

## Stereochemie der Metall-Metall-Bindung

**Strukturvergleiche von isoelektronischen zweikernigen Cyclopentadienylmetallcarbonylen***Thomas Madach, Klaus Fischer und Heinrich Vahrenkamp\**Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg,  
Albertstr. 21, D-7800 Freiburg

Eingegangen am 21. Januar 1980

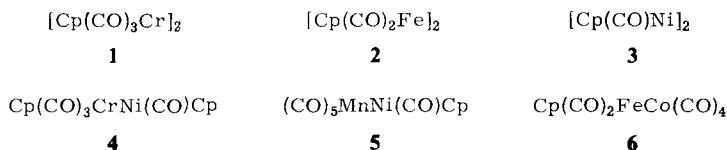
Die Kristallstrukturen der neuen Komplexe  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{CrNi}(\text{CO})\text{Cp}$  (**4**) und  $(\text{CO})_5\text{MnNi}(\text{CO})\text{Cp}$  (**5**) wurden ermittelt, diejenige von  $[\text{Cp}(\text{CO})\text{Ni}]_2$  (**3**) wurde neu vermessen. In diesen Komplexen bestimmt wie in ihren isoelektronischen Partnern  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Cr}]_2$  (**1**),  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$  (**2**) und  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCo}(\text{CO})_4$  (**6**) hauptsächlich die intramolekulare Packung der Liganden die Molekülgeometrie. Die Metallatome befinden sich nicht in regelmäßigen Koordinationspolyedern, und die Metall-Metall-Bindungen nehmen keinen typischen Platz in den Koordinationsosphären ein. Die Ligandabstoßungen verursachen in der Reihe **1**, **2**, **3** die ungewöhnlich große Variation der Metall-Metall-Abstände und die verschiedene Faltung der Molekülgerüste entlang der M–M-Verbindungsline. Sie lassen es zu, daß das im engeren Sinne isoelektronische Komplexpaar **2/4** nahezu isoster ist. Beim analogen Komplexpaar **5/6** ist die Strukturverwandtschaft weniger offensichtlich, da sich **6** als *cis*- und **5** als *trans*-Isomeres klassifizieren läßt.

**Stereochemistry of the Metal-Metal Bond****Structural Comparisons of Isoelectronic Dinuclear Cyclopentadienyl Metal Carbonyls**

The crystal structures of the new complexes  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{CrNi}(\text{CO})\text{Cp}$  (**4**) and  $(\text{CO})_5\text{MnNi}(\text{CO})\text{Cp}$  (**5**) were obtained, that of  $[\text{Cp}(\text{CO})\text{Ni}]_2$  (**3**) was redetermined. In these complexes like in their isoelectronic counterparts  $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Cr}]_2$  (**1**),  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}]_2$  (**2**), and  $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeCo}(\text{CO})_4$  (**6**) the molecular geometry is determined predominantly by the intramolecular packing of ligands. The metal atoms are not in the centres of regular coordination polyhedra, and the metal-metal bonds do not occupy typical positions in the coordination spheres. In the series **1**, **2**, **3**, the ligand repulsions cause the unusually large variation of the metal-metal distances and the different folding of the molecular frames along the M–M connection. They allow the complex pair **2/4** which is isoelectronic in the narrower sense to be nearly isosteric. For the analogous complex pair **5/6** the structural similarity is less obvious since **6** can be classified as a *cis* and **5** as a *trans* isomer.

Die Chemie der mehrkernigen Metallcarbonyle muß trotz ihrer raschen Entwicklung<sup>1,2)</sup> noch als ein offenes Gebiet bezeichnet werden. So sind viele einfache Verbindungen noch nicht beschrieben<sup>3)</sup>, und das Wesen der Metall-Metall-Bindung ist noch keineswegs verstanden<sup>4)</sup>. Speziell in der Strukturchemie treten immer neue Typen auf<sup>1,2)</sup>, deren Einordnung, d. h. die Interpretation sterischer und elektronischer Effekte, noch Gegenstand der Diskussion ist. Wir richten unser Augenmerk dabei bevorzugt auf stereochemische Einflüsse, also auf Effekte der Ligandenzahl und Stöchiometrie<sup>5,6)</sup>. In diesem Zusammenhang war die Strukturbestimmung der beiden

neuen<sup>3)</sup> Komplexe **4** und **5** reizvoll, da für sie in **2** und **6** die im engeren Sinne isoelektronischen (d. h. bis auf den Unterschied der Metallatome stöchiometrie-gleichen) Komplexe mit ihren Strukturen<sup>7,8)</sup> bekannt sind. Im weiteren Sinne isoelektronisch und vergleichbar mit **4** und **5** sind die homodinuclearen Verbindungen **1**<sup>9)</sup>, **3** und  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ <sup>10)</sup>. Bei diesen war die Struktur von **3** nur erwähnt<sup>11)</sup>, aber nicht im Detail beschrieben worden, weshalb wir sie neu bestimmten. Damit lag Material für drei Vergleiche isoelektronischer Komplexgruppen (**1/2/3**, **2/4** und **5/6**) vor, über die in der vorliegenden Arbeit berichtet wird.



## Ergebnisse

Die relevante Strukturinformation für die drei Komplexe **3**, **4** und **5** ist in den Tabellen 1–6 zusammengefaßt. Die Atomnumerierung findet sich für **3** in Abb. 1, für **4** in Abb. 3 (s. u.) und für **5** in Abb. 5 (s. u.).

In den Tabellen steht das Symbol cp für den Schwerpunkt des Cyclopentadienylliganden. Als Faltung ist der Winkel zwischen jeweils zwei zentralen  $\text{M}-\text{C}(\text{O})-\text{M}$ -Ebenen angegeben. Die nicht angegebenen Abstände und Winkel sind als normal zu bezeichnen<sup>\*)</sup>.

Tab. 1. Atompositionen von **3**

Atom	X	Y	Z	X	Y	Z
Ni1	0.2761(1)	0.4698(1)	0.2723(1)	0.7687(1)	0.9669(1)	0.5854(1)
Ni2	0.3984(1)	0.3469(1)	0.0911(1)	0.8915(1)	0.8474(1)	0.7704(1)
C1	0.3647(9)	0.3366(6)	0.312(1)	0.7413(9)	0.9420(7)	0.801(1)
O1	0.3864(8)	0.2817(5)	0.414(1)	0.6724(7)	0.9722(6)	0.999(1)
C2	0.2499(9)	0.4454(7)	0.029(1)	0.8468(9)	0.8315(7)	0.525(1)
O2	0.1824(8)	0.4741(6)	-0.092(1)	0.8625(9)	0.7715(6)	0.408(1)
C11	0.192(1)	0.626(1)	0.307(1)	0.654(2)	1.025(1)	0.364(2)
C12	0.306(1)	0.613(1)	0.420(1)	0.789(2)	1.034(1)	0.376(2)
C13	0.302(1)	0.544(1)	0.531(1)	0.815(1)	1.102(1)	0.527(2)
C14	0.180(1)	0.516(1)	0.484(1)	0.713(2)	1.127(1)	0.606(2)
C15	0.111(1)	0.567(1)	0.343(2)	0.615(1)	1.083(1)	0.506(2)
C21	0.500(1)	0.342(1)	-0.114(2)	0.978(1)	0.705(1)	0.849(2)
C22	0.432(1)	0.257(1)	-0.140(2)	0.931(1)	0.769(1)	0.988(2)
C23	0.485(1)	0.202(1)	-0.000(2)	0.999(1)	0.852(1)	1.027(1)
C24	0.581(1)	0.280(1)	0.107(1)	1.085(1)	0.935(1)	0.914(1)
C25	0.589(1)	0.329(1)	0.034(1)	1.072(1)	0.749(1)	0.801(1)

\*) Anmerkung bei der Korrektur (10. 7. 1980): Für **3** liegt inzwischen eine weitere Strukturbestimmung vor<sup>27)</sup>, deren Ergebnisse mit unseren übereinstimmen.

Tab. 2. Atompositionen von 4

Atom	X	Y	Z
Ni	0,0970(2)	0,25	0,4513(1)
Cr	0,3400(2)	0,25	0,5478(2)
O1	-0,043(1)	0,25	0,6218(7)
O2	0,264(1)	0,529(1)	0,4714(6)
O3	0,555(1)	0,25	0,3966(8)
C1	0,020(2)	0,25	0,5570(9)
C2	0,280(1)	0,417(1)	0,4952(7)
C3	0,475(2)	0,25	0,4551(9)
C4	0,294(1)	0,325(1)	0,6830(6)
C5	0,439(1)	0,368(1)	0,6575(7)
C6	0,524(2)	0,25	0,6412(9)
C7	0,140(2)	0,316(2)	0,3184(8)
C8	0,013(2)	0,366(2)	0,3414(9)
C9	-0,077(2)	0,25	0,3631(9)

Tab. 3. Atompositionen von 5

Atom	X	Y	Z
Ni	0,9087(1)	0,1549(1)	0,2945(1)
Mn	0,6473(1)	0,1257(1)	0,2067(1)
C11	0,8503(6)	0,0614(5)	0,3921(5)
O11	0,8237(5)	0,0002(5)	0,4618(4)
C12	0,9935(6)	0,2741(5)	0,1836(5)
C13	1,0714(6)	0,1681(5)	0,1849(5)
C14	1,1312(5)	0,1471(5)	0,2968(5)
C15	1,0915(6)	0,2406(6)	0,3686(6)
C16	1,0111(6)	0,3218(5)	0,2979(6)
C21	0,7489(7)	0,1069(6)	0,0846(6)
O21	0,8039(6)	0,0930(5)	0,0055(4)
C22	0,6446(6)	-0,0363(5)	0,2250(5)
O22	0,6398(5)	-0,1336(4)	0,2369(5)
C23	0,5661(6)	0,1419(5)	0,3423(5)
O23	0,5164(5)	0,1495(5)	0,4227(4)
C24	0,6720(6)	0,2863(5)	0,2049(6)
O24	0,6748(5)	0,3852(4)	0,2029(5)
C25	0,4819(6)	0,1283(6)	0,1174(5)
O25	0,3763(5)	0,1314(5)	0,0591(4)

## Die Serie 1, 2, 3

Diese Serie besteht zwar aus Komplexen mit im Prinzip bekannten Strukturen. Diese werden hier jedoch zum ersten Mal vergleichend betrachtet, und sie sind für das Verständnis der neuen Strukturen von 4 und 5 wichtig. Entlang der Serie 1–3 ändern sich signifikant die wesentlichen Strukturmerkmale, nämlich die Koordinationsgeometrie der Metallatome, die Faltung der zentralen  $M_2(CO)_2$ -Baueinheiten sowie die Orientierung und Länge der Metall-Metall-Bindungen. Um dies zu verdeutlichen, sind in Abb. 1 und 2 die Moleküle von 1–3 so projiziert, daß ihre Spiegelebene, die die Metall-Metall-Bindung enthält, in der Papierebene liegt.

Man erkennt, daß in keiner der drei Verbindungen die Metallatome im Zentrum regelmäßiger Koordinationspolyeder sitzen. Bei Zählung der  $C_3H_3$ -Einheit als einzähligen Liganden und unter Mitberücksichtigung der Metall-Metall-Bindung wäre das für 1 die tetragonale Pyramide  $CpML_4$  (Winkel  $cp-M-L \approx 120^\circ$ ,  $cis-L-M-L \approx 80^\circ$ ,  $trans-L-M-L \approx 120^\circ$ ), wie sie in  $CpV(CO)_4$  und vielen  $CpMo(CO)_3X$ -Verbindungen<sup>12)</sup> vorliegt. Gleiches gilt wegen der doppelten CO-Verbrückung für 2. Und beim doppelt CO-verbrückten 3 sollte die trigonale Pyramide  $CpML_3$  (Winkel  $cp-M-L \approx 125^\circ$ ,  $L-M-L \approx 95^\circ$ ) angenähert sein, die in  $CpMn(CO)_3$  und vielen  $Cp(CO)_2FeX$ -Verbindungen<sup>13)</sup> vorliegt. Wenn man, wie es häufig geschieht, die Metall-Metall-Bindung vernachlässigt, müßten 1 und 2 auf der Grundlage der trigonalen Pyramide wie in  $CpMn(CO)_3$  und 3 auf der Grundlage der Dreiecksordination wie in  $CpCo(CO)_2$  diskutiert werden. Einigermaßen dem Ideal entspricht nur 2 ohne Zählung der Metall-Metall-Bindung<sup>13)</sup>. Bei 1 liegen mit Berücksichtigung der Metall-Metall-Bindung verzerrte tetragonale Pyramiden vor (Winkel  $cp-Cr-C = 115-124^\circ$ ,  $cp-Cr-Cr = 117^\circ$ ,  $cis-C-Cr-C = 79-81^\circ$ ,  $cis-Cr-Cr-C = 71-72^\circ$ ,  $trans-C-Cr-C = 110^\circ$ ,  $trans-Cr-Cr-C = 128^\circ$ )<sup>9)</sup>. Bei 3 wiederum ist es vorteilhaft, die Metall-Metall-Bindung zu vernachlässigen. Doch auch dann liegen die Nickelatome nur ungefähr in der Ebene ihrer drei Liganden ( $cp$ -Schwerpunkt, C1 O1, C2 O2), und die

$C_5H_5$ -Ebenen stehen nur ungefähr senkrecht ( $86^\circ$ ) auf den Ni–C1–C2-Ebenen. Selbst wenn man sich auf die Aussage beschränkt, daß die Koordinationspolyeder grob angenähert werden, ist es unbefriedigend, daß man dabei einmal die Metall-Metall-Bindung mitzählen muß und einmal nicht.

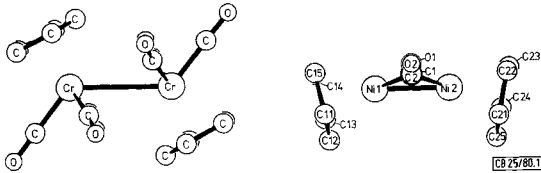


Abb. 1. Projektion der Molekülstrukturen von 1 und 3

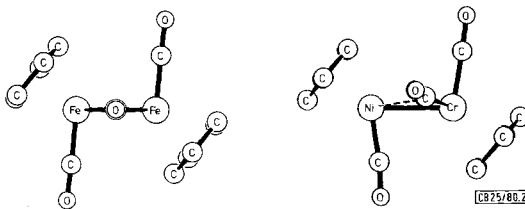


Abb. 2. Zu 1 und 3 vergleichbare Projektion der Molekülstrukturen von 2 und 4

Tab. 4. Wichtige Abstände und Winkel in 3 (jeweils für beide unabhängige Moleküle)

Abstände (pm)		Winkel ( Grad )		Winkel ( Grad )	
Ni1–Ni2	236,1(2) 234,8(2)	cp1–Ni1–Ni2	166,1(3) 161,9(2)	cp2–Ni2–Ni1	165,0(3) 163,4(4)
Ni1–C1	189(1) 188(1)	cp1–Ni1–C1	131,2(4) 131,3(4)	cp2–Ni2–C1	130,6(4) 132,6(3)
Ni1–C2	187(1) 188(1)	cp1–Ni1–C2	132,3(4) 134,7(3)	cp2–Ni2–C2	133,2(4) 133,1(4)
Ni2–C1	188(1) 187(1)	Ni2–Ni1–C1	50,9(3) 51,0(3)	Ni1–Ni2–C1	51,5(3) 51,3(3)
Ni2–C2	188(1) 188(1)	Ni2–Ni1–C2	51,3(3) 51,4(3)	Ni1–Ni2–C2	50,7(3) 51,2(3)
Ni1–cp1	174(1) 175(1)	C1–Ni1–C2	95,9(4) 93,4(4)	C1–Ni2–C2	95,8(4) 93,5(4)
Ni2–cp2	174(1) 174(1)	Ni1–C1–O1	141(1) 140(1)	Ni2–C1–O1	142(1) 142(1)
C1–O1	114(1) 115(1)	Ni1–C2–O2	141(1) 142(1)	Ni2–C2–O2	141(1) 140(1)
C2–O2	114(1) 115(1)			Faltung	145,1(3) 138,0(3)

Der Grund für die jeweils individuellen Geometrien liegt unseres Erachtens auch hier in den Abstoßungen benachbarter Liganden. Berücksichtigt man, daß Carbonyl-C-Atome am gleichen Metallatom sich nicht näher als etwa 250 pm und an verschiedenen Metallatomen nicht näher als etwa 280 pm kommen können und daß die Carbonylgruppen untereinander und mit den Cyclopentadienylliganden verzahnt werden müssen, dann gelingt es praktisch nicht, auf dem Papier oder am Modell für 1–3 energetisch günstigere Molekülgeometrien als die hier beschriebenen zu konstruieren<sup>14)</sup>. Die alleinige Betrachtung abstoßender Wechselwirkungen läßt auch verstehen, warum die Koordinationsgeometrie an einem Metallatom nicht typisch durch das jeweils andere Metallatom mitbestimmt wird, denn letzteres ist stets weiter entfernt, also weniger wirksam als die anderen Liganden.

Alle drei Molekülstrukturen lassen sich so verstehen, daß sie im Zentrum  $M-C(O)-M$ -Baueinheiten mit gemeinsamer  $M-M$ -Kante enthalten. Bei **2** und **3** sind daran die verbrückenden CO-Liganden, bei **1** die je zwei halbverbrückenden, nach innen weisenden CO-Gruppen beteiligt. Die aus den Ligandabstoßungen resultierenden Molekülformen machen nun auch die Faltung der  $M-C(O)-M$ -Ebenen gegeneinander verständlich. Bei **1** sind die vier derartigen Ebenen nicht um  $90^\circ$  gegeneinander verdreht, sondern um  $60^\circ$  bzw.  $120^\circ$ , wobei die stärkere Abstoßung zwischen den geminalen CO-Liganden der größeren und die geringere Abstoßung zwischen den vicinalen CO-Gruppen der kleineren Spreizung entspricht. Bei **2** entspricht die optimale *trans*-Anordnung der terminalen Liganden auch einer solchen der verbrückenden Gruppen, was einen Diederwinkel von  $180^\circ$  im Molekülzentrum bedeutet. Die Situation bei **3** mit einer Faltung von durchschnittlich  $141.5^\circ$  ist weniger eindeutig, denn das mit **3** isoelektronische  $[Cp(NO)Co]_2$  und mehrere ähnliche Komplexe haben ein ebenes Molekülgerüst<sup>15)</sup>. Die Optimierung der Stereochemie läßt es jedoch auch für **3** und das damit verwandte  $[Cp(CNCH_3)Ni]_2$ <sup>16)</sup> plausibel erscheinen, daß die Moleküle zur Verringerung von  $C_5H_5$ /Brückenligand-Abstoßungen in der beobachteten Weise deformiert werden.

Setzt man für die Metallatome in **1** die  $CpML_4$ -, in **2** die  $CpML_3$ - und in **3** die  $CpML_2$ -Geometrie an, dann nimmt die Metall-Metall-Bindung jeweils einen anderen Platz in den idealisierten Ligandpolyedern ein. In **1** besetzt sie eine Koordinationsstelle, liegt also im  $ML_4$ -Gebilde ganz außen. Im  $ML_3$ -Gebilde von **2** liegt sie zwischen zwei L-Gruppen, also am Rande. In **3** schließlich liegt sie praktisch in der Mitte des  $ML_2$ -Gebildes. Die Erklärung dafür wurde schon erwähnt: das jeweils andere Metallatom ist zu weit entfernt, um am betrachteten Metallatom deutliche sterische Effekte auszuüben. Zu diesem geometrischen Grund für die geringe strukturprägende Kraft der Metall-Metall-Bindung scheint ein elektronischer zu kommen: Experiment<sup>4)</sup> und Theorie<sup>17)</sup> haben ergeben, daß die Metall-Metall-Verbindungsline nicht notwendigerweise der maximalen Überlappung zwischen den beiden Metallatomen entspricht.

Die Metall-Metall-Bindungslängen in **1–3** lassen sich nicht aus Metallatomradien zusammensetzen. Wie immer diese auch definiert seien<sup>18)</sup>, sind sie stets für Chrom, Eisen und Nickel sehr ähnlich. Für die bei Mehrkernkomplexen übliche und hier besonders ausgeprägte Variabilität der  $M-M$ -Abstände ( $Cr-Cr = 328$  pm,  $Fe-Fe = 253$  pm,  $Ni-Ni = 235$  pm) bietet sich als Erklärung wieder der Ligandenabstoßungseffekt an, der für **1** ausführlich diskutiert wurde<sup>9)</sup>. Er macht verständlich, warum das sehr ligandenarme **3** eine besonders kurze und das stark durch Abstoßungen geprägte **1** eine extrem lange Metall-Metall-Bindung hat. Daß die längste, schwächste<sup>9,19)</sup> und damit stereochemisch am wenigsten wirksame Metall-Metall-Bindung dennoch am sichtbarsten einen Koordinationsplatz (am Chromatom von **1**) einnimmt, demonstriert noch einmal, wie wenig sinnvoll die Suche nach typischen Geometrien für Metall-Metall-verknüpfte Komplexe ist.

Die erfolgreiche Anwendung stereochemischer Argumente auf den hier geschilderten Sachverhalt darf nicht darüber hinwegtäuschen, daß sie nicht immer eine befriedigende Erklärung für eine beobachtete Molekülgeometrie geben können. Auf die Diskrepanz zwischen **3** und  $[Cp(NO)Co]_2$  wurde schon hingewiesen. Ähnlich problematisch ist, daß zwar **2** und das dazu isoelektronische  $[Cp(NO)_2Cr]_2$ <sup>20)</sup> gleiche Strukturen haben, daß

aber  $[\text{C}_5(\text{CH}_3)_5(\text{CO})_2\text{Cr}]_2^{21)}$  trotz kürzerer Metall-Metall-Bindung eine andere Ligandenanordnung ohne CO-Brücken verwirklicht. Hier muß zum Verständnis eine anspruchsvollere Bindungstheorie abgewartet werden<sup>22)</sup>.

### Vergleich von 2 und 4

2 und 4 sind zwar im engeren Sinne isoelektronisch, lassen sich aber formal so unterscheiden, daß im  $\text{Fe}_2$ -Komplex 2 beiden Molekülhälften je zwei Carbonylgruppen zuzuordnen sind, in 4 aber dem Ni-Teil eine und dem Cr-Teil drei Carbonylgruppen. Dies, zusammen mit der aus den Spektren erhaltenen Aussage, daß 4 wohl keine CO-Brücken enthält<sup>3)</sup>, ließ die Vorhersage zu, daß 2 und 4 recht verschiedene Molekülstrukturen haben sollten. Die Strukturanalyse lieferte wenig Bestätigung für die Vorhersage, sondern entsprach mehr der Vermutung<sup>3)</sup>, daß die beiden isoelektronischen Komplexe 2 und 4 auch isoster sind.

Wie Abb. 2 ausweist, besitzt 4 wie 2 im festen Zustand unter Normalbedingungen die *trans*-Anordnung der eindeutig terminalen CO-Gruppen und der  $\text{C}_5\text{H}_5$ -Liganden. Dieser Gemeinsamkeit steht als Unterschied gegenüber, daß bei 4 die inneren CO-Gruppen nur semi-verbrückend<sup>23)</sup> sind und daß das von ihnen aufgespannte  $\text{Ni}_2\text{Cr}$ -Viereck nicht planar, sondern um  $156^\circ$  gefaltet ist. Die in Abb. 2 gewählte Projektion zeigt am deutlichsten den Unterschied von 2 und 4. Die Gemeinsamkeiten zeigt Abb. 3. Und die Kalottendarstellung in Abb. 4, in der die Moleküle in der gleichen Weise wie in Abb. 3 projiziert sind, zeigt, daß 2 und 4 in Bezug auf ihre äußere Gestalt praktisch nicht zu unterscheiden sind.

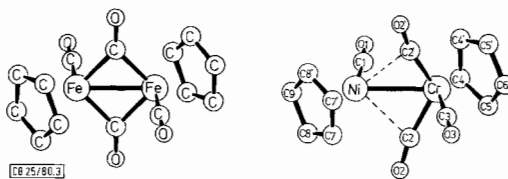


Abb. 3. Zur Verwandtschaft der Molekülstrukturen von 2 und 4

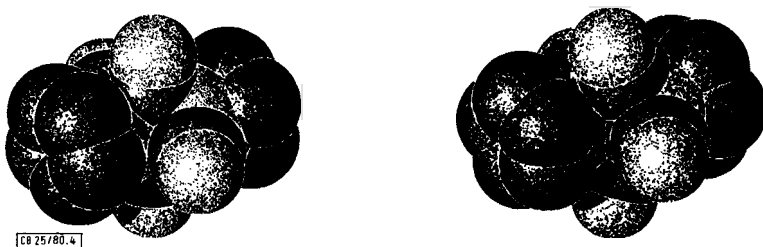


Abb. 4. Kalottenmodelle von 2 (links) und 4 (rechts)

Die beobachtete Struktur von 4 entspricht einem Kompromiß aus sterischen und elektronischen Ansprüchen. Die elektronischen Ansprüche verhindern die Ausbildung von zwei symmetrischen CO-Brücken, da dies mit der Anhäufung entgegengesetzter

Ladungen auf den beiden Metallatomen (anders ausgedrückt, mit einer Verletzung der 18-Elektronen-Regel) verbunden wäre. Die sterischen Ansprüche drängen alle Liganden so auseinander, daß diese paarweise die *anti*-Stellung anstreben. Dies geht ohne Zwang für die  $C_5H_5$ - und terminalen CO-Liganden, aber für die inneren CO-Gruppen nur bis zur Semi-Verbrückung. Die mit der Semi-Verbrückung verbundene nur geringe Abwinkelung der inneren CO-Gruppen erzeugt neue abstoßende Wechselwirkung auf seiten des Nickelatoms, vor der schließlich nur durch die beobachtete Faltung ausgewichen werden kann.

Tab. 5. Wichtige Abstände und Winkel in **4**

Abstände (pm)		Winkel (Grad)		Winkel (Grad)	
Cr-Ni	264,1(3)	cp-Cr-Ni	139,9(1)	cp-Ni-Cr	138,9(1)
Cr-cp	195(1)	cp-Cr-C2	118,0(4)	cp-Ni-C1	139,6(3)
Cr-C2	198(1)	cp-Cr-C3	121,2(5)	cp-Ni-C2	117,0(3)
Cr-C3	194(2)	Ni-Cr-C2	62,4(4)	Cr-Ni-C1	81,6(5)
Ni-cp	176(1)	Ni-Cr-C3	100,0(5)	Cr-Ni-C2	43,3(3)
Ni-C1	174(1)	C2-Cr-C3	84,2(4)	C1-Ni-C2	92,0(5)
Ni-C2	243(1)	C2-Cr-C2'	120,2(5)	C2-Ni-C2'	84,2(4)
C1-O1	173(2)	Cr-C2-O2	168(1)	Ni-C1-O1	174(1)
C2-O2	115(1)	Cr-C3-O3	178(1)	Faltung <sup>a)</sup>	156,1(2)
C3-O3	115(2)				

a) der Ebenen CrNiC2/CrNiC2'.

Die Abbildungen und Tabellen verdeutlichen, daß die beiden verschiedenen Molekülhälften von **4** den beiden gleichen Hälften von **2** viel ähnlicher sind als jeweils einer Hälfte der Stammverbindungen **1** und **3**. Dies gilt besonders für die Neigung der  $C_5H_5$ -Gruppen und der terminalen CO-Liganden in Bezug auf die Metall-Metall-Bindung. Es gilt angenähert für die Koordination der Metallatome, bei der man die Metall-Metall-Bindung vernachlässigen und grob die  $CpML_3$ -Geometrie ansetzen kann. Und es zeigt sich auch bei der Cr-Ni-Bindung, die mit 264 pm zwar um 11 pm länger ist als die Fe-Fe-Bindung in **2**, aber um 18 pm kürzer als der Mittelwert der Cr-Cr- und Ni-Ni-Abstände in **1** und **3**. Letzteres bestätigt noch einmal die ungewöhnlich starke Dehnung der Cr-Cr-Bindung in **1** durch sterische Hinderung.

## Vergleich von **5** und **6**

Zwischen **5** und **6** besteht die gleiche Beziehung wie zwischen **2** und **4**: die Komplexe enthalten die gleiche Zahl von Atomen und Elektronen und gleichartige Liganden. Im Gegensatz zum Paar **2/4** ist hier jedoch die Strukturverwandtschaft nicht offensichtlich, vgl. Abb. 5.

Diese Strukturverwandtschaft ist dennoch vorhanden, und der Unterschied zu den Stammverbindungen **3** und  $Mn_2(CO)_{10}$ <sup>10)</sup> ist wiederum deutlich. So ist die Carbonylumgebung des Cobaltatoms in **6**<sup>8)</sup> tetragonal-pyramidal, ebenso wie die des Manganatoms in **5**. Die Neigung der tetragonalen  $M(CO)_5$ -Pyramide zur Metall-Metall-Bindung ist allerdings bei **5** ganz anders als bei **6**, so daß anstelle der zwei CO-Brückenfunktionen in **6** nur zwei schwache Ni-C21- und Ni-C24-Wechselwirkungen in **5** stehen. Aber im Ge-

gensatz zu  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  ist in **5** die axiale CO-Gruppe des Mangans um  $165^\circ$  gegen die Metall-Metall-Bindung geneigt.

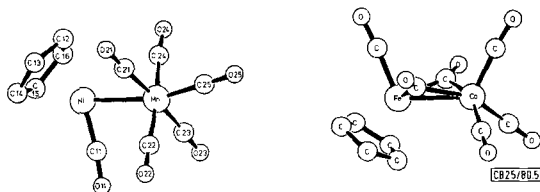


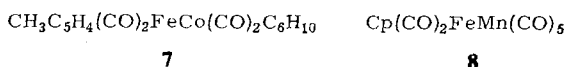
Abb. 5. Molekülstrukturen von **5** und **6**

Tab. 6. Wichtige Abstände und Winkel in **5**

Abstände (pm)		Winkel (Grad)		Winkel (Grad)	
Ni-Mn	261,3(1)	Mn-Ni-cp	130,2(2)	Ni-Mn-C25	165,2(2)
Ni-cp	174,3(7)	Mn-Ni-C11	79,6(2)	C11-Mn-C25	158,6(3)
Ni-C11	171,0(7)	Ni-Mn-C21	76,3(2)	C21-Mn-C24	172,7(3)
Ni-C24	281,6(7)	Ni-Mn-C24	76,2(2)	C22-Mn-C24	171,7(3)
Ni-C24	281,7(7)	cp-Ni-C11	140,9(3)	Ni-Mn-C21	76,3(2)
Mn-C21	184,1(8)	cp-Ni-C21	107,8(3)	Ni-Mn-C24	76,2(2)
Mn-C24	184,9(7)	cp-Ni-C24	108,1(3)	Ni-Mn-C22	96,1(2)
Mn-C22	186,3(6)	C11-Ni-C21	106,7(4)	Ni-Mn-C23	96,7(2)
Mn-C23	186,7(7)	C11-Ni-C24	106,1(3)	C21-Mn-C25	92,7(3)
Mn-C25	179,8(6)	C21-Ni-C24	56,0(2)	C24-Mn-C25	94,7(3)
Mn-C11	285,2(6)	Ni-C11-O11	173,7(6)	C22-Mn-C25	93,5(3)
C11-O11	113(1)	Faltung 1 <sup>a)</sup>	95,1(3)	C23-Mn-C25	94,6(3)
C25-O25	116(1)	Faltung 2 <sup>b)</sup>	133,2(3)	Mn-C21-O21	175,7(6)
C25-O25	112±1	Faltung 3 <sup>c)</sup>	131,7(3)	Mn-C24-O24	174,1(6)

a) der Ebenen NiMnC21/NiMnC24; b) der Ebenen MnNiC11/NiMnC24; c) der Ebenen MnNiC11/NiMnC24.

Auf seiten des Nickels liegt in **5** wie beim Eisen in **6** eine terminale CO-Gruppe vor. Diese steht jedoch zum Unterschied von **6** auf der entgegengesetzten Seite des Moleküls wie der axiale CO-Ligand am anderen Metallatom. Da der Schwerpunkt des Cyclopentadienylliganden und die Atome Ni, C11, O11, Mn, C25 und O25 koplanar sind, liegt eine echte *trans*-Struktur vor, im Gegensatz zur *cis*-Anordnung in **6**. Diese  $180^\circ$ -Verdrehung verhindert, daß entsprechende Atome von **5** und **6** grob zur Deckung gebracht werden können und gibt auch den Kalottenmodellen der beiden Komplexe ein verschiedenes Aussehen. Trotzdem entspricht auch die Koordination des Nickels in **5** mehr derjenigen des Eisens in **6** mit der  $\text{CpML}_3$ -Anordnung als derjenigen des Nickels in **3** mit der  $\text{CpML}_2$ -Geometrie.



**6** und die meisten seiner Derivate sind in der *cis*-Anordnung stabiler<sup>13)</sup>. Doch der Energieunterschied zur *trans*-Anordnung muß gering sein, denn das Dimethylbutadienderivat **7** kristallisiert in der *trans*-Struktur<sup>24)</sup>, und die Eisen-Hälfte dieses Moleküls entspricht der Nickel-Hälfte von **5**. Die geringe Bereitschaft der  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -



Einheit zur CO-Verbrückung wird auch in der Struktur des mit **5** verwandten Komplexes **8**<sup>25</sup> deutlich, bei dem auch wie in **5** die axiale CO-Gruppe des Mangans zur Metall-Metall-Bindung geeignet ist.

Die Mn – Ni-Bindungslänge in **5** ist mit 261 pm nur wenig kürzer als der Durchschnitt der Metall-Metall-Abstände in  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ <sup>10</sup> (291 pm) und **3** (235 pm). Sie ist etwas länger als der Fe – Co-Abstand von 255 pm in **6** und seinen Derivaten<sup>8,13</sup> und ähnelt auch dem Cr – Ni-Abstand von 264 pm in **4**. Darin wird deutlich, daß die Liganden in **5** fast so gut verzahnt sind wie in **6**. Wie die  $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Cr}$ -Einheit in **4** bewirkt also die  $(\text{CO})_5\text{Mn}$ -Einheit in **5** nur eine geringe Dehnung des Molekülzentrums durch intramolekulare Abstoßungen, da ihr mit der  $\text{Cp}(\text{CO})\text{Ni}$ -Einheit eine relativ ligandenarme Baugruppe gegenübersteht. Im Komplex **8**, der nur eine CO-Gruppe mehr als **5** enthält, stehen dagegen zweimal zwei vicinale CO-Liganden auf Deckung, wodurch dort die Fe – Mn-Bindung mit 284 pm fast so lang wie die Mn – Mn-Bindung in  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  wird.

Die hier beschriebenen Strukturvergleiche bestätigen nicht unsere Annahme, daß im engeren Sinne isoelektronische zweikernige Carbonylkomplexe vollständig isoster sind. Die grob durch intramolekulare sterische Wechselwirkungen bestimmten Strukturen sind durch das Auftreten bzw. Fehlen von CO-Brücken und durch *cis-trans*-Isomerie modifiziert. Sie machen jedoch erneut die geringe strukturprägende Kraft der Metall-Metall-Bindungen deutlich.

Wir danken dem *Rechenzentrum der Universität Freiburg* für die Unterstützung dieser Arbeiten.

## Experimenteller Teil

Darstellung und Kristallisation der untersuchten Komplexe sind beschrieben<sup>3,26</sup>. Die kristallographischen Datensätze wurden mit  $\text{Mo-K}_\alpha$ -Strahlung auf einem Nonius-CAD 4-Diffraktometer an Kristallen von etwa 0.1 mm Durchmesser und 0.3 mm Länge erhalten. Nach Mittelung wurden die unabhängigen Reflexe mit  $I > 2 \sigma(I)$  ohne Absorptionskorrektur weiter verarbeitet. Die Strukturen wurden mit Patterson- und Fourier-Methoden gelöst und für alle Atome anisotrop verfeinert. Die Restelektronendichten liegen stets unter  $\pm 1 e/10^6 \text{pm}^3$ . Alle nicht genannten kristallographischen Details sind bei den Autoren zu erhalten.

**3:** Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z = 4$  (2 Moleküle in der asymmetrischen Einheit),  $a = 1098.6$  (3),  $b = 1370.6$  (3),  $c = 785.7$  (3) pm,  $\alpha = 99.11$  (3)°,  $\beta = 101.51$  (3)°,  $\gamma = 75.95$  (2)°,  $d_{\text{ber.}} = 1.81$ ,  $d_{\text{gef.}} = 1.75 \text{ g/cm}^3$ , 2998 Reflexe,  $R = 0.046$ .

**4:** Raumgruppe  $Pnma$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 917.1$  (2),  $b = 973.1$  (2),  $c = 1500.4$  (3) pm,  $d_{\text{ber.}} = 1.79$ ,  $d_{\text{gef.}} = 1.69 \text{ g/cm}^3$ , 1189 Reflexe,  $R = 0.074$ .

**5:** Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z = 4$ ,  $a = 954.7$  (1),  $b = 1141.5$  (1),  $c = 1182.4$  (2) pm,  $\beta = 96.48$  (1)°,  $d_{\text{ber.}} = 1.80$ ,  $d_{\text{gef.}} = 1.74 \text{ g/cm}^3$ , 1912 Reflexe,  $R = 0.040$ .

## Literatur

- 1) Vgl. E. W. Abel und F. G. A. Stone, Q. Rev., Chem. Soc. **23**, 325 (1969), und **24**, 498 (1970).
- 2) Vgl. jährliche Berichte in den Specialist Periodical Reports "Organometallic Chemistry" der Chemical Society, London.
- 3) Th. Madach und H. Vahrenkamp, Chem. Ber. **113**, 2675 (1980).
- 4) A. Mitschler, B. Rees und M. S. Lehmann, J. Am. Chem. Soc. **100**, 3390 (1978).
- 5) Vgl. E. Keller und H. Vahrenkamp, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 537 (1978), sowie darin zitierte Arbeiten.
- 6) Vgl. H. Vahrenkamp und E. Keller, Chem. Ber. **112**, 1991 (1979), sowie darin zitierte Arbeiten.
- 7) R. F. Bryan, P. T. Greene, M. J. Newlands und D. S. Field, J. Chem. Soc. A **1970**, 3064, 3068.
- 8) I. L. C. Campbell und F. S. Stephens, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 22.
- 9) R. D. Adams, D. E. Collins und F. A. Cotton, J. Am. Chem. Soc. **96**, 749 (1974).
- 10) L. F. Dahl, E. Ishishi und R. E. Rundle, J. Chem. Phys. **26**, 1750 (1956).
- 11) J. P. Nice, zitiert bei F. S. Stephens, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1974**, 1067.
- 12) S. Chaiwasie und R. H. Fenn, Acta Crystallogr., Sect. B **24**, 525 (1968); M. R. Churchill und J. P. Fennessey, Inorg. Chem. **6**, 1213 (1967).
- 13) J. R. Miller und F. S. Stephens, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1975**, 833.
- 14) Bezüglich der bei tiefen Temperaturen erfaßbaren *gauche*-Konformation von **1** bzw. *cis*-Struktur von **2** vgl. Lit.<sup>7)</sup> bzw. <sup>9)</sup>.
- 15) I. Bernal, J. D. Korp, G. M. Reisner und W. A. Herrmann, J. Organomet. Chem. **139**, 321 (1977).
- 16) R. D. Adams, F. A. Cotton und G. A. Rusholme, J. Coord. Chem. **1**, 275 (1971).
- 17) M. Bénard, J. Am. Chem. Soc. **100**, 7740 (1978).
- 18) Vgl. L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- 19) Th. Madach und H. Vahrenkamp, Z. Naturforsch., Teil B **33**, 1301 (1978).
- 20) J. L. Calderon, S. Fontana, E. Frauendorfer und V. W. Day, J. Organomet. Chem. **64**, C 10 (1974).
- 21) J. Potenza, P. Giordano, D. Mastropaolo und A. Efraty, Inorg. Chem. **13**, 2540 (1974).
- 22) Vgl. E. D. Jemmis, A. R. Pinhas und R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. **102**, 2576 (1980).
- 23) F. A. Cotton und J. M. Troup, J. Am. Chem. Soc. **96**, 1233 (1974).
- 24) I. L. C. Campbell und F. S. Stephens, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1974**, 923.
- 25) P. J. Hansen und R. A. Jacobson, J. Organomet. Chem. **6**, 389 (1966).
- 26) E. O. Fischer und C. Palm, Chem. Ber. **91**, 1725 (1958).
- 27) L. R. Byers und L. F. Dahl, Inorg. Chem. **19**, 680 (1980).