

## Stereochemie der Metall-Metall-Bindung

**Die Strukturen der Komplexe  $[(CO)_4M - P(CH_3)_2]_2$  mit  $M = Mn, Cr, V$  einschließlich einer „unmöglichen“ Metall-Metall-Doppelbindung***Heinrich Vahrenkamp*Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,  
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg

Eingegangen am 6. Februar 1978

Die Kristallstrukturen der Komplexe  $[(CO)_4M - P(CH_3)_2]_2$  (1,  $M = Mn$ ; 2,  $M = Cr$ ; 3,  $M = V$ ), von denen 3 neu dargestellt wurde, wurden bestimmt. Die Komplexe haben als gemeinsames Merkmal die zentrosymmetrische bioktaedrische  $D_{2h}$ -Struktur und als wesentlichen Unterschied die von 1 über 2 nach 3 zunehmende Metall-Metall-Wechselwirkung, die sich an den Abständen  $Mn - Mn$  (367.5 pm),  $Cr - Cr$  (durchschnittlich 290.5 pm) und  $V - V$  (durchschnittlich 273.3 pm) zeigt. Die von der 18-Elektronen-Regel für 3 geforderte  $V - V$ -Doppelbindung führt infolge intramolekularer sterischer Hinderung nicht zu einem deutlichen Unterschied im Molekülgerüst von 2 und 3. Strukturvergleiche und spektroskopische Daten belegen jedoch die verschiedene Elektronenstruktur der drei Verbindungen.

**Stereochemistry of the Metal-Metal Bond****The Structures of the Complexes  $[(CO)_4M - P(CH_3)_2]_2$  with  $M = Mn, Cr, V$  Including an "Impossible" Metal-Metal Double Bond**

The crystal structures of the complexes  $[(CO)_4M - P(CH_3)_2]_2$  (1,  $M = Mn$ ; 2,  $M = Cr$ ; 3,  $M = V$ ) of which 3 was newly prepared were determined. The complexes exhibit as a common feature the centrosymmetrical bioktaedral  $D_{2h}$  structure and as the main difference the metal-metal interaction which increases from 1 to 2 to 3, as can be seen from the distances  $Mn - Mn$  (367.5 pm),  $Cr - Cr$  (av. 290.5 pm), and  $V - V$  (av. 273.3 pm). The  $V - V$  double bond required by the 18 electron rule for 3 does not lead to a distinct difference in the molecular frameworks of 2 and 3 due to intramolecular steric hindrance. Structural comparisons and spectroscopic data, however, substantiate the different electronic structure of the three compounds.

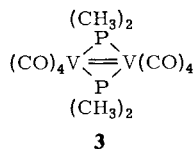
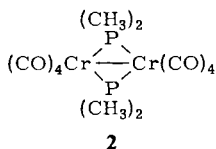
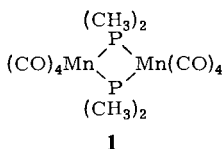
Die Stereochemie metallorganischer Mehrkernkomplexe ist gekennzeichnet durch das Fehlen typischer Koordinationsgeometrien für die einzelnen Metallatome<sup>1,2)</sup> und damit einhergehend oft durch die Möglichkeit zur Fluktuation der Liganden<sup>3)</sup>. Metall-Metall-Bindungen besetzen dabei nur selten wie in  $Mn_2(CO)_{10}$  Ligandenpositionen in regelmäßigen Koordinationspolyedern. Zumeist greifen sie in wenig vorhersagbarer

<sup>1)</sup> B. F. G. Johnson, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 211.<sup>2)</sup> R. B. King, Prog. Inorg. Chem. 15, 287 (1972).<sup>3)</sup> F. A. Cotton in L. M. Jackman und F. A. Cotton, Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, S. 377, Academic Press, New York 1975.

Weise, z. B. wie in  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , zwischen den Liganden hindurch<sup>1,4)</sup>. Nichtsdestoweniger kann der strukturbestimmende Einfluß der Metall-Metall-Bindungen sehr deutlich sein. Dies wurde erstmals an dem drastischen Strukturunterschied der beiden Komplexe  $[\eta\text{-C}_5\text{H}_5\text{M}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$  mit  $\text{M} = \text{Co}$  bzw.  $\text{Ni}$ <sup>5)</sup> mit und ohne Metall-Metall-Bindung gezeigt und seitdem durch viele weitere Beispiele belegt<sup>6)</sup>.

Bei Aussagen über die Stereochemie der Metall-Metall-Bindungen werden je nach Blickwinkel die Einflüsse der Elektronenkonfiguration<sup>7)</sup> oder der Raumanprüche der Liganden<sup>8)</sup> betont. In den meisten Fällen sind diese Aussagen schwer zu verallgemeinern, da sie durch Vergleich von meist nur zwei Komplextypen gewonnen werden. In jüngster Zeit haben wir jedoch die dem zugrundeliegenden präparativen Schwierigkeiten in einigen Fällen überwunden. So konnten die Vorhersagen zur Stereochemie der Komplexe  $\mu\text{-ER}_2\text{M}_2\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_n$  ( $\text{E} = \text{P, As}$ ;  $\text{M} = \text{Co, Fe, Mn, Cr}$ ;  $n = 4-7$ ), die an den Gliedern mit  $n = 5$ <sup>9)</sup> und  $6$ <sup>10)</sup> gewonnen worden waren, durch Untersuchung der Glieder mit  $n = 4$ <sup>11)</sup> und  $7$ <sup>12)</sup> verifiziert werden.

In der vorliegenden Arbeit wird nun die Strukturchemie einer anderen Serie von drei Zweikernkomplexen vorgestellt. Die Komplexe **1**–**3**, von denen **1**<sup>13)</sup> und **2**<sup>14)</sup> bekannt waren und **3** analog zu einem beschriebenen<sup>15)</sup> Verfahren gewonnen wurde, zeichnen sich dadurch aus, daß sie sich bei gleicher Stöchiometrie nur in den Metallatomen unterscheiden. Auf Grund der 18-Elektronen-Regel wie auch anspruchsvoller MO-Berechnungen<sup>16)</sup> ist daher für **1** keine, für **2** eine einfache und für **3** eine doppelte Metall-Metall-Bindung zu erwarten, während die rein stereochemische Betrachtungsweise<sup>17)</sup> die Vorhersage nur geringer Strukturunterschiede erlaubt. Die kristallographische Untersuchung sollte klären, welcher der beiden strukturbestimmenden Faktoren in der Serie **1**–**3** – die Zunahme der Metall-Metall-Wechselwirkung oder das Gleichbleiben der Ligand-Ligand-Abstoßungen – dominiert.



- <sup>4)</sup> H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **90**, 403 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 379 (1978).  
<sup>5)</sup> J. M. Coleman und L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 542 (1967).  
<sup>6)</sup> G. L. Simon und L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 783 (1973).  
<sup>7)</sup> B. K. Teo, M. B. Hall, R. F. Fenske und L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **14**, 3103 (1975).  
<sup>8)</sup> E. Keller und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **110**, 430 (1977).  
<sup>9)</sup> H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **63**, 399 (1973).  
<sup>10)</sup> H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **107**, 3867 (1974).  
<sup>11)</sup> E. Keller und H. Vahrenkamp, *Z. Naturforsch.* **33b**, 537 (1978).  
<sup>12)</sup> E. Röttinger und H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **111**, 2199 (1978).  
<sup>13)</sup> R. G. Hayter, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 823 (1964).  
<sup>14)</sup> J. Chatt und D. A. Thornton, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1005; J. Chatt und D. T. Thompson, ebenda **1964**, 2713.  
<sup>15)</sup> W. Hieber und E. Winter, *Chem. Ber.* **97**, 1037 (1964).  
<sup>16)</sup> B. K. Teo, M. B. Hall, R. F. Fenske und L. F. Dahl, *J. Organomet. Chem.* **70**, 413 (1974).  
<sup>17)</sup> H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* **106**, 2570 (1973); *Z. Naturforsch., Teil B* **30**, 814 (1975).

## Beschreibung der Strukturen

Alle drei Komplexe 1–3 kristallisieren verschieden: 1 ist orthorhombisch mit einem halben Molekül in der asymmetrischen Einheit, 2 ist triklin mit zwei halben, 3 triklin mit vier halben Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Allen sieben untersuchten Molekülen ist gemeinsam, daß sie auf Grund ihrer Lage im Kristall zentrosymmetrisch sind und daß sie sich als  $M_2L_{10}$ -Biotktaeder beschreiben lassen. Trotz der unterschiedlichen Kristallstrukturen sind die Molekülformen jeweils ähnlich. Abb. 1 gibt als Muster die Struktur von 2 wieder. Die dort gewählte Bezeichnung der Atome ist für alle drei Komplexe gleich und liegt den Positions-, Abstands- und Winkelangaben der Tabellen 1–5 zugrunde.

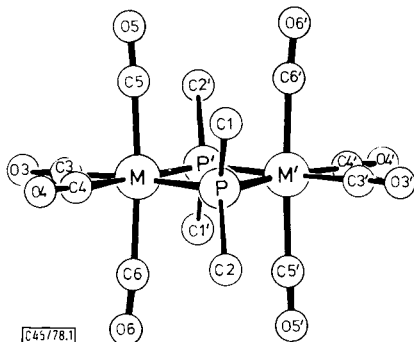


Abb. 1. Molekülstruktur der Komplexe 1–3 am Beispiel von 2 (ohne Berücksichtigung der Metall-Metall-Wechselwirkung)

Tab. 1. Atomare Lageparameter von 1

Atom	X	Y	Z	Atom	X	Y	Z
Mn	0.6359(1)	0.4870(1)	0.4927(2)	C4	0.7359(10)	0.5711(12)	0.5499(12)
P	0.5110(2)	0.5970(3)	0.5694(3)	O4	0.7977(8)	0.6222(10)	0.5848(11)
C1	0.5218(10)	0.7375(10)	0.5246(11)	C5	0.6317(9)	0.5675(10)	0.3550(12)
C2	0.5184(9)	0.6140(10)	0.7352(11)	O5	0.6294(8)	0.6140(8)	0.2693(8)
C3	0.7108(10)	0.3856(12)	0.4244(12)	C6	0.6300(9)	0.4096(11)	0.6299(12)
O3	0.7571(9)	0.3196(10)	0.3792(11)	O6	0.6268(8)	0.3640(9)	0.7167(9)

[C45/78.1]

Tab. 2. Atomare Lageparameter der zwei Moleküle von 2

Atom	Molekül 1			Molekül 2		
	X	Y	Z	X	Y	Z
Cr	0.9203(1)	0.0843(1)	1.0932(1)	0.6497(1)	0.4817(1)	0.4394(1)
P	1.0859(2)	0.0971(1)	0.9022(2)	0.5430(2)	0.4001(1)	0.6267(2)
C1	1.2680(8)	0.1696(6)	0.9565(9)	0.6353(10)	0.4151(8)	0.8287(8)
C2	1.0127(10)	0.1522(6)	0.7233(8)	0.5029(11)	0.2559(6)	0.5870(10)
C3	0.9097(8)	0.2318(5)	1.0383(8)	0.8181(7)	0.3935(6)	0.4782(7)
O3	0.9028(6)	0.3216(4)	1.0967(6)	0.9187(6)	0.3373(5)	0.5020(7)
C4	0.7882(9)	0.0890(6)	1.2531(9)	0.7530(8)	0.5406(5)	0.2905(8)
O4	0.7096(9)	0.0882(5)	1.3512(8)	0.8127(7)	0.5766(4)	0.2002(7)
C5	0.7464(8)	0.0756(5)	0.9444(9)	0.5740(7)	0.3751(5)	0.2755(7)
O5	0.6377(6)	0.0752(5)	0.8605(8)	0.5372(6)	0.3102(4)	0.1772(6)
C6	1.0879(8)	0.0992(5)	1.2526(7)	0.7377(7)	0.5856(6)	0.6000(8)
O6	1.1819(7)	0.1091(5)	1.3516(6)	0.7938(6)	0.6459(5)	0.6959(7)

[C45/78.2]

Tab. 3. Atomare Lageparameter der vier Moleküle von 3

Atom	X	Y	Z	X	Y	Z
	Molekül 1			Molekül 2		
V	0.4603(1)	0.0202(1)	0.6014(1)	0.4371(1)	0.4103(1)	0.9688(1)
P	0.4494(1)	0.1311(1)	0.4564(1)	0.6285(1)	0.4236(1)	0.9785(1)
C1	0.5187(7)	0.2644(5)	0.4697(6)	0.7084(6)	0.4037(6)	0.8554(6)
C2	0.3154(6)	0.1569(6)	0.3963(6)	0.7057(6)	0.3511(6)	1.0754(7)
C3	0.4634(5)	-0.0594(6)	0.7333(6)	0.2775(5)	0.3910(5)	0.9578(6)
O3	0.4667(5)	-0.1062(5)	0.8068(4)	0.1849(4)	0.3840(4)	0.9517(5)
C4	0.3857(5)	0.1442(6)	0.6550(5)	0.4817(5)	0.2671(5)	0.9281(5)
O4	0.3421(4)	0.2178(4)	0.6838(4)	0.5115(4)	0.1852(4)	0.9065(5)
C5	0.5965(6)	0.0967(5)	0.6669(5)	0.4285(6)	0.4329(5)	0.8092(6)
O5	0.6735(4)	0.1410(5)	0.7030(5)	0.4235(5)	0.4485(5)	0.7201(4)
C6	0.3108(6)	-0.0485(6)	0.5695(6)	0.4272(5)	0.3627(5)	1.1186(5)
O6	0.2267(4)	-0.0855(6)	0.5521(5)	0.4233(4)	0.3356(4)	1.2042(4)
	Molekül 3			Molekül 4		
V	1.0013(1)	0.0846(1)	0.0768(1)	0.0089(1)	0.4287(1)	0.4112(1)
P	1.1521(1)	0.0285(1)	-0.0202(1)	0.0015(1)	0.3877(1)	0.5947(1)
C1	1.2719(5)	-0.0211(7)	0.0503(7)	0.1175(6)	0.3311(6)	0.6629(7)
C2	1.2184(6)	0.1036(6)	-0.1186(7)	-0.1128(6)	0.3035(6)	0.6382(6)
C3	0.8829(6)	0.1359(5)	0.1636(5)	0.0111(6)	0.4486(6)	0.2539(6)
O3	0.8110(4)	0.1624(4)	0.2137(4)	0.0106(5)	0.4617(5)	0.1632(4)
C4	1.1210(6)	0.1852(5)	0.1330(5)	0.0208(6)	0.2760(6)	0.4093(5)
O4	1.1916(5)	0.2431(4)	0.1633(5)	0.0292(5)	0.1873(4)	0.4107(5)
C5	1.0380(6)	0.0040(5)	0.2043(6)	0.1714(6)	0.4369(6)	0.4079(6)
O5	1.0583(6)	-0.0406(5)	0.2774(4)	0.2626(4)	0.4411(5)	0.4043(6)
C6	0.9654(5)	0.1938(5)	-0.0232(5)	-0.1516(6)	0.3964(6)	0.3842(6)
O6	0.9452(4)	0.2577(4)	-0.0785(4)	-0.2412(4)	0.3774(5)	0.3681(5)

[C45/7813]

Tab. 4. Atomabstände in 1, 2 und 3

Bindung bzw. Abstand	1	2	2	3	3	3
	Molekül 1	Molekül 2	Molekül 1	Molekül 2	Molekül 3	Molekül 4
H-H'	367.5(2)	290.2(1)	290.8(1)	272.7(1)	272.6(1)	273.7(1)
H-P	234.5(4)	231.8(2)	231.9(2)	237.1(2)	235.9(2)	235.8(2)
H-P'	234.8(2)	231.8(2)	231.8(2)	235.4(2)	235.8(2)	235.9(2)
P-P'	291.9(5)	361.5(2)	361.2(3)	385.8(2)	385.0(2)	384.2(2)
P-C1	185(1)	184(1)	184(1)	185(1)	184(1)	186(1)
P-C2	188(1)	185(1)	185(1)	185(1)	184(1)	184(1)
H-C3	180(1)	187(1)	186(1)	198(1)	197(1)	195(1)
H-C4	183(1)	187(1)	188(1)	195(1)	197(1)	197(1)
H-C5	185(1)	189(1)	189(1)	200(1)	201(1)	200(1)
H-C6	183(1)	191(1)	189(1)	201(1)	199(1)	199(1)
C3-O3	116(2)	115(1)	114(1)	113(1)	114(1)	115(1)
C4-O4	113(2)	114(1)	114(1)	115(1)	114(1)	114(1)
C5-O5	113(2)	114(1)	114(1)	113(1)	113(1)	113(1)
C6-O6	113(2)	113(1)	113(1)	112(1)	114(1)	114(1)
C1-C2	284(2)	286(1)	287(1)	287(1)	284(1)	285(1)
C1-C4	357(2)	350(1)	352(1)	328(1)	340(1)	342(1)
C1-C3'	354(2)	354(1)	351(1)	348(1)	332(1)	337(1)
C2-C4	363(2)	345(1)	349(1)	329(1)	333(1)	344(1)
C2-C3'	357(2)	352(1)	356(1)	345(1)	334(1)	329(1)
C1-C5	323(2)	336(1)	333(1)	351(1)	353(1)	352(1)
C1-C6'	326(2)	336(1)	339(1)	357(1)	350(1)	355(1)
C2-C6	321(2)	339(1)	337(1)	351(1)	351(1)	357(1)
C2-C5'	322(2)	330(1)	335(1)	350(1)	352(1)	349(1)
C5-C6'	354(2)	303(1)	302(1)	318(1)	311(1)	321(1)
O5-O6'	346(2)	324(1)	319(1)	344(1)	329(1)	353(1)

[C45/7814]

Tab. 5. Bindungswinkel in **1**, **2** und **3**

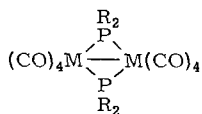
Winkel	1	2	2	3	3	3
	Molekül 1	Molekül 2	Molekül 1	Molekül 2	Molekül 3	Molekül 4
P-N-P <sup>1</sup>	76.9(1)	102.5(1)	102.3(1)	109.5(1)	109.4(1)	109.1(1)
M-P-M <sup>1</sup>	103.1(1)	77.5(1)	77.7(1)	70.5(1)	70.6(1)	70.9(1)
M <sup>1</sup> -M-C5	87.8(3)	92.5(2)	92.5(2)	95.2(2)	95.8(2)	95.8(2)
M <sup>1</sup> -M-C6	88.0(3)	91.3(2)	90.9(2)	97.8(2)	95.3(2)	98.0(2)
P-N-C3	168.2(4)	174.2(2)	174.7(2)	173.6(2)	176.9(2)	176.4(2)
P <sup>1</sup> -M-C4	169.9(5)	175.1(2)	173.6(2)	177.8(2)	175.8(2)	175.0(2)
P-N-C4	93.1(5)	82.2(2)	83.0(2)	72.6(2)	74.4(2)	75.9(2)
P <sup>1</sup> -M-C3	91.4(5)	83.2(2)	84.0(2)	76.8(2)	73.7(2)	74.4(2)
P-N-C5	87.8(4)	92.0(2)	91.5(2)	93.1(2)	93.5(2)	93.0(2)
P-N-C6	88.5(4)	90.9(2)	89.8(2)	94.1(2)	93.1(2)	95.0(2)
P <sup>1</sup> -M-C6	88.5(4)	90.8(2)	90.8(2)	94.8(2)	93.1(2)	94.3(2)
P <sup>1</sup> -M-C5	88.5(4)	91.0(2)	92.1(2)	92.9(2)	93.2(2)	93.7(2)
C3-M-C4	98.7(6)	92.1(3)	90.7(3)	101.0(3)	102.5(3)	100.7(3)
C3-M-C5	92.9(6)	87.5(3)	88.4(3)	85.4(3)	86.2(3)	85.6(3)
C3-M-C6	90.3(6)	90.4(3)	88.6(3)	86.2(3)	86.7(3)	85.8(3)
C4-M-C5	89.9(6)	89.1(3)	88.6(3)	86.5(3)	88.3(3)	85.7(3)
C4-M-C6	92.6(6)	87.8(3)	89.8(3)	85.4(3)	84.9(3)	85.4(3)
C5-M-C6	175.7(6)	176.2(3)	176.6(2)	167.0(3)	168.9(3)	166.3(3)
M-P-C1	114.3(4)	119.4(3)	119.5(3)	120.6(3)	121.7(2)	121.7(3)
M-P-C2	113.2(4)	119.1(3)	119.6(3)	119.8(3)	121.2(2)	121.9(3)
M <sup>1</sup> -P-C1	114.7(4)	120.0(2)	119.4(3)	122.0(3)	120.9(3)	121.3(3)
M <sup>1</sup> -P-C2	113.0(4)	120.0(4)	118.8(3)	121.6(3)	121.5(2)	119.9(3)
C1-P-C2	99.0(6)	101.4(2)	102.1(4)	101.8(4)	100.9(4)	101.0(4)
M-C3-O3	178.5(1.2)	178.0(6)	178.2(7)	178.3(6)	177.3(6)	177.4(6)
M-C4-O4	179.5(1.4)	177.5(7)	178.7(6)	178.2(6)	177.3(6)	178.4(6)
M-C5-O5	178.0(1.2)	175.8(6)	175.8(6)	175.1(6)	178.1(6)	179.1(6)
M-C6-O6	178.2(1.3)	176.8(6)	178.1(6)	179.0(7)	178.9(6)	178.5(6)

[C45/78T3]

## Metall-Metall-Wechselwirkungen

Der auffälligste Unterschied in den Molekülstrukturen der drei Komplexe besteht in ihren Metall-Metall-Abständen, die von 367.5 pm in **1** über (durchschnittlich) 290.5 pm in **2** zu (durchschnittlich) 273.3 pm in **3** abnehmen. Damit sind die Erwartungen auf Grund der 18-Elektronen-Regel bestätigt, und der interessanteste Befund dieser Arbeit besteht sicherlich darin, daß **3** ein neuer Komplexotyp mit Metall-Metall-Doppelbindung zu sein scheint.

Kristallstrukturen von vergleichbaren Komplexen des Mangans und Vanadiums mit zwei Brückenliganden aus der fünften Hauptgruppe des Periodensystems sind noch nicht beschrieben worden. Die Strukturdetails des Chromkomplexes **2** sind aber gut korrelierbar mit den spärlichen Informationen, die über die Komplexe **4a-c**<sup>18,19)</sup> vorliegen.



**4a:** M = Cr, R = Ph, Cr-Cr = 293 pm

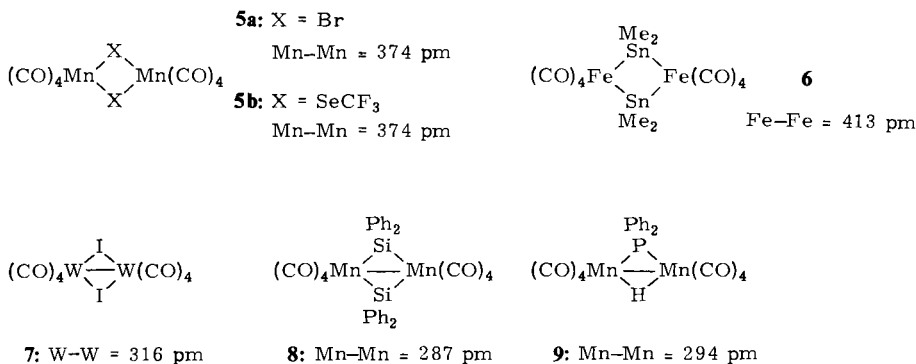
**b:** M = Mo, R = Et, Mo-Mo = 306 pm

**c:** M = W, R = Et, W-W = 305 pm

<sup>18)</sup> Von **4a** wurde nur der Cr-Cr-Abstand mitgeteilt<sup>16)</sup>.

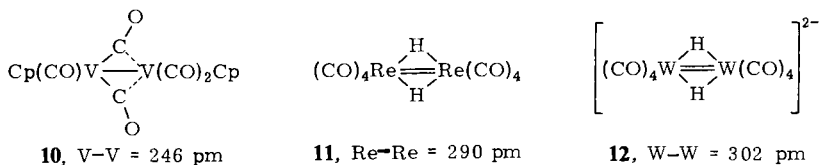
<sup>19)</sup> Über **4b** und **c** wurde in Kurzmitteilungen berichtet: L. R. Nassimbeni, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 7, 909 (1971); M. H. Linck und L. R. Nassimbeni, ebenda 9, 1105 (1973).

Komplexe des gleichen Typs wie **1** und **2** sind in größerer Zahl kristallographisch untersucht worden. In Analogie zu **1** seien etwa **5a**<sup>20)</sup>, **5b**<sup>21)</sup> und **6**<sup>22)</sup> zitiert, in Analogie zu **2** etwa **7**<sup>23)</sup>, **8**<sup>6)</sup> und **9**<sup>24)</sup>, die alle die bioktaedrische Struktur besitzen.



Während für **1**, **5** und **6** die Metall-Metall-Abstände deutlich über 350 pm und damit im nichtbindenden Bereich liegen, bewegen sie sich für **2**, **4** und **7–9** zwischen 287 und 316 pm. Sie sind damit relativ lang für Einfachbindungen zwischen diesen Metallen, die bis auf etwa 250 pm herunterreichen<sup>25,26)</sup>. Die unten diskutierte Stereochemie der Komplexe liefert jedoch eine Erklärung dafür.

Am schwierigsten gestaltet sich die Korrelation des V–V-Abstandes in **3** mit bekannten Werten. Der einzige uns bekannte V–V-Bindungsabstand in einem Organometallkomplex wurde an **10**<sup>27)</sup> bestimmt, dessen Stereochemie ganz anders als in **3** ist und in dem sich eine V–V-Dreifachbindung formulieren läßt. Am ähnlichsten sind noch die Verhältnisse in den beiden Hydridkomplexen **11**<sup>28)</sup> und **12**<sup>29)</sup>. Hier werden wie in **3** bei vergleichbarer Stereochemie und trotz der angenommenen Metall-Metall-Doppelbindungen sehr lange Metall-Metall-Abstände beobachtet.



<sup>20)</sup> L. F. Dahl und C. H. Wei, *Acta Crystallogr.* **16**, 611 (1963).

<sup>21)</sup> C. J. Marsden und G. M. Sheldrick, *J. Organomet. Chem.* **40**, 175 (1972).

<sup>22)</sup> C. J. Gilmore und P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1387.

<sup>23)</sup> G. Schmid und R. Boese, *Chem. Ber.* **109**, 2148 (1976).

<sup>24)</sup> R. J. Doedens, W. T. Robinson und J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4323 (1967).

<sup>25)</sup> M. R. Churchill und K. K. G. Lin, *Inorg. Chem.* **14**, 1675 (1975).

<sup>26)</sup> J. L. Calderon, S. Fontana, E. Frauendorfer und V. W. Day, *J. Organomet. Chem.* **64**, C 10 (1974).

<sup>27)</sup> F. A. Cotton, B. A. Frenz und L. Kruczynski, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 951 (1973).

<sup>28)</sup> M. J. Bennett, W. A. G. Graham, J. K. Hoyano und W. L. Hutcheon, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6232 (1972).

<sup>29)</sup> M. R. Churchill und S. W. Y. Chang, *Inorg. Chem.* **13**, 2413 (1974).

Die Abnahme des Metall-Metall-Abstandes mit zunehmendem Metall-Metall-Bindungsgrad wird also in **1**, **2** und **3** und ihren Vergleichskomplexen beobachtet. Sie ist aber geringer als erwartet und verlangt nach einer genaueren Betrachtung der stereochemischen Situation.

### Stereochemie der Komplexe

Alle drei Komplexe **1**–**3** besitzen als strukturgebendes Element den ebenen Rhombus aus je zwei Metall- und Phosphoratomen. Da die Metall-Phosphor-Abstände (232–237 pm) nicht sehr verschieden sind, läßt sich die vergleichende Betrachtung dieser Struktureinheiten auf die der Winkel an den P-(oder M-)Atomen zurückführen. Man erkennt (vgl. Tab. 5), daß die Winkel  $M-P-M'$ , die mit dem Metall-Metall-Abstand kleiner werden für **3** den sehr kleinen Wert von 70–71° erreichen. Dieser Winkel wird in  $R_2P$ -verbrückten Komplexen nicht unterschritten<sup>30)</sup> und stellt damit den ersten limitierenden Faktor für die Schrumpfung der Metall-Metall-Bindung in der Serie **1**, **2**, **3** dar. Interessanterweise werden beim Übergang von **1** nach **2** die  $P-M-P'$ - und  $M-P-M'$ -Winkel gerade vertauscht, was auch einer Vertauschung der  $M-M'$ - und  $P-P'$ -Abstände entspricht. Dies dürfte der deutlichste Ausdruck der strukturellen und notwendigerweise auch elektronischen Veränderung sein, die mit dem Auftreten einer Metall-Metall-Bindung einhergeht.

Der wichtigere limitierende Faktor für die Schrumpfung des Metall-Metall-Abstandes sind jedoch die van-der-Waals-Abstoßungen der axialen CO-Gruppen auf benachbarten Metallatomen der Komplexe **2** und **3**. Diese CO-Gruppen stehen in erster Näherung senkrecht zur  $M_2P_2$ -Ebene, ihr Abstand entspricht damit in erster Näherung dem Metall-Metall-Abstand. Unter der Annahme eines van-der-Waals-Radius von 150 pm<sup>1)</sup> für die zylinderförmigen CO-Liganden ergibt sich dann, daß unterhalb eines Metall-Metall-Abstandes von etwa 300 pm abstoßende Wechselwirkungen einsetzen. Die anziehenden Kräfte zwischen den Metallatomen können dann diese abstoßenden Kräfte nur bis zum Erreichen eines Energieminimums überwinden, das durch den beobachteten Metall-Metall-Abstand in **2** und **3** charakterisiert wird. Die „wahren“ Metall-Metall-Abstände in **2** und **3** müßten also deutlich kürzer sein als die beobachteten, eine Aussage, die sich überspitzt so formulieren läßt, daß die V–V-Doppelbindung in **3** stereochemisch „unmöglich“ ist. Der Vergleich von **3** mit **2** und **1** macht aber deutlich, daß V–V-Doppelbindungscharakter vorliegt. Denn wenn in **3** die stereochemisch „mögliche“ Alternative realisiert wäre, d. h. daß Vanadiumatome mit 16-Elektronen-Konfiguration<sup>31)</sup> ohne V–V-Bindungen vorlägen, dann sollte der Metall-Metall-Abstand in **3** nicht kürzer sein als der in **2**, und die Struktur von **3** sollte eher der von **1** ähneln.

Einen Einblick in die Verteilung der sterischen Spannungen vermittelt eine Analyse der Valenzwinkel an den Metallatomen in **1**–**3**. Während wegen des kleinen  $P-Mn-P'$ -Winkels in **1** die Winkel zwischen *cis*-ständigen CO-Gruppen und die äquatorialen  $P-Mn-C$ -Winkel alle größer als 89,9° sind, schrumpfen sie in **2** und noch mehr in **3**

<sup>30)</sup> L. F. Dahl, J. D. Sinclair und B. K. Teo in E. A. Koerner von Gustoff, I. Fischler und F. W. Grewels, *The Organic Chemistry of Iron*, Bd. 2, Academic Press, im Erscheinen.

<sup>31)</sup> Ausnahmen von der 18-Elektronen-Regel sind nicht ungewöhnlich in der Chemie des Vanadiums, vgl. R. B. King, *Transition Metal Organometallic Chemistry*, Academic Press, New York 1969.

zusammen: dieser *back strain* wird durch den *front strain* der auseinanderrückenden  $\text{PR}_2$ - und axialen CO-Gruppen erzeugt. Am deutlichsten wird dies an den Winkeln  $\text{P}-\text{M}-\text{C}4$  bzw.  $\text{P}'-\text{M}-\text{C}3$ . Und nur  $\text{C}3-\text{M}-\text{C}4$  ist von diesen Winkeln in **3** größer als in **2**; möglicherweise auch, weil er durch die Annäherung von  $\text{C}5$  und  $\text{C}6$  auseinandergedrückt wird. Denselben Tatbestand verdeutlicht auf andere Weise Abb. 2. Sie zeigt, wie die bei **1** zur Molekülmitte geneigten axialen CO-Liganden bei Annäherung der Metallatome in **2** und **3** zunehmend auseinandergedrückt werden, so daß nur für die dem *back strain* nicht unterliegenden O-Atome ein „bequemer“ Abstand von etwa  $335 \pm 15$  pm verbleibt. Der Vergleich aller molekularen Parameter in Tab. 4 und 5 belegt das, was schon die Metall-Metall-Abstände andeuteten, nämlich daß **2** und **3** einander ähnlicher sind als **1** und **2**.

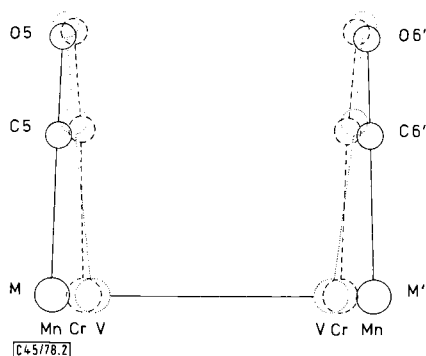


Abb. 2. Projektion der axialen  $\text{M}-\text{CO}$ -Einheiten senkrecht zu ihrer gemeinsamen Ebene für **1** (ausgezogen), **2** (gestrichelt) und **3** (gepunktet)

Die in der Einleitung formulierte Frage nach der eindeutigen Dominanz eines der beiden strukturbestimmenden Faktoren ist also auf Grund dieser Ergebnisse nicht beantwortbar. Speziell für **3** läßt sich sagen, daß die Zwänge der Stereochemie *nicht* zu einer drastischen Änderung der Elektronenbilanz, d. h. zum Ausbleiben der Metall-Metall-Bindung führen, daß aber umgekehrt die starken attraktiven Wechselwirkungen der Metallatome *auch nicht* Anlaß zu einer ungewöhnlichen Ligandenanordnung sind.

### Spektroskopische Daten

Um die aus der kristallographischen Analyse gezogenen Schlüsse zu unterstützen, wurden die leicht zugänglichen spektroskopischen Daten von **1–3** ermittelt<sup>32)</sup>. Sie werden hier qualitativ diskutiert, sollten aber auch als Basis einer bindungstheoretischen Behandlung der Komplexe nutzbar sein.

Im Erscheinungsbild der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind **2** und **3** sehr ähnlich und unterscheiden sich deutlich von **1**, vgl. Tab. 6. Während bei **1** ein Pseudotriplett auf long-range-P-H- und starke P-P-Kopplung hinweist, zeigen **2** und **3** das Dublett der isolierten  $\text{P}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppen. Dies ist gut mit den Strukturdaten zu korrelieren. Denn in **1** resultiert aus dem langen  $\text{Mn}-\text{Mn}$ -Abstand ein kurzer P-P-Abstand, der mit 292 pm zwar länger

<sup>32)</sup> Für die bekannten  $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Daten von **1**<sup>13)</sup> und **2**<sup>14)</sup> ergab sich dabei gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten.



als die P–P-Einfachbindung (etwa 220 pm), aber deutlich kürzer als der van-der-Waals-Abstand (etwa 380 pm) ist. In Übereinstimmung mit dieser Beobachtung wurden für vergleichbare  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{PR}_2)_2$ -Komplexe schwach bindende P–P-Wechselwirkungen errechnet<sup>7)</sup>. Und für die im Gegensatz zu **2** bei dessen Dianion  $[(\text{CO})_4\text{Cr} - \text{P}(\text{CH}_3)_2]_2^{2-}$  ebenfalls zu beobachtende P-P-Kopplung wurde auch die aus der Lösung der Cr–Cr-Bindung resultierende Annäherung der Phosphoratome verantwortlich gemacht<sup>33)</sup>. Die P–P-Abstände in **2** (361 pm) und **3** (385 pm) lassen dagegen, wie beobachtet, keine direkten spin-spin-Wechselwirkungen zwischen den Phosphoratomen erwarten.

Tab. 6. NMR-Daten der Komplexe **1–3** (Benzol, int. TMS bzw. ext. 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )

Komplex	$\delta(^1\text{H})$	$J(\text{Hz})$	$\delta(^{31}\text{P})$
<b>1</b>	1.33	9.6 <sup>a)</sup>	290 ± 40
<b>2</b>	1.80	8.3	247.5
<b>3</b>	2.38	7.5	194 ± 3

<sup>a)</sup> Scheinbare Kopplungskonstante des Pseudotriplets.

Die chemischen Verschiebungen, sowohl im  $^1\text{H}$ - wie im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum, deuten einen gleichmäßigen Gang der Bindungsverhältnisse an den Phosphoratomen in den drei Komplexen an. Bezüglich der  $^{31}\text{P}$ -Daten unterliegt diese Feststellung aber dem Vorbehalt, daß das Quadrupolmoment des Mangans zu einer extremen Linienverbreiterung im PFT- $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **1** führt, so daß auch mit 250.000 Pulsen kein deutlich vom Rauschen verschiedenes Signal beobachtet werden konnte.

Aus den CO-Valenzschwingungsbanden von **1–3** sollten Schlüsse auf die Elektronendichte an den Metallatomen und damit evtl. auch indirekt auf die Metall-Metall-Bindung möglich sein. Es wurde deshalb mit unseren Meßwerten der Tab. 7 versucht, die Cotton-Kraihanzel-Parameter<sup>34)</sup>  $k_{\text{eq}}$ ,  $k_{\text{ax}}$  (CO-Valenzkraftkonstanten) und  $k_i$  (Wechselwirkungskonstante) zu berechnen. Dies gelingt gut für **1** und **2** und führt zu brauchbarer Übereinstimmung mit Literaturangaben<sup>35, 36)</sup>, die mit geringfügig anderen Wellenzahlen erhalten wurden. Für **3** jedoch ließ sich auch durch Änderung der Zuordnung kein konsistenter Satz finden, der die Bedingung  $k_{\text{ax}} > k_{\text{eq}}$  erfüllt und gleichzeitig  $\nu(\text{B}_2)$  richtig wiedergibt. Die beste Lösungs-Alternative ist in Tab. 7 aufgeführt.

Tab. 7. CO-Valenzschwingungen ( $\text{cm}^{-1}$ , in Cyclohexan) und Valenzkraftkonstanten (N/cm) für **1–3**

Nr.	$\nu(\text{A}_1')$	$\nu(\text{B}_2)$	$\nu(\text{A}_1'')$	$\nu(\text{B}_1)$	$k_{\text{eq}}$	$k_{\text{ax}}$	$k_i$	$\nu(\text{B}_2)$ ber.
<b>1</b>	2042	1982	1982	1963	15.77	16.28	0.20	1977
<b>2</b>	2011	1958	1962	1952	15.56	15.87	0.16	1962
<b>3</b>	1991	1980	1945	1919	15.04	15.60	0.15	1931

<sup>33)</sup> R. E. Dessy, A. L. Rheingold und G. D. Howard, J. Am. Chem. Soc. **94**, 746 (1972).

<sup>34)</sup> F. A. Cotton und C. S. Kraihanzel, J. Am. Chem. Soc. **84**, 4432 (1962).

<sup>35)</sup> E. W. Abel, J. Dalton, I. Paul, J. G. Smith und F. G. A. Stone, J. Chem. Soc. A **1968**, 1203.

<sup>36)</sup> R. E. Dessy und L. Wiczorek, J. Am. Chem. Soc. **91**, 4963 (1969).

Die naheliegende Erklärung für das Versagen dieser Rechnung an **3** besteht darin, daß die zugrundeliegende Vereinfachung nicht mehr gilt. Diese nimmt das Fehlen einer Wechselwirkung zwischen den beiden  $M(CO)_4$ -Einheiten in den Komplexen an. Sie muß gemacht werden, weil die vollständigen Schwingungsgleichungen bei der vorliegenden Symmetrie der  $M_2(CO)_8$ -Baugruppen 10 Kraftkonstanten enthalten<sup>37)</sup>, die sich durch die *Cotton-Kraihanzel*-Näherung auf 8 verringern, denen aber nur maximal 4 meßbare Schwingungsfrequenzen gegenüberstehen.

Daß auch **1** und **2** nicht frei von Wechselwirkungen zwischen den  $M(CO)_4$ -Einheiten sind, ging aus einer Analyse der CO-Oberschwingungen dieser Komplexe hervor<sup>38)</sup>. Diese ergab auch, daß die Wechselwirkungen mit der Metall-Metall-Wechselwirkung zunehmen. Sie scheinen aber klein genug zu sein, um die *Cotton-Kraihanzel*-Rechnung hier noch mit isoliert gedachten  $M(CO)_4$ -Einheiten ausführen zu können. Es muß deshalb aus unseren Ergebnissen geschlossen werden, daß erst die V–V-Doppelbindung in **3** eine so starke Beziehung zwischen den beiden  $V(CO)_4$ -Gruppen herstellt, daß sie nicht mehr als unabhängig voneinander betrachtet werden können.

Mit der Einschränkung ihrer bedingten Zuverlässigkeit lassen die Kraftkonstanten der Tab. 7 dennoch einen Trend erkennen, der mit der Metall-Metall-Bindung korrelierbar ist. Denn ihr Absinken in der Reihe **1**, **2**, **3** bedeutet eine Zunahme der Elektronendichte an den Metallatomen, die damit erklärbar ist, daß mit steigender Bindungsordnung die Cr- und V-Atome zunehmend an der Elektronendichte des Nachbar-Metallatoms partizipieren.

Die Elektronenspektren von **1**–**3** sind in Tab. 8 wiedergegeben. Sie gruppieren wieder **2** und **3** zusammen, die sich von **1** deutlich unterscheiden. Während **1** seine orangegelbe Farbe dem Ausläufer der Absorption in den sichtbaren Bereich verdankt, beruhen das kräftige Rot von **2** und das tiefe Blau von **3** auf gut ausgeprägten Absorptionsmaxima bei 540 bzw. 596 nm.

Tab. 8. Elektronenspektren von **1**–**3**<sup>a)</sup>

<b>1</b>		<b>2</b>		<b>3</b>	
$\lambda$	$\epsilon$	$\lambda$	$\epsilon$	$\lambda$	$\epsilon$
480(S)	80	540(M)	135	596(M)	6700
400(S)	320	367(M)	12200	332(S)	16600
350(S)	1170	315(S)	7750	284(S)	38000
360(S)	20600	260(S)	50000		

<sup>a)</sup> In Cyclohexan bzw. n-Hexan,  $\lambda$  in nm,  $\epsilon$  in  $1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , die Buchstaben in Klammern bedeuten M = Maximum, S = Schulter.

Es drängt sich auf, die starken Absorptionen in **2** und **3** mit dem Auftreten der Metall-Metall-Bindung zu verknüpfen. Denn im Vergleich dazu zeigt **1** nur ein wenig strukturirtes Ansteigen der Absorption zu kürzeren Wellenlängen und gleicht damit der Verbindung  $(CO)_5Cr-P(CH_3)_2-P(CH_3)_2-Cr(CO)_5$ , dem Vorläufer von **2** ohne Metall-Metall-Bindung, das ebenfalls nur ein Ansteigen der Absorption ohne jede Struktur mit molaren

<sup>37)</sup> P. S. Braterman, *Metal Carbonyl Spectra*, S. 89, Academic Press, London 1975.

<sup>38)</sup> P. S. Braterman und D. T. Thompson, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1454.

Extinktionen von etwa 100 bei 450 nm, 1000 bei 350 nm und 10000 bei 250 nm zeigt. Die Vermutung wird gestützt durch die wenigen Elektronenspektren, die bisher an einfachen Carbonylkomplexen mit Metall-Metall-Bindungen gemessen wurden<sup>39-41</sup>). Sie zeigen übereinstimmend zwei Absorptionen im nahen UV, von denen die bei 300–400 nm gelegene mit Extinktionen von etwa  $10^4$  auf Grund einer EHMO-Rechnung dem  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergang der Metall-Metall-Bindung und die längerwellige mit der niedrigeren Extinktion einem  $d_{\pi} \rightarrow \sigma^*$ -Übergang zugeordnet wird<sup>39,41</sup>). In Analogie dazu wären für **2** und **3** die Banden bei 540 bzw. 596 nm der  $d_{\pi} \rightarrow \sigma^*$ - und bei 367 bzw. 332 nm der  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Absorption zuzuordnen. Dies würde auch der Beobachtung<sup>41,42</sup>) entsprechen, daß mit zunehmender Stärke der Metall-Metall-Bindung die  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergänge kurzwelliger werden.

Es ist jedoch nicht von der Hand zu weisen, die recht intensive Bande von 596 nm bei **3** als  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang der Metall-Metall-Doppelbindung zu bezeichnen. Zur Unterstützung dieser Hypothese fehlen aber noch bindungstheoretische Aussagen über Komplexe mit Metall-Metall-Doppelbindungen, und die parameterfreien MO-Rechnungen, die für die hypothetischen Komplexe  $[(CO)_4Mn-PH_2]_2$  und  $[(CO)_4Cr-PH_2]_2$  publiziert wurden<sup>16</sup>), lassen leider die Angabe von LUMO's und damit die Anwendbarkeit auf Elektronenspektren vermissen. So bleibt bis zur Verfügbarkeit quantitativer Daten die von Gelb über Rot nach Blau zunehmende Farbtiefe das schönste Indiz für die Zunahme der Metall-Metall-Wechselwirkung in den Komplexen **1–3**.

Die MO-Rechnungen<sup>7,16</sup>) lassen, in Übereinstimmung mit einigen Reduktionsexperimenten<sup>33,43</sup>), leichte Elektronenaufnahme und -Abgabe für **1–3** erwarten. Vorläufige elektrochemische Untersuchungen<sup>44</sup>) bei uns haben dementsprechend ergeben, daß alle drei Komplexe Ein- oder Zweielektronen-Oxidationen und -Reduktionen unterliegen. Über die damit herstellbaren isoelektronischen Beziehungen zwischen **1, 2** und **3** und die Stabilität der entstehenden Produkte wird gesondert berichtet.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und vom *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. Dank gilt Frau Dipl.-Chem. U. Richter für die Darstellung von **3**, Herrn Dipl.-Chem. H. Beurich für die <sup>31</sup>P-NMR-Spektren und Herrn Dipl.-Chem. Th. Madach für das Kraftkonstanten-Programm. Das *Rechenzentrum der Universität Freiburg* stellte Rechenzeit zur Verfügung.

## Experimenteller Teil

Umsetzungen wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß durchgeführt. Die kristallographischen Datensätze wurden auf einem Nonius-CAD 4-Diffraktometer, NMR-Daten auf einem Varian T 60 A-, IR-Daten auf einem Perkin-Elmer 177, UV-Spektren auf einem Zeiss-DMR 21-Gerät erhalten.

<sup>39</sup>) A. Ievenson und H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6042 (1975).

<sup>40</sup>) M. S. Wrighton, *Top. Curr. Chem.* **65**, 37 (1976).

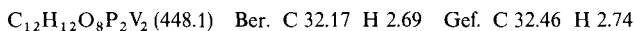
<sup>41</sup>) H. B. Abrahamson, C. C. Frazier, D. S. Ginley, H. B. Gray, J. Lilienthal, D. R. Tyler und M. S. Wrighton, *Inorg. Chem.* **16**, 1554 (1977).

<sup>42</sup>) R. A. Jackson und A. J. Poë, *Inorg. Chem.* **17**, 997 (1978).

<sup>43</sup>) R. E. Dessy und L. A. Bares, *Acc. Chem. Res.* **5**, 415 (1972).

<sup>44</sup>) Th. Madach und H. Vahrenkamp, unveröffentlicht.

*Octacarbonyl-bis(μ-dimethylphosphido)-divanadium(V-V)* (**3**): 0.82 g (3.7 mmol)  $V(CO)_6$  in 30 ml Benzol wurden mit 1 mmol einer 2 M Lösung von  $(CH_3)_2PH$  in Benzol versetzt. Nach 1 Tag wurde filtriert, Benzol und überschüssiges  $V(CO)_6$  i. Ölpumpenvak. entfernt und der Rückstand in 15 ml Hexan aufgenommen. Nach Filtrieren wurde die Lösung auf  $-78^\circ C$  gekühlt. Dabei fielen 90 mg (40%) **3** in Form dunkelblauer glänzender Nadeln vom Schmp.  $150^\circ C$  (Zers.) aus, die schnell abfiltriert und getrocknet wurden.



*Kristallographische Daten:* Kristalle von **1–3** wurden aus Hexan bzw. Heptan erhalten. Es wurden jeweils stäbchenförmige Kristalle von 0.25–0.35 mm Durchmesser und 0.40–0.55 mm Länge zur Messung verwendet:

**1**, Raumgruppe  $Pbca$ ,  $Z = 4$ ;  $a = 1345.4$  (3),  $b = 1262.1$  (3),  $c = 1125.2$  (5) pm;  $d_{ber.} = 1.54$ ,  $d_{gef.} = 1.58 \text{ g/cm}^3$ ; 927 unabhängige Reflexe mit  $I > 2\sigma$  ( $I$ ),  $R = 0.072$ , Restelektronendichte zwischen  $+1.0$  und  $-0.5 \text{ e}/10^6 \text{ pm}^3$ .

**2**, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 2$ ;  $a = 872.8$  (4),  $b = 1272.9$  (4),  $c = 864.8$  (1) pm,  $\alpha = 98.29$  (2)°,  $\beta = 95.28$  (2)°,  $\gamma = 88.69$  (5)°;  $d_{ber.} = 1.58$ ,  $d_{gef.} = 1.57 \text{ g/cm}^3$ ; 2596 unabhängige Reflexe mit  $I > 2\sigma$  ( $I$ ),  $R = 0.039$ , Restelektronendichte zwischen  $+0.4$  und  $-0.4 \text{ e}/10^6 \text{ pm}^3$ .

**3**, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 4$ ;  $a = 1235.5$  (3),  $b = 1273.9$  (3),  $c = 1228.2$  (3) pm,  $\alpha = 94.89$  (2)°,  $\beta = 91.96$  (2)°,  $\gamma = 93.40$  (2)°;  $d_{ber.} = 1.55$ ,  $d_{gef.} = 1.55 \text{ g/cm}^3$ ; 4561 unabhängige Reflexe mit  $I > 3\sigma$  ( $I$ ),  $R = 0.039$ , Restelektronendichte zwischen  $+0.4$  und  $-0.3 \text{ e}/10^6 \text{ pm}^3$ .

Zur Lösung der Strukturen wurde zunächst statistisch die Zentrosymmetrie festgestellt. **1** und **2** wurden dann über Patterson- und Fourier-Synthesen gelöst, für **3** mußte das MULTAN-Programm eingesetzt werden. Bei der Verfeinerung der Schweratom-Lagen konvergierte **1** nur sehr langsam, was anscheinend mit der nahezu speziellen Lage der Mn-Atome zusammenhängt. Für alle drei Strukturen wurden alle Atome anisotrop verfeinert. Die anisotropen Temperaturfaktoren sind beim Autor erhältlich.

[45/78]