen, die vom sp^2 -hybridisierten Carbenkohlenstoff C(1) ausgehen, liegen bis auf $\pm 0,004$ Å in einer Ebene. Charakteristisch ist hier der kleine Winkel O(1)–C(1)–C(4) von 113° . Der einer Doppelbindung gegenüberliegende Einfachbindungswinkel beträgt 116° (Tables of Interatomic Distances, Supplement, 1965). Die Bindung Mn–C(1) von 1,96 Å ist wesentlich länger als die Bindungen Mn–Carbonylkohlenstoffe (Mittelwert 1,78 Å). Die Bindung Mn–C(1) scheint jedoch kürzer als eine Mn–C–Einfachbindung zu sein, für die keine experimentellen Angaben verfügbar sind, deren

Länge jedoch auf etwa 2,15 Å (Cotton & Richardson, 1966) geschätzt wird. Eine Zwischenstellung zwischen Doppel- (C=O: 1,23 Å) und Einfachbindung (C–O: 1,43 Å) zeigt die Bindung C(1)–O(1) (1,28 Å). Der Abstand C(1)–C(4) von 1,51 Å ist ein normaler Einfachbindungsabstand zwischen sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffen. Diese Bindungsverhältnisse des Carbenliganden lassen sich mit einer σ -Donorbindung von C(1) zu Mn und durch eine $d_{\pi}-p_{\pi}$ -Rückbindung, die jedoch wesentlich schwächer als bei den Carbonylen ausgebildet ist, erklären. Auch bei den anderen Carbenkomplexen (Baikie, Fischer & Mills, 1967; Mills & Redhouse, 1968) hat sich ergeben, dass bei Carben-Metallbindungen der Doppelbindungsanteil relativ gering ist. Deshalb muss sowohl das Zentralatom (durch Carbonyle) als auch der Carbenkohlenstoff (durch einsame Elektronenpaare an einem seiner Nachbaratome) Möglichkeiten des Ladungsaustausches finden.

Tabelle 5. Kürzeste Abstände zwischen Carbonylsauerstoffen und Kationen (Å)

	O(1)	O(2)	O(3)
N(I)	4,00	4,07	4,61
N(II)	3,85	3,93	4,51

Der Elektronenschub vom Benzoylsauerstoff über das Mangan wird durch Fig. 5 verdeutlicht. Der Diederwinkel um die Mn–C(1)-Bindung scheint dadurch bedingt, dass alle drei Sauerstoffe der Ammoniumgruppe recht nahe kommen. Man kann das Kristallgitter verstehen, wenn die negative Ladung auf alle drei Sauerstoffe verteilt ist. In Tabelle 5 sind ihre kürzesten Abstände zu den Stickstoffatomen der Tetramethylammoniumgruppe angegeben. Der 5- und der 6-Ring stellen sich annähernd parallel ein (Winkel zwischen den beiden Ringen: bei I $18,3^\circ$, bei II $14,2^\circ$). Dadurch können sich Doppelschichten parallel zur bc -Ebene ausbilden, innerhalb derer die

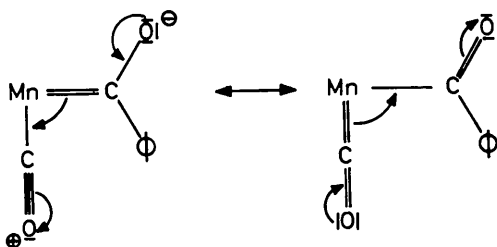


Fig. 5. Mesomerie zwischen Carben- und Benzoylgruppe.

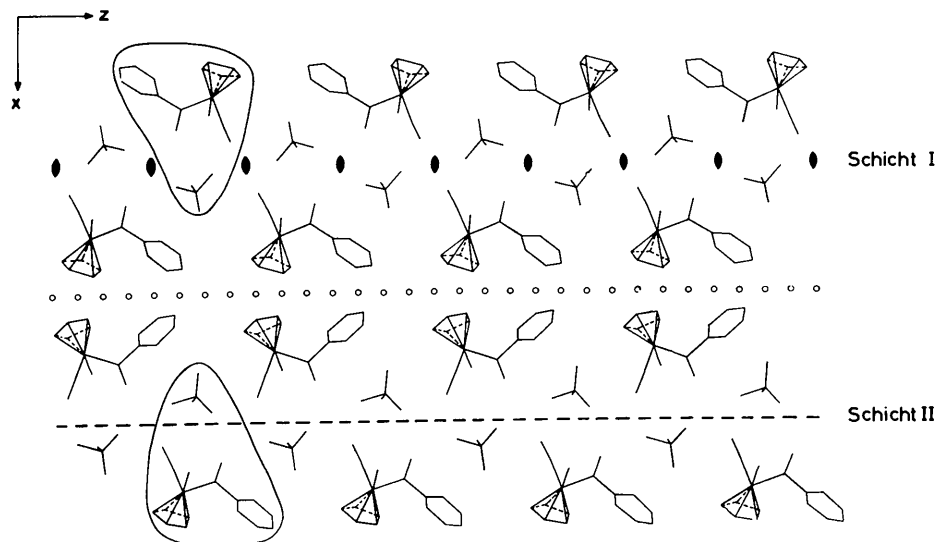


Fig. 6. Schichtstruktur im Kristall. xz -Projektion (Mn: $0 \leq y \leq \frac{1}{2}$) mit Symmetrie- und Pseudosymmetrieeoperationen ($\circ \circ \circ$).

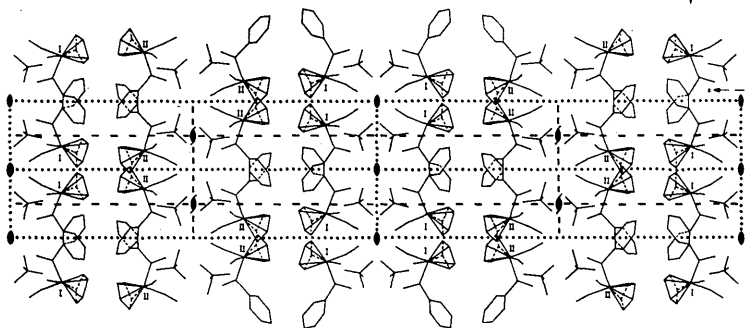


Fig. 7. xz -Projektion der Elementarzelle mit Symmetrieeoperationen.

polaren Gruppen der Anionen (Carbonylgruppen) den Kationen gegenüberstehen. Die Doppelschichten werden nach aussen durch die unpolaren 5- und 6-Ringe begrenzt.

Die Grundeinheit, Anion und ein Kation (in Fig. 6 umrandet) ist in den beiden Doppelschichten im wesentlichen identisch. Die Doppelschichten setzen sich aus Doppelsträngen zusammen. Die beiden Stränge sind in Schicht I durch zweizählige Drehachsen und in Schicht II durch eine Gleitspiegelebene verbunden. In der zweiten Dimension werden sie in der ersten Schicht durch eine Gleitspiegelebene und in der zweiten Schicht durch zweizählige Schraubenachsen vervollständigt (Fig. 7). Nur die beiden angrenzenden Halbschichten werden durch eine Pseudogleitspiegelebene (in Fig. 6: $\circ \circ \circ \circ$) ineinander übergeführt.

Die Tetramethylammoniumgruppen sind nach der Fouriersynthese sehr schlecht in ihrer Lage fixiert. Dass es sich hierbei im wesentlichen um Rotations-schwingungen um den Schwerpunkt (oder entsprechend um eine statistische Lage) handelt, ist aus den niedrigen Temperaturfaktoren der Stickstoffatome zu erkennen.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik unterstützt.

Für diese hochherzige Förderung sprechen wir unseren besten Dank aus.

Literatur

- ALEXANDER, L. E. & SMITH, G. S. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1195.
 ARNDT, U. W. & WILLIS, B. T. M. (1966). *Single Crystal Diffractometry*. Cambridge Univ. Press.
 BAIKIE, P. E., FISCHER, E. O. & MILLS, O. S. (1967). *Chem. Comm.* p. 1199.
 BERNDT, A. F. & MARSH, R. E. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 118.
 COTTON, F. A. & RICHARDSON, D. C. (1966). *Inorg. Chem.* **5**, 1851.
 FISCHER, E. O. & AUMANN, R. (1968). *Chem. Ber.* **101**, 963.
 FISCHER, E. O. & MAASBÖL, A. (1967). *Chem. Ber.* **100**, 2445.
 FISCHER, E. O. & RIEDEL, R. (1968). *Chem. Ber.* **101**, 156.
International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III, pp. 202–204. Birmingham, Kynoch Press.
 MILLS, O. S. & REDHOUSE, A. D. (1968). *J. Chem. Soc. (A)*, p. 642.
 STEWART, J. M. & HIGH, D. (1965). *X-ray 63: Program System for X-ray Crystallography*. Technical Report TR-65-6. Depts. of Chem., Univ. of Washington, Seattle and Univ. of Maryland, College Park.
Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Supplement 1956–1959 (1965). M78s. London: The Chemical Society.