

ZUR KENNTNIS DER CHEMIE DER METALLCARBONYLE UND DER CYANOKOMPLEXE IN FLÜSSIGEM AMMONIAK

XXXIV *. η^5 -CYCLOPENTADIENYL-CARBONYL-NITROSYL- CARBAMOYL-MANGAN(+I), DIE ERSTE RÖNTGENSTRUKTURANALYSE EINES CARBAMOYLKOMPLEXES MIT EINER UNSUBSTITUIERTEN NH_2 -GRUPPE

DIETER MESSER, GÜNTER LANDGRAF und HELMUT BEHRENS *

Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg (B.R.D.)

(Eingegangen den 22. Dezember 1978)

Summary

$[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NO})]^+$ reacts with liquid ammonia to yield the neutral carbamoyl compound $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})(\text{CONH}_2)$, the crystal structure of which is determined. The title compound crystallizes in the space group $P2_1/n$ with $Z = 4$, $a = 822.8(5)$, $b = 918.5(6)$, $c = 1165.7(6)$ pm, and $\beta = 99.23(5)^\circ$. The Mn atom is ψ -octahedrally coordinated to the ligands C_5H_5 , CO, NO and CONH_2 . The planar carbamoyl group is co-planar with the Mn atom. Dimers are formed via hydrogen bonds connecting the carbamoyl ligands of two molecules.

Zusammenfassung

Die Reaktion von $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NO})]^+$ mit flüssigem Ammoniak führt zum neutralen Carbamoyl-Komplex $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})(\text{CONH}_2)$, dessen Kristallstruktur ermittelt wird. Die Titelverbindung kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 4$, $a = 822.8(5)$, $b = 918.5(6)$, $c = 1165.7(6)$ pm, und $\beta = 99.23(5)^\circ$. Das Mn-Atom ist ψ -oktaedrisch von den Liganden C_5H_5 , CO, NO und CONH_2 koordiniert. Die planare Carbamoylgruppe liegt in einer Ebene mit dem Mn-Atom. Durch Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den Carbamoyl-liganden zweier Moleküle werden Dimere gebildet.

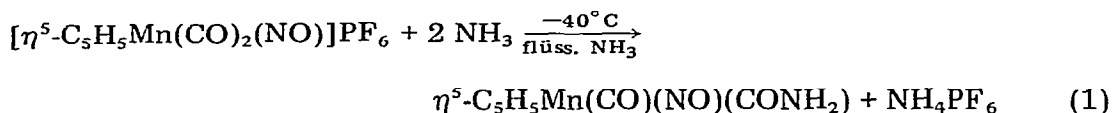
* Für XXXIII. Mitteilung siehe Ref. 3.

Einleitung

In den letzten Jahren haben Behrens und Mitarbeiter zahlreiche kationische Carbonyl-Komplexe des Mn und Re [1–3] sowie des Fe [4], des Co [5] und des Mo [6] mit flüssigem NH_3 umgesetzt und durch diese Reaktionen neue Carbamoyl-carbonyl-Komplexe dieser Metalle darstellen können. Diese Versuche haben wir nun auch auf kationische Carbonylkomplexe mit NO-Liganden ausgedehnt und aus $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NO})]\text{PF}_6$ und flüssigem NH_3 das tief rotbraune η^5 -Cyclopentadienyl-carbonyl-nitrosyl-carbamoyl-mangan(+I) analysenrein isolieren können, dessen Kristallstruktur im folgenden beschrieben wird.*

Experimentelles

Die Umsetzung von $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NO})]\text{PF}_6$, dessen Darstellung nach der Methode von Connelly und Dahl [7] erfolgt, mit flüssigem NH_3 bei -40°C verläuft gemäss Gl. 1:



Sie kann der von Angelici et al. [8] beschriebenen Reaktion mit primären Aminen an die Seite gestellt werden, die zur Bildung von $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})(\text{CONHR})$ führt.

Im Einzelnen erfolgt die Darstellung von $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})(\text{CONH}_2)$ wie folgt: In einer Kühlfritte werden 0.702 g (2.0 mmol) $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{NO})]\text{PF}_6$ bei -40°C mit 20 ml flüss. NH_3 30 min lang umgesetzt. Nach kurzer Zeit schlägt die Farbe der Suspension nach rotbraun um. Die entstandene Carbamoyl-Verbindung wird nach dem Abfiltrieren zweimal mit 5 ml flüss. NH_3 gewaschen (Ausbeute 70%).

Sämtliche Versuche müssen unter N_2 -Atmosphäre in absolutierten Solvenzien durchgeführt werden.

Eigenschaften. $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})(\text{CONH}_2)$, Molmasse 222.08. Analysen: Gef.: C, 37.6; H, 3.14; N, 12.5; Mn, 24.9. $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_3\text{Mn}$ ber.: C, 37.8; H, 3.18; N, 12.6; Mn, 24.8%. Fp. 90°C unter Zersetzung. Löslich in polaren, aprotischen Lösungsmitteln, unlöslich in Petrolether, Hexan etc. Bei -20°C unter N_2 stabil, bei Raumtemperatur an der Luft langsame Zersetzung.

Röntgenstrukturanalyse

Einkristalle. Durch Umkristallisation aus Methylenchlorid/Hexan- oder Methylenchlorid/Ether-Gemischen bei -60°C konnten für Röntgenstrukturanalysen geeignete, tief rotbraun gefärbte Einkristalle in Form von gekappten monoklinen Prismen mit Kantenlängen bis zu 1 mm gezüchtet werden. Ein grösserer Kristall wurde in einer Kristallmühle unter N_2 zu einer

* Über Darstellung, Eigenschaften und spektroskopische Daten von Carbamoyl-Übergangsmetallkomplexen mit NO-Liganden wird demnächst ausführlich berichtet.

TABELLE 1

ATOMPARAMETER VON η^5 -C₅H₅Mn(CO)(NO)(CONH₂) MIT STANDARDABWEICHUNGEN. ALLE ATOME LIEGEN AUF DER ALLGEMEINEN LAGE 4c (x,y,z). DER ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOR B WURDE BERECHNET NACH $B = \exp[-2\pi^2(\lambda^2\sigma^2 U_{11}h^2 + \dots + 2\sigma^2 * b^* U_{12}hk + \dots)]$.

Atom	x/a	y/b	z/c	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Mn	0.1114(1)	0.2140(1)	0.4106(1)	0.0322(3)	0.0431(4)	0.0360(3)	-0.0065(3)	0.0031(3)	-0.0013(4)
C(1)	0.0874(6)	0.2182(6)	0.2255(4)	0.0565(10)	0.0887(10)	0.0463(10)	0.0094(10)	0.0073(10)	-0.0017(10)
C(2)	0.0582(6)	0.3578(5)	0.2628(4)	0.0572(10)	0.0694(10)	0.0434(10)	-0.0135(10)	-0.0080(10)	0.0103(10)
C(3)	-0.0756(6)	0.3521(5)	0.3202(4)	0.0637(10)	0.0724(10)	0.0471(10)	0.0296(10)	-0.0045(10)	-0.0037(10)
C(4)	-0.1350(6)	0.2068(6)	0.3154(5)	0.0459(10)	0.1024(10)	0.0550(10)	-0.0128(10)	-0.0028(10)	0.0163(10)
C(5)	-0.0366(6)	0.1260(6)	0.2574(4)	0.0844(10)	0.0659(10)	0.0548(10)	-0.0097(10)	-0.0282(10)	-0.0103(10)
C(6)	0.2947(5)	0.3610(5)	0.4527(4)	0.0363(9)	0.0451(10)	0.0301(9)	-0.0019(9)	0.0058(9)	-0.0009(9)
C(7)	0.0487(5)	0.2476(5)	0.5487(4)	0.0322(9)	0.0551(10)	0.0367(10)	-0.0041(9)	0.0057(9)	0.0009(9)
O(1)	0.3059(5)	-0.0346(4)	0.4830(4)	0.0691(10)	0.0623(10)	0.1015(10)	0.0157(9)	0.0263(9)	0.0172(10)
O(2)	0.2740(4)	0.4836(4)	0.4886(3)	0.0331(9)	0.0487(9)	0.0790(10)	-0.0060(9)	0.0104(9)	-0.0188(9)
O(3)	0.0071(5)	0.2630(4)	0.6369(3)	0.0720(10)	0.0803(10)	0.0547(9)	-0.0005(9)	0.0217(9)	-0.0017(9)
N(1)	0.2255(4)	0.0700(5)	0.4531(4)	0.0385(9)	0.0462(10)	0.0596(10)	-0.0009(9)	0.0109(9)	-0.0010(9)
N(2)	0.4463(5)	0.3195(4)	0.4367(4)	0.0388(9)	0.0497(10)	0.0647(10)	-0.0066(9)	0.0137(9)	-0.0133(9)
H(1)	0.1826(9)	0.1856(10)	0.1780(9)						
H(2)	0.1242(10)	0.4564(9)	0.2523(10)						
H(3)	-0.1247(10)	0.4428(9)	0.3612(9)						
H(4)	-0.2402(9)	0.1705(10)	0.3502(9)						
H(5)	-0.0441(10)	0.0105(8)	0.2434(10)						
H(6)	0.4643(10)	0.2183(8)	0.4068(10)						
H(7)	0.5398(9)	0.3908(9)	0.4512(10)						

$U(H) = 0.0712(10)$

Kugel mit $\phi = 0.32(1)$ mm geschliffen und für die folgende Strukturbestimmung verwendet.

Kristalldaten: $C_7H_7O_3N_2Mn$, monoklin, $a = 822.8(5)$, $b = 918.5(6)$, $c = 1165.7(6)$ pm, $\beta = 99.23(5)^\circ$, $V = 869.58 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 4$, $D_m = 1.69$ g cm⁻³, $D_c = 1.70$ g cm⁻³, $F(000) = 448$, $\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 14.1$ cm⁻¹. Die Bedingungen für systematische Auslöschung: $h0l$ mit $h + l = 2n + 1$ und $0k0$ mit $k = 2n + 1$, die aus Precessionaufnahmen der Schichten $hk0$, $hk1$, $0kl$ und $1kl$ erhalten wurden, sind eindeutig für die Raumgruppe $P2_1/n$. Die Elementarzellenabmessungen werden aus 30 indizierten Messwerten einer Pulveraufnahme mit $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ als externem Standard nach dem Verfahren der kleinsten Quadrate verfeinert.

Daten der Diffraktometermessung. Dreidimensionale Reflexintensitäten wurden mit einem Scintillationszähler an einem Philips-PW 1100-Vierkreisdiffraktometer vermessen (ω -Scan, Mo- K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 70.926$ pm). Für jeden Reflex betrug die Scanweite $(1.2 + 0.2 \tan \theta)^\circ$, die mit einer Geschwindigkeit von $0.12^\circ/\text{s}$ überstrichen wurde. Alle 100 min wurden die Intensitäten von drei Referenzreflexen überprüft, wobei sich im Verlauf der Messung eine lineare Abnahme bis auf 77% des Anfangswertes ergab. Im Bereich $1^\circ < \theta \leq 20^\circ$ wurde die volle, für $20^\circ < \theta \leq 30^\circ$ die halbe Reflexionssphäre aufgenommen, die zusammen 7411 Messwerte lieferten. Nach Lorentz-, Polarisations- und Absorptionskorrektur für kugelförmige Proben [9] ergab die Mittelung der symmetrieäquivalenten Reflexe einen Satz von 2417 unabhängigen Daten, von denen 1582 mit $I > 3\sigma(I)$ beobachtet und in die Verfeinerung einbezogen wurden.

Strukturbestimmung und -verfeinerung. Die Struktur wurde mit Hilfe des Programmsystems SHELX 76 [10] mit Patterson- und Fouriermethoden gelöst und nach full-matrix- bzw. bloc-matrix-least-squares-Verfahren verfeinert. Die Koeffizienten der komplexen Streufaktoren für neutrale Atome wurden aus 2.2 B und 2.3.1. der Internationalen Tabellen [11] entnommen.

Die Lage des Manganatoms konnte direkt aus der Patterson-Synthese berechnet werden, während eine anschließende Differenzen-Fourier-Synthese alle anderen Atome ausser Wasserstoff ergab. Die anisotrope Verfeinerung dieser Atome konvergierte bei einem ungewichteten R -Wert von 0.0718; eine weitere Differenzen-Fourier-Synthese zeigte alle noch fehlenden Wasserstoffatome. In den folgenden Verfeinerungsschritten wurden die C—C- und C—H-Abstände des C_5H_5 -Ringes untereinander gekoppelt, ebenso wie die N—H-Abstände der Carbamoylgruppe und die isotropen Temperaturfaktoren aller Wasserstoffe. Im letzten Zyklus waren die Verschiebungen der Parameter durchschnittlich kleiner als 10% der Standardabweichung. Die abschliessenden R -Werte betragen $R_w = 0.0549$ und $R = 0.0600$; als Wichtungsfunktion wurde $w_i = 1/(\sigma^2(F) + 0.000147 \cdot F^2)$ verwendet. Tab. 1 enthält die endgültigen Atomparameter. Eine Strukturfaktorliste ist bei den Autoren erhältlich.

Ergebnisse und Diskussion

Von Carbamoyl-carbonyl-Komplexen liegen unseres Wissens nur vier Röntgenstrukturanalysen vor. Schon 1968 wurden die beiden Modifikationen von $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_2\text{Me})(\text{CONHMe})$ aufgeklärt [12,13]. Aus neuester Zeit stammen die Bestimmungen am $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\mu\text{-AsMe}_2][\mu\text{-CONMe}_2]$, das eine als Brücken-

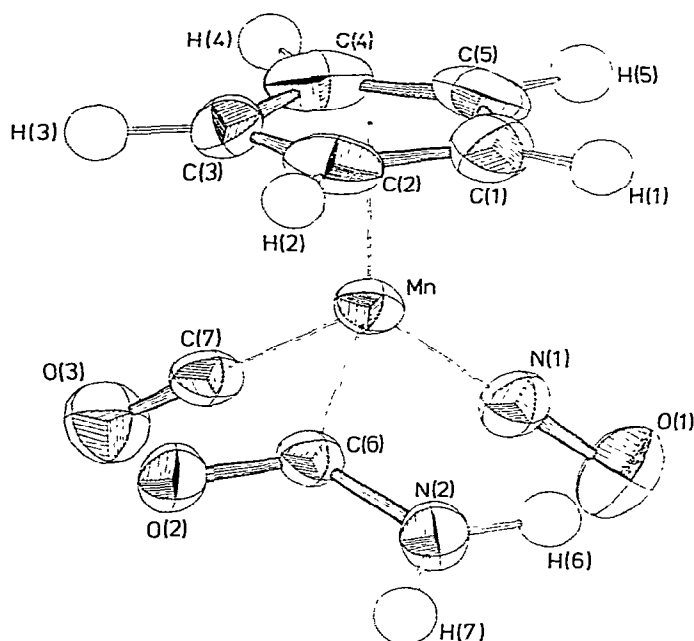


Fig. 1. Die Molekülstruktur von $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})(\text{CONH}_2)$.

ligand fungierende Carbamoylgruppe enthält [14], und am $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2(\text{NH}_2\text{Me})(\text{CONHMe})$ [15]. In allen Verbindungen sind die NH_2 -Gruppen der Carbamoylliganden mono- oder disubstituiert.

In Fig. 1 wird die ORTEP-Zeichnung [16] der Molekülstruktur von $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})(\text{CONH}_2)$ vorgestellt, die erste Struktur eines Carbamoylkomplexes mit einer unsubstituierten NH_2 -Gruppe.

Koordination des Mn-Atoms. Das Mn-Atom ist verzerrt tetraedrisch von den vier Liganden C_5H_5 , CO, NO und CONH_2 umgeben. Da jedoch der aromatische C_5H_5 -Ring nach allgemein anerkannter Anschauung drei Koordinationsstellen besetzt, entsteht eine ψ -oktaedrische Umgebung. Ein Vergleich mit dem ähnlich strukturierten $5\text{-exo-CH}_3\text{C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)$ [17], dessen Diengruppe η^4 -gebunden ist, zeigt, dass sich die Abstände $d(\text{Mn}-\text{CO})$, $d(\text{Mn}-\text{NO})$, $d(\text{C}-\text{O})$, $d(\text{N}-\text{O})$ und die Winkel $(\text{Mn}-\text{C}-\text{O})$ und $(\text{Mn}-\text{N}-\text{O})$ in beiden Verbindungen weitestgehend entsprechen.

Die CO- und NO-Gruppe. Wegen der sehr ähnlichen Streufaktoren von Kohlenstoff und Stickstoff ist eine röntgenographische Unterscheidung zwischen dem Carbonyl- und dem Nitrosyl-Liganden kaum möglich. Trotzdem konnte eine eindeutige und zweifelsfreie Zuordnung aufgrund der signifikant verschiedenen $\text{Mn}-\text{X}$ - und $\text{X}-\text{O}$ -Bindungslängen ($\text{X} = \text{C}, \text{N}$) erfolgen. Dabei wurden die von anderen Autoren [17] beschriebenen Überlegungen berücksichtigt. Sowohl die $\text{Mn}-\text{CO}$ - als auch die $\text{Mn}-\text{NO}$ -Anordnung sind nahezu linear (177.1° und 179.1°). Nach Laing et al. [18] soll NO in Nitrosylkomplexen allerdings leicht gewinkelt (ca. 165°) an das Zentralatom gebunden sein. Da bei der Strukturbestimmung des $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})(\text{CONH}_2)$ keine Hinweise auf Fehlordnung

TABELLE 2

KOORDINATION DES Mn-ATOMS IM $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})(\text{CONH}_2)$ (A) UND VERGLEICH MIT DEN WERTEN VON 5-*exo*- $\text{CH}_3\text{C}_5\text{Mn}(\text{CO})\text{P}(\text{NO})(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (B)

pm bzw. °	A	B
$d(\text{Mn}-\text{CO})$	179.5(5)	177.1(7)
$d(\text{Mn}-\text{NO})$	165.1(4)	167.4(5)
$d(\text{C}-\text{O})$	114.2(6)	114.4(8)
$d(\text{N}-\text{O})$	118.7(7)	120.0(7)
$\angle(\text{Mn}-\text{C}-\text{O})$	177.1(4)	174.8(5)
$\angle(\text{Mn}-\text{N}-\text{O})$	179.1(4)	178.4(5)
$\angle(\text{OC}-\text{Mn}-\text{NO})$	95.0(2)	102.8(3)
$\angle(\text{R}-\text{Mn}-\text{NO})$	95.5(2)	93.9(2)
$\angle(\text{R}-\text{Mn}-\text{CO})$	88.7(2)	102.2(2)
$\angle(\text{C}_5\text{H}_5-\text{Mn}-\text{NO})$	131.0(2)	
$\angle(\text{C}_5\text{H}_5-\text{Mn}-\text{CO})$	122.1(2)	
$\angle(\text{C}_5\text{H}_5-\text{Mn}-\text{R})$	113.7(2)	
	R = CONH ₂	R = P(C ₆ H ₅) ₃
	C ₅ H ₅ = Mitte des C ₅ H ₅ -Ringes	

TABELLE 3

ABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (°) IM CYCLOPENTADIENYL-RING

$d(\text{C}(1)-\text{C}(2))$	138.8(7)	$\angle(\text{C}(5)-\text{C}(1)-\text{C}(2))$	108.0(3)
$d(\text{C}(2)-\text{C}(3))$	137.8(7)	$\angle(\text{C}(1)-\text{C}(2)-\text{C}(3))$	108.0(3)
$d(\text{C}(3)-\text{C}(4))$	140.3(7)	$\angle(\text{C}(2)-\text{C}(3)-\text{C}(4))$	108.5(3)
$d(\text{C}(4)-\text{C}(5))$	138.2(8)	$\angle(\text{C}(3)-\text{C}(4)-\text{C}(5))$	107.5(3)
$d(\text{C}(5)-\text{C}(1))$	140.3(7)	$\angle(\text{C}(4)-\text{C}(5)-\text{C}(1))$	108.0(4)
$d(\text{H}(1)-\text{C}(1))$	107.2(11)	$\angle(\text{H}(1)-\text{C}(1)-\text{C}(5))$	125.3(8)
		$\angle(\text{H}(1)-\text{C}(1)-\text{C}(2))$	126.7(8)
$d(\text{H}(2)-\text{C}(2))$	107.3(10)	$\angle(\text{H}(2)-\text{C}(2)-\text{C}(1))$	128.9(9)
		$\angle(\text{H}(2)-\text{C}(2)-\text{C}(3))$	123.1(8)
$d(\text{H}(3)-\text{C}(3))$	107.2(11)	$\angle(\text{H}(3)-\text{C}(3)-\text{C}(2))$	125.1(8)
		$\angle(\text{H}(3)-\text{C}(3)-\text{C}(4))$	126.4(8)
$d(\text{H}(4)-\text{C}(4))$	107.2(10)	$\angle(\text{H}(4)-\text{C}(4)-\text{C}(3))$	126.1(8)
		$\angle(\text{H}(4)-\text{C}(4)-\text{C}(5))$	126.4(8)
$d(\text{H}(5)-\text{C}(5))$	107.5(9)	$\angle(\text{H}(5)-\text{C}(5)-\text{C}(4))$	125.2(8)
		$\angle(\text{H}(5)-\text{C}(5)-\text{C}(1))$	126.8(8)
	$d(\text{Mn}-\text{C}(1))$	213.5(5)	
	$d(\text{Mn}-\text{C}(2))$	215.9(5)	
	$d(\text{Mn}-\text{C}(3))$	213.7(5)	
	$d(\text{Mn}-\text{C}(4))$	215.0(4)	
	$d(\text{Mn}-\text{C}(5))$	214.0(5)	
Beste Ebene durch die C-Atome:			
C(1)	+0.7	H(1)	-0.4
C(2)	-1.1	H(2)	-2.9
C(3)	+1.1	H(3)	+3.7
C(4)	-0.6	H(4)	-2.3
C(5)	-0.1	H(5)	+3.5
		Mn	+178.9

oder statistische Verteilung gefunden werden konnten, liegt hier ein weiteres Beispiel vor, das diese Ansicht widerlegt.

Der C_5H_5 -Ring. Der Cyclopentadienyl-Ring ist fast eben; die geringfügigen Abweichungen von der besten Ebene können als Annäherung an die Halbsesselform beschrieben werden. Tabelle 3 enthält Abstände und Winkel. Ein systematischer Zusammenhang zwischen den unterschiedlichen Mn—C-Abständen und elektronischen Effekten, wie *trans*-Effekt u.a., konnte nicht hergestellt werden. Der C_5H_5 -Ring ist relativ starr; die einzige Bewegung mit niedriger Energiebarriere ist eine Libration um die Achse senkrecht zum Ring, was sich an den thermischen Schwingungsellipsoiden zeigt, da deren längste Achsen alle in der Ringebene liegen.

Die Carbamoyl-Gruppe. Wie in den vier zuvor genannten Verbindungen [12–15], deren Strukturen aufgeklärt sind, ist auch für die Geometrie des unsubstituierten Carbamoylliganden die sp^2 -Hybridisierung des Kohlenstoffs und des Stickstoffs typisch. Die Atomabstände und -winkel sind mit den durch Mikrowellentechnik sehr genau bestimmten Werten des ebenfalls planaren

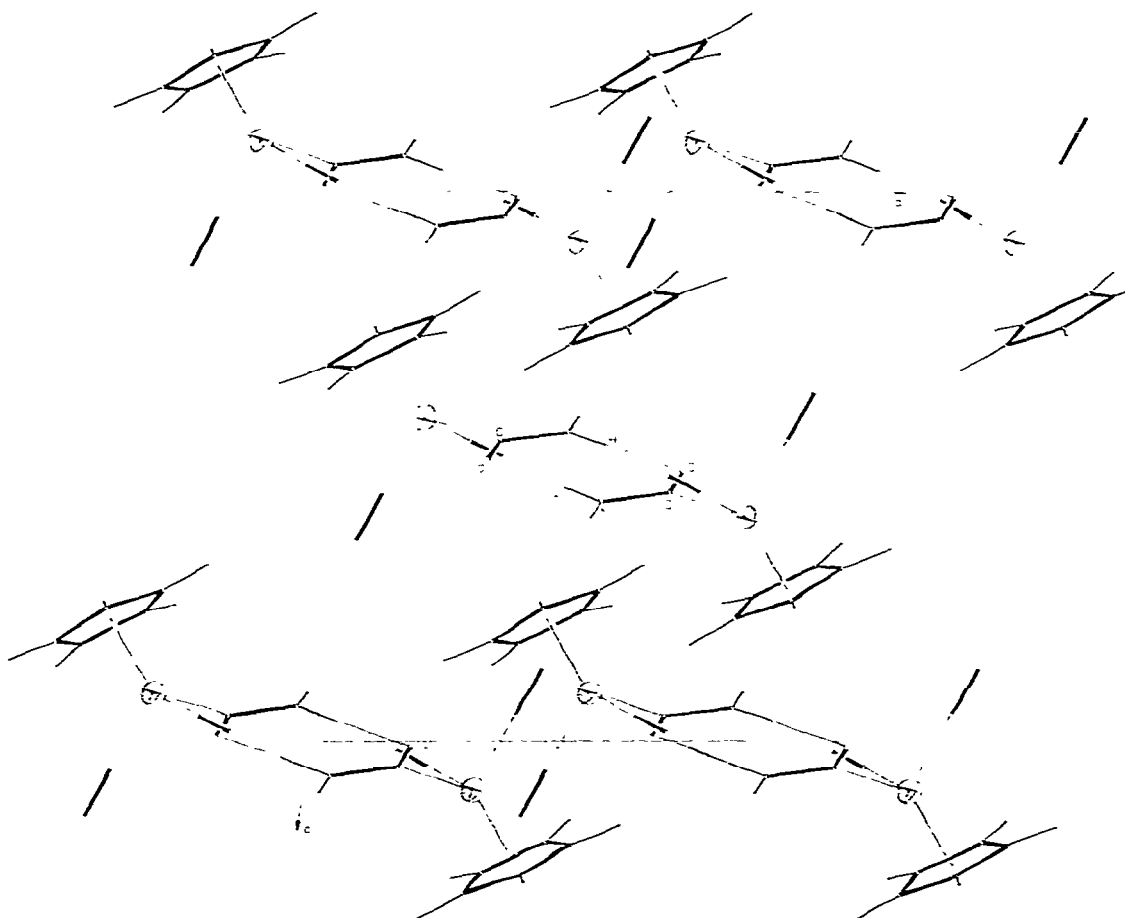


Fig. 2. Projektion der Kristallstruktur auf die *a-c*-Ebene mit eingezeichneten Wasserstoffbrückenbindungen.

TABELLE 4

DIE GEOMETRIE DER CARBAMOYLGRUPPE IM $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})(\text{CONH}_2)$ (A) UND VERGLEICH MIT DEN WERTEN VON FORMAMID (B), $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NH}_2\text{CH}_3)(\text{CONHCH}_3)$ (tetragonal (C) und monoklin (D)), $\text{Fe}_2(\text{CO})_6[\mu\text{-As}(\text{CH}_3)_2][\mu\text{-CON}(\text{CH}_3)_2]$ (E) UND $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{W}(\text{CO})_2(\text{NH}_2\text{CH}_3)(\text{CONHCH}_3)$ (F)

pm, °	A	B	C	D	E	F
$d(\text{C-N})$	134,6(6)	134,3(7)	134,5(12)	144,3(27)	135(2)	137(3)
$d(\text{C-O})$	122,2(6)	124,3(7)	125,1(10)	122,8(15)	126(2)	125(3)
$\angle(\text{N-C-O})$	119,4(3)	123,6(4)	117,4(8)	116,7(20)	115,9(11)	117(2)
$d(\text{M-C})$	202,6(4)		207,2(11)		200(1)	225(3)
$\angle(\text{M-C-O})$	123,9(3)		121,2(7)	120,1(15)	118,5(8)	125(2)
$\angle(\text{M-C-N})$	116,6(2)		121,4(7)	123,1(12)	130,7(10)	130(2)
$d(\text{N-R})$	101,2(9)				147(2)	118(2)
$d(\text{N-R}')$	101,5(9)	99,5(7)	147,0(12)	136,6(34)	148(2)	148(3)
$\angle(\text{C-N-R})$	119,9(7)				119,6(11)	
		103,9(12)	122,4(8)	121,9(16)	123,2(11)	120(2)
		119,0(3)			117,2(11)	
$\angle(\text{C-N-R}')$	117,1(6)					
$\angle(\text{R-N-R}')$	122,9(9)					
	M = Mn R = R' = H	R = R' = H	M = Mn R = H R' = CH ₃		M = Fe R = R' = CH ₃	M = W R = H R' = CH ₃

Formamids [19] vergleichbar, in dem die Bindungsordnung der C—O- und der C—N-Bindung mit 1.71 bzw. 1.63 berechnet wurde. Da sowohl die beiden terminalen H-Atome als auch das Mangan in der durch C, O und N der Carbamoylgruppe aufgespannten Ebene liegen, können Resonanzerscheinungen des π -Elektronensystems mit den Metallorbitalen zu einer Stabilisierung der Anordnung führen. Darauf deutet neben einer Verkürzung des C—O-Abstandes und Verkleinerung des Winkels \sphericalangle (N—C—O) bzw. Erweiterung des Winkels \sphericalangle (H—N—H) vor allem die Mn—C-Bindungslänge von 202.6 pm hin, die deutlich kürzer als der berechnete Einfachbindungsabstand $d(\text{Mn—C}(sp^2))$ von 215 pm ist und einem Bindungsgrad von etwa 1.5 entspricht (vergl. Tab. 4).

Wasserstoffbrückenbindung und Packung der Moleküle. Fig. 2 zeigt die Projektion der Kristallstruktur auf die *a-c*-Ebene. Charakteristisch ist das Auftreten von Dimeren, die durch Verknüpfung zweier Moleküle über ein Symmetriezentrum entstehen, wobei sich zwischen den beiden Carbamoylgruppen je eine Wasserstoffbrückenbindung ausbildet. Die N—H—O-Brücke ist nahezu linear (\sphericalangle (N—H—O) = 176.5°) und asymmetrisch ($d(\text{N—H}) = 101.5$, $d(\text{O—H}) = 193.2$ pm) und in ihren Abmessungen mit den in Proteinen und Nukleinsäuren gefundenen vergleichbar.

Durch die Dimerisierung entsteht eine ebene Anordnung, die von einem Mn-Atom über die beiden Carbamoylliganden bis zum anderen Mn-Atom reicht. Aufgrund IR-spektroskopischer Untersuchungen wurde eine solche Assoziierung bereits bei früher beschriebenen Carbamoyl-Übergangsmetall-Komplexen im Festzustand von uns postuliert [4,20].

Die dimeren Moleküle sind in der Kristallstruktur so gepackt, dass senkrecht zur *a-b*-Ebene Schichten, die die vorher beschriebene ebene Anordnung und die CO- und NO-Gruppen enthalten, mit Schichten aus zueinander leicht gekippten Cyclopentadienylingen abwechseln.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Rechenzentrum der Universität Erlangen-Nürnberg für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- 1 H. Behrens, E. Lindner und P. Pässler, Z. Anorg. Allg. Chem., 365 (1969) 137.
- 2 H. Behrens, E. Lindner, D. Maertens, P. Wild und R.J. Lampe, J. Organometal. Chem., 34 (1972) 367.
- 3 H. Behrens, R.J. Lampe, P. Merbach und M. Moll, J. Organometal. Chem., 159 (1978) 201.
- 4 J. Ellermann, H. Behrens und H. Krohberger, J. Organometal. Chem., 46 (1972) 119.
- 5 H. Krohberger, H. Behrens und J. Ellermann, J. Organometal. Chem., 46 (1972) 139.
- 6 A. Pfister, H. Behrens und M. Moll, Z. Anorg. Allg. Chem., 428 (1977) 53.
- 7 N.G. Connelly und L.F. Dahl, Chem. Comm., (1970) 880.
- 8 R.J. Angelici, Accounts Chem. Res., 5 (1972) 335.
- 9 K. Weber, Acta Crystallogr., 25B (1969) 1174.
- 10 G. Sheldrick, Programs for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976, TR 440-Version von W. Kehr, Universität Erlangen-Nürnberg.
- 11 International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham 1974.
- 12 D.M. Chipman und R.A. Jacobson, Inorg. Chim. Acta, 1 (1967) 393.
- 13 G.L. Breneman, D.M. Chipman, C.J. Galles und R.A. Jacobson, Inorg. Chim. Acta, 3 (1969) 447.
- 14 E. Keller, A. Trenkle und H. Vahrenkamp, Chem. Ber., 110 (1977) 441.

- 15 R.D. Adams, D.F. Chodosh und N.M. Golembeski, *Inorg. Chem.*, **17** (1978) 266.
- 16 C.K. Johnson, ORTEP, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, ORNL-3794-Revised, Oak Ridge National Laboratory, 1965, TR 440-Version von W. Kehr, Universität Erlangen-Nürnberg.
- 17 G. Evrard, R. Thomas, B.R. Davis und I. Bernal, *Inorg. Chem.*, **15** (1976) 52.
- 18 M. Laing, R. Reimann und E. Singleton, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **10** (1974) 557.
- 19 R.J. Kurland und E.B. Wilson jr., *J. Chem. Phys.*, **27** (1957) 585.
- 20 R.J. Lampe, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg, 1975.