

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen an Verbindungen mit kovalenter Metall-Metall-Bindung, I

Die Molekül- und Kristallstruktur von Octacarbonyl-bis- $[\mu$ -(pentacarbonylmangan)gallium(III)]-dimangan und Octacarbonyl-bis $[\mu$ -(pentacarbonylmangan)indium(III)]-dimangan

Hans Preut und Hans-J. Haupt*

Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität Dortmund,
D-4600 Dortmund-Hombruch, Postfach 500

Eingegangen am 10. April 1974

Die Titelverbindungen sind isomorph. Die Moleküle $Mn_2(CO)_8\{\mu-MMn(CO)_5\}_2$ ($M = Ga, In$) zeigen im Aufbau keine wesentlichen Unterschiede. Sie enthalten einen ebenen M_2Mn_2 -Metallring, in dem der $Mn-Mn$ -Abstand [$Ga: Mn-Mn = 3.052$ (1) Å; $In: Mn-Mn = 3.227$ (1) Å] und der spitze Winkel am Brückenatom Ga bzw. In [$Mn-Ga-Mn = 76.86$ (2)°, $Mn-In-Mn = 76.36$ (2)°] eine Bindung zwischen den Manganatomen erkennen lassen. Die Mn -Atome der beiden $Mn(CO)_5$ -Liganden liegen in *trans*-Stellung zur M_2Mn_2 -Ringebeine vor. Die Mittelwerte der übrigen Bindungsabstände betragen: $Ga-Mn = 2.451$ (1) Å, $In-Mn = 2.605$ (1) Å, $Mn-C = 1.842$ (5) Å und $Mn-C = 1.804$ (4) Å, $C-O = 1.144$ (7) Å.

Single-Crystal X-Ray Analysis of Compounds with a Covalent Metal-Metal Bond, I

The Molecular and Crystal Structure of Octacarbonyl-bis $[\mu$ -(pentacarbonylmanganese)-gallium(III)]-dimanganese and Octacarbonyl-bis $[\mu$ -(pentacarbonylmanganese)indium(III)]-dimanganese

The title compounds are isomorphous. The molecules $Mn_2(CO)_8\{\mu-MMn(CO)_5\}_2$ ($M = Ga, In$) show no essential differences in structural pattern. They contain a planar M_2Mn_2 ring, in which the $Mn-Mn$ distance [$Ga: Mn-Mn = 3.052$ (1) Å, $In: Mn-Mn = 3.227$ (1) Å] and the acute angle at the bridging atom Ga or In [$Mn-Ga-Mn = 76.86$ (2)°, $Mn-In-Mn = 76.36$ (2)°] are consistent with the existence of a $Mn-Mn$ bond. The Mn atoms of the two $Mn(CO)_5$ ligands have a *trans*-configuration with respect to the plane of the M_2Mn_2 -metal ring. The mean values for the remaining bond distances are: $Ga-Mn = 2.451$ (1) Å, $In-Mn = 2.605$ (1) Å, $Mn-C = 1.842$ (5) Å, and $Mn-C = 1.804$ (4) Å, $C-O = 1.144$ (7) Å.

Kürzlich konnten bei der Umsetzung von Ga bzw. In mit $Mn_2(CO)_{10}$ bzw. $Hg[Mn(CO)_5]_2$ farbige kristalline Reaktionsprodukte der Zusammensetzung $M_2Mn_4(CO)_{18}$ ($M = Ga, In$) isoliert werden, deren Molekularformel, wie massenspektroskopische Untersuchungen es zeigten, dieser formelmäßigen Festlegung entspricht. Infrarot- und ramanspektroskopische Messungen an den gelösten Verbindungen erbrachten wegen des Auftretens von Dissoziationsprozessen keine ausreichenden Informationen zur strukturellen Charakterisierung¹⁾, daher wurde eine Röntgen-

strukturanalyse zur Auflösung des genauen Molekülaufbaus vorgenommen. Ein besonderes Problem hierbei lag wegen des Vorhandenseins von 18 CO-Liganden im Nachweis einer Mn—Mn-Bindung und deren Bedeutung für die Molekülstruktur.

In der Literatur sind nur wenige Röntgenstrukturanalysen von Verbindungen mit kovalenter Indium-Übergangsmetall-Bindung beschrieben, nämlich $\text{In}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3^{2)}$, $[\text{Br}_2\text{In}\{\text{Co}(\text{CO})_4\}_2]^{-3)}$ und $\text{Br}_3\text{In}_3\text{Co}_4(\text{CO})_{15}^{4)}$, wohingegen keine an Verbindungen mit kovalenter Gallium-Übergangsmetall-Bindung vorliegen. Wir berichten daher auch erstmals über kovalente Mn—Ga- bzw. Mn—In-Bindungslängen.

Experimentelles

Die Intensitäten der Reflexe wurden auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer der Firma Hilger und Watts vermessen. Die Röntgenstrahlung wurde über einen Graphitmonochromator monochromatisiert und durch einen Szintillationszähler registriert. Bei beiden Verbindungen wurde pro Reflex eine Meßzeit von 72 s aufgewendet.

Von den in beiden Fällen oktaederförmigen Kristallen wurde im Falle des roten $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-GaMn}(\text{CO})_5\}_2$ ein Exemplar mit den Abmessungen $0.3 \times 0.3 \times 0.4 \text{ mm}^3$ entlang [100], [010] und [001] ausgewählt und davon im Bereich $2^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ 2392 symmetrisch unabhängige Reflexe vermessen, während von dem rubinroten $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-InMn}(\text{CO})_5\}_2$ -Kristall, der die Abmessungen $0.4 \times 0.4 \times 0.5 \text{ mm}^3$ entlang [100], [010] und [001] hatte, im Bereich $2^\circ \leq \theta \leq 32^\circ$ 3172 symmetrisch unabhängige Reflexe vermessen wurden. Es wurden aber nur solche Reflexe registriert, deren Linienprofile signifikant ($I \geq 3\sigma$) aus dem Untergrund herausragten. Im Verlauf der Datenreduktion wurde eine Lorentz-Polarisationskorrektur durchgeführt und für jeden Reflex nach der Formel

$$\sigma(I) = \left[S + \left(\frac{T_P}{2 \cdot T_B} \right)^2 \cdot B + (0.03(S - B))^2 \right]^{1/2}$$

(S = Reflexintensität einschließlich Untergrundintensität, T_P = Meßzeit für die schrittweise Ermittlung der Reflexintensität S , T_B = Meßzeit für eine Untergrundmessung, B = gesamte Untergrundintensität) ein Fehler berechnet.

Aus einer mit den Daten der Verbindung $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-InMn}(\text{CO})_5\}_2$ berechneten Patterson-Synthese konnten die Lagekoordinaten der Indium- und Manganatome bestimmt werden. Einer anschließend berechneten Fourier-Synthese haben wir die restlichen Atome dieser Verbindung entnommen. Wegen der Isomorphie der beiden Kristallstrukturen von $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-InMn}(\text{CO})_5\}_2$ und $\text{Mn}(\text{CO})_8\{\mu\text{-GaMn}(\text{CO})_5\}_2$ konnten die für die Indium-Verbindung erhaltenen Lagekoordinaten auf die Gallium-Verbindung übertragen werden.

Mit dem Programm ORFLS wurden für beide Verbindungen der Skalierungsfaktor und die Atomkoordinaten zunächst isotrop und abschließend anisotrop verfeinert, bis die Verschiebungen in den zu verfeinernden Parametern kleiner als die vom Programm errechneten Fehler waren.

Im Verlauf der Verfeinerung wurde die Größe $D = \sum_{hkl} w(hkl) (|F_o| - |F_c|)^2$ minimalisiert mit $w(hkl) = \frac{4F_o(hkl)LP^2}{\sigma^2 I(hkl)}$ (LP = Lorentz-Polarisations-Faktor). Für die Berechnung der Strukturaktoren wurden die Atomstreufaktoren von *Cromer* und *Waber*⁵⁾ verwendet.

1) *H.-J. Haupt* und *F. Neumann*, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

2) *W. R. Robinson* und *D. P. Schussler*, *Inorg. Chem.* **12**, 848 (1973).

3) *P. D. Cradwick*, *J. Organomet. Chem.* **27**, 251 (1971).

4) *P. D. Cradwick* und *D. Hall*, *J. Organomet. Chem.* **22**, 203 (1970).

5) *D. T. Cromer* und *J. T. Waber*, *Acta Crystallogr.* **18**, 104 (1965).

Tab. 1. Kristallographische Daten der untersuchten Verbindungen

$\text{Ga}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ $a = 13.50 (2) \text{ \AA}$ $c = 28.26 (3) \text{ \AA}$ $V = 5150 (21) \text{ \AA}^3$ $d(\text{ber}) = 2.23 (1) \text{ g cm}^{-3}$ $Z = 8$ $F(000) = 3312$ $I 4_1/a (\text{Nr. } 88)$ $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ $\mu = 42.7 \text{ cm}^{-1}$ Mol.-Masse = 863.41	$\text{In}_2\text{Mn}_4(\text{CO})_{18}$ $a = 13.72 (2) \text{ \AA}$ $c = 28.54 (3) \text{ \AA}$ $V = 5372 (21) \text{ \AA}^3$ $d(\text{ber}) = 2.35 (1) \text{ g cm}^{-3}$ $Z = 8$ $F(000) = 3600$ $I 4_1/a (\text{Nr. } 88)$ $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ $\mu = 36.5 \text{ cm}^{-1}$ Mol.-Masse = 953.6
---	--

Tab. 2. Lagekoordinaten $\cdot 10^4$ mit Standardabweichungen

$\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-InMn}(\text{CO})_5)_2$						$\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-GaMn}(\text{CO})_5)_2$							
Atom	x/a	y/b	z/c	σ	σ	Atom	x/a	y/b	z/c	σ	σ		
In 1	57306	2	112009	2	278382	1	Ga 1	50142	3	116670	3	279021	1
Mn 1	107859	4	-70218	5	278057	2	Mn 1	98821	4	-57893	4	278763	2
Mn 2	0	0	250000	0	221853	3	Mn 2	0	0	250000	0	225338	3
Mn 3	0	0	250000	0	334511	3	Mn 3	0	0	250000	0	333321	3
C 1	200111	37	-37879	32	233396	17	C 1	193420	34	-29106	31	233433	14
C 2	13521	39	-78816	38	232396	18	C 2	2307	38	-68175	33	233036	15
C 3	137822	37	-200172	35	277066	20	C 3	131319	34	-189882	33	278699	16
C 4	198219	36	-36022	38	323722	17	C 4	189743	33	-20033	34	324434	14
C 5	015918	37	-84647	37	324356	17	C 5	5298	37	-73931	33	325628	15
C 6	-121827	40	193799	36	224637	17	C 6	-123179	34	193949	31	227155	13
C 7	-127869	43	206955	35	332934	18	C 7	-129057	36	207765	34	333047	14
C 8	+41096	36	161277	33	179384	16	C 8	+40878	32	159909	32	182412	14
C 9	29476	42	157437	35	377316	17	C 9	30413	35	156268	35	376345	14
O 1	259194	35	-18981	32	206823	16	O 1	254695	27	-14482	26	206809	11
O 2	-43724	33	-83604	39	203435	17	O 2	-57293	29	-74035	31	204377	12
O 3	154389	35	-280999	27	276890	17	O 3	150250	28	-271899	23	278792	14
O 4	254777	37	-15535	41	351133	15	O 4	246108	27	3757	30	351770	11
O 5	-39412	33	-93653	37	354126	17	O 5	-51422	27	-85425	31	355055	12
O 6	-196925	31	157701	31	223863	14	O 6	-200044	25	157979	25	226249	12
O 7	-207012	31	179693	33	333615	16	O 7	-209906	27	182004	27	335821	12
O 8	-65571	33	392417	29	150095	14	O 8	-64593	27	394575	25	152976	11
O 9	45997	38	102134	31	406527	15	O 9	48136	30	101059	27	405932	11

Tab. 3. Temperaturfaktoren $\beta_{\text{ik}} \cdot 10^3$

$\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-InMn}(\text{CO})_5)_2$							$\text{Mn}_2(\text{CO})_8(\mu\text{-GaMn}(\text{CO})_5)_2$						
Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
In 1	232	488	63	92	4	10	Ga 1	206	360	591	-45	0	-53
Mn 1	211	320	58	31	5	6	Mn 1	200	294	556	-9	4	-28
Mn 2	286	286	47				Mn 2	252	252	445			
Mn 3	312	312	45				Mn 3	284	284	438			
C 1	496	231	83	46	25	3	C 1	442	268	701	12	-3	-62
C 2	480	404	89	14	19	27	C 2	470	356	940	-38	4	48
C 3	405	322	118		41	9	C 3	431	315	1059	-5	4	198
C 4	398	469	81	19	5	31	C 4	399	412	680	-13	9	276
C 5	413	425	81	15	8	4	C 5	442	396	850	-55	0	74
C 6	523	357	66	50	13	9	C 6	426	230	618	5	-10	83
C 7	647	332	68	77	17	25	C 7	440	410	652	-6	17	107
C 8	514	292	68	70	9	21	C 8	391	328	673	23	-3	241
C 9	664	339	75	65	34	19	C 9	532	380	738	39	-23	53
O 1	868	535	140	32	173	15	O 1	686	596	1111	-28	106	3
O 2	653	933	132	36	109	23	O 2	694	875	1304	-102	-133	244
O 3	768	292	249	107	57	30	O 3	818	264	2165	82	28	147
O 4	701	1108	129	158	118	38	O 4	637	919	1088	-192	-78	66
O 5	623	988	130	99	98	4	O 5	601	1011	1225	-171	99	-23
O 6	551	605	144	193	25	12	O 6	471	563	1421	-191	-7	13
O 7	552	745	152	115	23	45	O 7	506	736	1441	-118	20	245
O 8	872	554	100	145	42	93	O 8	752	549	1012	116	-36	750
O 9	1168	521	108	114	99	84	O 9	1031	596	1020	138	-64	952

Die Verfeinerungen endeten bei der Gallium-Verbindung bei einem ungewichteten R -Wert von 0.032 und bei der Indium-Verbindung bei 0.040.

In den Tabellen 2 und 3 sind die Lagekoordinaten und Temperaturfaktoren angegeben.

Tab. 4 Intramolekulare Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (°) mit Standardabweichungen in Klammern

$Mn_2(CO)_{10}(\mu-GaMn(CO)_5)_2$		$Mn_2(CO)_{10}(\mu-InMn(CO)_5)_2$	
Mn2-Mn3	3.052 (1)	Mn2-Mn3	3.227 (1)
Ga-Mn1	2.445 (1)	In-Mn1	2.596 (1)
Ga-Mn2	2.449 (1)	In-Mn2	2.610 (1)
Ga-Mn3	2.460 (1)	In-Mn3	2.610 (1)
Mittelwert	2.451 (1)		2.605 (1)
Mn1-C 1	1.853 (4)	Mn1-C 1	1.851 (5)
Mn1-C 2	1.837 (5)	Mn1-C 2	1.841 (5)
Mn1-C 3	1.836 (5)	Mn1-C 3	1.831 (5)
Mn1-C 4	1.856 (4)	Mn1-C 4	1.860 (5)
Mn1-C 5	1.840 (5)	Mn1-C 5	1.838 (5)
Mn2-C 6	1.828 (5)	Mn2-C 6	1.844 (5)
Mn3-C 7	1.833 (5)	Mn3-C 7	1.846 (6)
Mittelwert	1.840 (5)		1.844 (5)
Mn2-C 8	1.804 (4)	Mn2-C 8	1.809 (5)
Mn3-C 9	1.802 (4)	Mn3-C 9	1.801 (5)
Mittelwert	1.803 (4)		1.805 (5)
C 1-0 1	1.135 (6)	C 1-0 1	1.140 (7)
C 2-0 2	1.144 (6)	C 2-0 2	1.142 (7)
C 3-0 3	1.136 (6)	C 3-0 3	1.133 (6)
C 4-0 4	1.131 (6)	C 4-0 4	1.138 (7)
C 5-0 5	1.141 (6)	C 5-0 5	1.146 (7)
C 6-0 6	1.146 (6)	C 6-0 6	1.144 (7)
C 7-0 7	1.148 (6)	C 7-0 7	1.157 (7)
C 8-0 8	1.156 (5)	C 8-0 8	1.164 (6)
C 9-0 9	1.145 (6)	C 9-0 9	1.150 (7)
Mittelwert	1.142 (6)		1.146 (7)
Mn1-Ga1-Mn2	141.27 (2)	Mn1-In1-Mn2	141.07 (2)
Mn1-Ga1-Mn3	141.30 (2)	Mn1-In1-Mn3	141.47 (2)
Mn2-Ga1-Mn3	76.86 (2)	Mn2-In1-Mn3	76.36 (2)
Ga1-Mn1-C 1	89.12 (13)	In1-Mn1-C 1	87.38 (15)
Ga1-Mn1-C 2	83.46 (15)	In1-Mn1-C 2	82.89 (17)
Ga1-Mn1-C 4	84.82 (14)	In1-Mn1-C 4	86.13 (16)
Ga1-Mn1-C 5	85.93 (14)	In1-Mn1-C 5	85.28 (16)
C 1-Mn1-C 2	91.05 (20)	C 1-Mn1-C 2	90.54 (22)
C 2-Mn1-C 5	90.79 (20)	C 2-Mn1-C 5	91.08 (23)
C 1-Mn1-C 4	87.95 (9)	C 1-Mn1-C 4	88.02 (22)
C 4-Mn1-C 5	89.19 (20)	C 4-Mn1-C 5	88.94 (22)
C 1-Mn1-C 3	92.07 (19)	C 1-Mn1-C 3	93.98 (22)
C 2-Mn1-C 3	95.54 (20)	C 2-Mn1-C 3	94.86 (23)
C 4-Mn1-C 3	96.20 (20)	C 4-Mn1-C 3	96.14 (23)
C 5-Mn1-C 3	92.93 (20)	C 5-Mn1-C 3	93.46 (23)
Ga1-Mn2-Ga1'	103.46 (2)	In1-Mn2-In1'	103.64 (2)
Ga1-Mn2-C 8	80.59 (14)	In1-Mn2-C 8	80.29 (15)
C8'-Mn2-C 8	95.50 (19)	C8'-Mn2-C 8	95.85 (21)
Ga1-Mn2-C 6	85.97 (13)	In1-Mn2-C 6	86.73 (16)
Ga1-Mn2-C 6'	92.03 (13)	In1-Mn2-C 6'	90.21 (16)
C 8-Mn2-C 6	91.04 (19)	C 8-Mn2-C 6	91.72 (22)
C 8-Mn2-C 6'	91.13 (19)	C 8-Mn2-C 6'	91.59 (22)
Ga1-Mn3-Ga1'	102.82 (2)	In1-Mn3-In1'	103.64 (2)
Ga1-Mn3-C 9	81.05 (14)	In1-Mn3-C 9	80.53 (17)
C9'-Mn3-C 9	95.15 (20)	C9'-Mn3-C 9	95.56 (23)
Ga1-Mn3-C 7	91.79 (14)	In1-Mn3-C 7	91.95 (17)
Ga1-Mn3-C 7'	87.90 (14)	In1-Mn3-C 7'	85.88 (17)
C 9-Mn3-C 7	90.06 (20)	C 9-Mn3-C 7	90.42 (23)
C 9-Mn3-C 7'	90.27 (20)	C 9-Mn3-C 7'	91.93 (23)

[155] K. T. G. S.

Die Rechnungen zur Strukturanalyse wurden auf der Rechenanlage IBM 370/158 des Rechenzentrums der Universität Dortmund durchgeführt. Für die Datenreduktion wurde das Pro-

Tab. 6 Intra- und intermolekulare nichtbindende Atomabstände (Å) mit Standardabweichungen in Klammern

intramolekular		Mn ₂ (CO) ₈ (μ-InMn(CO) ₅) ₂	
Mn ₂ (CO) ₈ (μ-GaMn(CO) ₅) ₂		Mn ₂ (CO) ₈ (μ-InMn(CO) ₅) ₂	
Gal...Gal ^a	3,846 (1)	In1...In1 ^a	4,105 (1)
Gal...C 1	3,045 (4)	In1...C 1	3,119 (5)
Gal...C 2	2,887 (5)	In1...C 2	2,991 (5)
Gal...C 4	2,933 (4)	In1...C 4	3,090 (5)
Gal...C 5	2,954 (5)	In1...C 5	3,055 (5)
Gal...C 6	2,952 (4)	In1...C 6	3,109 (5)
Gal...C 6'	3,108 (4)	In1...C 6'	3,201 (5)
Gal...C 7	3,114 (5)	In1...C 7	3,247 (6)
Gal...C 7'	3,014 (5)	In1...C 7'	3,086 (5)
Gal...C 8	2,795 (4)	In1...C 8'	2,914 (5)
Gal...C 9	2,814 (4)	In1...C 9	2,917 (5)
intermolekular		Mn ₂ (CO) ₈ (μ-InMn(CO) ₅) ₂	
Mn ₂ (CO) ₈ (μ-GaMn(CO) ₅) ₂		Mn ₂ (CO) ₈ (μ-InMn(CO) ₅) ₂	
Ga...O	3,422 (5)	In...O	3,433 (4)
C...O	3,122 (5)	C...O	3,271 (6)
C...O	3,252 (6)	C...O	3,245 (7)
C...O	3,169 (6)	C...O	3,315 (7)
C...O	3,146 (6)	C...O	3,212 (7)
C...O	3,239 (6)	C...O	3,272 (7)
O...O	2,974 (4)	O...O	3,035 (6)
O...O	2,952 (5)	O...O	2,998 (6)

(InMn, Ina)

Tab. 7. Kovalente Einfachbindungsradien des Mangans in Verbindungen mit kovalenter Mangan-Mangan-Bindung

Verbindung	Mn—Mn Å	$\frac{1}{2}$ (Mn—Mn) Å
(π-C ₅ H ₅) ₂ Mn ₂ (NO)(NO ₂)(μ-NO) ₂ ^{a)}	2.53	1.27
(π-C ₅ H ₅) ₂ Mn ₂ (CO)(NO)(μ-CO)(μ-NO) ^{b)}	2.57	1.29
Mn ₂ (CO) ₈ {μ-Si(C ₆ H ₅) ₂ } ₂ ^{c)}	2.87	1.44
Mn ₂ (CO) ₉ {PCH ₃ (C ₆ H ₅) ₂ } ^{d)}	2.90	1.45
Mn ₂ (CO) ₈ {P(C ₂ H ₅) ₃ } ₂ ^{e)}	2.91	1.46
Mn ₂ (CO) ₉ {C(OCH ₃)C ₆ H ₅ } ^{f)}	2.91	1.46
Mn ₂ (CO) ₁₀ ^{g)}	2.92	1.46
Mn ₂ (CO) ₈ trans(π-Butadien) ^{h)}	3.01	1.51
Mn ₂ (CO) ₈ {μ-GaMn(CO) ₅ } ₂ ⁱ⁾	3.05	1.53
H ₃ Mn ₃ (CO) ₁₂ ^{j)}	3.11 (Mittel)	1.56
Mn ₂ (CO) ₈ {μ-InMn(CO) ₅ } ₂ ^{k)}	3.22	1.61

^{a)} J. L. Calderon, F. A. Cotton, B. G. De Boer und N. Matinez, Chem. Commun. 1971, 1476.^{b)} R. M. Kirchner, T. J. Marks, J. S. Kristoff und J. A. Ibers, J. Amer. Chem. Soc. 95, 6602 (1973).^{c)} Siehe l. c.⁷⁾.^{d)} E. Singleton und R. Reiman, J. Organomet. Chem. 56, C 21 (1973).^{e)} M. J. Bennett und R. Mason, J. Chem. Soc. A 1968, 75.^{f)} G. Huttner und D. Regler, Chem. Ber. 105, 1230 (1972).^{g)} L. F. Dahl und F. E. Rundle, Acta Crystallogr. 16, 419 (1963).^{h)} H. E. Sasse und M. L. Ziegler, Z. Anorg. Allg. Chem. 392, 167 (1972).ⁱ⁾ Diese Arbeit.^{j)} W. S. Kirtley, J. P. Olsen und R. Bau, J. Amer. Chem. Soc. 95, 4532 (1973).^{k)} Diese Arbeit.

Strukturbeschreibung und Diskussion

Die Kristalle der Verbindungen Mn₂(CO)₈{μ-MMn(CO)₅}₂ mit M = Ga und In sind isomorph. Die Elementarzellen enthalten jeweils 8 Formeleinheiten. Die Bezeichnungen der Atome gehen aus der Abb. 1 hervor. Bis auf die Atome Mn2 und Mn3, die die spezielle Punktlage *e* dieser Raumgruppe besetzen, also auf der vier-

zähligen Inversionsachse liegen, nehmen alle Atome die allgemeinen Punktlagen f ein. Die Betrachtung des einzelnen Moleküls zeigt (vgl. Abb. 1), daß dieses als einziges Symmetrieelement eine zweizählige Achse hat, die durch die Atomlagen Mn2 und Mn3 hindurchgeht. Durch diese zweizählige Symmetrieachse werden die mit einfachen Zahlen versehenen Atome des Moleküls in die entsprechenden Atome mit gestrichenen Zahlen übergeführt ($x y z, \bar{x} 1/2 - y z$). Aus der Tatsache, daß die Atome Mn2 und Mn3 auf einer zweizähligen Achse liegen, folgt, daß der innere Metallring des Moleküls exakt in einer Ebene liegt.

Dieser Ebene am nächsten, jedoch mit signifikanten Abständen davon entfernt, liegen die Atome C8, O8, C8', O8', C9, O9, C9', O9', Mn1 und Mn1' (vgl. Tab. 4). Die Atommittelpunkte der genannten gestrichenen Atome befinden sich wegen der 2-zähligen Drehachse auf der einen Seite der Metallringebene, während die ungestrichenen Atome mit gleichen Abständen auf der anderen Seite dieser Ebene liegen. Das gleiche gilt entsprechend auch für die anderen Atome des Moleküls. Für das Mn1 beträgt der Abstand von der Metallringebene in $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-InMn}(\text{CO})_5\}_2$ 0.317 (1) Å und in $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-GaMn}(\text{CO})_5\}_2$ 0.219 (1) Å, die sich entsprechenden Winkel In1'-In1-Mn1 bzw. Ga1'-Ga1-Mn1 betragen 7.06° bzw. 5.12°. Die Atome Mn1 und Mn1' stehen bezogen auf den Ring in *trans*-Stellung.

In den Verbindungen $\text{In}[\text{Co}(\text{CO})_4]_3^{2)}$, $\text{In}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^{6)}$ und $\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_5)_3^{6)}$ wurden an den In- bzw. Ga-Atomen die Bindungswinkel Co-In-Co = 119.9° (Mittelwert), C-In-C = 119.0° (Mittelwert) und C-Ga-C = 120° gefunden, also fast ein Bindungswinkel von 120°, der bei Zugrundelegung isovalenter Hybridisierung (sp^2) an diesen Elementen der dritten Hauptgruppe vorliegen sollte. Die in dieser Arbeit am Ga-Atom (Mn1-Ga1-Mn2 = 141.27 (2)°, Mn2-Ga1-Mn3 = 76.86 (2)°, Mn3-Ga1-Mn1 = 141.30 (2)°) und am In-Atom (Mn1-In1-Mn2 = 141.07 (2)°, Mn3-In1-Mn2 = 76.36 (2)°, Mn3-In1-Mn1 = 141.47 (2)°) erhaltenen Bindungswinkel weichen erheblich von dem 120°-Winkel der idealen trigonalen Koordination ab.

Um den gleichen Winkelbetrag, um welchen die Mn-M-Mn-Winkel im Ring unter 90° liegen, sind die anderen beiden Winkel im Metallring M-Mn2-M' und M-Mn3-M' in den beiden untersuchten Verbindungen über 90° hinaus aufgeweitet. Diese Winkelaufweitung an den genannten Manganatomen bedeutet eine erhebliche Verzerrung der Bindungswinkel in der Basisfläche der gewöhnlich oktaedrisch koordinierten Manganatome. Der diesen größeren Ringwinkeln jeweils gegenüberliegende Winkel in dieser Basisfläche ist bei den betreffenden Manganatomen ebenfalls aufgeweitet [Ga: C9'-Mn3-C9 = 95.15 (20)°, C8'-Mn2-C8 = 95.50 (14)°; In: C9'-Mn3-C9 = 95.56 (23)°, C8'-Mn2-C8 = 95.85 (21)°], während die beiden benachbarten Basisflächenwinkel erheblich kleiner als 90° sind [Ga1-Mn2-C8 = 80.59 (14)°, Ga1-Mn3-C9 = 81.05 (14)°; In1-Mn2-C8 = 80.29 (15)°, In1-Mn3-C9 = 80.53 (17)°]. Die restlichen Bindungswinkel an den Manganatomen im Ring sind nahezu rechte Winkel. Als Ursache für die extrem kleinen Bindungswinkel an den Ga- bzw. In-Atomen und für die starke Abweichung von der Oktaedersymmetrie an den jeweiligen beiden Manganatomen der $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-MMn}(\text{CO})_5\}_2$ -

⁶⁾ J. F. Malone und W. S. Mc Donald, J. Chem. Soc. A 1970, 3362.

Verbindungen kann eine Bindung zwischen diesen Manganatomen angesehen werden. Für die Verbindung $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2$ ⁷⁾ hat eine Röntgenstrukturuntersuchung das Vorhandensein eines ähnlichen Metallrings ergeben, in welchem die Manganatome einen Abstand von 2.871 (2) Å haben. Diese Mn–Mn-Bindungslänge ist somit kürzer als der Mn–Mn-Bindungsabstand von 2.92 Å im $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ⁸⁾ und wird demzufolge als Bindungsabstand betrachtet.

Im $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-GaMn}(\text{CO})_5\}_2$ und im $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-InMn}(\text{CO})_5\}_2$ betragen die Mn2–Mn3-Abstände 3.052 (1) bzw. 3.227 (1) Å. Sie liegen zwar deutlich über dem Bindungsabstand im $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ ⁸⁾ (vgl. auch Tab. 7), lassen jedoch noch auf eine kovalente Bindungsbeziehung schließen, zumal der Ringwinkel am Ga- bzw. In-Atom mit dem Ringwinkel am Si-Atom in der Verbindung $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2$ ⁷⁾ nahezu übereinstimmt. Ähnliche Ringe werden in den Verbindungen $\text{Mo}_2(\text{CO})_6\{\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_2\{\mu\text{-P}(\text{CH}_3)_2\}_2$ [Mo–Mo = 3.090 (2) Å, Mo–P–Mo = 78.2°]⁹⁾ und $\text{Ru}_2(\text{CO})_6\{\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\}_2\{\mu\text{-Sn}(\text{CH}_3)_2\}_2$ [Ru–Ru = 3.116 (3) Å, Ru–Sn–Ru = 71.5 (1)°]¹⁰⁾ beobachtet, wobei der Wert der Metall-Metall-Bindungsabstände und der spitze Winkel im Ring ebenfalls als Kriterium für eine homonucleare Übergangsmetall-Bindung herangezogen wurden. Dagegen wurde für $\text{Mn}(\text{CO})_8(\mu\text{-Br})_2$ ¹¹⁾ ein Mn···Mn-Abstand von 3.743 (8) Å nicht als Bindungsabstand gewertet, weil vergleichbare Winkel im heterocyclischen Mn_2Br_2 -Viererring nahe bei 90° liegen. *Dahl, de Gil und Feltham*¹²⁾ ziehen aus den Strukturen der Verbindungen $\text{Fe}_2(\text{NO})_4(\mu\text{-J})_2$ ¹²⁾ und $\text{Fe}_2(\text{NO})_4(\mu\text{-SC}_2\text{H}_5)_2$ ¹³⁾, in denen auch ebene Rhomben Fe_2B_2 (B = J, S) vorliegen (S–Fe–S = 160°; Fe–S–Fe = 74°; Fe–Fe = 2.72 Å; J–Fe–J = 107°; Fe–J–Fe = 73°; Fe–Fe = 3.05 Å), wegen der gleichen Winkelverhältnisse in den beiden Rhomben den Schluß, daß jeweils eine Fe–Fe-Bindung besteht und führen den großen Unterschied in den Fe–Fe-Bindungsabständen in erster Linie auf die Größe der Brückenatome Schwefel und Jod zurück.

Die aus unserer Arbeit erhaltenen Resultate und die Röntgenstrukturergebnisse des $\text{Mn}_2(\text{CO})_8\{\mu\text{-Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\}_2$ ⁷⁾ stützen im Hinblick auf die gemessene Größe des jeweiligen Mn–Mn-Bindungsabstandes die Ansicht, daß die Größe des Brückenatoms M (kovalenter Radius) für den Metall-Metall-Bindungsabstand im Viererring maßgebend ist, denn der Mn–Mn-Bindungsabstand nimmt zu in der Reihe: Si (1.11 Å), Mn–Mn = 2.871 (2) Å < Ga (1.26 Å), Mn–Mn = 3.052 (1) Å < In (1.44 Å), Mn–Mn = 3.227 (1) Å.

Die Ga–Mn- und In–Mn-Abstände im Metallring (Ga–Mn2 = 2.449 (1) Å, Ga–Mn3 = 2.460 (1) Å; In–Mn2 = 2.610 (1) Å, In–Mn3 = 2.610 Å) entsprechen den Summen der kovalenten *Paulingschen* Radien (Ga–Mn = 2.43 Å, In–Mn = 2.61 Å) erstaunlich gut. Eine ähnliche Übereinstimmung zwischen gemessenen

⁷⁾ G. L. Simon und L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 783 (1973).

⁸⁾ L. F. Dahl und R. E. Rundle, Acta Crystallogr. **16**, 419 (1963).

⁹⁾ R. H. B. Mais, P. G. Owston und D. T. Thompson, J. Chem. Soc. A **1967**, 1735.

¹⁰⁾ S. F. Watkins, J. Chem. Soc. A **1969**, 1552.

¹¹⁾ L. F. Dahl und C.-H. Wei, Acta Crystallogr. **16**, 611 (1963).

¹²⁾ L. F. Dahl, E. R. de Gil und R. D. Feltham, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 1653 (1969).

¹³⁾ J. T. Thomas, J. H. Robertson und E. G. Cox, Acta Crystallogr. **11**, 599 (1958).

Ge—Mn- und Sn—Mn-Abständen und den entsprechenden Summen der kovalenten Radien nach *Pauling* läßt sich für $\text{Br}_3\text{GeMn}(\text{CO})_5$ ¹⁴⁾, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnMn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ ¹⁵⁾, $(\text{CH}_3)_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$ ¹⁶⁾ und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$ ¹⁷⁾ feststellen. Daneben gibt es andere Verbindungen mit Bindungen zwischen Nebengruppenelementen und Hauptgruppen-Elementen, bei denen die gemessenen Bindungsabstände erheblich von den Summen der kovalenten Radien abweichen²⁾, *Doedens*¹⁸⁾, *Bennett*¹⁹⁾ und *Cotton*²⁰⁾ haben sich eingehend mit dem Problem der kovalenten Einfachbindungsradialen in Übergangsmetall- π -Komplexen befaßt. Unter Berücksichtigung dieser Arbeiten wird von *Struchkov*²¹⁾ für Mn in π -Komplexen ein kovalenter Einfachbindungsradius von 1.38 Å vorgeschlagen, der mit den in dieser Arbeit erzielten Ergebnissen nicht in Einklang zu bringen ist.

Es sind weitere experimentelle und theoretische Arbeiten notwendig, um die vom Standpunkt *Paulingscher* Bindungsradialen anomalen Bindungsabstände bei Übergangsmetallen zu klären.

Die Röntgenstrukturanalysen an $\text{In}\{\text{Mn}(\text{CO})_5\}_3$, $\text{In}_2\text{Re}_4(\text{CO})_{18}$ und $\text{In}_2\text{Re}_4(\text{CO})_{16}$ ²²⁾ sollen zur Klärung dieses Problems beitragen.

Die Abstände der nicht im Metallring liegenden Metall-Metall-Bindungen Ga—Mn I (2.445 (1) Å) und In—Mn I (2.596 (1) Å) sind bei Berücksichtigung der angegebenen Standardabweichungen signifikant kleiner als die M—Mn-Bindungsabstände in den Ringen. Die maximale Differenz von 0.015 Å zwischen diesen Abständen weist jedoch mehr auf einen einheitlichen Bindungstyp zwischen den Metall-Atomen hin. Die Koordinationspolyeder um die Manganatome Mn I sind Oktaeder, die leicht verzerrt sind. Die CO-Liganden in der Basisfläche (CO1, CO2, CO4 und CO5) sind bei der Ga-Verbindung im Mittel um 4.2° und bei der In-Verbindung im Mittel um 4.6° zum Ga- bzw. In-Atom geneigt. Diese Erscheinung (umbrella effect) wurde auch bei anderen Verbindungen mit $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Gruppen beobachtet.

Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen bis auf die Bindungen Mn3—C9 und Mn2—C8 die Mn—C-Bindungsabstände in beiden Verbindungen überein (vgl. Tab. 4) und entsprechen den Mn—C-Abständen in vergleichbaren Verbindungen mit endständigen CO-Liganden.

Die in der Ebene des Metallringes in *trans*-Stellung zu den Metallatomen Ga und In stehenden Atome C8 und C9 sind fester an die entsprechenden Ringmanganatome gebunden, was in der Bindungsverkürzung um etwa 0.04 Å gegenüber den anderen Mn—C-Bindungen zum Ausdruck kommt. Da die Liganden Ga und In im wesent-

¹⁴⁾ N. I. Gapotchenko, N. V. Alekseev, A. B. Antonova, K. N. Anisimov, N. E. Kolobova, J. A. Ronova und Yu. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **23**, 525 (1970).

¹⁵⁾ R. F. Bryan, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 172.

¹⁶⁾ R. F. Bryan, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 696.

¹⁷⁾ R. F. Bryan, *Chem. Commun.* **1966**, 443.

¹⁸⁾ R. J. Doedens und L. F. Dahl, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 2577 (1965).

¹⁹⁾ M. J. Bennett und R. Mason, *Nature (London)* **205**, 760 (1965).

²⁰⁾ F. A. Cotton und R. R. Monchamp, *J. Chem. Soc.* **1960**, 533.

²¹⁾ V. G. Andrianov, B. P. Biryukov und Yu. T. Struchkov, *Zh. Strukt. Khim.* **10**, 1129 (1969) [*C. A.* **72**, 70772 p (1970)].

²²⁾ H. Preut und H.-J. Haupt, in Vorbereitung.

lichen σ -Bindungen mit Mn aufbauen, können die CO8- und CO9-Liganden aufgrund ihres hervorragenden π -Akzeptorvermögens²³⁻²⁵⁾ die Mn-C-Bindungen verkürzen und sie damit verstärken.

Bei den ermittelten C-O-Bindungsabständen wurden keine derartigen signifikanten Unterschiede festgestellt.

In der Tab. 6 sind intra- und intermolekulare nicht bindende Abstände angegeben. Aus den intermolekularen Abständen kann geschlossen werden, daß zwischen den Molekülen keine Bindungsbeziehungen bestehen, die über eine van der Waalssche Wechselwirkung hinausgehen.

Wir danken Herrn Professor *F. Huber* für die großzügige Förderung dieser Arbeit. Herrn *H. J. Haupt* gilt unser Dank für wertvolle Diskussionen im Verlauf der Strukturaufklärung und Herrn *K. Koths* für seine Hilfe bei der Durchführung der Arbeiten im Rechenzentrum.

²³⁾ *F. A. Cotton* und *C. S. Kraihanzel*, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 4432 (1962).

²⁴⁾ *R. L. De Kock*, *A. C. Sarapu* und *R. F. Fenske*, *Inorg. Chem.* **10**, 38 (1971).

²⁵⁾ *M. F. Bailey* und *L. F. Dahl*, *Inorg. Chem.* **4**, 1140 (1965).