

dere zur Lokalisierung der röntgenographisch nicht zu erkennenden Wasserstoffatome. Die Schlüsselverbindung 1 ist hierfür ein ausgezeichnetes Beispiel (Abb. 2).

Tabelle 2. ^1H - und ^{125}Te -NMR-Daten der neuen Rhenium-Tellur-Komplexe 1, 3–6 und 8 [a].

Verbindung	$\delta(^1\text{H})$	$\delta(^{125}\text{Te})$
[Cp*Re(CO) ₂ H(TeH)] 1 (trans)	–11.34 [TeH, 1 H] –10.60 [ReH, 1 H] 1.71 [C ₅ Me ₅ , 15 H] $^2J(^{125}\text{Te}, ^1\text{H}) = 151\text{ Hz}$	–901.3 $^2J(^{125}\text{Te}, ^1\text{H}) = 16\text{ Hz}$
[(μ - η^1 : η^2 -Te ₂)(Cp*Re(CO) ₂) ₂] 3	1.85 [C ₅ Me ₅ , 15 H] 1.60 [C ₅ Me ₅ , 15 H]	–200.3 434.4
[(μ -Te)(Cp*Re(CO) ₂) ₂] 4	1.89 [C ₅ Me ₅]	613.7
[(μ -Te) ₂ (Cp*Re(CO) ₂) ₂] 5	1.85 [C ₅ Me ₅]	–510.0
[(μ -TeCH ₃)(Cp*Re(CO) ₂) ₂] $^{\oplus}$ PF ₆ [–] 6	2.14 [C ₅ Me ₅ , 30 H] 2.57 [CH ₃ , 3 H]	568.4
[(μ - η^1 : η^1 : η^2 -Te ₂)- [(CpMn(CO) ₂) ₂ Cp*Re(CO) ₂]] 8	4.52 [C ₅ H ₅ , 10 H] 1.50 [C ₅ Me ₅ , 15 H]	848.0

[a] ^1H -NMR: JEOL JNM-GX-270 (270 MHz); Lösungsmittel: 1, 3–5, 8 C₆D₆, 6 CD₂Cl₂, Meßtemperatur: 25°C, δ -Werte relativ zu internem TMS. ^{125}Te -NMR: JEOL JNM-GX-270 (85.2309 MHz); Lösungsmittel: 1, 3–5, 8 [D₈]Toluol, 6 [D₆]Aceton, Meßtemperatur: 1 –30°C, 3–6 und 8 30°C, δ -Werte relativ zu externem (CH₃)₂Te/15% [D₈]Toluol. – Cp= η^5 -C₅H₅; Cp*= η^5 -C₅Me₅.

Arbeitsvorschrift

In einer Quarzglas-Tauchlampenapparatur wird eine Lösung von 1.00 g (2.47 mmol) [(η^5 -C₅Me₅)Re(CO)₃] in 250 mL THF bei 15°C bestrahlt. Während der ca. 90 min Bestrahlungsdauer wird das freigesetzte CO mehrmals aus der Apparatur abgepumpt. Die bräunlich-gelbe Lösung von 2 überführt man in ein mit einem Gaseinleitungsrohr versehenes Schlenkgefäß, in das man dann (extern aus Al₂Te₃/4 N HCl erzeugtes) TeH₂ im Überschuß einleitet. Nach 4 h Rühren unter Lichtausschluß wird eingedampft und der Rückstand an Florisil (100–200 mesh) bei –20°C säulenchromatographiert. *n*-Hexan: farbloses [(η^5 -C₅Me₅)Re(CO)₃]; *n*-Hexan/Toluol (5/1): 1 als langgezogene gelbe Zone; *n*-Hexan/Toluol (3/1): 4 als kurze, hellrote Zone; *n*-Hexan/Toluol (1/1): 5 als rotbraune Zone; Toluol/Diethylether (3/1): 3 als violette Zone. Zur weiteren Reinigung werden die Produkte umkristallisiert. – 1: orangefarbene, lichtempfindliche Mikrokristalle; Ausbeute 120 mg (10%). 4: hellrote Stäbchen; 20 mg (2%). 5: rotbraune, verwachsene Nadeln; 300 mg (24%). 3: schwarze Blättchen; 110 mg (9%).

Eingegangen am 24. Oktober,
ergänzte Fassung am 24. November 1986 [Z 1966]

- [1] Übersicht: W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* 98 (1986) 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 56.
- [2] W. A. Herrmann, H.-J. Kneuper, E. Herdtweck, zitiert in Lit. [1]; H.-J. Kneuper, *Dissertation*, Technische Universität München 1986.
- [3] a) W. A. Herrmann, C. Hecht, M. L. Ziegler, B. Balbach, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 686; b) M. Herberhold, D. Reiner, D. Neugebauer, *Angew. Chem.* 95 (1983) 46; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 59; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 10.
- [4] Vgl. I. M. Blacklaws, E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, H. E. Robertson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 753.
- [5] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen der Komplexe 1, 3, 4 und 8 können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52224, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] W. A. Herrmann, J. Rohrmann, H. Nöth, C. K. Narula, J. Bernal, M. Draux, *J. Organomet. Chem.* 284 (1985) 189.
- [7] W. A. Herrmann, J. Rohrmann, E. Herdtweck, C. Hecht, M. L. Ziegler, O. Serhadli, *J. Organomet. Chem.* 314 (1986) 295.
- [8] O. Scheidsteger, G. Huttner, K. Dehnicke, J. Pebler, *Angew. Chem.* 97 (1985) 434; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 428.
- [9] W. Beck, W. Sacher, U. Nagel, *Angew. Chem.* 98 (1986) 280; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 270.
- [10] E. Guggolz, F. Oberdorfer, M. L. Ziegler, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 1060.

Die Kristallstruktur von Mn₂O₇

Von Arndt Simon*, Richard Dronskowski, Bernt Krebs* und Bernhard Hettich

Professor Oskar Glemser zum 75. Geburtstag gewidmet

Mn₂O₇ ist durch die Untersuchungen von Aschoff^[1] seit 1860 bekannt. Wichtige Erkenntnisse über Darstellung und Eigenschaften der Verbindung verdankt man der Arbeit von Glemser und Schröder^[2], vgl. auch [3]. Bei Raumtemperatur ist Mn₂O₇ ein flüchtiges, dunkelrotes Öl, das bei 5.9°C zu roten, in der Aufsicht grün reflektierenden Kristallen erstarrt. Die Verbindung detoniert beim Erwärmen über 55°C, durch Schlag oder beim Kontakt mit organischen Verbindungen.

Die Eigenschaften von Mn₂O₇ legen auch für den kondensierten Zustand eine Molekülstruktur mit Paaren aus eckenverknüpften MnO₄-Tetraedern nahe^[4]. Der zunächst vorgeschlagene gemittelte Abstand $d(\text{Mn}-\text{O}) = 165\text{ pm}$ ^[4] wurde durch die neueren Werte $d(\text{Mn}=\text{O}) = 158\text{ pm}$ und $d(\text{Mn}-\text{O}) = 176\text{ pm}$ für terminale bzw. verbrückende O-Atome abgelöst, die Trömel^[5] über Bindungslänge-Bindungsstärke-Betrachtungen voraussagte. IR-Spektren von Mn₂O₇, das bei 12 K aus der Gasphase abgeschieden wurde, lassen auf einen Winkel Mn-O-Mn von 150 bis 160° schließen^[6].

Einkristalle von Mn₂O₇ für röntgenographische Untersuchungen können nach Bridgman auf einem Diffraktometer gezüchtet werden^[7], wenn die Röntgen-Kapillare nach der Beschickung mit flüssigem Mn₂O₇ umgehend gekühlt wird. Das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse ist in den Abbildungen 1 und 2 wiedergegeben. Mn₂O₇ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle^[8]. Die aus den Röntgendaten berechnete Dichte bei –30°C, $\rho_{-30} = 2.79\text{ g cm}^{-3}$, ist deutlich größer als die gemessene Dichte der Flüssigkeit $\rho_{+20} = 2.396\text{ g cm}^{-3}$ ^[2].

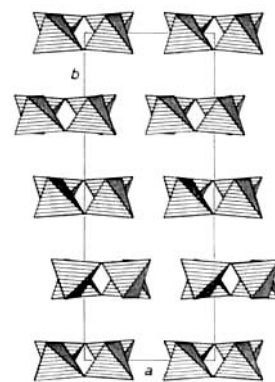


Abb. 1. Projektion der Kristallstruktur von Mn₂O₇ längs [001] mit Polyederdarstellung für die Moleküle [12].

Die Abstände zwischen den Mn-Atomen und den verbrückenden O-Atomen betragen 177.0(3) pm und stimmen daher mit den zuvor abgeschätzten Bindungslängen^[5] ausgezeichnet überein. Auch der Mittelwert der Abstände zwischen den Mn- und den terminalen O-Atomen, 159.5(8) pm, entspricht der Voraussage. Bei genauerer Betrachtung

[*] Prof. Dr. A. Simon, R. Dronskowski, B. Hettich
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80
Prof. Dr. B. Krebs
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 36, D-4400 Münster

fällt auf, daß die Bindungen zwischen den Mn-Atomen und den terminalen O-Atomen, die in der Mn1-OA-Mn2-Ebene liegen, geringfügig kürzer sind (158.5(3) pm) als die zwischen Mn- und restlichen terminalen O-Atomen (160.0(4) pm). Diese Abstandsdifferenzierung kann zwanglos mit der elektrostatischen Abstoßung zwischen den Mn-Atomen erklärt werden.

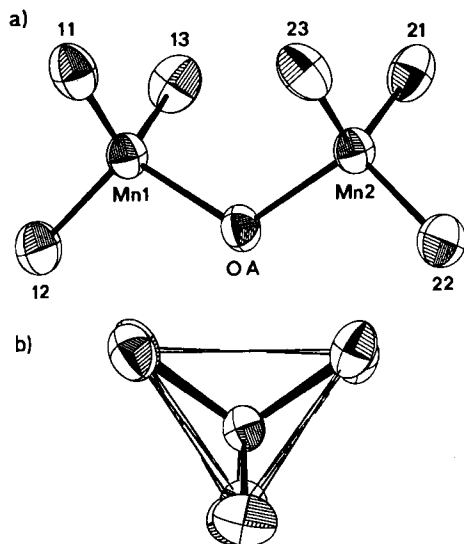


Abb. 2. Molekülstruktur von Mn_2O_7 (ORTEP II, Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). a) Blickrichtung wie in Abbildung 1. b) Newman-Projektion entlang der Mn1-Mn2-Achse. Die bezüglich Librationen der MnO_4 -Tetraeder korrigierten Mn-O-Bindungslängen [pm] (Standardabweichung 0.3 pm) für die Mn1/Mn2 bzw. Mn3/Mn4 enthaltenden, symmetrieabhängigen Moleküle sind: Mn1-OA 177.0, Mn1-O11/13 160.5, Mn1-O12 158.9, Mn2-OA 177.0, Mn2-O21/23 159.6, Mn2-O22 158.4, Mn3-OB 177.3, Mn3-O31/33 160.0, Mn3-O32 158.4, Mn4-OB 176.6, Mn4-O41/43 159.9, Mn4-O42 158.2. Die Mn-O-Mn-Winkel an OA und OB betragen $120.7(2)^\circ$. Alle Brückenatome einschließende Winkel liegen zwischen 107.8 und 108.4° , die restlichen zwischen 110.3 und 111.3° .

Der Bindungswinkel Mn-O-Mn ist mit 120.7° erheblich kleiner als der, der für (amorphe?) Mn_2O_7 -Filme bestimmt wurde^[6]. Möglicherweise widersprechen sich jedoch beide Ergebnisse nicht. Im Kristall führt der kleine Winkel zur intramolekularen Bildung einer nido-oktaedrischen Anordnung für das verbrückende O-Atom, sowie vier terminale O-Atome (vgl. Abb. 2b), die intermolekular durch ein weiteres O-Atom zum Oktaeder ergänzt wird.

Damit deutet sich bereits an, daß die Mn_2O_7 -Moleküle so gepackt sind, daß alle O-Atome die Anordnung einer dichtesten Kugelpackung einnehmen. Tatsächlich läßt sich der Mn_2O_7 -Struktur ein fcc-Gitter der O-Atome einbeschreiben; die realen Positionen der O-Atome weichen im Mittel um 24 ± 5 pm (Kontraktion der mit Mn besetzten benachbarten Tetraederlücken) von den idealen Gitterpo-

sitionen ab. Die Bildung einer dichtesten Packung macht die ungewöhnliche Zunahme der Dichte von Mn_2O_7 bei der Kristallisation plausibel.

Ein Vergleich der Kristallstrukturen von Mn_2O_7 , Tc_2O_7 und Re_2O_7 ergibt interessante Entsprechungen und Verschiedenheiten: In Tc_2O_7 ^[10] treten zwar gleichfalls isolierte Moleküle M_2O_7 mit tetraedrisch umgebenen M-Atomen auf; der M-O-M-Winkel ist jedoch 180° . Das Molvolumen von Tc_2O_7 ($86.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$) ist erheblich größer als das von Mn_2O_7 ($79 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$). Dagegen findet man für die Raumnetzstruktur von Re_2O_7 ^[11] mit tetraedrisch und oktaedrisch umgebenen Re-Atomen ein Molvolumen von $78 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, das dem von Mn_2O_7 sehr nahe kommt. Dieser Vergleich zeigt, daß Tc_2O_7 in der Reihe der Verbindungen eine Sonderstellung einnimmt, die z. B. Umwandlungen unter Druck erwarten läßt.

Arbeitsvorschrift

Ca. 50 mg KMnO_4 wurden mit H_2SO_4 (+20% SO_3) versetzt. Nach kurzer Zeit schied sich Mn_2O_7 als dunkler, öliges Ring um das Reaktionsgemisch ab und wurde in eine sorgfältig gereinigte Röntgen-Kapillare gesaugt (0.2 mm \varnothing , 20 mm zusammenhängende Flüssigkeitssäule). Die (offene) Kapillare wurde sofort mit flüssigem N_2 gekühlt, um eine Unterbrechung der Substanzsäule durch entstehende O_2 -Bläschen zu verhindern, und anschließend bei -10°C auf ein Vierkreisdiffraktometer montiert. Geeignete, nahezu nach [001] in Richtung der Röhrenachse orientierte Einkristalle wurden im Temperaturgefälle $-10/+20^\circ\text{C}$ erhalten [7] und unter ständiger röntgenographischer Beobachtung durch Pendeln der Temperatur zwischen ca. 0 und 5°C verbessert.

Eingegangen am 30. Oktober,
veränderte Fassung am 12. November 1986 [Z 1974]

- [1] H. Aschoff, *Ann. Phys. Chem. Ser. 2* 111 (1860) 217, 224.
- [2] O. Glemser, H. Schröder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 271 (1953) 293.
- [3] A. Simon, F. Feher, *Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem.* 38 (1932) 137.
- [4] B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 380 (1971) 146.
- [5] M. Trömel, *Acta Crystallogr. Sect. B* 39 (1983) 664; die Bindungslänge-Bindungsstärke-Beziehung wurde mit Strukturdaten abgeleitet, die nicht hinsichtlich der Verfälschung der Abstände (Bindungsverkürzung) durch Schwingungen der Atome korrigiert waren. Die entsprechenden, nicht korrigierten Abstände in Mn_2O_7 betragen für das MnO_4 -Tetraeder $d(\text{Mn-O}) = 176.2(3)$, $157.5(3)$ und $2\text{mal } 158.8(3) \text{ pm}$.
- [6] W. Levason, J. S. Ogden, J. W. Turff, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 2699.
- [7] A. Simon, H.-J. Deiseroth, E. Westerbeck, B. Hillenkötter, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 423 (1976) 203.
- [8] Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14); $Z=8$, $a=679.56(4)$, $b=1668.68(16)$, $c=945.39(29) \text{ pm}$, $\beta=100.20(1)^\circ$ (aus modifizierten Guinier-Aufnahmen [9] bei -30°C); 3325 Reflexe, davon 2310 mit $F_0 \geq 3\sigma(F_0)$ (CAD4-Diffraktometer, -30°C); Strukturlösung mit direkten Methoden in Pc , Verfeinerung in $P2_1/c$ (SHELXTL); $R_{\text{miniso}}=0.043$, $R_w=0.039$, $R'=0.065$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52169, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] A. Simon, *J. Appl. Crystallogr.* 3 (1970) 11; *ibid.* 4 (1971) 138.
- [10] B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 380 (1971) 146.
- [11] B. Krebs, A. Müller, H. H. Beyer, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 436.
- [12] R. X. Fischer, *J. Appl. Crystallogr.* 18 (1985) 258.