

Kristall- und Molekülstruktur von Bis(triphenylphosphin)iminium-tetracarbonylpropylferrat, [$\{(C_6H_5)_3P\}_2N^+$][$Fe(CO)_4C_3H_7^-$]

Gottfried Huttner* und Wolfgang Gartzke

Anorganisch-Chemisches Laboratorium der Technischen Universität München,
D-8000 München 2, Arcisstr. 21

Eingegangen am 7. Oktober 1974

Die Kristall- und Molekülstruktur der Titelverbindung wurde durch Röntgenbeugungsanalyse bestimmt. Das gelbe Salz kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit 8 Molekülen in der Elementarzelle. Die Lösung der Struktur erfolgte mit konventionellen Methoden (Übereinstimmungsfaktor $R_1 = 0.07$). Im $[Fe(CO)_4C_3H_7^-]$ -Anion besetzt die Propylgruppe eine axiale Position des trigonal-bipyramidalen Koordinationspolyeders um das Eisen. Die $Fe-C_{Propyl}$ -Bindungslänge beträgt $220(2)$ pm, die $Fe-C_{CO}$ -Abstände sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich lang (Mittelwert: $175(2)$ pm). Die Abstände innerhalb des $[\{(C_6H_5)_3P\}_2N^+]$ -Kations unterscheiden sich nicht von denen, die für das gleiche Ion in verschiedenen kristallinen Salzen gefunden wurden; unerwarteterweise liegt das Kation jedoch in einer neuen, bislang unbekanntenen Konformation vor.

Crystal and Molecular Structure of Bis(triphenylphosphine)iminium Tetracarbonylpropyllron, [$\{(C_6H_5)_3P\}_2N^+$][$Fe(CO)_4C_3H_7^-$]

The crystal and molecular structure of the title compound has been determined by X-ray diffraction methods. The yellow salt crystallizes in the monoclinic space group $C2/c$ with 8 molecules per cell. The structure was solved by conventional methods (agreement factor $R_1 = 0.07$). Within the trigonal bipyramidal coordination polyhedron of the $[Fe(CO)_4C_3H_7^-]$ anion, the propyl group occupies an axial position. The bond length $Fe-C_{propyl}$ is $220(2)$ pm, the $Fe-C_{CO}$ distances are equal within experimental error (mean value $175(2)$ pm). The distances within the $[\{(C_6H_5)_3P\}_2N^+]$ cation are similar to those found for the same ion in different crystalline salts. However, unexpectedly, an hitherto unknown new conformation is observed for the cation.

Die Bestimmung von Metall-Kohlenstoff-Einfachbindungslängen ist durch den Mangel an hinreichend beständigen metallorganischen Verbindungen erschwert, in denen solche Bindungen – frei von sterischen Störungen und unbeeinflusst durch Mesomerie-Effekte – beobachtet werden können. Metall-Kohlenstoff-Einfachbindungslängen müssen jedoch als Maßzahlen vor allem dann bekannt sein, wenn für metallorganische Moleküle Doppel- und Dreifachbindungen zwischen Metall und Kohlenstoff diskutiert werden sollen. Als Verbindungen, in denen Fe-Kohlenstoffabstände weitgehend unbeeinflusst durch sterische und mesomere Effekte bestimmt werden können, wurden von Collman¹⁾ Salze des Typs $[\{(C_6H_5)_3P\}_2N^+][Fe(CO)_4R^-]$ ($R = \text{Alkyl}$) dargestellt.

¹⁾ W. O. Siegl und J. P. Collman, J. Amer. Chem. Soc. 94, 2516 (1972).

Die vorliegende Untersuchung befaßt sich mit der Struktur von Bis(triphenylphosphin)-iminium-tetracarbonylpropylferrat, $[(C_6H_5)_3P]_2N^+[Fe(CO)_4C_3H_7]^-$.

Kristalldaten

$[(C_6H_5)_3P]_2N^+[Fe(CO)_4C_3H_7]^-$ kristallisiert monoklin, Raumgruppe $C2/c$ mit $a = 3420(2)$, $b = 938(1)$, $c = 2421(2)$ pm und $\beta = 97.22(8)^\circ$, $V = 7.705(8)$ nm³, $Z = 8$, Molekülmasse 749.6, $d_{ber.} = 1.284(5)$, $d_{gem.} = 1.286(5)$ g cm⁻³ (Messung durch Flotation in einer wäßrigen Lösung von K_2HgJ_4), $F_{000} = 3120$, Absorptionskoeffizient für $MoK\alpha$ -Strahlung: $\mu = 5.3$ cm⁻¹.

Die Zellkonstanten wurden aus Präzessionsaufnahmen der Ebenen $hk0$, $h0l$ und $0kl$ ermittelt.

Intensitätsmessungen

Zwei Kristalle (ca. $0.75 \times 0.38 \times 0.53$ mm und $0.75 \times 0.25 \times 0.53$ mm) wurden unter Stickstoff in Mark-Röhrchen eingeschmolzen. Vom ersten, auf der b -Achse montierten Kristall wurden Daten in den Schichten hnl mit $0 \leq n \leq 8$ und vom zweiten, längs der c -Achse montierten Kristall Daten in den Schichten hkn mit $0 \leq n \leq 7$ im Bereich $0 < \sin \vartheta/\lambda \leq 0.63$ gesammelt (Weissenberg-Diffraktometer Fa. Stoe, $MoK\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 71.069$ pm).

Alle Intensitäten, deren Betrag größer war als der dreifache Betrag ihrer Standardabweichung, wurden in Strukturfaktoren umgerechnet (Lorentz- und Polarisationskorrektur, keine Absorptionskorrektur). Aus den 668 an beiden Kristallen gemeinsam erhaltenen Strukturfaktoren wurden die relativen Skalenfaktoren der einzelnen Schichten nach der Methode von *Hamilton et al.*³⁾ abgeleitet (R -Wert für die Skalierung: 3.2 %).

Es ergaben sich 1597 unabhängige, von Null verschiedene Strukturfaktoren, die die Grundlage dieser Strukturanalyse bilden.

Strukturanalyse und Verfeinerung

Eine Patterson-Synthese mit den Daten des auf der b -Achse vermessenen Kristalls enthielt keine hinreichend scharf ausgeprägten Maxima. Die Lage des Eisenatoms wurde einer dreidimensionalen Patterson-Synthese entnommen, die mit 400 normalisierten Strukturfaktoren berechnet wurde. In einer Folge von Fourier- und Differenz-Fourier-Synthesen, in denen die Strukturfaktoren mit den für die bereits lokalisierten Atome berechneten Phasen versehen wurden, konnten die Lagen aller Atome außer Wasserstoff erkannt werden. Das so gewonnene Strukturmodell wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert, wobei die einzelnen Parameter in Blöcke eingeteilt wurden: Ein Block für das Anion, je ein Block für einen Phenylring und ein weiterer Block für die beiden Phosphoratome und das Stickstoffatom. Am Ende der isotropen Verfeinerung ließ eine Differenz-Fourier-Synthese die Lage der Wasserstoffatome erkennen. Die Wasserstoffatome wurden bei den nachfolgenden teils anisotropen Verfeinerungen (die Atome des Anions, die beiden Phosphoratome und das Stickstoffatom anisotrop, alle anderen Atome isotrop) in die Rechnungen mit-einbezogen, ihre Parameter wurden jedoch nicht mitverfeinert. Die blockweise, teils anisotrope Verfeinerung führte zu einem Übereinstimmungswert von $R = 0.07$.

Die Strukturfaktoren F_o wurden mit dem Gewicht $w^{1/2} = 1/(0.044 F_o + 2.2)$ in die Rechnung eingesetzt. Dieses Gewichtsschema ergab hinreichend konstante Werte von $w^{1/2}|\Delta F|$ für den ganzen Größenbereich von F_o . Die Restelektronendichte lag zwischen -400 und 500 e/nm⁻³.

Die Streufaktorkurven für alle Atome wurden einer Arbeit von *Hanson et al.* entnommen⁴⁾. Rechnungen und Zeichnungen wurden an einem Telefunken TR 440-Rechner mit dem Programmsystem TUMXR aus dem eigenen Arbeitskreis durchgeführt.

²⁾ Wir danken Herrn Professor *Collman* für sein Interesse an dieser Arbeit und für die Überlassung von Einkristallen.

³⁾ *W. C. Hamilton, J. S. Rollett und R. A. Sparks, Acta Crystallogr.* **18**, 129 (1965).

⁴⁾ *H. P. Hanson, F. Herman, J. D. Lea und S. Skillman, Acta Crystallogr.* **17**, 1040 (1965).

Tab. 1. Atomparameter

a) Lageparameter und isotrope Temperaturparameter ($\cdot 10^{-4}$) mit Standardabweichungen a)

Atom	x/a	y/b	z/c	B	Atom	x/a	y/b	z/c	B
Fe	0.13081(7)	0.15093(26)	0.39813(11)		O(25)	0.4707(8)	0.2809(26)	0.4876(11)	9.6(6)
O(1)	0.1598(6)	-0.0509(29)	0.3808(8)		O(26)	0.4453(5)	0.1978(10)	0.4456(6)	6.4(4)
O(2)	0.1811(6)	-0.0433(22)	0.3953(8)		O(31)	0.4331(4)	0.1099(14)	0.2923(6)	3.9(3)
O(3)	0.2019(7)	-0.1887(23)	0.3297(11)		O(32)	0.4436(5)	0.2905(18)	0.2919(8)	5.6(4)
O(4)	0.1789(6)	0.2146(20)	0.4183(8)		O(33)	0.4421(6)	0.3247(25)	0.2419(10)	8.4(5)
O(4)	0.2110(4)	0.2394(16)	0.4278(7)		O(34)	0.4305(6)	0.2599(21)	0.1931(9)	7.1(5)
O(5)	0.1127(5)	0.1563(22)	0.3268(10)		O(35)	0.4212(6)	0.1193(24)	0.1926(9)	8.4(5)
O(5)	0.1016(4)	0.1690(15)	0.2801(6)		O(36)	0.4224(6)	0.0789(22)	0.2413(9)	7.5(5)
O(6)	0.1097(7)	0.0360(22)	0.4425(11)		O(41)	0.3415(4)	0.2498(13)	0.3790(6)	3.3(3)
O(6)	0.0942(5)	-0.0422(19)	0.4708(8)		O(42)	0.3481(4)	0.3294(15)	0.3277(6)	4.5(3)
O(7)	0.1077(6)	0.3045(19)	0.4173(9)		O(43)	0.3471(5)	0.4793(18)	0.3314(7)	5.7(4)
O(7)	0.0903(5)	0.4046(16)	0.4275(7)		O(44)	0.3380(5)	0.3476(18)	0.3772(8)	5.4(4)
P(1)	0.43112(10)	0.01908(33)	0.35619(15)		O(45)	0.3291(6)	0.4856(19)	0.4234(8)	6.5(4)
P(2)	0.34553(9)	0.05932(35)	0.36976(16)		O(46)	0.3315(5)	0.3170(17)	0.4210(7)	5.3(4)
N	0.3886(3)	-0.0031(11)	0.3728(5)		O(51)	0.3245(5)	-0.0174(15)	0.4285(7)	4.6(3)
O(11)	0.4527(4)	-0.1526(14)	0.3504(5)	3.4(3)	O(52)	0.3481(4)	-0.0879(19)	0.4696(8)	6.2(4)
O(12)	0.4870(5)	-0.1745(17)	0.3262(7)	5.4(4)	O(53)	0.3307(6)	-0.1369(23)	0.5168(9)	8.2(5)
O(13)	0.3043(7)	-0.3069(29)	0.3266(9)	8.1(5)	O(54)	0.2948(7)	-0.1187(24)	0.5807(10)	8.8(6)
O(14)	0.4898(6)	-0.4155(21)	0.3547(9)	7.4(5)	O(55)	0.2689(6)	-0.0478(22)	0.4832(9)	7.5(5)
O(15)	0.4957(5)	-0.4050(18)	0.3748(7)	6.0(4)	O(56)	0.2861(6)	0.0111(22)	0.4351(9)	7.6(5)
O(16)	0.4370(4)	-0.2879(14)	0.3740(6)	4.1(3)	O(61)	0.3151(4)	0.0089(12)	0.5065(5)	3.0(2)
O(21)	0.4610(4)	0.1134(15)	0.4096(6)	3.8(3)	O(62)	0.3277(4)	-0.1043(14)	0.2747(6)	4.1(3)
O(22)	0.5007(7)	0.1080(25)	0.4102(10)	9.4(6)	O(63)	0.3058(5)	-0.1394(19)	0.2245(7)	5.9(4)
O(23)	0.5249(6)	0.1972(23)	0.4321(9)	8.3(5)	O(64)	0.2713(5)	-0.0690(17)	0.2100(7)	5.4(4)
O(24)	0.5096(6)	0.2770(20)	0.4887(8)	6.4(4)	O(65)	0.2984(4)	0.0373(16)	0.2408(6)	4.5(3)
					O(66)	0.2807(4)	0.0773(15)	0.2901(6)	4.0(3)

b) Anisotrope Temperaturparameter ($\cdot 10^4$) a₁₀)

Atom	b ₁₁	b ₂₂	b ₃₃	b ₁₂	b ₁₃	b ₂₃	Atom	x/a	y/b	z/c
Fe	9.5(2)	137(3)	25.3(6)	3.8(9)	0.9(3)	-1(1)	H(22)	0.315	0.039	0.379
O(1)	14(2)	282(34)	20(4)	-2(8)	4(1)	5(11)	H(23)	0.597	0.195	0.453
O(2)	18(3)	221(33)	30(5)	18(8)	2(7)	29(12)	H(24)	0.528	0.340	0.520
O(3)	20(3)	208(31)	51(8)	2(8)	8(4)	-25(13)	H(25)	0.455	0.537	0.520
O(4)	15(3)	217(29)	20(4)	17(7)	4(7)	-9(10)	H(26)	0.413	0.204	0.444
O(4)	12(1)	299(28)	46(3)	-6(3)	-4(2)	-7(9)	H(32)	0.451	0.507	0.331
O(5)	10(2)	175(27)	39(6)	2(6)	7(7)	2(15)	H(33)	0.449	0.437	0.243
O(5)	16(2)	196(20)	27(3)	6(3)	-1(2)	9(8)	H(34)	0.431	0.322	0.155
O(6)	17(3)	193(29)	53(8)	-4(8)	-0(3)	-20(14)	H(35)	0.413	0.064	0.152
O(6)	23(2)	317(31)	60(6)	-19(7)	11(3)	40(12)	H(36)	0.416	-0.077	0.240
O(7)	17(3)	132(22)	32(3)	7(7)	4(3)	-21(10)	H(42)	0.355	0.273	0.290
O(7)	25(2)	233(23)	42(3)	10(6)	8(7)	-32(9)	H(43)	0.354	0.539	0.294
P(1)	5.0(3)	72(4)	11.9(7)	0.8(9)	-0.1(4)	-6(2)	H(44)	0.337	0.666	0.379
P(2)	5.6(3)	67(4)	11.8(8)	2(1)	2.0(4)	2(2)	H(45)	0.322	0.518	0.462
N	8(1)	119(19)	18(3)	0(3)	2(1)	-7(6)	H(46)	0.325	0.294	0.456

c) Berechnete Koordinaten der Wasserstoffatome d)

Atom	x/a	y/b	z/c
H(1)	0.137	-0.132	0.370
H(2)	0.179	-0.085	0.416
H(3)	0.202	0.042	0.342
H(4)	0.162	-0.023	0.297
H(5)	0.218	-0.192	0.292
H(6)	0.182	-0.273	0.329
H(7)	0.223	-0.200	0.336
H(12)	0.500	-0.084	0.306
H(15)	0.532	-0.322	0.308
H(14)	0.507	-0.514	0.362
H(19)	0.439	-0.500	0.389
H(16)	0.410	-0.250	0.394

a) Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle.

b) Isotrope Temperaturfaktoren in Å^2 .

c) Die Temperaturfaktoren sind definiert durch den Ausdruck:

$$T = \exp[-(h^2 b_{11} + k^2 b_{22} + l^2 b_{33} + 2hkb_{12} + 2hlb_{13} + 2klb_{23})]$$

d) Für die H-Atome wurde der isotrope Temperaturfaktor $B = 5 \cdot 10^4 \text{ Å}^2$ gesetzt.

[C511/76 Tab. 1]

Tab. 2. Die wichtigsten innermolekularen Abstände und Winkel^{a)}

a) Abstände in pm

Fe - C (1)	220(2)				
O (1) - C (2)	137(3)				
C (2) - C (3)	156(3)				
Fe - C (4)	176(2)	C (4) - O (4)	117(2)		
Fe - C (5)	176(2)	O (5) - O (5)	115(2)	O (21) - O (22)	136(2)
Fe - C (6)	174(3)	O (6) - O (6)	117(3)	O (22) - C (23)	149(2)
Fe - C (7)	174(2)	O (7) - O (7)	116(2)	O (23) - C (24)	152(3)
N - P (1)	157(1)	N - P (2)	158(1)	O (24) - C (25)	133(2)
P (1) - O (11)	179(1)	P (2) - O (41)	180(1)	O (25) - C (26)	147(3)
P (1) - O (21)	178(1)	P (2) - O (51)	182(2)	O (26) - O (21)	<u>136(2)</u>
P (1) - O (31)	178(1)	P (2) - O (61)	180(1)	Mittelwert:	139
C (11) - C (12)	139(2)	O (41) - O (42)	141(2)	O (31) - O (32)	157(2)
O (12) - C (13)	138(2)	O (42) - O (43)	141(2)	O (32) - C (33)	139(3)
O (13) - C (14)	135(3)	O (43) - O (44)	139(2)	O (33) - O (34)	134(3)
O (14) - C (15)	139(2)	O (44) - C (45)	142(2)	O (34) - C (35)	135(3)
O (15) - C (16)	141(2)	O (45) - C (46)	140(2)	O (35) - C (36)	140(3)
O (16) - C (11)	<u>136(2)</u>	O (46) - C (41)	<u>136(2)</u>	O (36) - O (31)	<u>141(2)</u>
Mittelwert:	138	Mittelwert:	139	Mittelwert:	138
				O (61) - O (62)	141(2)
				O (62) - C (63)	139(2)
				O (63) - C (64)	136(2)
				O (64) - C (65)	135(2)
				O (65) - C (66)	138(2)
				O (66) - O (61)	<u>135(2)</u>
				Mittelwert:	137

b) Winkel in Grad

O (1) - Fe - C (4)	85,2(8)	O (11)-O (12)-O (13)	121(2)	O (41)-O (42)-O (43)	118(1)
O (1) - Fe - C (5)	87,1(8)	O (12)-O (13)-O (14)	120(2)	O (42)-O (43)-O (44)	122(1)
O (1) - Fe - C (6)	79,4(9)	O (13)-O (14)-O (15)	122(2)	O (43)-O (44)-O (45)	119(2)
O (1) - Fe - C (7)	175,3(9)	O (14)-O (15)-O (16)	116(2)	O (44)-O (45)-O (46)	119(2)
O (4) - Fe - C (5)	117,6(8)	O (15)-O (16)-O (11)	123(1)	O (45)-O (46)-O (41)	121(1)
O (4) - Fe - O (6)	119,0(9)	O (16)-O (11)-O (12)	<u>117(1)</u>	O (46)-O (41)-O (42)	<u>120(1)</u>
O (4) - Fe - C (7)	95,0(9)	Mittelwert:	120	Mittelwert:	120
O (5) - Fe - C (6)	120,1(9)	O (21)-O (22)-O (23)	117(2)	O (51)-O (52)-O (53)	118(2)
O (5) - Fe - O (7)	97,0(9)	O (22)-O (23)-O (24)	123(2)	O (52)-O (53)-O (54)	122(2)
O (6) - Fe - O (7)	96,4(9)	O (23)-O (24)-O (25)	119(2)	O (53)-O (54)-O (55)	123(2)
Fe - O (1) - C (2)	113(1)	O (24)-O (25)-O (26)	120(2)	O (54)-O (55)-O (56)	115(2)
O (1) - C (2) - O (3)	109(2)	O (25)-O (26)-O (21)	121(2)	O (55)-O (56)-O (51)	120(2)
Fe - O (4) - O (4)	175(2)	O (26)-O (21)-O (22)	<u>120(2)</u>	O (56)-O (51)-O (52)	<u>120(2)</u>
Fe - O (5) - O (5)	175(2)	Mittelwert:	120	Mittelwert:	120
Fe - O (6) - O (6)	177(2)	O (31)-O (32)-O (33)	121(2)	O (61)-O (62)-O (63)	119(1)
Fe - O (7) - O (7)	175(2)	O (32)-O (33)-O (34)	121(2)	O (62)-O (63)-O (64)	118(1)
P (1) - N - P (2)	145,9(8)	O (33)-O (34)-O (35)	119(2)	O (63)-O (64)-O (65)	123(2)
N - P (1)-O (11)	107,9(6)	O (34)-O (35)-O (36)	123(2)	O (64)-O (65)-O (66)	120(1)
N - P (1)-O (21)	110,3(6)	O (35)-O (36)-O (31)	117(2)	O (65)-O (66)-O (61)	119(1)
N - P (1)-O (31)	115,1(6)	O (36)-O (31)-O (32)	<u>119(1)</u>	O (66)-O (61)-O (62)	<u>121(1)</u>
P (1)-O (11)-O (12)	123(1)	Mittelwert:	120	Mittelwert:	120
P (1)-O (21)-O (22)	118(1)	P (2)-O (41)-O (42)	117(1)		
P (1)-O (31)-O (32)	121(1)	P (2)-O (51)-O (52)	120(1)		
P (1)-O (11)-O (14)	173,2(8)	P (2)-O (61)-O (62)	118(1)		
P (1)-O (21)-O (24)	176,1(8)	P (2)-O (41)-O (44)	176,2(8)		
P (1)-O (31)-O (34)	175,7(8)	P (2)-O (51)-O (54)	176,5(8)		
		P (2)-O (61)-O (64)	178,3(8)		

a) Die eingeklammerten Zahlen bezeichnen die Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle.

Strukturbeschreibung

Die Kristallstruktur von $\{[(C_6H_5)_3P]_2N\}^+[Fe(CO)_4C_3H_7]^-$ besteht aus einzelnen $\{(C_6H_5)_3P\}_2N$ -Kationen und $Fe(CO)_4C_3H_7$ -Anionen. Die gegenseitige Anordnung der einzelnen Ionen in der Elementarzelle veranschaulicht Abb. 5. Die Abstände zwischen Phenylkohlenstoffatomen des Kations und Carbonylsauerstoffatomen des Anions sind stets größer als 330 pm. Die kürzesten Kontaktabstände zwischen Phenylwasserstoffatomen verschiedener Kationen liegen im Bereich von 240 pm, die kürzesten Abstände

zwischen Phenylkohlenstoffatomen verschiedener Kationen betragen etwa 360 pm. Anion-Anion-Abstände sind alle größer als 400 pm. Eine Aufstellung von Kontaktabständen gibt Tab. 3.

Tab. 3. Kontaktabstände in pm^{a)}

O(3) - O(65) ³⁾	346	O(16) - O(24) ²⁾	359
O(3) - O(66) ³⁾	374	O(64) - O(66) ³⁾	376
O(5) - O(13) ⁹⁾	372		
O(5) - O(65) ⁸⁾	372	H(12) - H(12) ⁴⁾	271
O(6) - O(45) ⁷⁾	364	H(13) - H(35) ⁵⁾	268
O(4) - O(54) ⁷⁾	362	H(14) - H(32) ⁷⁾	259
O(4) - O(55) ⁷⁾	348	H(14) - H(34) ⁵⁾	269
O(4) - O(65) ⁸⁾	378	H(15) - H(24) ²⁾	278
O(5) - O(13) ⁹⁾	365	H(15) - H(32) ⁷⁾	237
O(5) - O(35) ³⁾	357	H(16) - H(44) ⁷⁾	261
O(5) - O(36) ⁸⁾	359	H(22) - H(35) ⁴⁾	268
O(5) - O(62) ⁸⁾	360		
O(5) - O(63) ⁸⁾	366		
O(6) - O(23) ⁶⁾	340		
O(6) - O(24) ⁶⁾	343		
O(6) - O(25) ⁷⁾	354		
O(6) - O(45) ⁷⁾	351		
O(7) - O(22) ⁹⁾	359		
O(7) - O(23) ⁹⁾	364		
O(7) - O(25) ⁷⁾	356		
O(7) - O(26) ⁷⁾	358		
O(7) - O(35) ⁸⁾	352		
O(7) - O(52) ⁷⁾	351		
O(7) - O(53) ⁷⁾	360		
O(13) - O(13) ⁴⁾	368		
C(14) - O(32) ¹⁾	374		
C(15) - O(24) ²⁾	359		
C(15) - O(32) ¹⁾	380		

a) Die Ziffern 1 - 9 beziehen sich auf die folgenden Legen:

1 =	x,	-1 + y,	z
2 =	1 - x,	-y,	1 - z
3 =	1/2 - x,	-1/2 + y,	-1/2 - z
4 =	1 - x,	y,	1/2 - z
5 =	1 - x,	-1 + y,	1/2 - z
6 =	-1/2 + x,	1/2 + y,	z
7 =	1/2 - x,	1/2 - y,	1 - z
8 =	1/2 - x,	1/2 + y,	-1/2 - z
9 =	-1/2 + x,	1/2 + y,	z

Die Struktur des $Fe(CO)_4C_3H_7$ -Anions

Abb. 1 zeigt eine Ansicht des $Fe(CO)_4C_3H_7$ -Anions. Aus ihr ist die Benennung der einzelnen Atome zu entnehmen. Die Propylgruppe C(1)–C(2)–C(3) besetzt eine axiale Position des trigonal-bipyramidalen Koordinationspolyeders um das Eisen. Die $Fe(CO)_4$ -Gruppierung besitzt fast genau C_{3v} -Symmetrie. Die Winkel zwischen der axialen Carbonylgruppe C(7)–O(7) und den drei äquatorialen Carbonylgruppen C(4)–O(4), C(5)–O(5) und C(6)–O(6) sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich und deutlich größer als 90° (Mittelwert: 96.1°). Durch diese Aufweitung der Winkel zwischen der axialen und den äquatorialen Carbonylgruppen liegt das Eisenatom 19 pm außerhalb der von den äquatorialen Carbonylkohlenstoffatomen gebildeten Ebene auf der Seite der axialen Carbonylgruppe. Die äquatorialen Carbonylgruppen weichen in ihrer Anordnung von streng trigonaler Symmetrie nur wenig ab. Innerhalb von drei Standardabweichungen sind die Winkel zwischen C(4)–O(4), C(5)–O(5) und C(6)–O(6) gleich [$117.6(8)^\circ$, $119.0(9)^\circ$ und $120.1(9)^\circ$].

Im Komplexion $[Fe(CO)_4CN]^-$ der Kristallstruktur $[(C_6H_5)_3P]_2N^+[Fe(CO)_4CN]^-$, in der die Cyanidgruppe eine axiale Position einer verzerrten trigonalen Bipyramide einnimmt, besitzen die Winkel zwischen den axialen Carbonylgruppen die Werte $124.1(4)^\circ$, $120.8(4)^\circ$ und $114.5(4)^\circ$. Der Mittelwert der Winkel zwischen der axialen Carbonylgruppe und den äquatorialen Carbonylgruppen beträgt 92.7° ⁵⁾.

⁵⁾ S. A. Goldfield und K. N. Raymond, Inorg. Chem. 13, 770 (1974).

Deutliche Abweichungen vom Strukturtyp der trigonalen Bipyramide beobachtet man im Anion $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}]^-$. Zwar besitzt dieses Ion nahezu C_3 -Symmetrie, jedoch nehmen die vier Carbonylgruppen Positionen ein, die annähernd durch einen Koordinationstetraeder beschrieben werden können, wobei das H-Atom auf einer Flächennormalen des idealisierten Tetraeders liegt⁶⁾. Im neutralen $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Carbenkomplex Tetracarbonyl(1,3-dimethylimidazolin-2-yliden)eisen(0) besitzt dagegen der Tetracarbonyleisen-Rest keine trigonale Symmetrie mehr⁷⁾. Liganden, die keine π -Bindungen mit dem Metall eingehen können (H, Alkyl), stören die trigonale Symmetrie des $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Restes offenbar weniger als π -Liganden wie CN^- oder Carben.

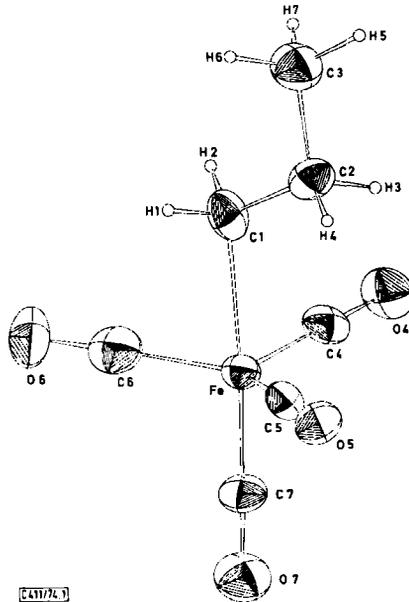


Abb. 1. Die Geometrie des $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{C}_3\text{H}_7$ -Anions. Die 68%-Wahrscheinlichkeits-Schwingungsellipsoide aller Atome außer denen der Wasserstoffatome sind maßstabsgetreu gezeichnet

Die $\text{Fe}-\text{C}-\text{O}$ -Winkel im $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{C}_3\text{H}_7$ -Anion sind alle bis zu 5° kleiner als 180° , jedoch sind ihre Fehler relativ groß (Standardabweichung 2°). Die $\text{Fe}-\text{C}_{\text{CO}}$ -Bindungslängen betragen im Mittel 175 pm. Sie sind innerhalb der Fehlergrenzen für alle Carbonylgruppen gleich groß. Der Abstand des Metallatoms zu dem der Propylgruppe transständigen Carbonylkohlenstoffatom C(7) ist mit 174 pm nicht signifikant verkürzt. Der Mittelwert der $\text{C}_{\text{CO}}-\text{O}_{\text{CO}}$ -Bindungslängen beträgt 116 pm. Damit deutet sich im vorliegenden anionischen Komplexion eine Verlängerung der $\text{C}_{\text{CO}}-\text{O}_{\text{CO}}$ -Bindungen auf Kosten der Metall-Carbonylkohlenstoffatom-Abstände an. Ein vergleichbares Abstandsmuster wird im $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}$ -Anion beobachtet, während in Tetracarbonyl(1,3-dimethylimidazolin-2-yliden)eisen(0) für die entsprechenden $\text{Fe}-\text{C}_{\text{CO}}$ - und $\text{C}_{\text{CO}}-\text{O}_{\text{CO}}$ -Abstände die Mittelwerte 178.4 bzw. 113.8 pm gefunden wurden⁷⁾. Der Mittelwert der $\text{Fe}-\text{C}_{\text{CO}}$ -Bindungslängen im hier vorliegenden Komplexion ist wesentlich kleiner als der für Pentacarbonyleisen(0) gefundene Wert von 182.2 pm⁸⁾.

⁶⁾ M. B. Smith und R. Bau, J. Amer. Chem. Soc. **95** 2388 (1973).

⁷⁾ G. Huttner und W. Gartzke, Chem. Ber. **105**, 2714 (1972).

⁸⁾ B. Beagley und D. W. J. Cruickshank, Acta Crystallogr. **B 25**, 737 (1969).

Die Bindung vom Zentralatom zum Kohlenstoffatom C(1) der Propylgruppe steht nicht genau senkrecht auf der Ebene der äquatorialen Carbonylkohlenstoffatome. Sie ist etwa um 6° gegen die Carbonylgruppe C(6)–O(6) geneigt. Entsprechend beträgt der Winkel C(7)–Fe–C(1) $175.3(9)^\circ$. Die Kohlenstoffatome C(2) und C(3) des Propylrestes weisen in die Lücke zwischen den Gruppen C(4)–O(4) und C(5)–O(5). Eine Drehung der Propylgruppe um 50° um die Fe–C(1)-Bindung würde sie mit der Carbonylgruppe C(5)–O(5) auf Deckung bringen. Die Fe–C(1)–C(2)–C(3)-Gruppierung ist innerhalb der Fehlergrenzen eben gebaut. Die Bindungslänge Fe–C(1) ist im vorliegenden Komplex-Anion mit $220(2)$ pm erwartungsgemäß länger als Fe–C_{sp³}-σ-Bindungen in neutralen Eisenkomplexen der Form $(\pi-C_5H_5)Fe(CO)_2R$ (R = σ-CH₂CO₂H, σ-C₅H₅), für die Werte von $206(2)$ bzw. $211(2)$ pm gefunden wurden^{9–11}. Überraschend kurz ist der Abstand C(1)–C(2) mit $137(3)$ pm. Für den Bindungsabstand C(2)–C(3) wurden $156(3)$ pm gefunden. Der Winkel Fe–C(1)–C(2) beträgt $113(1)^\circ$, der Winkel am mittleren Kohlenstoffatom C(2) der Propylgruppe entspricht mit $109(2)^\circ$ dem Tetraederwinkel.

Die Geometrie des Bis(triphenylphosphin)iminium-Kations

Das Bis(triphenylphosphin)iminium-Kation der hier untersuchten Verbindung weist keine kristallographische Symmetrie auf. Abb. 2 zeigt eine Ansicht des Ions. Näherungsweise liegt C₂-Symmetrie vor, die zweizählige Drehachse fällt mit der Winkelhalbierenden der Phosphor-Stickstoff-Phosphor-Gruppierung zusammen. Der P–N–P-Winkel beträgt $145.9(8)^\circ$.

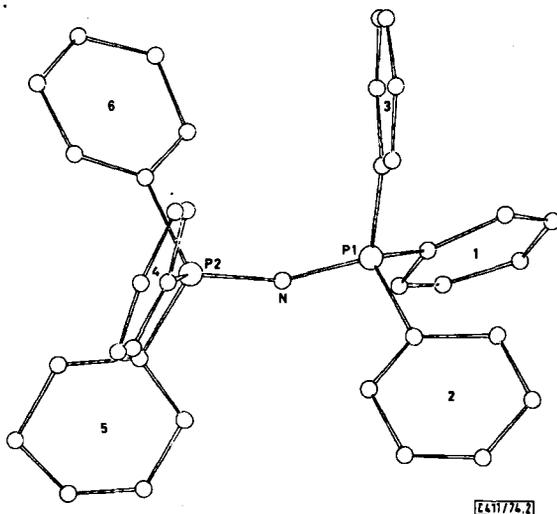


Abb. 2. Die Geometrie des Bis(triphenylphosphin)iminium-Kations¹²⁾

⁹⁾ M. L. H. Green, J. K. P. Ariyaratne, A. M. Bjerrum, M. Ishaq und C. K. Prout, Chem. Commun. 1967, 430.

¹⁰⁾ J. K. P. Ariyaratne, A. M. Bjerrum, M. L. H. Green, M. Ishaq, C. K. Prout und M. G. Swanick, J. Chem. Soc. A 1969, 1309.

¹¹⁾ M. J. Bennett, F. A. Cotton, A. Davison, J. W. Faller, S. J. Lippard und S. M. Morehouse, J. Amer. Chem. Soc. 88, 4371 (1966).

¹²⁾ Ring 1 enthält die C- und H-Atome mit den Nummern 11 bis 16, Ring 2 die C- und H-Atome mit den Nummern 21 bis 26, ..., Ring 6 die C- und H-Atome mit den Nummern 61 bis 66.

Die beiden Stickstoff-Phosphor-Abstände sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich lang, sie betragen 157(1) pm für die Bindung N–P(1) und 158(1) pm für N–P(2). Sie sind beträchtlich kürzer als Stickstoff-Phosphor-Einfachbindungslängen, für die Abstands-werte zwischen 175 und 180 pm gefunden werden¹³⁾.

Die beiden Phosphoratome besitzen annähernd tetraedrische Umgebung. Die C_{Phenyl}–P–C_{Phenyl}-Winkel sind alle bis zu 3 Grad kleiner als der Tetraederwinkel. Von den N–P–C_{Phenyl}-Winkeln sind je zwei an beiden Phosphoratomen bis zu 7 Grad größer, der jeweils dritte N–P–C_{Phenyl}-Winkel ist dagegen geringfügig kleiner als 109,5°.

Die Phosphor-Kohlenstoff-Abstände sind in den beiden Triphenylphosphin-Einheiten untereinander gleich lang, im Mittel wurden für die P(1)–C_{Phenyl}-Bindungen 178 pm und für die P(2)–C_{Phenyl}-Bindungen 181 pm gefunden. Beide Werte sind kleiner als der von *Daly*¹⁴⁾ angegebene Mittelwert der P–C_{Phenyl}-Bindungen im Triphenylphosphin von 182,8 pm.

Obwohl in P(C₆H₅)₃-Resten Konformationen mit trigonaler Symmetrie sterisch möglich sind, wird an keiner der beiden Triphenylphosphingruppen des Kations lokale C₃-Symmetrie beobachtet. Die Phenylringe sind in jeder P(C₆H₅)₃-Einheit gleichsinnig, doch unterschiedlich weit um die P–C_{Phenyl}-Bindungen gedreht, wodurch sich eine nicht ganz ideal propellerförmige Anordnung ergibt. Das Ausmaß der Drehung der Ringe kann durch die Angabe der Torsionswinkel der Atomgruppen N–P–C–C angegeben werden. Es wurden für die Umgebung von P(1) die folgenden Torsionswinkel gefunden:

$$\text{N–P(1)–C(11)–C(16): } 13^\circ$$

$$\text{N–P(1)–C(21)–C(26): } 18^\circ$$

$$\text{N–P(1)–C(31)–C(36): } 78^\circ$$

Für die entsprechenden Torsionswinkel der anderen Triphenylphosphingruppierung ergab sich:

$$\text{N–P(2)–C(51)–C(52): } 12^\circ$$

$$\text{N–P(2)–C(61)–C(62): } 16^\circ$$

$$\text{N–P(2)–C(41)–C(42): } 75^\circ$$

Abb. 3a zeigt die Ansichten beider Triphenylphosphin-Einheiten des Kations in einer Projektion auf die Ebene der drei an den Phosphor gebundenen Phenylkohlenstoffatome.

Zum Vergleich wird in Abb. 3b die analoge Ansicht des Triphenylphosphinmoleküls angegeben, dessen Geometrie im kristallinen Zustand von *Daly*¹⁴⁾ bestimmt wurde.

Auch hier zeigt sich die unterschiedliche Orientierung der Phenylringe. Bezogen auf die Position des freien Elektronenpaares im P(C₆H₅)₃ lassen sich auch hier Torsionswinkel berechnen, es ergeben sich die Werte 29, 24 und 56°. Wie im Triphenylphosphin und einer Reihe weiterer organischer Phosphorverbindungen liegen im vorliegenden Kation beide Phosphoratome außerhalb der besten Ebenen, die von den Ringatomen gebildet werden¹⁵⁾. Diese Abweichungen haben Werte zwischen 5 und 20 pm.

¹³⁾ F. A. Cotton und G. Wilkinson, Anorganische Chemie, 3. Aufl., S. 405, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1974.

¹⁴⁾ J. J. Daly, J. Chem. Soc. 1964, 3799.

¹⁵⁾ J. J. Daly in Perspectives in Structural Chemistry, Vol. III, Herausgeber: J. D. Dunitz und J. A. Ibers, Wiley, New York 1970.

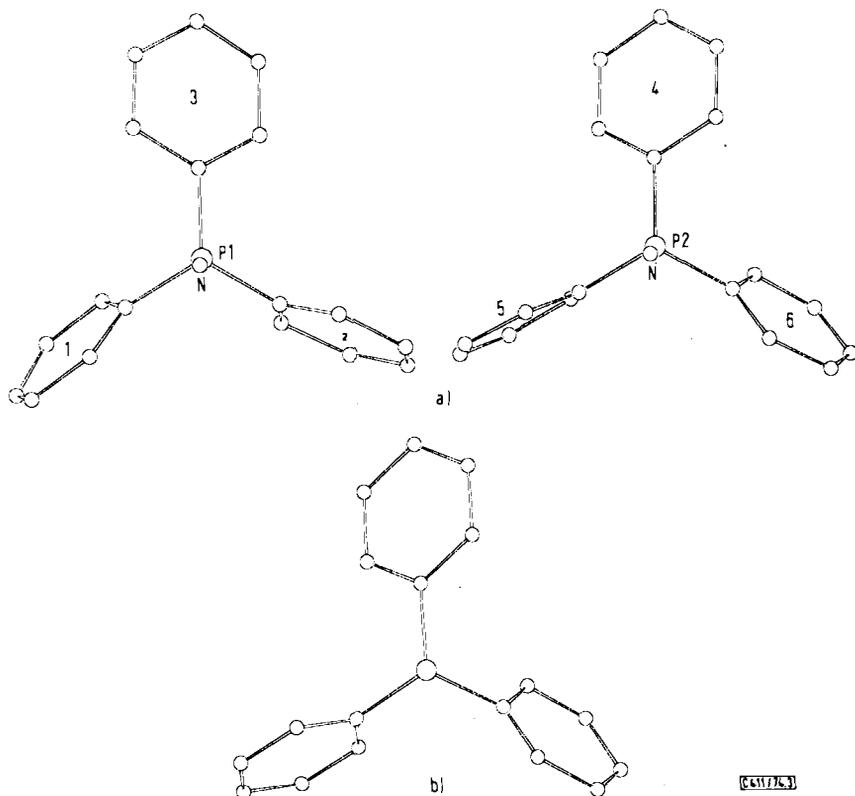


Abb. 3. a) Die beiden Triphenylphosphin-Einheiten des Kations in einer Projektion auf die Ebene der drei an den Phosphor gebundenen Phenylkohlenstoffatome
b) Die analoge Ansicht des Triphenylphosphinmoleküls

Die C—C-Abstände in den Phenylringen weichen bei einem Mittelwert von 138 pm nicht wesentlich von dem für Benzolderivate erwarteten Wert ab, die Bindungswinkel an den Phenylkohlenstoffatomen betragen im Mittel 120° .

Die für das hier untersuchte Kation gefundenen Abstandswerte stimmen gut mit den Daten überein, die *Dahl* et al.¹⁶⁾ aus Röntgenstrukturanalysen von fünf Übergangsmetallkomplexen ermittelten, die das gleiche Bis(triphenylphosphin)iminium-Kation enthalten.

Auch in den fast eben gebauten, phenylsubstituierten Cyclotriphosphazenen 2,2-Dichlor-4,4,6,6-tetraphenylcyclotriphosphazenen und 2,2,4,4,6,6-Hexaphenylcyclotriphosphazenen findet man in den $-P(C_6H_5)_2-N-P(C_6H_5)_2-$ Segmenten das gleiche Abstandsmuster^{17, 18)}. Bezüglich der Konformation unterscheidet sich das in der hier untersuchten Kristallstruktur vorliegende Kation deutlich von den Ergebnissen von *Dahl*. Abb. 4a zeigt eine Ansicht des von uns untersuchten Kations, Abb. 4b zeigt die analoge An-

¹⁶⁾ L. B. Handy, J. K. Ruff und L. F. Dahl, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 7327 (1970).

¹⁷⁾ N. V. Mani, F. R. Ahmed und W. H. Barnes, Acta Crystallogr. **21**, 375 (1966).

¹⁸⁾ F. R. Ahmed, P. Singh und W. H. Barnes, Acta Crystallogr. **B 25**, 316 (1969).

sicht des Bis(triphenylphosphin)iminium-Kations, wie es Dahl¹⁶⁾ in der Verbindung $[\{(C_6H_5)_3P\}_2N][Cr_2(CO)_{10}J]$ gefunden hat. In beiden Abbildungen steht die Projektionsebene auf der P–P-Verbindungsgeraden senkrecht.

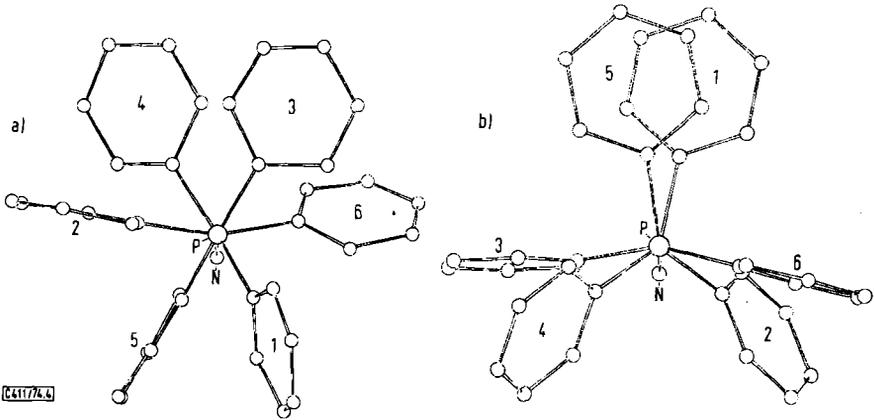


Abb. 4. a) Eine Ansicht des Bis(triphenylphosphin)iminium-Kations in $[\{(C_6H_5)_3P\}_2N][Fe(CO)_4C_3H_7]$
 b) Die analoge Ansicht des Bis(triphenylphosphin)iminium-Kations in $[\{(C_6H_5)_3P\}_2N][Cr(CO)_{10}J]$ ¹⁶⁾

Der wesentliche Unterschied zwischen den Konformationen beider Ionen beruht auf der verschiedenartigen gegenseitigen Anordnung der beiden Triphenylphosphingruppen. Betrachtet man die Orientierung der P–C_{Phenyl}-Bindungen zu der durch die Phosphor- atome P(1) und P(2) bestimmten Geraden, so steht einer gestaffelten Ausrichtung der P–C_{Phenyl}-Bindungen in Abb. 4a eine nahezu ekliptische Anordnung der entsprechenden Bindungen in Abb. 4b gegenüber.

Abb. 4a entnimmt man, daß im Kation der von uns untersuchten Kristallstruktur kein Paar von P–C_{Phenyl}-Bindungen auch nur näherungsweise in der von den Atomen N, P(1) und P(2) bestimmten Ebene liegt. Dagegen macht Abb. 4b deutlich, daß dort zwei P–C_{Phenyl}-Bindungen (die Bindungen zu den Phenylringen 1 und 5¹⁹⁾ nur etwa 10° von der Ebene des zentralen P–N–P-Gerüsts abweichen und nahezu in die gleiche Richtung weisen. Darauf beruht teilweise die stereochemische Verwandtschaft der Konformation des von Dahl untersuchten Bis(triphenylphosphin)iminium-Kations in $[\{(C_6H_5)_3P\}_2N][Cr_2(CO)_{10}J]$ mit der Geometrie von 2,2-Dichlor-4,4,6,6-tetraphenylcyclo-triphosphazen. Letzteres entsteht formal aus dem Kation, indem die Koordinationsstellen der Ringe 1 und 5 durch die Gruppe –N–P(Cl)₂–N– verbrückt werden. Obwohl die Phenylringe 1 und 5 im Kation von Dahl fast parallel orientiert sind (Abweichung von paralleler Ausrichtung 12°), beträgt ihr Abstand lediglich 350 pm. Dieser Wert ist nur wenig größer als der Berührungsabstand von 340 pm, den man bei einer Reihe von festen aromatischen Kohlenwasserstoffen findet²⁰⁾. Einer so starken Annäherung zweier Phenylringe kann das Bis(triphenylphosphin)iminium-Kation in der von uns untersuchten Struktur

¹⁹⁾ Die Nummern der Phenylringe in Abb. 1 der Arbeit von Dahl et al.¹⁶⁾ sind offensichtlich vertauscht; es muß heißen: (1) statt (2), (2) statt (3) und (3) statt (1).

²⁰⁾ L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl., S. 250, Weinheim/Bergstr. 1968.

durch die oben beschriebene, in bezug auf die Phosphor-Phosphor-Verbindungsgerade gestaffelte Anordnung der sechs Phenylringe entgehen.

Der Unterschied zwischen den Konformationen des Bis(triphenylphosphin)iminium-Kations in der hier untersuchten Kristallstruktur von $[\{(C_6H_5)_3P\}_2N][Fe(CO)_4C_3H_7]$ und der des gleichen Ions in $[\{(C_6H_5)_3P\}_2N][Cr_2(CO)_{10}J]$ ist um so bemerkenswerter, weil in einer Reihe weiterer Untersuchungen an Verbindungen, die das $\{(C_6H_5)_3P\}_2N$ -Kation enthalten^{5, 16}), unabhängig von der Art der Gegenionen und der gegenseitigen Packung der Ionen im Gitter stets ein und dieselbe Konformation des Bis(triphenylphosphin)iminium-Kations gefunden wurde.

Der P-N-P-Winkel im hier untersuchten Kation ist mit 146° größer als die bisher gefundenen analogen Winkel, die im Bereich zwischen 135 und 142° liegen.

Kristallbau

Anionen und Kationen bilden Schichten, die parallel zur *b*-Achse und längs der Flächendiagonalen der *a,c*-Ebene verlaufen. Kation- und Anion-Schichten sind alternierend gestapelt (s. Abb. 5).

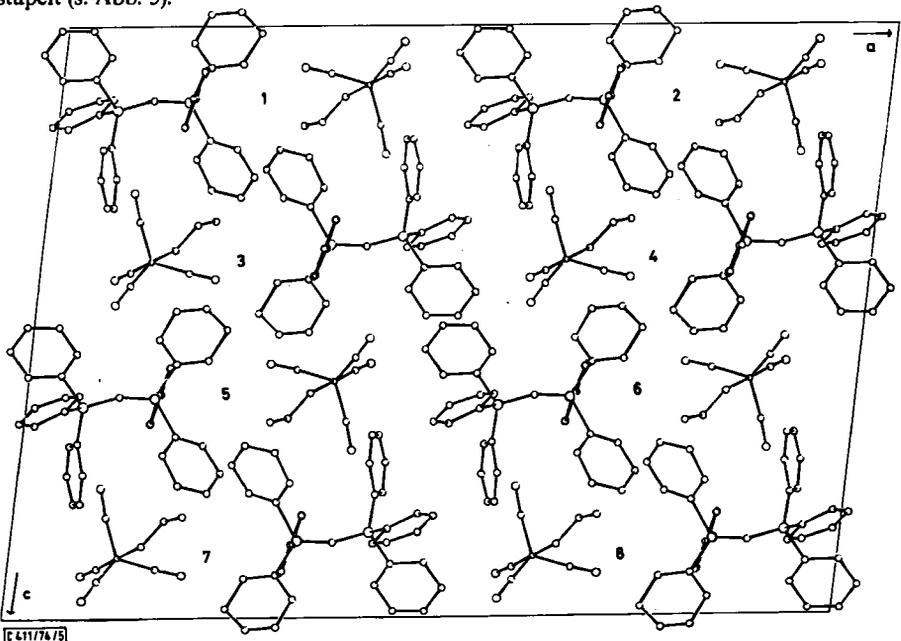


Abb. 5. Anordnung der Ionen von $[\{(C_6H_5)_3P\}_2N][Fe(CO)_4C_3H_7]$ im Kristallgitter in einer Projektion auf die *a,c*-Ebene.

Die Ziffern 1–8 bezeichnen die folgenden äquivalenten Positionen:

$$\begin{aligned}
 1 &= \frac{1}{2} - x, & \frac{1}{2} + y, & \frac{1}{2} - z \\
 2 &= 1 - x, & y, & \frac{1}{2} - z \\
 3 &= x, & y, & z \\
 4 &= \frac{1}{2} + x, & \frac{1}{2} + y, & z \\
 5 &= \frac{1}{2} - x, & \frac{1}{2} + y, & 1 - z \\
 6 &= 1 - x, & 1 - y, & 1 - z \\
 7 &= x, & 1 - y, & \frac{1}{2} + z \\
 8 &= \frac{1}{2} + x, & \frac{1}{2} - y, & \frac{1}{2} + z
 \end{aligned}$$