

Walter Hieber und Klaus Kaiser

Bildung und Konstitution mehrkerniger halogenierter Eisencarbonylsulfide und -mercaptide¹⁾

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 25. Juni 1969)

Die Reaktion des zweikernigen Eisencarbonylmercaptids $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{E}]_2$ ($\text{E} = \text{SC}_2\text{H}_5$) mit Halogenen führt zunächst zu Verbindungen des Typs $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{EX}]_2$ (**1**) ($\text{X} = \text{Br}, \text{J}$). Mit Jod bilden die phosphinsubstituierten Derivate $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{LE}]_2$ ($\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$; $\text{E} = \text{S}, \text{SC}_2\text{H}_5, \text{SC}_6\text{H}_5$) Perjodide $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{LEJ}_{0,5}]_2^+ \text{J}_3^-$ (**2**), während aus den nichtsubstituierten Verbindungen $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{LE}]_2$ ($\text{L} = \text{CO}$) mit Chlor, Brom oder Jod, aus den phosphinhaltigen ($\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$) mit Chlor oder Brom Salze mit dreikernigem Kation vom Typ $[\text{Fe}_3(\text{CO})_4\text{L}_2\text{E}_2\text{X}_4]^+\text{X}^-$ (**3**) ($\text{L} = \text{CO}$; $\text{E} =$ wie bei **2**; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$, und $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$; $\text{E} =$ wie bei **2**; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) entstehen. Die Verbindungstypen **2** und **3** liefern mit KPF_6 in wäßrigem Medium Hexafluorophosphate mit dem Kation vom Typ **2**, $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{LEX}_{0,5}]_2^+ [\text{PF}_6]^-$ ($\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$; $\text{E} =$ wie bei **2**; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$). Die Reaktion des dreikernigen Eisencarbonylsulfids $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2$ mit Halogen führt gleichfalls zum dreikernigen Kation $[\text{Fe}_3(\text{CO})_6\text{S}_2\text{X}_4]^+\text{X}^-$ (**3**) ($\text{X} = \text{Br}, \text{J}$). — IR- und UV-spektroskopische Daten sowie magnetische und Leitfähigkeitsmessungen werden angegeben. Die Struktur der Verbindungen wird erörtert; für die dreikernigen Halogenosulfo- bzw. -mercapto-Kationen wird ein asymmetrischer Bau wie beim Trieisendodecacarbonyl diskutiert.

Im Verlauf von Untersuchungen über die Einwirkung von Halogenen auf Di- μ -amido-bis(tricarbonylisen), $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{NH}_2]_2$, die im einzelnen noch nicht abgeschlossen sind²⁾, zeigte sich, daß Halogenreaktionen mehrkerniger Eisencarbonylverbindungen besondere Beachtung verdienen. Es wurde daher speziell das Verhalten des *Dieisenhexacarbonyldisulfids* $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{S}]_2$ ³⁾ und der analogen *Alkyl- und Arylderivate* $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{SR}]_2$ ⁴⁾ sowie des *Trieisenneacarbonyldisulfids* $\text{Fe}_3(\text{CO})_9\text{S}_2$ ³⁾ gegenüber Halogenen bearbeitet; auch *triphenylphosphin-substituierte Verbindungen* $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{F}]_2$ ($\text{E} = \text{S}, \text{SC}_2\text{H}_5, \text{SC}_6\text{H}_5$)⁵⁾ wurden in die Untersuchungen einbezogen. Andere Autoren befaßten sich mit der Halogenierung der entsprechenden phosphin- und arsin-verbrückten Eisencarbonylkomplexe; dabei ergaben sich Verbindungen vom Typ $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{E}(\text{CH}_3)_2\text{X}]_2$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$; $\text{X} = \text{Halogen}$)⁶⁾, während die perfluor-

¹⁾ 160. Mittteil. über Metallcarbonyle. — 159. Mittteil.: W. Hieber und F. Stanner, Chem. Ber. 102, 2930 (1969).

²⁾ V. Frey, W. Hieber und O. S. Mills, Z. Naturforsch. 23 b, 105 (1968); V. Frey, unveröffentlicht.

³⁾ W. Hieber und J. Gruber, Z. anorg. allg. Chem. 296, 91 (1958).

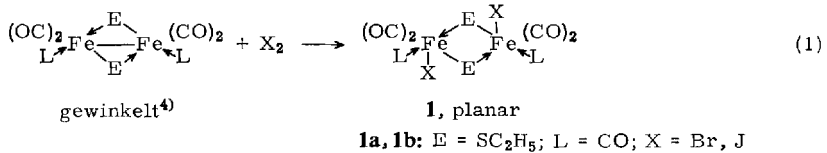
⁴⁾ W. Hieber und P. Spacu, Z. anorg. allg. Chem. 233, 253 (1937); W. Hieber und W. Beck, ebenda 305, 265 (1960).

⁵⁾ W. Hieber und A. Zeidler, Z. anorg. allg. Chem. 329, 92 (1964).

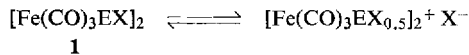
⁶⁾ R. G. Hayter, Inorg. Chem. 3, 711 (1964).

rierten Komplexe $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{E}(\text{CF}_3)_2\text{X}]_2$ ⁷⁾ erst kürzlich dargestellt wurden. Im Gegensatz dazu erbrachte die Umsetzung der Methylmercapto-Verbindung $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{SCH}_3]_2$ mit Brom oder Jod keine eindeutigen Ergebnisse⁸⁾.

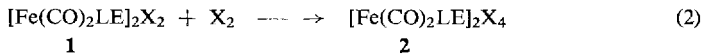
Die Reaktion verschiedener Tricarbonylisenmercaptide und deren phosphinsubstituierter Derivate mit Halogen führt in Benzol, CCl_4 oder CH_2Cl_2 zunächst zur Bildung einfach halogenerter Produkte, gemäß (1):



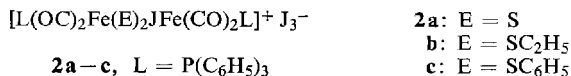
Wie bei den entsprechenden Verbindungen mit Phosphido- und Amido-Brücken wird die Metall-Metall-Bindung unter Ausbildung je einer kovalenten Eisen-Halogen-Bindung aufgespalten. Diese unpolaren Komplexe konnten jedoch zunächst nicht gefaßt werden; ihre Darstellung gelang erst bei Verwendung von Reinecke-Salz, das überschüssiges Halogen bei dessen Einwirkung abfängt⁹⁾. Da keine der an sich denkbaren stereoisomeren Äthylmercaptoverbindungen dieses Typs beobachtet wurden, ist anzunehmen, daß es sich um die energieärmere Konfiguration mit trans-ständigem Halogen (1) handelt. Unmittelbar nach dem Lösen in Aceton erweisen sich die Verbindungen 1a und 1b als Nichtelektrolyte. Langsam tritt jedoch eine Veränderung der Lösung ein und nach etwa 10 Min. steigt die Leitfähigkeit von $\mu = 1$ auf $\mu = 10 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$ ($\nu \approx 350 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$), ohne daß eine Zersetzung zu beobachten wäre. Dies weist auf eine geringe Dissoziation hin, etwa entsprechend



Mit weiterem Halogen setzt sich das Reaktionsprodukt 1 mit 1 Atom Halogen/Fe zu Verbindungen mit 2 Atomen Halogen/Fe um (2):



Bemerkenswert ist dabei, daß vom Verbindungstyp 2 nur Jodide der phosphinsubstituierten Carbonyle gefaßt werden konnten:



Es handelt sich bei diesen Jodverbindungen (2a-c) um zweiiönige Salze mit Fe^{II} , nämlich um Perjodide mit dem Anion J_3^- , wie bei dem vor kurzem beschriebenen Cyclopentadienylkomplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{J}_{0,5}]_2^+ \text{J}_3^-$ ¹⁰⁾. Es ist naheliegend, für das

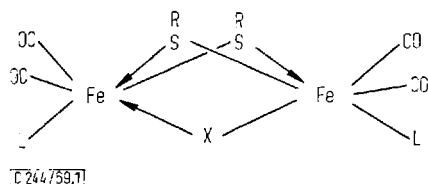
⁷⁾ J. Grobe, Z. anorg. allg. Chem. **361**, 32, 47 (1968).

⁸⁾ R. B. King und M. B. Bisnette, Inorg. Chem. **4**, 1663 (1965).

⁹⁾ A. Werner, Liebigs Ann. Chem. **406**, 276 (1914).

¹⁰⁾ E. O. Fischer und E. Moser, Z. anorg. allg. Chem. **342**, 156 (1966); D. A. Brown, A. R. Manning und D. J. Thornhill, Chem. Commun. **1969**, 338.

Kation des Perjodids **2** eine *Konstitution* mit einer μ -Jodo-Brücke zwischen den koordinativ 6-zähligen Fe-Atomen, zusätzlich zu den (gewinkelten) Mercapto- bzw. S-Brücken, anzunehmen (Abbild. 1), wie bei dem erwähnten Cyclopentadienylkomplex¹⁰⁾.



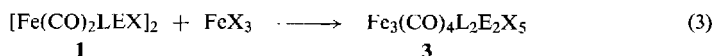
Abbild. 1. Konfiguration der Kationen **2** $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{L}(\text{SR})\text{X}_{0.5}]_2^+$
(L = $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$; R = —, C_2H_5 , C_6H_5 ; X = Cl, Br, J)

Der zweiionige Bau wird durch den festgestellten *Diamagnetismus* und die relativ geringe *Leitfähigkeit* der Acetonlösung der Komplexe ($\mu \approx 105 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$; $\nu \approx 1000 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1}$) bestätigt; für dreionige Salze **2** wären wesentlich höhere Werte zu erwarten. Ferner ergibt die Umsetzung des Di- μ -sulfo-Komplexes **2a** mit KPF₆ ein Salz mit 1 Anion/2 Fe, entspr. **2d**.



Analog gebaute Chloro- und Bromokomplexe entstehen auf andere Weise (vgl. Reaktion (6)).

Bei Umsetzung der *nichtsubstituierten Verbindungen* $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{E}]_2$ mit Chlor, Brom oder Jod und der *phosphinsubstituierten Komplexe* $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{E}]_2$ mit Chlor oder Brom tritt beim Reaktionsschritt (2) Oxydation zu Fe^{III} ein. Man kann dabei als Zwischenstufe die Bildung von *dreiionigen*, CO-haltigen Salzen vom Typ **2** mit Fe^{III} entspr. $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{LEX}]_2^{2+} 2\text{X}^-$ annehmen; doch sind diese, wie allgemein Fe^{III}-Verbindungen mit CO, instabil und zerfallen rasch unter Abspaltung von Kohlenoxid, Phosphin, Disulfid (RSSR) und Eisen(III)-halogenid. Letzteres reagiert mit weiterem Komplex **1** zu *Verbindungen des dreikernigen Typs 3*, entspr. (3). Damit ergibt sich für die *Gesamtreaktion* Gleichung (4).



3a-n

+ 2X₂

2 LX₂ (L = $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$)

	L	E	X		L	E	X
3a	CO	S	Br	3h	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	SC_2H_5	Br
b	CO	S	J	i	CO	SC_6H_5	Cl
c	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	S	Br	k	CO	SC_6H_5	Br
d	CO	SC_2H_5	Cl	l	CO	SC_6H_5	J
e	CO	SC_2H_5	Br	m	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	SC_6H_5	Cl
f	CO	SC_2H_5	J	n	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	SC_6H_5	Br
g	$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	SC_2H_5	Cl				

Tab. 1. CO-Valenzfrequenzen der Verbindungen 1-3

Verbindung (R = C ₆ H ₅ , Acc = CH ₃ COCH ₃)	in CH ₂ Cl ₂	ν_{CO} (cm ⁻¹) *1	in KBr
[Fe(CO) ₃ SC ₂ H ₅ Br] ₂ (1a)	2096 ss 2052 sh 2046 s		2099 ss 2050 s 2040 s
[Fe(CO) ₃ SC ₂ H ₅ J] ₂ (1b)	2085 ss 2038 ss		2080 ss 2046 s 2027 s
[Fe(CO) ₂ PR ₃ SJ _{0.5}] ₂ J ₃ (2a)	2057 m 2045 s 2005 ss		2042 s 1998 ss
[Fe(CO) ₂ PR ₃ SC ₂ H ₅ J _{0.5}] ₂ J ₃ (2b)	2040 s 2003 s		2049 s 2011 s
[Fe(CO) ₂ PR ₃ SRJ _{0.5}] ₂ J ₃ (2c)	2042 sh 2033 s 1994 s		2032 s 1992 s
[Fe(CO) ₂ PR ₃ SJ _{0.5}] ₂ PF ₆ (2d)	2055 sh 2044 s 2033 ss		2051 sh 2041 s 1999 ss
[Fe(CO) ₂ PR ₃ SCl _{0.5}] ₂ PF ₆ · CH ₂ Cl ₂ (2e)	2063 sh 2048 s 2010 s		2058 s 2012 s
[Fe(CO) ₂ PR ₃ SBr _{0.5}] ₂ PF ₆ · 2H ₂ O (2f)	2048 s 2009 s		2057 s 2013 ss
[Fe(CO) ₂ PR ₃ SC ₂ H ₅ Cl _{0.5}] ₂ PF ₆ · Ace (2g)	2052 sh 2042 s 2003 s		2061 s 2042 ss 2015 s 1996 ss
[Fe(CO) ₂ PR ₃ SC ₂ H ₅ Cl _{0.5}] ₂ PF ₆ (2h)	2051 sh 2042 s 2002 s		2047 s 2039 s 1994 s
[Fe(CO) ₂ PR ₃ SC ₂ H ₅ Br _{0.5}] ₂ PF ₆ · Ace (2i)	2048 sh 2040 s 2001 s		2058 s 2042 s 2003 s
[Fe(CO) ₂ PR ₃ SRCl _{0.5}] ₂ PF ₆ · Ace (2k)	2056 sh 2047 ss 2009 s		2047 ss 2008 ss
[Fe(CO) ₂ PR ₃ SRBr _{0.5}] ₂ PF ₆ · Ace (2l)	2054 sh 2047 ss 2009 s		2067 sh 2055 ss 2025 sh 2015 s
[Fe ₃ (CO) ₆ S ₂ Br ₄]Br (3a)	2100 s 2049 ss		2104 s 2064 ss (b)
[Fe ₃ (CO) ₆ S ₂ J ₄]J (3b)	2089 s 2041 ss		2093 s 2055 ss (b)
[Fe ₃ (CO) ₄ (PR ₃) ₂ S ₂ Br ₄]Br (3c)	2063 m 2050 s 2011 s		2058 m 2047 s 2006 ss
[Fe ₃ (CO) ₆ (SC ₂ H ₅) ₂ Cl ₄]Cl (3d)	2135 m 2120 ss 2085 s 2072 s		2133 sh 2116 s 2082 s 2058 s

Tab. 1 (Fortsetzung)

Verbindung (R = C ₆ H ₅ , Ace = CH ₃ COCH ₃)	ν _{CO} (cm ⁻¹)*)	
	in CH ₂ Cl ₂	in KBr
[Fe ₃ (CO) ₆ (SC ₂ H ₅) ₂ Br ₄]Br (3e)	2116 m 2096 ss 2055 s 2047 sh	2097 ss 2056 s 2040 sh
[Fe ₃ (CO) ₆ (SC ₂ H ₅) ₂ J ₄]J (3f)	2109 m 2086 ss 2042 s	2108 m 2089 ss 2063 ss
[Fe ₃ (CO) ₄ (PR ₃) ₂ (SC ₂ H ₅) ₂ Cl ₄]Cl (3g)	2051 sh 2042 s 2002 s	2055 s 2039 s 2000 s
[Fe ₃ (CO) ₄ (PR ₃) ₂ (SC ₂ H ₅) ₂ Br ₄]Br (3h)	2049 sh 2040 s 2000 s	2050 s 2038 s 1998 s
[Fe ₃ (CO) ₆ (SR) ₂ Cl ₄]Cl (3i)	2121 s 2088 sh 2077 s	2116 s 2085 s 2065 s
[Fe ₃ (CO) ₆ (SR) ₂ Br ₄]Br (3k)	2117 s 2076 s	2110 s 2087 sh 2080 sh 2064 s
[Fe ₃ (CO) ₆ (SR) ₂ J ₄]J (3l)	2112 s 2074 s	2104 s 2063 s
[Fe ₃ (CO) ₄ (PR ₃) ₂ (SR) ₂ Cl ₄]Cl (3m)	2057 sh 2050 ss 2011 s	2058 s 2048 ss 2015 s 2006 sh
[Fe ₃ (CO) ₄ (PR ₃) ₂ (SR) ₂ Br ₄]Br (3n)	2054 sh 2046 s 2008 s	2048 sh 2037 s 2006 s 1998 sh

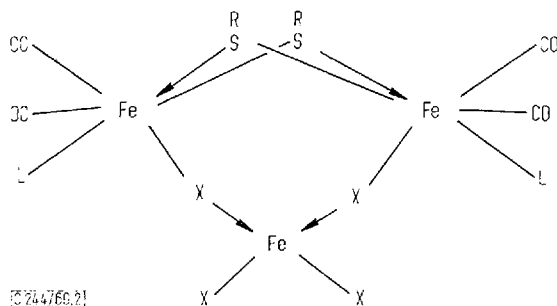
*) Geschätzte Intensitäten: m = mittel, s = stark, ss = sehr stark, sh = Schulter, b = breit.

Tab. 2. UV-Absorptionen der Verbindungen vom Typ 2 zwischen 600 und 300 mμ.

Verbindung (R = C ₆ H ₅)	ν in 10 ³ ·cm ⁻¹ (log ε)
[Fe(CO) ₂ PR ₃ SJ _{0.5}] ₂ J ₃ (2a)	18.9 (3.68); 27.7 (4.63)
[Fe(CO) ₂ PR ₃ SC ₂ H ₅ J _{0.5}] ₂ J ₃ (2b)	19.0 (3.79); 28.2 (4.85)
[Fe(CO) ₂ PR ₃ SRJ _{0.5}] ₂ J ₃ (2c)	19.0 (3.78); 28.2 (4.69)
[Fe(CO) ₂ PR ₃ SC ₂ H ₅ Cl _{0.5}] ₂ PF ₆ (2h)	20.3 (3.62); 31.5 (4.68)
[Fe(CO) ₂ PR ₃ SC ₂ H ₅ Br _{0.5}] ₂ PF ₆ (2i)	19.8 (3.85); 31.0 (4.86)
[Fe(CO) ₂ PR ₃ SRCl _{0.5}] ₂ PF ₆ (2k)	20.5 (3.70); 31.9 (4.72)
[Fe(CO) ₂ PR ₃ SRBr _{0.5}] ₂ PF ₆ (2l)	20.0 (3.62); 31.8 (4.71)

(Abbild. 2) mit einer im Kation koordinierten Ferratgruppe (FeX₄) und einem Halogen-Anion in Betracht. Zwischen beiden Fällen läßt sich weder durch die elektrolytische Leitfähigkeit (zweiionige Salze), noch magnetochemisch, hinsichtlich des paramagnetischen Moments der FeX₄-Gruppe, entscheiden. Eisen(III)-jodidverbindungen sind zwar allgemein instabil, jedoch wurden mehrere solche vom Typ 3 mit X = J

aufgefunden; ferner wurden Hexafluorophosphate mit zweikernigen Kationen gemäß (6) nur aus den phosphinsubstituierten Eisencarbonylverbindungen erhalten, während bei Vorliegen des zweikernigen Typs **2** mit $[\text{FeX}_4]^-$ ein einfacher Anionenaustausch, und zwar auch bei den nichtsubstituierten Salzen **3**, zu erwarten wäre. Somit muß angenommen werden, daß den Substanzen **3** die dreikernige Struktur (Abbild. 2) zukommt.



Abbild. 2. Strukturvorschlag für die Kationen **3**, $[\text{Fe}_3(\text{CO})_4\text{L}_2(\text{SR})_2\text{X}_4]^+$, ($\text{R} := -, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$)

In den dreikernigen Eisencarbonyl-Komplexen **3** liegen danach Eisenatome verschiedener Koordination und Oxydationsstufen vor. Solche Eisenverbindungen mit *asymmetrischem Bau* wurden bereits wiederholt beobachtet; er ist insbesondere auch für *Trieisendodecacarbonyl* $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ in festem Zustand¹³⁾ charakteristisch.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*, letzterem besonders für die Bewilligung eines Liebig-Stipendiums.

Beschreibung der Versuche

Die *IR-CO-Valenzfrequenzen* wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektralphotometer Mod. 21 mit LiF- und NaCl-Optik, die Fe-Halogen-Schwingungen mit einem Beckman-Gitterphotometer IR 11 registriert. Zur Messung der *UV-Spektren* in CH_2Cl_2 diente ein Zeiss PMQ II. *Leitfähigkeitsmessungen* wurden in Accton bei 25° und 3000 Hz, die *magnetischen Messungen* nach der NMR-Methode gleichfalls in Aceton durchgeführt.

Die Versuche wurden in gereinigter Stickstoffatmosphäre mit absoluten, N_2 -gesättigten Lösungsmitteln ausgeführt. Die Ausgangsverbindungen erhielten wir nach bekannten Methoden^{3,4,5}. Eigenschaften der Verbindungen und analytische Daten enthält Tab. 3.

Typ 1, $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{SC}_2\text{H}_5\text{X}]_2$: In 25 ccm Methanol werden nacheinander 1 mMol (0.4 g) $[\text{Fe}(\text{CO})_3\text{SC}_2\text{H}_5]_2$, 2 mMol (0.5 g) *Jod* bzw. (0.32 g) *Brom* und 2 mMol (0.65 g) $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$ gelöst. Man rührt 5 Min., fällt langsam mit 25 ccm Wasser, saugt ab und trocknet i. Hochvak.

Perjodide vom Typ 2, $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{EJ}_{0.5}]_2\text{J}_3$: Die benzolischen Lösungen von je 1 mMol $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{E}]_2$ werden mit je 2 mMol (0.5 g) *Jod* in Benzol versetzt. Nach kurzem Rühren scheiden sich die Salze ab. Die Fällung wird durch Zugabe von Pentan vervollständig. Man kristallisiert aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Pentan}$ um.

¹³⁾ C. H. Wei und L. F. Dahl, J. Amer. chem. Soc. **91**, 1351 (1969).

Tab. 3. Eigenschaften und analytische Daten der dargestellten Komplexe

Verbindung (R = C ₆ H ₅ , Ace)	Mol.-Gew.	Farbe	Zers.-P.	Analysen			Magne- tismus (B.M.)	Leitfähigkeit (μ,a) y b)		
				Fe	C	H				
1a [Fe(CO) ₃ SC ₂ H ₅ Br] ₂	561.9	hellocker	~100°	Ber. 19.88 Gef. 20.4	21.37 20.7	1.80 1.8	28.44 27.7	0 0	1 10	390
1b [Fe(CO) ₃ SC ₂ H ₅ J] ₂	655.8	orangerot	95°	Ber. 17.03 Gef. 17.3	18.31 18.0	1.54 1.5	38.70 38.5	0 0	1-10	310
2a [Fe(CO) ₂ PR ₃ SRJ _{0.5}] ₂ J ₃	1320.0	violettbraun	155°	Ber. 8.46 Gef. 8.8	36.39 35.0	2.27 2.3	38.46 38.0	0 0	98	1000
2b [Fe(CO) ₂ PR ₃ SC ₂ H ₅ J _{0.5}] ₂ J ₃	1378.2	rotviolett	125°	Ber. 8.10 Gef. 7.8	38.34 38.3	2.93 3.0	36.83 36.7	0 0	110	785
2c [Fe(CO) ₂ PR ₃ SRJ _{0.5}] ₂ J ₃	1474.3	rotviolett	108°	Ber. 7.58 Gef. 7.6	42.36 42.3	2.74 2.8	34.43 34.6	0 0	99	770
2d [Fe(CO) ₂ PR ₃ J _{0.5}] ₂ PF ₆	1084.3	dunkelrot	145°	Ber. 10.30 Gef. 10.8	44.31 44.0	2.80 2.9	11.70 11.5	0 0	86	2260
2e [Fe(CO) ₂ PR ₃ SCl _{0.5}] ₂ PF ₆ ·CH ₂ Cl ₂	992.9 + 87	rotbraun	123°	Ber. 10.36 Gef. —	45.67 45.6	3.00 3.1	9.90 9.8	0 0	—	—
2f [Fe(CO) ₂ PR ₃ SBT _{0.5}] ₂ PF ₆ ·2H ₂ O	1037.3 + 36	dunkelrot	115°	Ber. 10.41 Gef. 10.3	44.75 44.3	3.20 3.2	7.70 7.7	0 0	129	1900
2g [Fe(CO) ₂ PR ₃ SC ₂ H ₅ Cl _{0.5}] ₂ PF ₆ ·Ace	1051.0 + 58	hellrot	129°	Ber. 10.07 Gef. 10.0	50.89 51.2	4.19 4.2	3.20 3.2	0 0	140	670
2h [Fe(CO) ₂ PR ₃ SC ₂ H ₅ Cl _{0.5}] ₂ PF ₆	1051.0	hellrot	124°	Ber. 10.63 Gef. 10.7	50.28 50.0	3.84 3.8	3.37 3.5	0 0	—	—
2i [Fe(CO) ₂ PR ₃ SC ₂ H ₅ BT _{0.5}] ₂ PF ₆ ·Ace	1095.5 + 58	rot	122°	Ber. 9.68 Gef. 10.0	48.93 49.1	4.02 3.9	6.93 6.9	0 0	122	770
2k [Fe(CO) ₂ PR ₃ SRCl _{0.5}] ₂ PF ₆ ·Ace	1083.0 + 58	rot	97°	Ber. 9.79 Gef. 9.5	57.89 57.3	4.07 3.9	3.11 3.3	0 0	100	660

2l	$[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{PR}_3\text{SRBr}_0.5]_2\text{PF}_6 \cdot \text{Ace}$	1191.6	rot	113°	Ber. 8.94 Gef. 8.9	52.86 53.3	3.72 3.8	6.39 6.3	0 0	114	890
3a	$[\text{Fe}_3(\text{CO})_6\text{S}_2\text{Br}_4]\text{BrCl}$	799.3	orangerot	135°	Ber. 20.96 Gef. 20.8	9.02 9.3	0 0.1	49.99 49.5	5.9 5.7	84	720
3b	$[\text{Fe}_3(\text{CO})_6\text{S}_2\text{J}_4]\text{JCl}$	1034.4	schwarz	~120°	Ber. 16.20 Gef. 16.2	6.97 7.2	0 0.2	61.35 61.1	5.9 4.9	127	1110
3c	$[\text{Fe}_3(\text{CO})_4(\text{PR}_3)_2\text{S}_2\text{Br}_4]\text{Br}$	1267.9	rot	162°	Ber. 13.21 Gef. 12.9	37.89 37.6	2.39 2.9	31.52 31.1	5.9 6.3	81	650
3d	$[\text{Fe}_3(\text{CO})_6(\text{SC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_4]\text{Cl}$	635.1	ocker	—	Ber. 26.38 Gef. 26.6	18.46 18.9	1.55 1.6	27.91 27.6	5.9 6.5	114	540
3e	$[\text{Fe}_3(\text{CO})_6(\text{SC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_4]\text{Br}$	857.4	orange	>170°	Ber. 19.54 Gef. 19.2	13.51 13.9	1.09 1.1	46.60 46.5	5.9 5.6	110	470
3f	$[\text{Fe}_3(\text{CO})_6(\text{SC}_2\text{H}_5)_2\text{J}_4]\text{J}$	1092.5	schwarz	>100°	Ber. 15.34 Gef. 15.3	10.99 9.9	0.92 0.8	58.09 57.8	5.9	102	570
3g	$[\text{Fe}_3(\text{CO})_4(\text{PR}_3)_2(\text{SC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_4]\text{Cl}$	1103.7	rot	~85°	Ber. 15.18 Gef. 14.9	47.87 48.3	3.66 3.9	16.06 16.4	5.9 6.9	146	710
3h	$[\text{Fe}_3(\text{CO})_4(\text{PR}_3)_2(\text{SC}_2\text{H}_5)_2\text{Br}_4]\text{Br}$	1325.8	ziegelrot	105°	Ber. 12.64 Gef. 11.8	39.86 40.8	3.05 3.0	30.13 29.5	5.9	82	770
3i	$[\text{Fe}_3(\text{CO})_6(\text{SR})_2\text{Cl}_4]\text{Cl}$	731.2	orange	>100°	Ber. 22.91 Gef. 23.3	29.57 29.1	1.38 1.6	24.28 24.5	5.9 5.9	117	480
3k	$[\text{Fe}_3(\text{CO})_6(\text{SR})_2\text{Br}_4]\text{Br}$	953.5	rot	~120°	Ber. 17.57 Gef. 17.4	22.67 22.5	1.05 1.1	41.90 42.2	5.9 6.4	89	610
3l	$[\text{Fe}_3(\text{CO})_6(\text{SR})_2\text{J}_4]\text{J}$	1188.5	schwarz	110°	Ber. 14.10 Gef. 13.9	18.19 18.3	0.85 0.9	53.37 53.0	5.9	131	890
3m	$[\text{Fe}_3(\text{CO})_4(\text{PR}_3)_2(\text{SR})_2\text{Cl}_4]\text{Cl}$	1200.0	orange	96°	Ber. 13.97 Gef. 14.2	52.05 51.0	3.37 3.4	14.77 14.5	5.9 7.6	150	1500
3n	$[\text{Fe}_3(\text{CO})_4(\text{PR}_3)_2(\text{SR})_2\text{Br}_4]\text{Br}$	1442.1	dunkelrot	90°	Ber. 11.78 Gef. 11.7	28.10 28.7			5.9 6.5	102	810

a) cm^{-1} - Ω^{-1} - Mol^{-1} , — b) $l \cdot \text{Mol}^{-1}$, — c) Verbindung dargestellt nach Gleichung (5), IR-spektroskopisch übereinstimmend mit derjenigen aus (4).

Hexafluorophosphate vom Typ 2, $[Fe(CO)_2P(C_6H_5)_3EX_{0.5}]_2PF_6$

a) *Darstellung aus $[Fe(CO)_2LEJ_{0.5}]_2J_3$* : Die Acetonlösung der Jod-Verbindung $[Fe(CO)_2P(C_6H_5)_3SJ_{0.5}]_2J_3$ (**2a**) wird mit dem 10fachen Überschuß KPF_6 5 Min. gerührt. Nach Fällen mit Wasser wird aus Aceton/ H_2O umkristallisiert.

b) *Darstellung aus $[Fe_3(CO)_4L_2E_2X_4]X$* : Jeweils 1 mMol der in Aceton gelösten Verbindungen vom Typ 3 wird mit dem 10fachen Überschuß KPF_6 in Wasser versetzt. Nach 10 Min. Rühren wird mit Pentan gefällt. Man filtriert ab, trocknet i. Hochvak., nimmt den Rückstand in Aceton auf und fällt mit Wasser. Die erhaltene Substanz wird erneut abgesaugt und i. Hochvak. getrocknet, schließlich wird unter jeweiliger Filtration (G 4) wiederholt aus Aceton/ H_2O oder — zur Darstellung der acetonfreien Verbindungen — aus CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert.

Typ 3, $[Fe_3(CO)_4L_2E_2X_4]X$

a) *Darstellung aus $[Fe(CO)_2LE]_2$* : Je 1 mMol $[Fe(CO)_2LE]_2$ wird in 50 ccm CH_2Cl_2 mit 2 Mol Halogen/Fe in wenig CH_2Cl_2 versetzt bzw. kurz in die Lösung gereinigtes Chlor eingeleitet. Unter Erwärmung und meist unter Aufhellung der Lösung tritt rasch Reaktion ein. Man engt auf 20 ccm ein und fällt mit Pentan. Die zunächst oft ölig anfallenden Produkte werden bis zur Kristallisation mit Pentan/Benzol digeriert und nach Absaugen (G 4) aus CH_2Cl_2 /Pentan umkristallisiert.

b) *Darstellung aus $Fe_3(CO)_9S_2$* : In die frisch filtrierte Lösung von 1 mMol (0.5 g) $Fe_3(CO)_9S_2$ in 40 ccm CH_2Cl_2 wird die Lösung von 3 mMol (0.75 g) Jod bzw. (0.48 g) Brom in 40 ccm CH_2Cl_2 gegeben. Man rührt 1 Stde., engt auf 30 ccm ein und saugt ab. Die Kristalle werden mit Pentan gewaschen und i. Hochvak. getrocknet.