

Gottfried Huttner und Dieter Regler

Kristall- und Molekülstruktur von Nonacarbonyl-[phenyl(methoxy)carben]-dimangan(0)

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Universität München
(Eingegangen am 3. Dezember 1971)

Nonacarbonyl-[phenyl(methoxy)carben]-dimangan(0), $(C_6H_5-C-OCH_3)Mn_2(CO)_9$ (**1**), kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit $a = 10.39 \pm 0.01$, $b = 14.71 \pm 0.01$, $c = 15.93 \pm 0.01$ Å, $\beta = 125.7 \pm 0.08^\circ$, $Z = 4$. Die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung wurde auf der Basis von 2237 unabhängigen, von Null verschiedenen Strukturfaktoren durchgeführt ($R_1 = 0.043$). Im Komplex ist eine der äquatorialen Carbonylgruppen von Decacarbonyldimangan, $Mn_2(CO)_{10}$, durch den Phenyl(methoxy)carben-Rest ersetzt. Das Carbenkohlenstoffatom ist sp^2 -hybridisiert, seine Koordinationsebene fällt nahezu mit der Ebene der äquatorialen Substituenten an einem Manganatom zusammen. Der $Mn-C_{Carben}$ -Abstand beträgt 1.950 ± 0.005 Å; er ist damit um nur 0.11 Å länger als die mittlere im Komplex beobachtete $Mn-C_{CO}$ -Bindungslänge von 1.836 Å. Die Carbenkohlenstoff-Sauerstoff-Bindung weist mit 1.315 ± 0.006 Å einen deutlichen Doppelbindungsanteil auf. Die axialen $Mn-C_{CO}$ -Bindungen sind mit 1.796 ± 0.005 Å wesentlich kürzer als die äquatorialen Mangan-Carbonyl-Bindungen, die im Mittel 1.848 Å betragen.

Crystal and Molecular Structure of Nonacarbonyl(phenyl(methoxy)carbene)dimanganese(0)

Nonacarbonyl(phenyl(methoxy)carbene)dimanganese(0), $(C_6H_5-C-OCH_3)Mn_2(CO)_9$ (**1**), crystallizes in space group $P2_1/c$ with $a = 10.39 \pm 0.01$, $b = 14.71 \pm 0.01$, $c = 15.93 \pm 0.01$ Å, $\beta = 125.7 \pm 0.08^\circ$, $Z = 4$. The X-ray structure determination of the compound is based on 2237 independent non-zero structure factors ($R_1 = 0.043$). One of the equatorial carbonyl groups in decacarbonyldimanganese, $Mn_2(CO)_{10}$, is replaced by the phenyl(methoxy)carbene moiety in the complex. The coordination plane of the sp^2 -hybridized carbene carbon atom nearly coincides with the plane containing the equatorial substituents around one manganese atom. The $Mn-C_{carbene}$ distance is 1.950 ± 0.005 Å and is thus only 0.11 Å longer than the mean $Mn-C_{CO}$ bond length observed for the molecule. The carbene carbon-oxygen bond length of 1.315 ± 0.006 Å indicates some double bond character for this bond. The axial $Mn-C_{CO}$ bonds are 1.796 ± 0.005 Å; they are markedly shorter than the mean equatorial manganese-carbonyl bond length (1.848 Å).

Die Struktur des von Fischer et al.¹⁾ dargestellten Nonacarbonyl-[phenyl(methoxy)carben]-dimangans(0), $(CO)_9(C_6H_5-C-OCH_3)Mn_2$ (**1**), wurde bestimmt, um erstmals die Länge einer $Mn-C_{Carben}$ -Bindung in einem ungeladenen Carbenkomplex des Mangans zu ermitteln. Darüber hinaus war die Strukturanalyse gerade dieser Mangan-Carben-Verbindung wünschenswert, da sie ein von anderen, analog dargestellten Komplexen abweichendes Infrarotspektrum zeigt: Im Gegensatz zu den

¹⁾ E. O. Fischer und E. Offhaus, Chem. Ber. 102, 2449 (1969).

übrigen Nonacarbonyl-carben-dimangan-Komplexen treten hier im ν_{CO} -Bereich nur 5 statt der für äquatoriale Substitution erwarteten 9 Banden auf. Ein solches Verhalten wäre außer durch zufällige Entartung auch durch die Annahme einer axialen Substitution des Mangancarbonyls zu erklären¹⁾. Eine Strukturbestimmung schien zur Klärung des Substitutionstyps angebracht.

Kristalldaten

Nonacarbonyl-[phenyl(methoxy)carben]-dimangan, ($\text{C}_{17}\text{H}_8\text{O}_{10}\text{Mn}_2$), Mol.-Gew. 482.1 gMol^{-1} , Beugungssymmetrie $2/m$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (aufgrund systematischer Auslöschungen), $a = 10.39 \pm 0.01$, $b = 14.71 \pm 0.01$, $c = 15.93 \pm 0.01$ Å, $\beta = 125.7 \pm 0.08^\circ$, $V = 1976 \pm 3$ Å³, $Z = 4$, $d_{\text{ber}} = 1.620 \pm 0.003$, $d_{\text{gem}} = 1.61 \pm 0.01$ gcm^{-3} (Flotation in einer wäßrigen Lösung von K_2HgI_4). Die Gitterkonstanten wurden aus Präzessionsaufnahmen der Schichten $hk0$, $h0l$ und $0kl$ von drei verschiedenen Kristallen ermittelt. Die $\sin \vartheta$ -Werte von 39 Reflexen des Typs $h0l$ wurden auf einem Zweikreis-Diffraktometer mit graphit-monochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å) nachgemessen und zur genauen Bestimmung der Zellkonstanten a , c und β verwendet.

Intensitätsmessungen

Ein Kristall mit den ungefähren Abmessungen $0.42 \times 0.60 \times 0.55$ mm (längste Ausdehnung parallel zu b) wurde unter Stickstoff in ein Mark-Röhrchen eingeschmolzen. Auf einem Zweikreis-Diffraktometer der Firma Stoë wurden Beugungsintensitäten in den Schichten $hn1$ mit $0 \leq n \leq 18$ im Bereich $0 < \sin \vartheta / \lambda < 0.72$ gesammelt ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71069$ Å). Alle Intensitäten, deren Betrag größer war als ihre dreifache Standardabweichung wurden in Struktur-faktoren umgerechnet (Lorenz-, Polarisations- und Absorptions-Korrektur²⁾). Es ergaben sich so insgesamt 2237 unabhängige, von Null verschiedene Struktur-faktoren, auf denen die Strukturanalyse beruht.

Strukturanalyse und Verfeinerung

Die Lage der Schweratome wurde einer dreidimensionalen Patterson-Synthese entnommen. Eine Fourier-Synthese, bei der die Struktur-faktoren mit den für die Schweratome berechneten Phasen versehen wurden, ließ die Lage aller Atome außer Wasserstoff erkennen ($R_1 = 0.38$). Die Verfeinerung des Strukturmodells erfolgte nach der Methode der kleinsten Quadrate, wobei zur Verkürzung der Rechenzeit die einzelnen Parameter in Blöcke wechselnder Größe zusammengefaßt wurden. Die isotrope Verfeinerung führte bis zu einem Übereinstimmungsfaktor von $R_1 = 0.078$. Eine Differenz-Fourier-Synthese ließ jetzt die Lage sämtlicher Wasserstoff-atome erkennen. Die Lage der Methylprotonen wurde an die gefundenen Positionen unter der Annahme tetraedrischer Konfiguration am Methylkohlenstoffatom und einer C—H-Bindungslänge von 1.08 Å angepaßt. Die Wasserstoffatome wurden von

²⁾ Die Absorptionskorrektur wurde nach der empirischen Methode von North und Phillips durchgeführt: A. C. T. North und D. C. Phillips, Acta crystallogr. [Copenhagen] A 24, 351 (1968).

da an in die Rechnung miteinbezogen, ihre Parameter wurden jedoch nicht verfeinert. Die anisotrope Verfeinerung führte nach 7 Zyklen zu dem endgültigen Strukturmodell ($R_1 = 0.043$). In den beiden letzten Rechengängen wurden die Parameter in drei Blöcke eingeteilt (erster Block: Carbenrest; zweiter Block: Mn(1) und CO (11...13), dritter Block: Mn(2) und CO(21...25)). Eine Testrechnung ergab, daß auch eine andere Block-Einteilung zu denselben Parameterwerten führte. Hierzu wurden alle Lageparameter in einem ersten Block und alle Temperaturparameter in einem zweiten zusammengefaßt. Die so erhaltenen Parameterwerte unterschieden sich nur um Bruchteile der entsprechenden Standardabweichungen von denen, die mit der anderen Einteilung erhalten worden waren. Die aus der inversen Normalgleichungsmatrix abgeleiteten Standardabweichungen waren ebenfalls für beide Block-Einteilungen annähernd gleich. Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte maximale Restelektronendichten von $\pm 0.4 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$.

Die Streufaktorkurven wurden einer Arbeit von *Hanson et al.* entnommen³⁾. Die Rechnungen wurden an den Anlagen TR 4 und TR 440 des Leibniz-Rechenzentrums der Bayerischen Akademie der Wissenschaften durchgeführt. Das Fourier-Programm und das Programm zur Berechnung bester Ebenen waren lokale Versionen von Programmen aus der Universität Manchester; alle übrigen Rechnungen und Zeichnungen entstanden mit Hilfe von Algol-Programmen aus der eigenen Arbeitsgruppe.

Ergebnisse

Tab. 1 gibt eine Gegenüberstellung der beobachteten und berechneten Strukturparameter. Tab. 2 enthält die Atomparameter und Tab. 3 die wichtigsten Abstände und Winkel. Abbild. 1 zeigt eine Ansicht des Moleküls, aus der zugleich die Bezifferung der Atome zu entnehmen ist.

Strukturbeschreibung

In Nonacarbonyl-[phenyl(methoxy)carben]-dimangan (1) ist eine der äquatorialen Carbonylgruppen des Decacarbonyldimangans durch den Carbenrest [$\text{C}_6\text{H}_5\text{-C-OCH}_3$] ersetzt. Wie in der Stammverbindung $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ⁴⁾ stehen die äquatorialen Substituenten der beiden Metallatome wechselseitig auf Lücke.

Der $\text{Mn}_2(\text{CO})_9$ -Rest

Die beiden Manganatome sind durch eine Metall-Metall-Bindung miteinander verknüpft. Der Abstand Mn(1)–Mn(2) beträgt $2.909 \pm 0.003 \text{ \AA}$ und scheint damit gegenüber dem Abstand der Metalle in $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ($2.923 \pm 0.003 \text{ \AA}$) geringfügig verkürzt⁴⁾. Die Abstände der Metallatome zu den axialen Carbonylgruppen (Mn(1)–C(14) 1.796 ± 0.005 und Mn(2)–C(25) $1.797 \pm 0.005 \text{ \AA}$) sind gleich lang und wesentlich kürzer als die Bindungen zu den äquatorialen Carbonylgruppen, die im Mittel 1.848 \AA betragen. Die äquatorialen Mn–C_{CO}-Bindungslängen unterscheiden sich um höchstens 5 Standardabweichungen voneinander: Kürzester Abstand

³⁾ *H. P. Hanson, F. Herman, J. D. Lea und S. Skillman*, Acta crystallogr. [Copenhagen] **17**, 1040 (1965).

⁴⁾ *L. F. Dahl und R. E. Rundle*, Acta Crystallogr. [Copenhagen] **16**, 419 (1963).

Table with multiple columns of numbers and symbols. The table contains a grid of numerical data, likely representing a coordinate system or a data set. The numbers are arranged in a regular pattern across the rows and columns.

Table with multiple columns of numbers and symbols. This section contains the bottom portion of the data grid, similar to the top section, with numerical values and symbols arranged in a structured layout.

Tab. 2. Atomparameter ^{a)}

a) Lageparameter

<u>Atom</u>	<u>x/a</u>	<u>y/b</u>	<u>z/c</u>
Mn(1)	0.35422(8)	0.17757(5)	0.38803(5)
Mn(2)	0.03990(8)	0.13426(6)	0.20483(5)
C(1)	0.4472(5)	0.2184(3)	0.3179(3)
C(2)	0.5330(6)	0.1593(3)	0.2903(4)
C(3)	0.4735(7)	0.1441(4)	0.1878(4)
C(4)	0.5441(8)	0.0837(5)	0.1604(6)
C(5)	0.6781(9)	0.0405(4)	0.2359(6)
C(6)	0.7440(7)	0.0551(5)	0.3381(6)
C(7)	0.6707(6)	0.1142(4)	0.3664(5)
C(8)	0.5373(7)	0.3457(4)	0.2656(5)
C(11)	0.2845(6)	0.2956(4)	0.3812(4)
C(12)	0.2710(6)	0.1411(4)	0.4577(4)
C(13)	0.3916(5)	0.0569(3)	0.3751(4)
C(14)	0.5444(6)	0.1963(3)	0.5081(4)
C(21)	0.0699(6)	0.2401(4)	0.1558(4)
C(22)	0.1266(6)	0.0675(4)	0.1523(4)
C(23)	0.0520(6)	0.0312(4)	0.2764(4)
C(24)	-0.0307(6)	0.2018(4)	0.2681(4)
C(25)	-0.1576(6)	0.1126(4)	0.0925(4)
O(1)	0.4420(4)	0.3052(2)	0.2963(3)
O(11)	0.2458(6)	0.3664(3)	0.3837(3)
O(12)	0.2234(5)	0.1195(3)	0.5037(3)
O(13)	0.4178(4)	-0.0172(3)	0.3715(3)
O(14)	0.6660(4)	0.2057(3)	0.5835(3)
O(21)	0.0829(6)	0.3043(3)	0.1220(4)
O(22)	0.1714(5)	0.0234(4)	0.1154(4)
O(23)	0.0581(5)	-0.0327(3)	0.3178(4)
O(24)	-0.0748(5)	0.2438(3)	0.3067(3)
O(25)	-0.2815(5)	0.0978(4)	0.0205(3)
H(3)	0.3690	0.1806	0.1280
H(4)	0.4935	0.0709	0.0800
H(5)	0.7344	-0.0067	0.2147
H(6)	0.8525	0.0208	0.3968
H(7)	0.7207	0.1250	0.4470
H(81)	0.6573	0.3204	0.3152
H(82)	0.4873	0.3278	0.1864
H(83)	0.5377	0.4187	0.2726

^{a)} Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten, jeweils angegebenen Dezimalstelle.

b) Anisotrope Temperaturparameter a)b)

Atom	b_{11}	b_{22}	b_{33}	b_{12}	b_{13}	b_{23}
Mn(1)	87.4(9)	27.9(3)	36.2(4)	0.7(5)	28.6(5)	3.3(3)
Mn(2)	83.0(10)	42.4(4)	44.7(4)	6.0(5)	26.5(6)	0.1(4)
C(1)	95(6)	34(3)	42(3)	-4(3)	28(4)	7(2)
C(2)	132(8)	32(3)	68(3)	-5(4)	67(5)	5(2)
C(3)	177(10)	60(4)	77(4)	-18(5)	8(6)	-9(3)
C(4)	225(13)	69(5)	107(6)	-31(6)	111(8)	-27(4)
C(5)	249(15)	49(4)	156(8)	-15(6)	154(10)	-13(4)
C(6)	155(10)	61(4)	155(7)	24(5)	114(8)	27(4)
C(7)	123(8)	57(4)	90(5)	22(4)	65(6)	22(3)
C(8)	212(11)	44(3)	87(5)	-18(4)	10(6)	9(3)
C(11)	137(8)	42(3)	56(3)	6(4)	47(5)	4(2)
C(12)	120(8)	45(3)	47(4)	8(4)	39(4)	5(2)
C(13)	103(7)	36(3)	58(3)	3(3)	45(4)	7(2)
C(14)	133(8)	41(3)	49(3)	-20(4)	40(4)	-1(2)
C(21)	142(9)	63(4)	57(4)	6(5)	42(5)	9(3)
C(22)	134(9)	58(4)	63(4)	3(4)	43(5)	0(3)
C(23)	95(7)	53(4)	76(4)	-11(4)	42(5)	-2(3)
C(24)	112(8)	56(4)	57(3)	13(4)	41(4)	8(3)
C(25)	101(8)	74(4)	51(3)	6(4)	28(4)	-11(3)
O(1)	166(6)	36(2)	79(3)	6(3)	75(4)	13(2)
O(11)	264(9)	42(2)	105(4)	28(4)	101(5)	2(2)
O(12)	198(8)	99(4)	75(3)	4(4)	84(4)	19(3)
O(13)	151(6)	39(2)	81(3)	13(3)	63(4)	6(2)
O(14)	149(7)	70(3)	63(3)	-31(3)	5(4)	-4(2)
O(21)	279(10)	70(3)	104(4)	7(4)	103(5)	24(3)
O(22)	210(9)	105(4)	111(4)	19(5)	93(5)	-26(3)
O(23)	181(8)	61(3)	130(4)	-5(4)	80(5)	26(3)
O(24)	174(7)	81(3)	85(3)	19(4)	75(4)	-3(2)
O(25)	126(7)	104(4)	69(3)	-2(4)	18(4)	-18(3)

$$H \quad B_{\text{isotrop}} = 5 [\text{\AA}^2]$$

b) Temperaturfaktoren sind definiert durch den Ausdruck:
 $T = \exp -(h^2b_{11} + k^2b_{22} + l^2b_{33} + 2hkb_{12} + 2hlb_{13} + 2klb_{23})$.

solcher Effekt auch für die Mangan-Verbindung vorhanden ist, muß er daher gleichmäßig über das ganze Molekül verteilt sein. Ein *trans*-Effekt des Carbenliganden, der für einige Pentacarbonyl-carben-chrom-Komplexe wahrscheinlich gemacht wurde⁵⁾, findet sich hier bestenfalls angedeutet: Mn(1)–C(12) 1.840 ± 0.005 gegenüber Mn(1)–C(11) 1.859 ± 0.005 und Mn(1)–C(13) 1.854 ± 0.005 Å. Die beob-

⁵⁾ Eine zusammenfassende Übersicht gibt: G. Huttner und B. Krieg, Chem. Ber. 105, 67 (1972).

achteten Mn–C_{CO}-Bindungslängen stimmen befriedigend mit den entsprechenden Abständen in Mn₂(CO)₁₀⁴⁾ (Mn–C_{axial} 1.79, Mn–C_{äquatorial} 1.83 Å) und π-C₅H₅-Fe(CO)₂-Mn(CO)₅⁶⁾ (Mn–C_{axial} 1.75, Mn–C_{äquatorial} 1.83 Å) überein.

Die äquatorialen Carbonylgruppen eines Manganatoms stehen wie in Decacarbonyldimangan mit den äquatorialen Substituenten des anderen Manganatoms auf Lücke (Abbild. 2).

Tab. 3. Abstände und Winkel ^{a)}

a) Abstände in Å

Atome	Abstand [Å]	Atome	Abstand [Å]
Mn(1)–Mn(2)	2.909(3)	Mn(2)–C(21)	1.848(6)
Mn(1)–C(1)	1.950(5)	Mn(2)–C(22)	1.832(6)
Mn(1)–C(11)	1.859(5)	Mn(2)–C(23)	1.856(6)
Mn(1)–C(12)	1.840(5)	Mn(2)–C(24)	1.845(6)
Mn(1)–C(13)	1.854(5)	Mn(2)–C(25)	1.797(5)
Mn(1)–C(14)	1.796(5)	C(21)–O(21)	1.134(7)
C(11)–O(11)	1.125(6)	C(22)–O(22)	1.141(6)
C(12)–O(12)	1.143(6)	C(23)–O(23)	1.128(6)
C(13)–O(13)	1.133(6)	C(24)–O(24)	1.139(6)
C(14)–O(14)	1.134(5)	C(25)–O(25)	1.138(6)
C(1)–C(2)	1.483(7)	C(2)–C(3)	1.385(7)
C(1)–O(1)	1.315(6)	C(3)–C(4)	1.375(8)
O(1)–C(8)	1.462(6)	C(4)–C(5)	1.354(10)
Mn–C _{CO, axial}	1.797(5)	C(5)–C(6)	1.366(10)
Mn–C _{CO, äquat.}	1.848(6)	C(6)–C(7)	1.393(10)
Mn(1)–C _{CO}	1.851	C(7)–C(2)	1.390(7)
Mn(2)–C _{CO}	1.845	C–C _{Ring}	1.377(10)

Kontaktabstände

C(11)–C(14)	2.671(7)	C(21)–C(25)	2.709(8)
C(11)–C(21)	3.031(8)	C(22)–C(25)	2.604(8)
C(11)–C(24)	2.998(7)	C(23)–C(25)	2.703(8)
C(12)–C(14)	2.590(7)	C(24)–C(25)	2.643(8)
C(12)–C(23)	2.909(7)	C(11)–O(1)	2.666(7)
C(12)–C(24)	2.948(7)	O(11)–O(1)	3.196(6)
C(13)–C(14)	2.700(7)	O(22)–H(3)	3.01
C(13)–C(22)	2.966(7)	O(22)–C(3)	3.179(8)
C(13)–C(23)	2.930(7)	C(7)–C(13)	3.100(7)
		C(2)–C(13)	2.927(6)

^{a)} Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten, jeweils angegebenen Dezimalstelle.

⁶⁾ P. J. Hansen und R. A. Jacobson, J. organomet. Chem. 6, 389 (1966).

b) Winkel in °

<u>Atome</u>	<u>Winkel [°]</u>	<u>Atome</u>	<u>Winkel [°]</u>
Mn(2)-Mn(1)-C(1)	97.7(1)	Mn(1)-Mn(2)-C(21)	82.7(2)
Mn(2)-Mn(1)-C(11)	88.6(2)	Mn(1)-Mn(2)-C(22)	90.7(2)
Mn(2)-Mn(1)-C(12)	83.9(2)	Mn(1)-Mn(2)-C(23)	85.2(2)
Mn(2)-Mn(1)-C(13)	82.2(1)	Mn(1)-Mn(2)-C(24)	84.6(2)
Mn(2)-Mn(1)-C(14)	174.2(2)	Mn(1)-Mn(2)-C(25)	177.3(2)
Mn(1)-C(11)-O(11)	175.4(5)	Mn(2)-C(21)-O(21)	177.3(5)
Mn(1)-C(12)-O(12)	177.9(5)	Mn(2)-C(22)-O(22)	175.7(5)
Mn(1)-C(13)-O(13)	177.2(4)	Mn(2)-C(23)-O(23)	178.4(5)
Mn(1)-C(14)-O(14)	177.9(5)	Mn(2)-C(24)-O(24)	179.6(5)
C(1)-Mn(1)-C(11)	89.2(2)	Mn(2)-C(25)-O(25)	178.6(5)
C(11)-Mn(1)-C(12)	90.2(2)	C(21)-Mn(2)-C(22)	90.5(3)
C(12)-Mn(1)-C(13)	89.5(2)	C(22)-Mn(2)-C(23)	88.1(3)
C(13)-Mn(1)-C(1)	91.4(2)	C(23)-Mn(2)-C(24)	90.6(3)
C(14)-Mn(1)-C(11)	93.8(2)	C(24)-Mn(2)-C(21)	93.0(2)
C(14)-Mn(1)-C(12)	90.8(2)	C(21)-Mn(2)-C(25)	96.0(3)
C(14)-Mn(1)-C(13)	95.4(2)	C(22)-Mn(2)-C(25)	91.7(2)
C(14)-Mn(1)-C(1)	87.6(2)	C(23)-Mn(2)-C(25)	95.5(3)
C(14)-Mn(1)-Mn(2)	174.2(2)	C(24)-Mn(2)-C(25)	93.0(2)
C(12)-Mn(1)-C(1)	178.3(2)	C(25)-Mn(2)-Mn(1)	177.3(2)
C(13)-Mn(1)-C(11)	170.7(2)	C(23)-Mn(2)-C(21)	168.5(2)
C(2)-C(1)-O(1)	115.5(4)	C(24)-Mn(2)-C(22)	175.2(2)
Mn(1)-C(1)-C(2)	125.0(3)	C(3)-C(2)-C(7)	118.4(5)
Mn(1)-C(1)-O(1)	119.4(3)	C(2)-C(3)-C(4)	121.6(6)
C(1)-O(1)-C(8)	123.4(4)	C(3)-C(4)-C(5)	118.9(6)
Mn(2)-Mn(1)-C _{CO} , äq.	84.9	C(4)-C(5)-C(6)	121.7(6)
Mn(1)-Mn(2)-C _{CO} , äq.	85.8	C(5)-C(6)-C(7)	119.7(6)
		C(6)-C(7)-C(2)	119.7(6)

Die äquatorialen Mn-C_{CO}-Bindungen bilden mit der Mn-Mn-Bindung Winkel im Bereich von 82.2 ± 0.2 bis $90.7 \pm 0.2^\circ$. Dadurch, daß jeweils eine Carbonylgruppe des einen Manganatoms in die Lücke zwischen zwei äquatorialen Substituenten des anderen Manganatoms hineinweist, sind die Koordinationsoktaeder der beiden Metallatome ineinander verzahnt. Das Zentralatom Mn(2) des Mn(CO)₅-Restes liegt 0.13 Å über der besten durch die Carbonylkohlenstoffatome C(21...24) gelegten Ebene auf der Seite der axialen Carbonylgruppe CO(25). Eine Verzerrung des Mn(CO)₅-Restes in derselben Richtung um 0.12 Å wurde schon für Decacarbonyldimangan⁴⁾ beobachtet. Deformationen dieser Art sind in annähernd okta-

⁷⁾ O. S. Mills und A. D. Redhouse, J. chem. Soc. [London] A **1968**, 642.

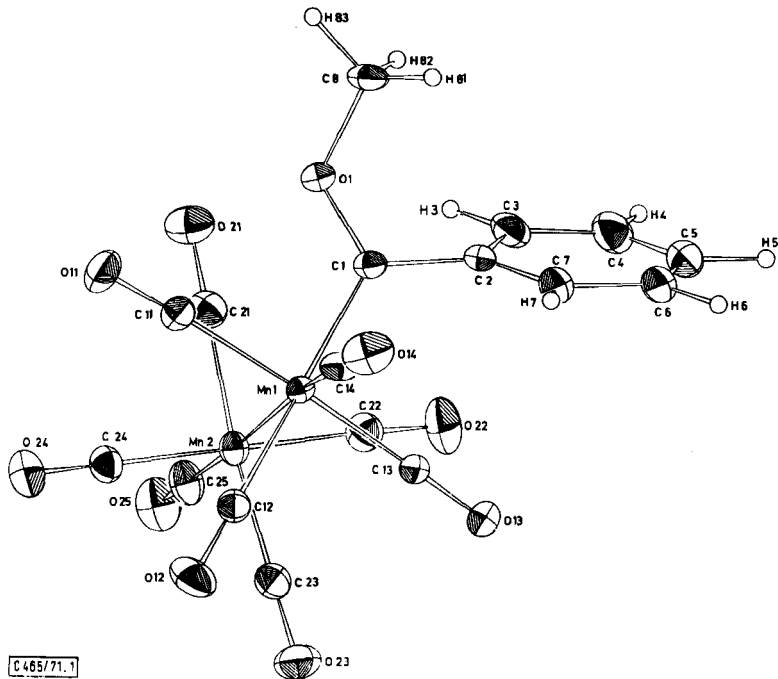
⁸⁾ P. E. Baikie, E. O. Fischer und O. S. Mills, Chem. Commun. **1967**, 1199.

⁹⁾ G. Huttner, S. Schelle und O. S. Mills, Angew. Chem. **81**, 536 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8** (7), 515 (1969).

¹⁰⁾ J. A. Connor und O. S. Mills, J. chem. Soc. [London] A **1969**, 334.

¹¹⁾ G. Huttner und S. Lange, Chem. Ber. **103**, 3149 (1970).

edrisch gebauten Verbindungen des Typs Ligand-Metall(CO)₅ durchaus nicht ungewöhnlich. In allen bis jetzt untersuchten Carben-Cr(CO)₅-Verbindungen wurde eine derartige Verzerrung festgestellt^{5,7-11}), die die äquatorialen Carbonylgruppen vom Carbenliganden wegdrückt. Ähnliche Beobachtungen wurden für die verschiedensten Mn(CO)₅-Derivate gemacht^{6,12-15}). Die Ursache dürfte in jedem Fall die innermolekulare sterische Wechselwirkung zwischen den äquatorialen Carbonylgruppen und den axialen Liganden sein.



Abbild. 1. Ansicht des Moleküls, aus der zugleich die Bezifferung der Atome zu entnehmen ist

Innermolekulare Abstoßungskräfte dürften auch dafür verantwortlich sein, daß das Carbenkohlenstoffatom C(1) aus der Ebene der Carbonylkohlenstoffatome C(11 . . . 13) so herausgedrückt ist, daß der Winkel Mn(2)–Mn(1)–C(1) mit $97.7 \pm 0.2^\circ$ wesentlich größer als 90° wird. Das Kohlenstoffatom C(1) trägt den sperrigen Carbenliganden, der auf diese Weise von den Carbonylgruppen an Mn(2) wegdrückt. Trotzdem scheint die Phenylgruppe des Carbenrestes mit der Carbonylgruppe CO(22) in Wechselwirkung zu stehen: Die CO-Gruppe weicht dem Carbenliganden aus, der Winkel Mn(1)–Mn(2)–C(22) ist als einziger der Mn–Mn–C_{CO}-Winkel im Komplex nicht kleiner als 90° ($90.7 \pm 0.2^\circ$); gleichzeitig weicht der Winkel Mn(2)–C(22)–O(22) mit $175.7 \pm 0.5^\circ$ deutlich von 180° ab, während die übrigen Mn–C–O-

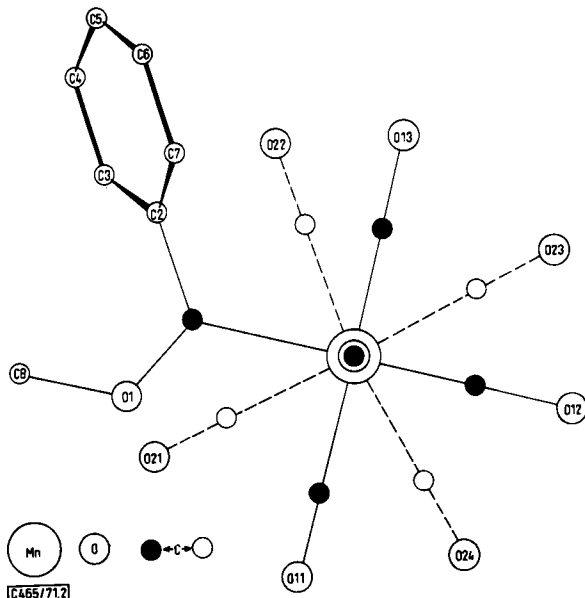
¹²⁾ R. F. Bryan, J. chem. Soc. [London] A 1968, 696.

¹³⁾ S. J. LaPlaca und J. A. Ibers, J. Amer. chem. Soc. 86, 2288 (1964).

¹⁴⁾ M. R. Churchill und R. Bau, Inorg. Chem. 6, 2087 (1967).

¹⁵⁾ F. W. B. Einstein, H. Luth und J. Trotter, J. chem. Soc. [London] A 1967, 89.

Winkel mit Ausnahme von Mn(1)–C(11)–O(11) und Mn(1)–C(13)–O(13) alle mindestens 178° betragen. Für die Carbonylgruppen CO(11) und CO(13) ist eine sterische Wechselwirkung mit dem Carbenrest ebenfalls wahrscheinlich, da die Carbengruppierung C(2)–C(1)–O(1) mit diesen zueinander *trans*-ständigen Carbonylgruppen nahezu auf Deckung steht (s. auch Abbild. 3). Die sterischen Wechselwirkungen innerhalb des Moleküls werden durch Tab. 3 (Kontaktabstände) deutlich gemacht. Die kürzesten beobachteten Kontakte fallen dabei mit den Stellen im Molekül zusammen, für die von den entsprechenden Mittelwerten stark abweichende Winkel gefunden wurden.



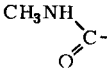
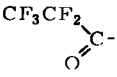

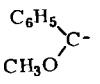
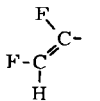
Abbild. 2. Schematisierte Ansicht des Moleküls längs der Mn–Mn-Achse

Die $C_{\text{Carbonyl}}\text{--O}$ -Abstände betragen im Mittel 1.135 \AA . Keiner der einzelnen Abstände weicht signifikant von diesem Mittelwert ab.

Die Carben-Metall-Bindung

Der Abstand des Carbenkohlenstoffatoms C(1) vom Manganatom Mn(1) ist mit $1.950 \pm 0.005 \text{ \AA}$ nur 0.11 \AA länger als die mittlere im Komplex gefundene Mn–CO-Bindungslänge (1.836 \AA). Die bislang für Mn– C_{sp^2} -Bindungen beobachteten Abstände sind in Tab. 4 zusammengetragen. Alle diese Bindungen sind kürzer als eine Mn– C_{sp^2} -Einfachbindung, für die sich ein Wert von 2.15 \AA abschätzen läßt (s. Tab. 4). Dies ist nicht verwunderlich, da alle Liganden der in Tab. 4 aufgeführten Verbindungen konjugationsfähige Systeme enthalten, die zu einem MnC-Doppelbindungsanteil führen können. Die in der untersuchten Verbindung beobachtete Mn– C_{Carben} -Bindungslänge von $1.950 \pm 0.005 \text{ \AA}$ zeigt, daß der Phenyl(methoxy)carben-Ligand durch eine Metall-Carben-Rückbindung stabilisiert wird.

Tab. 4. Übersicht über Mn–C_{sp²}-Bindungslängen^{a)}

Nr.	Verbindung	Abstand Mn–C [Å]	Gebundener Rest	Lit.
1)	Mn–C _{sp²}	2.15	– a)	
2)	<i>cis</i> -[CH ₃ NH ₂]- [OC(NHCH ₃)]Mn(CO) ₄	2.072 ± 0.011		16)
3)	C ₂ F ₅ CO–Mn(CO) ₅	2.047 ± 0.012		17)
4)	[π-C ₅ H ₅][OC(C ₆ H ₅)]- [Mn(CO) ₂] [⊖]	1.96 ± 0.02		18)
5)	[CH ₃ OCC ₆ H ₅]- Mn ₂ (CO) ₉	1.950 ± 0.005		Diese Arbeit
6)	[H(F)C=CF]Mn(CO) ₅	1.95 ± 0.03		15)

^{a)} Die Mn–C_{sp²}-Bindungslänge kann zu 2.15 Å abgeschätzt werden, wenn man den Mn–N-Abstand in Verb. Nr. 2 aus Tab. 4 als typisch für eine Mn–N_{sp³}-Bindung ansieht. Dann ergibt die Berücksichtigung der Unterschiede der kovalenten Radien von N_{sp³} und C_{sp²} den angegebenen Wert. Dieses Vorgehen entspricht einem Vorschlag von Cotton¹⁹⁾, der auf anderem Weg einen Wert von 2.13 Å für eine Mn–C_{sp²}-Bindung wahrscheinlich gemacht hat.

Ein Vergleich mit der Mn–C_{Carben}-Bindungslänge von 1.96 ± 0.02 Å in Dicarboxyl-π-cyclopentadienyl-[phenyl(oxy)carben]-manganat(I)¹⁸⁾ ist nicht ohne weiteres möglich, da sich in dieser Verbindung das Mangan in einer anderen Oxydationsstufe befindet, und damit einen anderen kovalenten Radius aufweisen könnte als in 1. Einen Hinweis auf die unterschiedliche Ladung der Zentralmetallatome in den beiden Carben-Komplexen gibt der Vergleich der Mn–C_{CO}-Bindungslängen, die im anionischen Komplex 1.78 Å betragen und damit wesentlich kürzer sind als in 1 (1.836 Å).

Angebracht erscheint hingegen der Vergleich zwischen 1 und Pentacarbonyl-[phenyl(methoxy)carben]-chrom⁷⁾. Der Cr–C_{Carben}-Abstand beträgt hier 2.04 ± 0.03 Å; gegenüber dem hypothetischen Cr(0)–C_{sp²}-Einfachbindungsabstand¹⁹⁾ ist er um 0.17 Å verkürzt, also um etwa den gleichen Betrag, um den der Mn–C_{Carben}-Abstand in 1 kürzer ist als ein Mn–C_{sp²}-Einfachbindungsabstand (0.20 Å, s. Tab. 4).

¹⁶⁾ D. M. Chipman und R. A. Jacobson, Inorg. chim. Acta [Padova] 1, 393 (1967).

¹⁷⁾ R. Bau und M. R. Churchill, zitiert in: M. R. Churchill, Perspectives in Structural Chemistry, J. D. Dunitz und J. A. Ibers, Editors, Vol. 3, Seite 126, John Wiley and Sons, New York, London, Sidney, Toronto 1970.

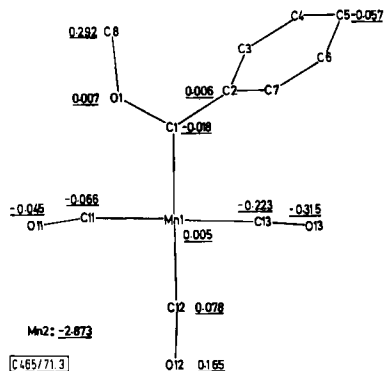
¹⁸⁾ E. Hädicke und W. Hoppe, Acta Crystallogr. [Copenhagen] B 27, 760 (1970).

¹⁹⁾ F. A. Cotton und D. C. Richardson, Inorg. Chem. 5, 1851 (1966).

Der Unterschied in den Bindungslängen entspricht daher annähernd dem Unterschied in den kovalenten Radien der Metalle, so daß auf eine etwa gleich starke Metall—C_{Carben}-Bindung in beiden Komplexen geschlossen werden kann.

Der Carben-Rest

Der Carbenrest ist annähernd eben gebaut. Abbild. 3 zeigt die Abweichung einzelner Atome von der ebenen Anordnung.

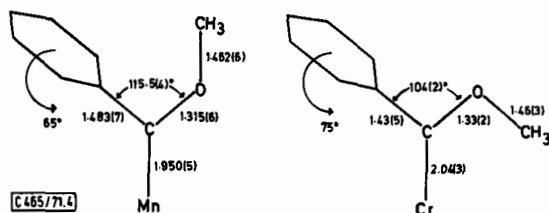


Abbild. 3. Abweichung einzelner Atome von der durch Mn(1), C(1), C(2) und O(1) gelegten besten Ebene in Å

Die Ebene des Carbenrestes ist mit der Ebene der äquatorialen Substituenten an Mn(1) annähernd koplanar. Die Orientierung des Carbenrestes bezüglich des Koordinationsoktaeders um das Metallatom ist daher von der in anderen annähernd oktaedrisch gebauten Carbenkomplexen, in denen die Carbenebene immer ungefähr in die Richtung der Winkelhalbierenden zwischen zwei äquatorialen Substituenten weist, grundsätzlich verschieden^{5,9-11}). Während in Pentacarbonyl-carben-chrom-Komplexen wegen der näherungsweise gültigen C_{4v} -Symmetrie des $Cr(CO)_5$ -Fragments die beiden zur π -Bindung mit dem Carbenkohlenstoff- p_z -Orbital geeigneten Metall-d-Orbitale entartet sind, ist im untersuchten Komplex diese Entartung wegen der niedrigeren Symmetrie aufgehoben. Elektronische Ursachen könnten daher für die beobachtete, von $Cr(CO)_5$ -Carbenkomplexen abweichende Geometrie verantwortlich gemacht werden. Ein solcher Erklärungsversuch scheint jedoch im vorliegenden Fall nicht angebracht, da die sterischen Wechselwirkungen des sperrigen Carbenliganden alleine die gefundene Stellung des Carbenrestes befriedigend erklären: Jede Abweichung von der gefundenen Geometrie würde zur Verstärkung der störenden Wechselwirkungen zwischen den Carbonylgruppen an Mn(2) und der Carben-gruppierung führen.

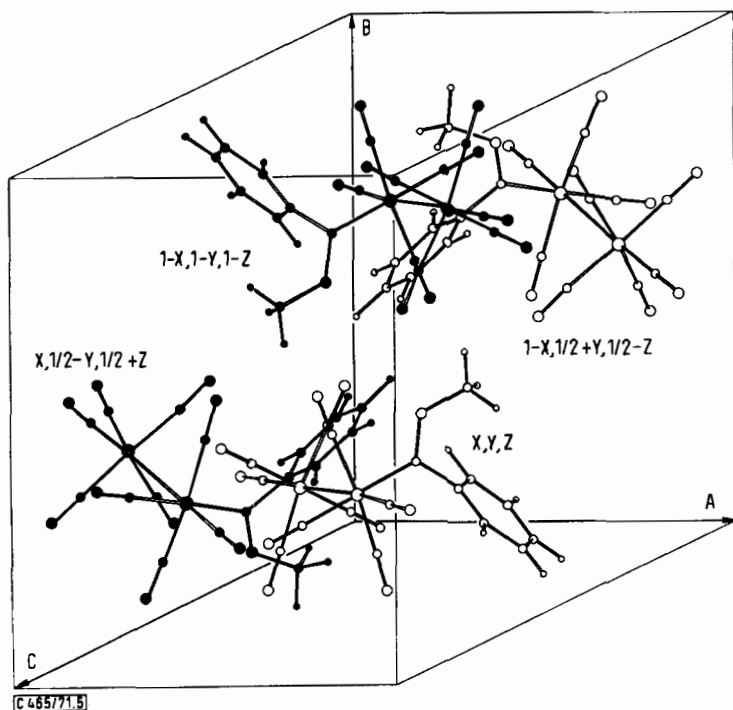
Anders als in Pentacarbonyl-[phenyl(methoxy)carben]-chrom steht im Mangan-komplex die O—Methyl-Bindung in *cis*-Stellung zur Bindung C(1)—C(2) (Abbild. 4). Dieser Unterschied ist darauf zurückzuführen, daß die Koplanarität des Carbenliganden mit der Ebene der äquatorialen Liganden eine *trans*-Stellung der Methylgruppe aus sterischen Gründen nicht erlaubt. Der Winkel O(1)—C(1)—C(2) scheint gegenüber Deformationen relativ weich zu sein: Er beträgt im Chromkomplex

$104 \pm 2^\circ$ und in der Manganverbindung $115.5 \pm 0.4^\circ$. Der vergleichsweise kleine Winkel in der Chrom-Verbindung kann vermutlich auf die sterische Wechselwirkung der *trans*-ständigen Methylgruppe mit den Carbonylgruppen des Pentacarbonylchrom-Restes zurückgeführt werden.



Abbild. 4. Vergleich der Phenyl(methoxy)carben-Derivate von $\text{Cr}(\text{CO})_5$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_9$

Der Phenylring steht bei 1 in einem Winkel von 64.8° zur Carbenebene, in Penta-carbonyl-[phenyl(methoxy)carben]-chrom bilden die beiden Ebenen einen Winkel von 75° miteinander. Die Länge der Bindung $\text{C}(1)-\text{O}(1)$ weist mit $1.315 \pm 0.006 \text{ \AA}$ auf einen π -Bindungsanteil der Carbenkohlenstoff-Sauerstoff-Bindung hin und zeigt, daß das Carbenkohlenstoffatom sein Elektronendefizit teilweise durch Ausbildung einer Doppelbindung mit dem Heteroatom ausgleicht. Der Abstand $\text{O}(1)-\text{C}(8)$ ist mit $1.462 \pm 0.006 \text{ \AA}$ der einer $\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{O}_{\text{sp}^2}$ -Einfachbindung; ebenso entspricht der



Abbild. 5. Packung der Moleküle im Kristall

Abstand C(1)–C(2) mit $1.483 \pm 0.007 \text{ \AA}$ einer typischen $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ -Bindungslänge. Die Abstände im Benzolring weichen mit einem Mittelwert von 1.377 \AA nicht wesentlich von dem für Benzolderivate erwarteten Wert von 1.39 \AA ²⁰⁾ ab. Die Wasserstoffatome der Methylgruppe liegen etwa symmetrisch zur Ebene C(1)–O(1)–C(8) (Abbild. 1).

Kristallbau

Die einzelnen Moleküle werden im Kristall durch schwache van der Waals-Kräfte zusammengehalten. Die kürzesten intermolekularen Kontaktabstände sind alle länger als die Summe der entsprechenden van der Waals-Radien. Abbild. 5 gibt einen Eindruck von der Packung der Moleküle im Kristall.

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. O. Fischer für sein Interesse an der vorliegenden Arbeit sowie für die Bereitstellung von Institutsmitteln. Die *Deutsche Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, unterstützte diese Untersuchungen mit wertvollen Sachmitteln, das *Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften* durch Bewilligung von Rechenzeit. Herrn Dr. E. Offhaus danken wir für die Züchtung von Einkristallen.

²⁰⁾ Eine zusammenfassende Übersicht gibt M. J. S. Dewar, *Tetrahedron* [London] **17**, 123 (1962).