

Heinrich Vahrenkamp

## Zum *trans*-Effekt an oktaedrischen Komplexen: Die Kristallstruktur von $\text{Cl-Mn(CO)}_4\text{P(C}_6\text{H}_5)_3$

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München

(Eingegangen am 12. Oktober 1970)

$\text{Cl-Mn(CO)}_4\text{P(C}_6\text{H}_5)_3$  kristallisiert triklin mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Das Manganatom hat oktaedrische Koordination. Das Molekül besitzt die schon aus seinem IR-Spektrum abgeleitete *cis*-Anordnung der Liganden. Die Abstände  $\text{Mn-Cl}$  (2.36 Å) und  $\text{Mn-P}$  (2.40 Å) entsprechen recht genau den geschätzten Einfachbindungsängen. Demnach tritt keine relevante  $\text{Mn}\rightarrow\text{P}$ -Rückbindung auf, und der  $\pi$ -Bindungsanteil ist hier auf die beiden dem Chlor und Phosphor gegenüberliegenden sehr kurzen (1.75 Å)  $\text{Mn-C}$ -Bindungen lokalisiert. Dagegen verteilt sich bei den beiden anderen, zueinander *trans*-ständigen CO-Gruppen die Rückbindung auf beide  $\text{Mn-C}$ -Bindungen (durchschnittlich 1.84 Å), die dadurch um 0.09 Å länger werden.

### The *trans*-Effect in Octahedral Complexes: Crystal Structure of $\text{Cl-Mn(CO)}_4\text{P(C}_6\text{H}_5)_3$

$\text{Cl-Mn(CO)}_4\text{P(C}_6\text{H}_5)_3$  crystallizes in the triclinic system with two molecules in the unit cell. The coordination of the manganese atom is octahedral. The *cis* arrangement of ligands already deduced from the i. r. spectrum of the molecule is confirmed. The distances  $\text{Mn-Cl}$  (2.36 Å) and  $\text{Mn-P}$  (2.40 Å) correspond closely to the estimated single bond lengths. Therefore no relevant  $\text{Mn}\rightarrow\text{P}$  back donation occurs, and the  $\pi$ -bonding component is localized in the two very short (1.75 Å)  $\text{Mn-C}$  bonds lying opposite to the chlorine and phosphorus atoms. On the other hand the two other CO groups, which are *trans* to each other, share the back donation, so that these two  $\text{Mn-C}$  bonds (average 1.84 Å) become 0.09 Å longer.

Bei den oktaedrischen Carbonylderivaten von Metallen der sechsten Nebengruppe liegen ausführliche strukturelle<sup>1)</sup> und chemische<sup>2)</sup> Untersuchungen über den Einfluß der Substitution von CO-Gruppen durch Zweielektronen-Donoren vor. Auch sind bereits die Kristallstrukturen von mono-, di- und trisubstituierten Derivaten der Metallcarbonyle,  $(\text{CO})_5\text{MD}^3)$ ,  $(\text{CO})_4\text{MD}_2^4)$  und  $(\text{CO})_3\text{MD}_3^5)$ , beschrieben worden. Dagegen sind von Mangan, Technetium und Rhenium fast nur Strukturen vom Typ

1) E. W. Abel und F. G. A. Stone, Quart. Rev. (chem. Soc., London) **23**, 325 (1969).

2) T. A. Manuel in Advances in Organometallic Chemistry **3**, 181 (1965), herausgegeben von F. G. A. Stone und R. West, Academic Press, New York.

3) H. J. Plastas, J. M. Stewart und S. O. Grim, J. Amer. chem. Soc. **91**, 4326 (1969).

4) O. S. Mills und A. D. Redhouse, J. chem. Soc. [London] A **1969**, 1274.

5) Vgl. F. A. Cotton und M. D. La Prade, J. Amer. chem. Soc. **91**, 7000 (1969), sowie darin zitierte Arbeiten.

(CO)<sub>5</sub>MnX bekannt, wobei X jeweils ein Einelektronen-Donator ist<sup>6-10</sup>. In diesen Verbindungen ist Mn→X-Rückbindung möglich, falls die Liganden X über geeignete freie π-Orbitale verfügen. Gleiches gilt für die Mn→D-Rückbindung in substituierten Komplexen wie XMn(CO)<sub>4</sub>D und XMn(CO)<sub>3</sub>D<sub>2</sub>. Daher ist die Frage von Interesse, inwieweit X und D mit den CO-Gruppen um die π-Bindung vom Metall zu den Liganden konkurrieren können und wie sich durch Variation von X und D das Ausmaß des π-Anteils in den einzelnen Metall-Ligand-Bindungen verändern läßt. Die schwingungsspektroskopische Bestimmung von C—O-Valenzkraftkonstanten in Penta<sup>11</sup>- und Tetracarbonylmangan-Komplexen<sup>12</sup> lieferte bis jetzt indirekte Information zu dieser Fragestellung. Um unmittelbaren Aufschluß über die Bindungsverhältnisse am Metallatom zu erhalten, wurde deshalb die Kristallstruktur von Tetracarbonyl(triphenylphosphin)-mangan(I)-chlorid (**1**) untersucht.



### 1

## Beschreibung der Struktur

**1** kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. Die Zelldimensionen sind  $a = 9.970$ ,  $b = 11.765$ ,  $c = 9.636$  (alle  $\pm 0.004$ ) Å;  $\alpha = 92.04$ ,  $\beta = 96.71$ ,  $\gamma = 73.22$  (alle  $\pm 0.01$ ) Grad;  $d_{\text{ber.}} = 1.46$ ,  $d_{\text{gef.}} = 1.43$  g·cm<sup>-3</sup>. Die Struktur wurde mit der Schweratom-Methode gelöst und nach dem Vollmatrix-Kleinste-Quadrate-Verfahren bis zu  $R$ -Werten von  $R_1 = 7.8\%$  und  $R_2 = 8.3\%$  verfeinert.

In Tab. 1 sind die atomaren Parameter von **1** angegeben, Tab. 2 enthält die Bindungsabstände im Molekül, Tab. 3 die wichtigsten intramolekularen Winkel. Die Abbild. zeigt eine Projektion von **1** auf die kristallographische  $ab$ -Ebene.

Die Moleküle von **1** liegen in der *cis*-Konfiguration vor (vgl. Abbild.), die schon aus dem IR-Spektrum abgeleitet wurde<sup>13</sup>. Die Koordination des Manganatoms ist pseudooktaedrisch. Signifikante Abweichungen von den idealen Oktaederwinkeln zeigen nur die Winkel P—Mn—C(4) (97°) und P—Mn—C(3) (172°). Sie lassen erkennen, daß durch sterische Hinderung zwischen einem Phenylring und C(4) bzw. O(4) der Phosphinligand in Richtung auf das Chloratom hin ausweicht. Die sterische Spannung am Phosphor ist jedoch gering, denn alle drei CPC-Winkel sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich und mit 103° identisch mit den CPC-Winkeln im freien Triphenylphosphin<sup>14</sup>. Die drei MnPC-Winkel werden dadurch mit durchschnittlich

<sup>6</sup>) R. F. Bryan, P. T. Greene und A. R. Manning, Abstracts of the American Crystallographic Association, Seattle, Wash., März 1969, No. M 6.

<sup>7</sup>) S. J. LaPlaca, W. C. Hamilton und J. A. Ibers, Inorg. Chem. **3**, 1941 (1964).

<sup>8</sup>) R. F. Bryan, J. chem. Soc. [London] A **1968**, 696.

<sup>9</sup>) F. W. B. Einstein, H. Luth und J. Trotter, J. chem. Soc. [London] A **1967**, 89.

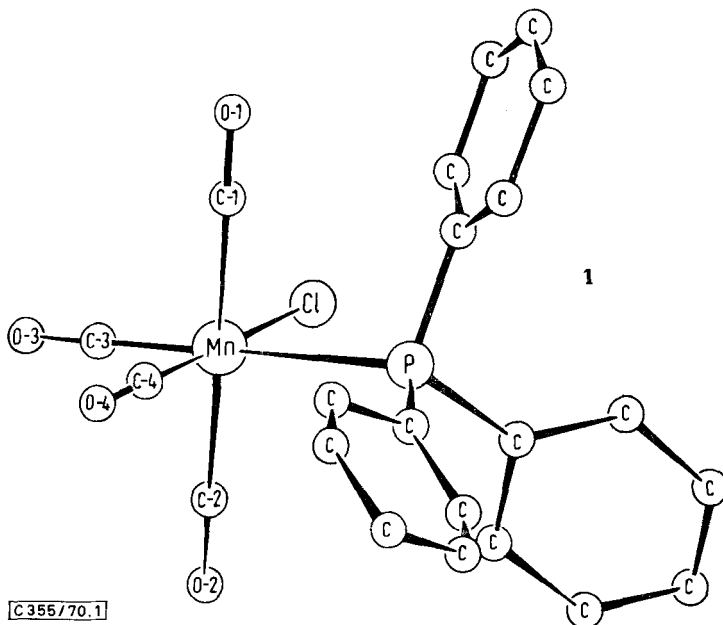
<sup>10</sup>) Vgl. N. I. Gapotchenko, N. V. Alekseev, A. B. Autonova, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova, I. A. Ronova und Y. T. Struchkov, J. organomet. Chem. **23**, 525 (1970).

<sup>11</sup>) J. Dalton, I. Paul, J. G. Smith und F. G. A. Stone, J. chem. Soc. [London] A **1968**, 1195.

<sup>12</sup>) E. W. Abel, J. Dalton, I. Paul, J. G. Smith und F. G. A. Stone, J. chem. Soc. [London] A **1968**, 1203.

<sup>13</sup>) W. Hieber, G. Faulhaber und F. Theubert, Z. anorg. allg. Chem. **314**, 125 (1962).

<sup>14</sup>) J. J. Daly, J. chem. Soc. [London] **1964**, 3799.

Molekulare Konfiguration von  $\text{Cl-Mn(CO)}_4\text{P(C}_6\text{H}_5)_3$  (1)

$115^\circ$  deutlich größer als der Tetraederwinkel. Ebenfalls unverändert gegenüber dem freien Triphenylphosphin sind die  $\text{P-C}$ -Bindungslängen von  $1.83 \text{ \AA}$ . Gleiche Beobachtungen werden an anderen Übergangsmetall-Triphenylphosphin-Komplexen gemacht<sup>4)</sup>.

Die Phenylgruppen sind planar. Die Abweichungen der einzelnen C-Atome von den berechneten „besten“ Ebenen sind in keinem Falle größer als  $0.01 \text{ \AA}$ . Das Phosphoratom dagegen ist von allen drei Phenyl-Ebenen um  $0.06 \text{ \AA}$  entfernt. Die durchschnittliche  $\text{C-C}$ -Bindungslänge beträgt in allen drei Ringen  $1.41 \text{ \AA}$  und entspricht damit dem Wert des Benzols von  $1.40 \text{ \AA}$ . Die vier  $\text{MnCO}$ -Winkel weichen nicht signifikant von  $180^\circ$  ab. Die  $\text{Mn-CO}$ -Gruppen sind damit als kollinear anzusehen.

### Die Bindungsverhältnisse am Manganatom

Nach der MO-Theorie der Übergangsmetalle<sup>15)</sup> stehen dem Manganatom bei oktaedrischer Koordination drei gefüllte  $t_{2g}$ -Orbitale zur  $\pi$ -Rückbindung in den drei Raumrichtungen zur Verfügung. Demnach konkurrieren um ein  $\pi$ -Elektronenpaar jeweils die zwei zueinander *trans*-ständigen Liganden. Während nun die CO-Gruppen durch ihre freien  $\pi^*$ -Orbitale sehr gut zur Rückbindung geeignet sind<sup>1)</sup>, ist die  $\pi$ -Akzeptorfähigkeit des Triphenylphosphins umstritten<sup>16,17)</sup>.  $\text{Mn} \rightarrow \text{Cl}$ -Rückbindung ist dagegen nicht zu erwarten, da das Chlor nur über gefüllte p-Orbitale geeigneter Energie verfügt.

<sup>15)</sup> B. N. Figgis, Introduction to Ligand Fields, Kap. 8, Interscience, New York 1966.

<sup>16)</sup> R. J. Angelici und M. D. Malone, Inorg. Chem. 6, 1731 (1967).

<sup>17)</sup> W. A. G. Graham, Inorg. Chem. 7, 315 (1968).

Tabelle 1. Atomparameter von  $\text{Cl-Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (**1**) (Standardabweichung der letzten Stellen in Klammern)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i>
Mn	0.2256 (2)	0.0483 (2)	0.2315 (2)	a)
Cl	0.0961 (4)	0.1392 (3)	0.0230 (4)	a)
P	0.1425 (3)	0.2387 (3)	0.3399 (3)	a)
O (1)	-0.0219 (10)	-0.0198 (8)	0.3183 (10)	8.8 (3)
O (2)	0.4796 (10)	0.0939 (8)	0.1375 (10)	7.8 (2)
O (3)	0.2962 (9)	-0.1734 (9)	0.0701 (10)	8.0 (2)
O (4)	0.4021 (10)	-0.0777 (8)	0.4773 (10)	8.1 (2)
C (1)	0.0720 (15)	0.0087 (12)	0.2821 (14)	7.0 (3)
C (2)	0.3847 (14)	0.0820 (11)	0.1747 (13)	5.9 (3)
C (3)	0.2661 (14)	-0.0843 (13)	0.1358 (14)	7.0 (3)
C (4)	0.3320 (14)	-0.0264 (12)	0.3781 (15)	6.8 (3)
C (11)	0.2335 (10)	0.2564 (9)	0.5118 (11)	4.4 (2)
C (12)	0.2833 (12)	0.3552 (10)	0.5443 (12)	5.5 (3)
C (13)	0.3503 (13)	0.3652 (11)	0.6865 (14)	6.8 (3)
C (14)	0.3551 (13)	0.2781 (12)	0.7841 (14)	6.8 (3)
C (15)	0.3062 (13)	0.1846 (11)	0.7525 (13)	6.0 (3)
C (16)	0.2399 (12)	0.1696 (10)	0.6139 (12)	5.5 (3)
C (21)	0.1512 (11)	0.3682 (9)	0.2457 (10)	4.2 (2)
C (22)	0.0310 (12)	0.4659 (10)	0.2228 (12)	5.1 (3)
C (23)	0.0463 (13)	0.5692 (10)	0.1521 (12)	5.8 (3)
C (24)	0.1722 (13)	0.5648 (11)	0.1090 (12)	5.9 (3)
C (25)	0.2969 (14)	0.4695 (12)	0.1324 (13)	6.5 (3)
C (26)	0.2835 (12)	0.3660 (10)	0.2024 (12)	5.6 (3)
C (31)	-0.0463 (11)	0.2733 (9)	0.3716 (11)	4.2 (2)
C (32)	-0.1449 (12)	0.2611 (10)	0.2578 (12)	5.4 (3)
C (33)	-0.2949 (14)	0.2851 (11)	0.2758 (14)	6.6 (3)
C (34)	-0.3370 (13)	0.3170 (11)	0.4101 (14)	6.5 (3)
C (35)	-0.2388 (13)	0.3297 (10)	0.5203 (13)	5.9 (3)
C (36)	-0.0912 (11)	0.3076 (9)	0.5007 (11)	4.8 (2)

a) Die anisotropen Temperaturfaktoren sind

	$B_{11}$	$B_{22}$	$B_{33}$	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{23}$
Mn	0.0136 (3)	0.0078 (2)	0.0133 (3)	-0.0042 (2)	0.0016 (2)	-0.0007 (2)
Cl	0.0218 (6)	0.0139 (4)	0.0164 (5)	-0.0055 (4)	0.0029 (4)	0.0000 (3)
P	0.0111 (5)	0.0083 (3)	0.0095 (4)	-0.0036 (3)	0.0009 (4)	0.0004 (2)

In **1** sollte demnach eine Mn-Cl-Einfachbindung vorliegen und der gesamte  $\pi$ -Bindungsanteil in dieser Raumrichtung sollte auf die zum Chlor *trans*-ständige Mn-C(4)-Bindung konzentriert sein. Tatsächlich gehört diese Bindung mit 1.75 Å zu den kürzesten bekannten Mn-C-Bindungen<sup>9,18)</sup> und kann damit als Mn-C-Doppelbindung bezeichnet werden. Diese an **1** gewonnenen qualitativen Befunde werden durch eine ausführliche LCAO-MO-SCF-Rechnung an  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$ <sup>19)</sup> bestätigt. Danach liegt in diesem Molekül eine reine Mn-Cl- $\sigma$ -Bindung vor und alle fünf Mn-C- $\sigma$ -Bindungen sind gleich stark, während jedoch in der Mn-C-Bindung *trans* zum Cl-Atom der  $\pi$ -Bindungsanteil um 50% höher ist als in den anderen Mn-C-Bindungen. Die Bindung Mn-C(3) *trans* zum Phosphinliganden ist in **1** ebenfalls nur 1.75 Å lang. Daraus muß geschlossen werden, daß auch hier die  $\pi$ -Bindung auf

<sup>18)</sup> L. F. Dahl und C. H. Wei, Acta crystallogr. [Copenhagen] **16**, 611 (1963).

<sup>19)</sup> R. F. Fenske und R. L. De Kock, Inorg. Chem. **9**, 1053 (1970).

Tabelle 2. Bindungslängen von  $\text{Cl-Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (I) (Standardabweichung der letzten Stellen in Klammern)

Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]
Mn—Cl	2.358 (5)	C (11)—C (12)	1.40 (2)
Mn—P	2.398 (4)	C (12)—C (13)	1.46 (2)
Mn—C (1)	1.819 (15)	C (13)—C (14)	1.40 (2)
Mn—C (2)	1.859 (13)	C (14)—C (15)	1.33 (3)
Mn—C (3)	1.752 (14)	C (15)—C (16)	1.44 (2)
Mn—C (4)	1.752 (15)	C (16)—C (11)	1.43 (2)
C (1)—O (1)	1.16 (2)	C (21)—C (22)	1.39 (2)
C (2)—O (2)	1.08 (2)	C (22)—C (23)	1.46 (2)
C (3)—O (3)	1.19 (2)	C (23)—C (24)	1.33 (2)
C (4)—O (4)	1.18 (2)	C (24)—C (25)	1.40 (2)
		C (25)—C (26)	1.46 (2)
		C (26)—C (21)	1.40 (2)
P—C (11)	1.822 (18)	C (31)—C (32)	1.41 (2)
P—C (21)	1.828 (17)	C (32)—C (33)	1.44 (2)
P—C (31)	1.835 (19)	C (33)—C (34)	1.41 (3)
		C (34)—C (35)	1.38 (2)
		C (35)—C (36)	1.43 (2)
		C (36)—C (31)	1.38 (2)

Tabelle 3. Bindungswinkel von  $\text{Cl-Mn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  (I) (Standardabweichung der letzten Stellen in Klammern)

Winkel	[Grad]	Winkel	[Grad]
Cl—Mn—P	86.55 (14)	Cl—Mn—C (4)	175.3 (4)
Cl—Mn—C (1)	92.7 (3)	P—Mn—C (3)	172.3 (3)
Cl—Mn—C (2)	87.2 (4)	C (1)—Mn—C (2)	177.2 (5)
Cl—Mn—C (3)	86.4 (4)		
P—Mn—C (1)	89.6 (3)	Mn—P—C (11)	115.9 (4)
P—Mn—C (2)	93.2 (4)	Mn—P—C (21)	117.3 (3)
P—Mn—C (4)	97.3 (3)	Mn—P—C (31)	112.2 (4)
C (1)—Mn—C (3)	87.6 (4)	C (11)—P—C (21)	102.5 (6)
C (1)—Mn—C (4)	90.0 (4)	C (11)—P—C (31)	103.2 (6)
C (2)—Mn—C (3)	89.6 (5)	C (21)—P—C (31)	104.2 (5)
C (2)—Mn—C (4)	90.0 (4)		
C (3)—Mn—C (4)	89.8 (4)	Mn—C (1)—O (1)	177.2 (4)
		Mn—C (2)—O (2)	175.0 (5)
		Mn—C (3)—O (3)	178.5 (5)
		Mn—C (4)—O (4)	178.9 (4)

der dem Phosphor abgewandten Seite des Manganatoms lokalisiert ist. Damit verbleibt Mn—P als  $\sigma$ -Bindung mit nur vernachlässigbar kleinem Doppelbindungsanteil.

Die Diskussion der Mn—Cl- und Mn—P-Bindungslängen erhärtet diese Befunde. Der Radius des Mangans in  $\text{Mn}^{\text{I}}$ -Komplexen läßt sich zu  $1.37 \pm 0.02$  Å abschätzen, wenn man von den Mangan-Halogen-Abständen in  $\text{ClMn}(\text{CO})_5$ <sup>19)</sup>,  $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ <sup>19)</sup> und  $[\text{BrMn}(\text{CO})_4]_2$ <sup>18)</sup> die Radien der Halogenatome<sup>20)</sup> subtrahiert oder wenn man die Mn—C-Bindungslängen in Cyclopentadienyl-Komplexen zugrundelegt<sup>21)</sup>. Derselbe Wert ergibt sich, wenn man von der Mn—Cl-Bindungslänge von 2.36 Å in 1

<sup>20)</sup> L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Kap. 7, Verlag Chemie, Weinheim 1964.

<sup>21)</sup> M. J. Bennet und R. Mason, Nature [London] **205**, 760 (1965).

den Radius des Chloratoms von 0.99 Å abzieht. Aus den P—C-Abständen in Organophosphinen<sup>14,22)</sup> errechnet sich der Einfachbindungsradius des Phosphors zu  $1.08 \pm 0.02$  Å. Daß dieser Wert auch für vierbindigen Phosphor Gültigkeit hat, folgt aus der oben erwähnten Tatsache, daß die P—C-Abstände im freien wie im komplexgebundenen Triphenylphosphin gleich sind. In **1** entsprechen sich also der geschätzte und ermittelte Mn—Cl-Abstand mit je 2.36 Å genau, während der ermittelten Mn—P-Bindungslänge von 2.40 Å ein geschätzter Einfachbindungsabstand von  $2.45 \pm 0.03$  Å gegenübersteht. Daraus folgt wie aus den Mn—C-Bindungslängen, daß der  $\pi$ -Anteil in der Mn—P-Bindung sehr gering bzw. nicht vorhanden ist.

Die Ursache dafür liegt darin, daß bei **1** dem relativ schwachen  $\pi$ -Akzeptor  $P(C_6H_5)_3$  in *trans*-Stellung mit der CO-Gruppe einer der stärksten  $\pi$ -Akzeptoren gegenübersteht. Eine Erhöhung des Mn—P-Doppelbindungscharakters kann daher von zwei Seiten her bewirkt werden: 1. Höhere Elektronegativität der Phosphorsubstituenten erhöht dessen Akzeptorstärke. Dadurch wird z. B. in *cis*-( $C_6H_5$ )<sub>3</sub>PAu—Mn(CO)<sub>4</sub>P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>23)</sup> der Mn—P-Abstand mit 2.27 Å um 0.13 Å kürzer als in **1** bei sonst gleichbleibender Molekülstruktur, wodurch ein ausgeprägter Doppelbindungsanteil in dieser Bindung bewiesen wird. Ein ähnlicher Unterschied, der nur durch die Substituenten am Phosphoratom hervorgerufen wird, findet sich zwischen den beiden Komplexen (CO)<sub>5</sub>Cr·P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (P—Cr = 2.42 Å) und (CO)<sub>5</sub>Cr·P(OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (P—Cr = 2.31 Å)<sup>3)</sup>. 2. Ersatz der *trans*-ständigen CO-Gruppe durch andere Liganden wird eine Verschiebung der  $\pi$ -Elektronendichte in Richtung auf das Phosphoratom zur Folge haben. So steht im *trans*-( $C_6H_5$ )<sub>3</sub>Sn—Mn(CO)<sub>4</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub><sup>24)</sup> dem Phosphor die Mn—Sn-Bindung gegenüber, die nur einen geringen  $\pi$ -Anteil hat. Dadurch werden die  $\pi$ -Elektronen hier in der Mn—P-Bindung lokalisiert, die mit 2.27 Å wiederum wesentlich kürzer als in **1** ist. Eine bisher wenig beachtete Konsequenz aus diesen Beobachtungen ist, daß man den Rückbindungsanteil in einer Metall-Ligand-Bindung nicht als konstante Größe auffassen kann, sondern daß die Übertragung elektronischer Effekte über das Metallatom hinweg hierzu den entscheidenden Beitrag liefert.

Die beiden zueinander *trans*-ständigen Bindungen Mn—C(1) und Mn—C(2) sind mit durchschnittlich 1.84 Å um 0.09 Å länger als Mn—C(3) und Mn—C(4). Hier konkurrieren zwei gleichstarke Akzeptoren um das zur Verfügung stehende  $\pi$ -Elektronenpaar, wodurch der Mn—C-Bindungsgrad hier nur maximal 1.5 werden kann. Parallel zu dieser Schwächung von Mn—C(1) und Mn—C(2) verläuft die Verfestigung von C(1)—O(1) und C(2)—O(2), die in **1** um durchschnittlich 0.06 Å kürzer sind als C(3)—O(3) und C(4)—O(4).

Untersuchungen zur Reaktivität von oktaedrischen Metall-Carbonyl-Komplexen<sup>2)</sup>, speziell  $HalMn(CO)_5$ <sup>25)</sup> und  $HalMn(CO)_4D$ <sup>26)</sup> ergaben, daß Ligandensubstitution vorwiegend *trans* zu CO-Gruppen eintritt. Dieser oktaedrische *trans*-Effekt manifestiert sich in der Molekülstruktur von **1**. In den Mn—C-Bindungen *trans* zu Phosphor

22) L. S. Bartell und L. O. Brockwell, J. chem. Physics **32**, 512 (1960).

23) K. A. I. F. M. Mannan, Acta crystallogr. [Copenhagen] **23**, 649 (1967).

24) R. F. Bryan, J. chem. Soc. [London] A **1967**, 172.

25) R. J. Angelici und F. Basolo, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2495 (1962).

26) R. J. Angelici und F. Basolo, Inorg. Chem. **2**, 728 (1963).

und Chlor wird annähernd der Bindungsgrad 2 erreicht, während dieser in den beiden anderen, zueinander *trans*-ständigen  $\text{Mn-C}$ -Bindungen nicht größer als 1,5 ist. In den Bindungslängen zeigt sich damit die erhöhte Reaktivität dieser beiden Bindungen. Die reaktionskinetische Folge daraus ist das alleinige Entstehen von *cis*- $\text{Cl-Mn(CO)}_3[\text{P(C}_6\text{H}_5)_3]_2$  bei der Umsetzung von **1** mit Donoren<sup>26)</sup>. Die verbleibenden drei CO-Gruppen sind nur sehr schwer zu substituieren, denn in einem Komplex  $\text{Cl-Mn(CO)}_3\text{D}_2$  beansprucht jede von ihnen als stärkerer Akzeptor den größten Teil der Metall-Ligand-Rückbindung in der betreffenden Raumrichtung.

Gemäß diesen Überlegungen ist anzunehmen, daß z. B. im Komplex *cis*- $\text{Cl-Mn(CO)}_3[\text{P(C}_6\text{H}_5)_3]_2$  drei sehr kurze  $\text{Mn-C}$ -Bindungen vorliegen. Andererseits sollte anstelle des schwachen  $\pi$ -Akzeptors Triphenylphosphin ein stark elektronegativ substituiertes Phosphin wie  $\text{PCl}_3$  oder  $\text{PF}_3$  erfolgreich mit den CO-Gruppen um die Rückbindung konkurrieren, demnach etwa in *cis*- $\text{Cl-Mn(CO)}_4\text{PF}_3$  nur eine sehr kurze  $\text{Mn-C}$ -Bindung *trans* zum Cl-Atom vorliegen. Schließlich muß Ersatz des Chloratoms in **1** durch eine Gruppe mit freien  $\pi$ -Orbitalen wie  $\text{SiF}_3$  oder  $\text{BR}_2$  auch zur Rückbindung vom Metall zu dieser Gruppe führen. Kristallographische und Reaktivitätsuntersuchungen müssen klären, ob es am oktaedrischen Komplex tatsächlich stärker *trans*-dirigierende Liganden als die CO-Gruppen gibt.

Die vorliegende Arbeit wurde im Department of Chemistry der Universität von Wisconsin, Madison, USA, ausgeführt. Sie wurde von der *National Science Foundation* (GP 4919) und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (durch ein Reisestipendium) unterstützt. Prof. Dr. L. F. Dahl gilt mein Dank für die Gelegenheit, in seiner Gruppe zu arbeiten.

### Beschreibung der Versuche

Kristalle von  $\text{Cl-Mn(CO)}_4\text{P(C}_6\text{H}_5)_3$  (**1**) wurden freundlicherweise von Herrn Dr. G. Schmid, Marburg, zur Verfügung gestellt. Ein Kristall der ungefähren Größe  $0.1 \times 0.1 \times 0.1$  mm wurde entlang der  $a$ -Achse ausgerichtet. Die Bestimmung der Gitterkonstanten geschah nach dem Kleinste-Quadrate-Verfahren durch Auswertung von 30 diffraktometrisch lokalisierten Reflexen. Die experimentelle Dichte wurde wegen Lufteinschlüssen in einigen Kristallen nicht höher als  $1.43 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  gefunden. Mit einem automatischen General-Electric-Vierkreis-Diffraktometer wurden vier Oktanten bis zu  $2\theta = 40^\circ$  vermessen. Mittelung und Datenreduktion ergab 1467 beobachtete und 494 pseudo-unbeobachtete ( $I \leq 2\sigma(I)$ ) unabhängige Reflexe. Der statistische Test ergab eine hohe Wahrscheinlichkeit für Zentrosymmetrie, also für die Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$ .

Die Strukturermittlung wurde mit den 1467 beobachteten Reflexen unter Verwendung der *Hansonschen* atomaren Streufaktoren<sup>27)</sup> durchgeführt. Aus der *Patterson*-Synthese ließen sich die Atomlagen von Mn, P und Cl ermitteln. Eine damit phasierte *Fourier*-Synthese ergab die Lagen aller anderen Atome. Vollmatrix-Kleinste-Quadrate-Verfeinerung der Atomparameter unter Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren für die drei schweren Atome führte nach drei Zyklen zur Konvergenz bei den einfachen bzw. gewogenen *R*-Faktoren von  $R_1 = 7.8\%$  bzw.  $R_2 = 8.3\%$ . Auf Basis der endgültigen Atomparameter (Tab. 1) wurde eine Differenz-*Fourier*-Synthese gerechnet. Sie zeigte Elektronendichte-Maxima von nicht mehr als +0.6 und nicht weniger als -0.6 Elektronen pro  $\text{Å}^3$ .

Die gedruckte Strukturfaktorliste ist auf Wunsch beim Autor erhältlich.

<sup>27)</sup> H. P. Hanson, F. Herman, J. D. Lea und S. Skillman, Acta crystallogr. [Copenhagen] **17**, 1040 (1964). [355/70]