

Alkyl- und Arylfluorophosphine als Liganden in Übergangsmetallkomplexen mit Metallen in positiver Oxidationsstufe, III<sup>1)</sup>

## Chloropentakis(difluorphenylphosphin)eisen(II)-tetrachloroferrat(III), $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{PhPF}_2)_5][\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ – ein neuartiger kationischer Eisen(II)-Fluorophosphin-Komplex

William S. Sheldrick \*

Gesellschaft für Biotechnologische Forschung mbH,  
Mascheroder Weg 1, D-3300 Braunschweig-Stöckheim, und

Othmar Stelzer

Lehrstuhl B für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig,  
Pockelsstr. 4, D-3300 Braunschweig

Eingegangen am 29. Dezember 1976

Difluorphenylphosphin bildet mit Eisen(III)-chlorid in einer Redoxreaktion einen Komplex der Zusammensetzung  $\text{Fe}_2\text{Cl}_5(\text{PhPF}_2)_5$  (1). Leitfähigkeitsmessungen, magnetisches Moment sowie IR, UV/VIS- und NMR-Spektren werden mitgeteilt. Anhand einer Röntgenstrukturanalyse wird 1 als  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{PhPF}_2)_5][\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$  identifiziert. 1 kristallisiert zusammen mit (wahrscheinlich) einem Molekül Diethylether in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Struktur wurde bis zu einem *R*-Faktor von 0.051 verfeinert. Das Kation zeigt eine verzerrt-oktaedrische Koordination am Eisen(II), wobei die  $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{P}$ -Bindungslänge für das zum Chloratom *trans*-ständige Difluorphenylphosphin [2.164(2) Å] wesentlich kürzer ist als die für die wechselseitig *trans*-ständigen  $\text{PhPF}_2$ -Liganden [2.234(7) Å]. Für das Kation wurde ein  $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Cl}$ -Abstand von 2.311(2) Å gefunden, während der  $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Cl}$ -Abstand im Anion 2.185(4) Å beträgt.

Alkyl- and Arylfluorophosphines as Ligands in Transition Metal Complexes with Metals in the Positive Oxidation State, III<sup>1)</sup>

## Chloropentakis(difluorphenylphosphine)iron(II) Tetrachloroferrate(III), $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{PhPF}_2)_5][\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$ – a Novel Cationic Iron(II) Fluorophosphine Complex

Difluorphenylphosphine reacts with iron(III) chloride in a redox reaction to form a complex of the composition  $\text{Fe}_2\text{Cl}_5(\text{PhPF}_2)_5$  (1). Conductivity and magnetic measurements as well as IR, UV/VIS, and NMR spectra are reported. 1 was identified by X-ray diffraction as  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{PhPF}_2)_5][\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$  and crystallises together with (probably) one molecule of diethyl ether in the triclinic space group  $P\bar{1}$ . The structure was refined to an *R*-factor of 0.051. A distorted octahedral coordination is observed at iron(II) for the cation, in which the  $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{P}$  bond length for the fluorophosphine ligand *trans* to chlorine [2.164(2) Å] is significantly shorter than that [2.234(7) Å] when they are mutually *trans* to one another. An  $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Cl}$  distance of 2.311(2) Å is observed in the cation, an  $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Cl}$  distance of 2.185(4) Å in the anion.

<sup>1)</sup> II. Mittel.: O. Stelzer, Chem. Ber. 107, 2329 (1974).

Die Komplexbildung zwischen Halogeniden des zwei- und dreiwertigen Eisens mit Phosphinen wurde bisher nur an einer vergleichsweise geringen Zahl von Beispielen studiert<sup>2)</sup>. Sekundäre<sup>3)</sup> und tertiäre<sup>4)</sup> Phosphine liefern mit Eisen(II)-halogeniden tetraedrische oder quadratisch-planare Komplexverbindungen  $\text{FeX}_2\text{L}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ,  $\text{L} = \text{R}_3\text{P}, \text{R}_2\text{PH}$ ,  $\text{R} = \text{Ph}, \text{Et}, \text{C}_6\text{H}_{11}$ ). Primäre Phosphine dagegen bilden neben  $\text{FeX}_2\text{L}_3$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ;  $\text{L} = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{PH}_2$ )<sup>5)</sup> mit pentakoordiniertem Eisen kationische Komplexe des Typs  $[\text{FeL}_4]\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{L} = \text{PhPH}_2$ )<sup>6)</sup>. Durch Umsetzung tertiärer Phosphine mit Eisen(III)-chlorid erhält man Komplexe des Typs  $\text{FeCl}_3\text{L}$  [ $\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ ]<sup>7)</sup> bzw.  $[\text{FeCl}_3\text{L}_2]_2$  ( $\text{L} = \text{Ph}_3\text{P}$ )<sup>8)</sup>. Bei den entsprechenden Reaktionen primärer und sekundärer Phosphine wurde Reduktion von  $\text{Fe}^{\text{III}}$  zu  $\text{Fe}^{\text{II}}$  unter Bildung der oben bereits erwähnten Eisen(II)-Komplexe beobachtet<sup>3, 6)</sup>.

Fluorophosphine vermögen auch mit positiven Metallen Komplexe zu bilden<sup>1, 9)</sup>. Andererseits sind diese Liganden aufgrund ihres starken  $\pi$ -Acceptorcharakters<sup>10)</sup> in der Lage, außerordentlich stabile Koordinationsverbindungen mit Metallen in niedrigen Oxidationsstufen zu bilden<sup>10)</sup>. In diesem Zusammenhang erschien es daher interessant, die Komplexbildungstendenz von Fluorophosphinen gegenüber Eisen(III)-chlorid zu studieren.

### Darstellung und Charakterisierung von $[\text{FeCl}(\text{PhPF}_2)_5][\text{FeCl}_4]$ (1)

Difluorphenylphosphin<sup>11)</sup> reagiert mit wasserfreiem Eisen(III)-chlorid in benzolischer Suspension unter Bildung von 1. In den flüchtigen Anteilen der Reaktionsmischung ließen sich Dichlorphenylphosphin<sup>12)</sup> und Tetrafluorphenylphosphoran<sup>13)</sup> kernresonanzspektroskopisch nachweisen (<sup>31</sup>P, <sup>19</sup>F). Das Auftreten dieser Produkte zeigte an, daß neben der Komplexbildung eine Reduktion des Eisen(III)-chlorids eingetreten war. Die Analyse entsprach der für 1 angegebenen Zusammensetzung.

<sup>2)</sup> G. Booth in *Organic Phosphorus Compounds*, Herausg. G. M. Kosolapoff und L. Maier, Bd. 1, S. 433, und J. G. Verkade, Bd. 2, S. 1, Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto 1972; K. K. Chow, W. Levason und C. A. McAuliffe in *Transition Metal Complexes of Phosphorus, Arsenic, and Antimony Ligands*, Herausg. C. A. McAuliffe, S. 71, MacMillan Press Ltd., London, Basingstoke 1973.

<sup>3)</sup> K. Issleib und G. Döll, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **305**, 1 (1960).

<sup>4)</sup> G. Booth und J. Chatt, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2099; L. H. Pignolet, D. Forster und W. D. Horrocks, *Inorg. Chem.* **7**, 828 (1968); L. Naldini, *Gazz. Chim. Ital.* **90**, 391 (1960).

<sup>5)</sup> K. Issleib und H. R. Roloff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **324**, 250 (1963).

<sup>6)</sup> K. Issleib und G. Wilde, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **312**, 287 (1961).

<sup>7)</sup> K. Issleib und A. Brack, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **277**, 258 (1954).

<sup>8)</sup> L. Naldini, *Gazz. Chim. Ital.* **90**, 1231 (1960).

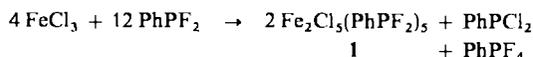
<sup>9)</sup> O. Stelzer und E. Unger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1783; W. S. Sheldrick und O. Stelzer, ebenda **1973**, 926.

<sup>10)</sup> J. F. Nixon, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **31**, 363 (1970); *Endeavour* **32**, 19 (1973).

<sup>11)</sup> R. Schmutzler, *Chem. Ber.* **98**, 552 (1965); V. N. Kulakova, Y. M. Zinovev und L. Z. Soborovskii, *Zh. Obshch. Khim.* **29**, 3957 (1959) [*C. A.* **54**, 20846e (1960)]; G. I. Drozd, S. Z. Ivin, V. V. Sheluchenko und B. I. Tetelbaum, *Zh. Obshch. Khim.* **37**, 958 (1967) [*C. A.* **68**, 39735x (1968)]; G. I. Drozd, S. Z. Ivin, V. V. Sheluchenko, B. I. Tetelbaum, G. M. Luganskii und A. D. Varshavskii, *Zh. Obshch. Khim.* **37**, 1343 (1967) [*C. A.* **67**, 108 707h (1967)].

<sup>12)</sup> M. Fild und R. Schmutzler in *Organic Phosphorus Compounds*, Herausg. G. M. Kosolapoff und L. Maier, Bd. 4, S. 75, Wiley Interscience, New York, London, Sydney, Toronto 1972.

<sup>13)</sup> R. Schmutzler in *Advances in Fluorine Chemistry*, Herausg. M. Stacey, J. C. Tatlow und A. G. Sharpe, Bd. 5, S. 31, Butterworths, London 1965.



Die Komplexverbindung **1** ist in einer Reihe polarer organischer Lösungsmittel (z. B. Dichlormethan, Acetonitril, Methanol etc.) gut löslich und an der Luft längere Zeit beständig. Die Ergebnisse der physikalisch-chemischen Untersuchungen an **1** sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. Leitfähigkeitsdaten, magnetische Messungen, IR-, UV/VIS- und NMR-spektroskopische Daten von **1**

Molare Leitfähigkeit [ $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ] (in Dichlormethan, 25°C) (Konz.)	35 ( $1.18 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ )	42.6 ( $4.72 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ )	67.8 ( $3.02 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ )	
Magnetische Messung (in Dichlormethan)	Temp. [K]	$\chi_g \cdot 10^{-5}$ [ $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ]	$\chi_M \cdot 10^{-3}$ [ $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ]	$\frac{\mu_{\text{exp}}}{\mu_B}$
$3.5 \cdot 10^{-3}$ bis $1.6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	303	1.377	14.619	5.98
Festkörper	297	1.162	12.426	5.46
UV/VIS [nm] (in Dichlormethan) $2.3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$	440	365	310	
IR (Nujol, $\text{cm}^{-1}$ )	384 $\nu_3(\text{F}_2)$ , $[\text{FeCl}_4]^-$	850–900 $\nu(\text{PF})$ , $[\text{FeCl}(\text{PhPF}_2)_5]^+$		
NMR-Spektrum	$^{19}\text{F}$ -NMR $\delta_F = +38$ $J_{\text{PF}} \approx 1140 \text{ Hz}$	$^{31}\text{P}$ -NMR $\delta_P = -210$ $J_{\text{PF}} \approx 1100 \text{ Hz}$		

Die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen von **1** in Dichlormethan steht in Übereinstimmung mit einer ionischen Struktur. Das Vorliegen des Tetrachloroferrat-Anions  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^-$  wird durch die  $\text{F}_2$ -Bande bei  $384 \text{ cm}^{-1}$  im Infrarotspektrum<sup>14)</sup> und die Absorptionsmaxima bei 440, 365 und 310 nm im UV/VIS-Spektrum<sup>15)</sup> belegt.

Die molaren Suszeptibilitäten von **1** in Dichlormethan (nach *Evans*<sup>16)</sup>) und im Festkörper (nach *Gouy*<sup>17)</sup>) stimmen befriedigend überein. Die daraus ermittelten Werte für das effektive magnetische Moment sprechen für eine Formulierung von **1** als  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{PhPF}_2)_5][\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^-$  mit einem „High spin“- $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^-$ -Anion<sup>18)</sup> und einem „Low spin“- (diamagnetisch)-hexakoordinierten Kation  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{PhPF}_2)_5]^+$ . Sie erlauben

<sup>14)</sup> *H. Siebert*, Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie, S. 66, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1966; *A. Finch, P. N. Gates, K. Radcliffe, F. N. Dickson und F. F. Bentley*, Chemical Applications of Far Infrared Spectroscopy, S. 131, Academic Press, London, New York 1970.

<sup>15)</sup> *B. J. Hathaway und D. G. Holah*, J. Chem. Soc. **1964**, 2400; *P. Day und C. K. Jørgensen*, ebenda **1964**, 6226; *B. D. Bird und P. Day*, J. Chem. Phys. **49**, 392 (1968).

<sup>16)</sup> *D. F. Evans*, J. Chem. Soc. **1959**, 2003; *J. L. Deutsch und S. M. Polling*, J. Chem. Educ. **46**, 167 (1969).

<sup>17)</sup> *P. Selwood*, Magnetochemistry, Kap. 8, Interscience, New York 1956; *E. Wychera*, Allg. Prakt. Chem. **1967**, 321; *A. Weiss und H. Witte*, Magnetochemie, Grundlagen und Anwendung, S. 20, Verlag Chemie, Weinheim 1973.

<sup>18)</sup> *A. Weiss und H. Witte*, Lit.<sup>17)</sup>, S. 141.

jedoch nicht, eine Formulierung von **1** als  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{PhPF}_2)_5][\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_4]$  sicher auszusprechen.

Überraschenderweise zeigte das  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauer-Spektrum jedoch nur ein, weitgehend temperaturunabhängiges, Signal mit einer Isomerieverschiebung von  $-0.12\text{ mm/s}$  (bei  $-130^\circ\text{C}$ , bezogen auf metallisches Eisen). Die in der Literatur beschriebenen Isomerieverschiebungen für  $[\text{FeCl}_4]^-$ -Ionen liegen jedoch alle um  $0.29\text{ mm/s}$ <sup>19)</sup>. Eine Erklärung dieser Beobachtung steht noch aus.

Die  $^{19}\text{F}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren sind mit einer Formulierung von **1** als  $[\text{FeCl}(\text{PhPF}_2)_5][\text{FeCl}_4]$  verträglich. Zur endgültigen Klärung der Frage nach dem Aufbau und den Bindungsverhältnissen von **1** wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt.

### Röntgenstrukturanalyse von **1**

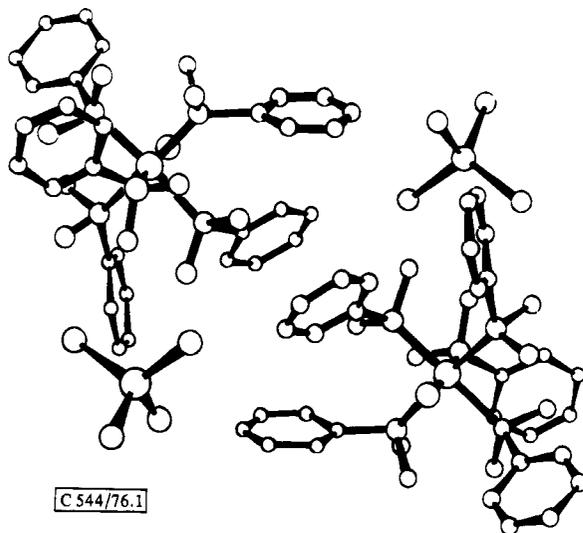
Die Röntgenstrukturanalyse von **1** bestätigte den oben abgeleiteten Aufbau (Abb. 1 und 2, Tab. 3 und 4).

Tab. 2. Lageparameter der Atome von **1**

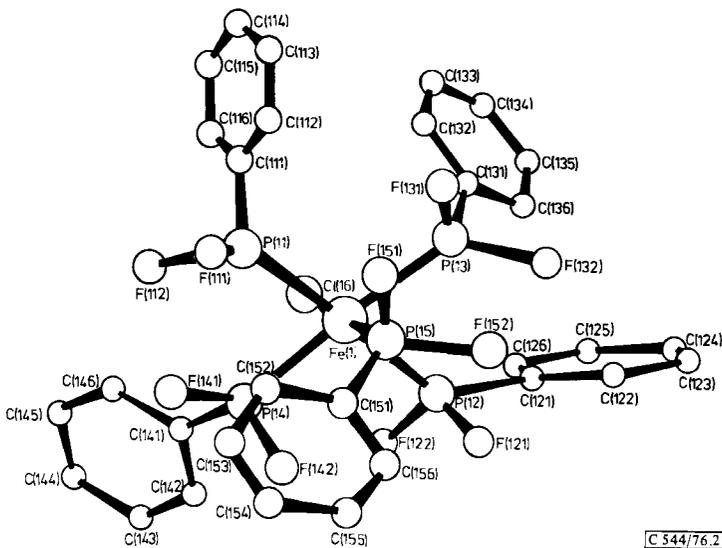
	x/a	y/b	z/c		x/a	y/b	z/c
Fe(1)	1.2631(3)	1.2163(3)	1.3512(3)	C(122)	0.5774(5)	0.1438(4)	-0.0540(7)
Fe(2)	0.7484(3)	0.2237(3)	0.3552(1)	C(123)	0.6556(6)	0.1466(5)	-0.1394(9)
P(11)	0.1686(1)	1.3512(1)	1.1511(2)	C(124)	0.6369(7)	0.1468(6)	-0.2706(10)
P(12)	0.3611(1)	0.1367(1)	0.3333(1)	C(125)	0.5408(7)	0.1433(6)	-0.3251(8)
P(13)	1.3281(1)	1.3121(1)	1.3636(1)	C(126)	0.4631(6)	0.1405(5)	-0.2412(7)
P(14)	1.1693(1)	1.1521(1)	1.3718(1)	C(121)	0.4814(5)	0.1410(4)	-0.1071(6)
Cl(16)	0.2357(1)	0.2596(1)	-0.1215(1)	C(132)	0.3683(6)	0.4717(6)	-0.0633(9)
P(15)	0.3334(1)	0.2444(1)	0.2970(1)	C(133)	0.3760(7)	0.5082(7)	-0.1748(12)
Cl(21)	0.6617(1)	0.1926(1)	0.4998(2)	C(134)	0.4266(10)	0.4668(8)	-0.2785(11)
Cl(22)	0.6545(1)	0.1144(1)	0.3067(2)	C(135)	0.4771(10)	0.3912(7)	-0.2722(10)
Cl(23)	0.6621(2)	0.3380(1)	0.4418(2)	C(136)	0.4729(8)	0.3539(6)	-0.1570(9)
Cl(24)	0.8156(2)	0.2435(1)	0.1738(2)	C(131)	0.4151(5)	0.3932(4)	-0.0558(7)
F(111)	0.1398(3)	0.3631(2)	0.2990(4)	C(142)	0.1074(5)	0.0193(5)	-0.3993(7)
F(112)	0.0668(3)	0.3269(2)	0.0835(5)	C(143)	0.3667(6)	-0.0177(6)	-0.2048(8)
F(121)	0.4293(3)	0.0841(2)	0.1004(4)	C(144)	-0.0263(7)	0.0317(7)	-0.2532(8)
F(122)	0.3202(3)	0.0694(2)	-0.0877(4)	C(145)	-0.0422(6)	0.1159(6)	-0.1996(8)
F(131)	0.3939(3)	0.4195(2)	0.1992(4)	C(146)	0.0191(6)	0.1538(5)	-0.0953(7)
F(132)	0.5054(2)	0.3368(2)	0.1121(4)	C(141)	0.0939(5)	0.1049(5)	-0.0446(6)
F(141)	0.3906(2)	0.1812(2)	0.2031(3)	C(152)	0.2040(6)	0.2067(5)	0.4726(7)
F(142)	0.2121(2)	0.0701(2)	0.1455(3)	C(153)	0.1646(6)	0.1522(6)	0.5520(7)
F(151)	0.3280(4)	0.3338(2)	0.3893(4)	C(154)	0.2090(7)	0.0758(6)	0.5612(8)
F(152)	0.4461(3)	0.2236(3)	0.3116(4)	C(155)	0.2907(8)	0.0503(5)	0.4918(8)
C(112)	0.2021(6)	0.5228(5)	0.2320(8)	C(156)	0.3322(6)	0.1001(5)	0.4101(7)
C(113)	0.2315(7)	0.6070(5)	0.2139(9)	C(151)	0.2866(5)	0.1791(4)	0.4039(6)
C(114)	0.1671(6)	0.6275(5)	0.3915(10)				
C(115)	0.1332(6)	0.5674(6)	-0.0098(9)				
C(116)	0.1325(5)	0.4825(5)	0.0073(8)				
C(111)	0.1685(5)	0.4605(4)	0.1290(7)				

C 544/76, Tab. 2

<sup>19)</sup> P. R. Edwards und C. E. Johnson, J. Chem. Phys. **49**, 211 (1968); C. A. Clausen und M. I. Good, Inorg. Chem. **9**, 220 (1970).



C 544/76.1

Abb. 1. Projektion der Elementarzelle von  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{PhPF}_2)_5][\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$  (1)

C 544/76.2

Abb. 2. Molekülgeometrie des Kations  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{PhPF}_2)_5]^+$  in 1

Die mittlere Fe–Cl-Bindungslänge von 2.185(4) Å im  $\text{FeCl}_4^-$ -Anion erlaubt eine zweifelsfreie Entscheidung zugunsten eines Tetrachloroferrat(III)-Ions.

In einem regulären Tetraeder ( $T_d$ ) besitzt das niedrigste bindende Orbital ( $1t_2$ ) vorwiegend Ligandencharakter, während die leicht antibindenden Orbitale  $e$  und  $2t_2$  einen hohen Metall-3d-Anteil aufweisen<sup>20)</sup>. Beim Vergleich der Fe–Cl-Bindungsängen in

<sup>20)</sup> A. B. P. Lever in *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Physical Inorganic Chemistry Monograph 1, Herausg. M. F. Lippert, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, London, New York 1968.

$[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$  und  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^-$  sind zwei Effekte zu berücksichtigen, die beide in gleicher Richtung wirken. Die Erhöhung der positiven Ladung am Eisen beim Übergang von  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$  zu  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^-$  bedingt einen höheren  $\sigma$ -Charakter der Fe–Cl-Bindung. Hinzu kommt, daß dabei ein Elektron aus einem antibindenden Orbital von  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$  entfernt wird. Entsprechend findet man für Fe<sup>II</sup>–Cl-Bindungslängen Werte zwischen 2.28–2.34 Å, z. B. in  $\{[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2]_3\text{SbCl}_2\}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{21}$  und  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{S}_2]_2\text{-}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{22, 23}$ , während für die Fe<sup>III</sup>–Cl-Bindung Werte um 2.19 Å beobachtet werden, z. B.  $[\text{AsPh}_4][\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$  2.19(3) Å<sup>24</sup>,  $[\text{PCl}_4][\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$  2.185(2) Å<sup>25</sup>,  $[\text{Fe}(\text{NCCH}_3)_6]\text{-}[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]$  2.183(3) Å<sup>26</sup>. Die für das Anion in **1** beobachteten Werte für den Fe–Cl-Bindungsabstand von 2.177(3)–2.191(3) [Mittelwert 2.185(4)] charakterisieren es als Tetrachloroferrat(III),  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}_4]^-$ .

Tab. 3. Bindungslängen in **1** (Å)

P(11) – Fe(1)	2.217(2)	P(12) – Fe(1)	2.228(2)
P(13) – Fe(1)	2.238(2)	P(14) – Fe(1)	2.249(2)
Cl(16) – Fe(1)	2.311(2)	P(15) – Fe(1)	2.164(2)
Cl(21) – Fe(2)	2.189(3)	Cl(22) – Fe(2)	2.191(3)
Cl(23) – Fe(2)	2.177(3)	Cl(24) – Fe(2)	2.181(3)
F(111) – P(11)	1.554(5)	F(112) – P(11)	1.561(5)
C(111) – P(11)	1.792(8)	F(121) – P(12)	1.557(5)
F(122) – P(12)	1.552(5)	C(121) – P(12)	1.793(7)
F(131) – P(13)	1.550(4)	F(132) – P(13)	1.565(4)
C(131) – P(13)	1.789(9)	F(141) – P(14)	1.564(4)
F(142) – P(14)	1.560(4)	C(141) – P(14)	1.800(7)
F(151) – P(15)	1.562(4)	F(152) – P(15)	1.556(5)
C(151) – P(15)	1.794(8)	C(113) – C(112)	1.383(12)
C(111) – C(112)	1.396(10)	C(114) – C(113)	1.375(15)
C(115) – C(114)	1.359(13)	C(116) – C(115)	1.380(13)
C(111) – C(116)	1.413(12)	C(123) – C(122)	1.411(12)
C(121) – C(122)	1.394(10)	C(124) – C(123)	1.356(14)
C(125) – C(124)	1.400(14)	C(126) – C(125)	1.397(13)
C(121) – C(126)	1.383(10)	C(133) – C(132)	1.378(17)
C(131) – C(132)	1.380(12)	C(134) – C(133)	1.338(17)
C(135) – C(134)	1.362(14)	C(136) – C(135)	1.414(16)
C(131) – C(136)	1.365(13)	C(143) – C(142)	1.398(11)
C(141) – C(142)	1.383(11)	C(144) – C(143)	1.362(14)
C(145) – C(144)	1.363(15)	C(146) – C(145)	1.398(12)
C(141) – C(146)	1.384(11)	C(153) – C(152)	1.426(14)
C(151) – C(152)	1.359(11)	C(154) – C(153)	1.342(15)
C(155) – C(154)	1.348(14)	C(156) – C(155)	1.403(14)
C(151) – C(156)	1.378(12)		

[C 544/76 Tab. 3]

Die Koordination am Fe<sup>II</sup> im Kation  $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{PhPF}_2)_5]^+$  weist eine beträchtliche Abweichung von einer regulären Oktaedersymmetrie auf. Die Lagen der Phosphoratome

<sup>21</sup> *Trinh-Toan* und *L. F. Dahl*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 2654 (1971).

<sup>22</sup> *R. Mason*, *E. D. McKenzie*, *G. B. Robertson* und *G. A. Rusholme*, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 1673.

<sup>23</sup> *H. C. Freeman*, *G. H. W. Milburn*, *C. E. Neckolds*, *P. Hemmerich* und *K. H. Knauer*, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 55.

<sup>24</sup> *B. Zaslav* und *R. E. Rundle*, *J. Phys. Chem.* **61**, 490 (1957).

<sup>25</sup> *T. J. Kistenmacher* und *G. D. Stucky*, *Inorg. Chem.* **7**, 2150 (1968).

<sup>26</sup> *B. A. Stork-Blaise*, *G. C. Verschoor* und *C. Romers*, *Acta Crystallogr., Sect. B* **28**, 2445 (1972).

Tab. 4. Bindungswinkel in 1 (Grad)

P(12) - Fe(1) - P(11)	169.6(1)	P(13) - Fe(1) - P(11)	92.5(1)	C(112) - C(111) - P(11)	120.1(6)	C(116) - C(111) - P(11)	119.2(5)
P(13) - Fe(1) - P(12)	92.2(1)	P(14) - Fe(1) - P(11)	88.5(1)	C(116) - C(111) - C(112)	120.6(7)	C(121) - C(122) - C(123)	118.9(7)
P(14) - Fe(1) - P(12)	86.3(1)	P(14) - Fe(1) - P(13)	177.4(1)	C(124) - C(123) - C(122)	120.2(8)	C(125) - C(124) - C(123)	121.4(9)
C(116) - Fe(1) - P(11)	84.9(1)	C(116) - Fe(1) - P(12)	84.8(1)	C(126) - C(125) - C(124)	118.7(5)	C(121) - C(126) - C(125)	120.2(8)
C(116) - Fe(1) - P(13)	88.1(1)	C(116) - Fe(1) - P(14)	89.6(1)	C(122) - C(121) - P(12)	119.4(6)	C(126) - C(121) - P(12)	119.9(6)
P(15) - Fe(1) - P(11)	94.2(1)	P(15) - Fe(1) - P(12)	96.3(1)	C(126) - C(121) - C(122)	120.6(7)	C(131) - C(132) - C(133)	120.4(8)
P(15) - Fe(1) - P(13)	88.7(1)	P(15) - Fe(1) - P(14)	93.6(1)	C(134) - C(133) - C(132)	120.3(1)	C(135) - C(134) - C(133)	120.9(2)
P(15) - Fe(1) - C(116)	176.7(1)	C(122) - Fe(2) - C(121)	107.5(1)	C(136) - C(135) - C(134)	119.7(1)	C(131) - C(136) - C(135)	119.1(0)
C(123) - Fe(2) - C(121)	109.4(1)	C(123) - Fe(2) - C(122)	110.4(1)	C(132) - C(131) - P(13)	120.5(6)	C(136) - C(131) - P(13)	120.0(7)
C(124) - Fe(2) - C(123)	110.5(1)	C(126) - Fe(2) - C(122)	106.7(1)	C(136) - C(131) - C(132)	119.5(9)	C(141) - C(142) - C(143)	120.7(7)
F(112) - P(11) - Fe(1)	110.3(1)	F(111) - P(11) - Fe(1)	114.0(2)	C(144) - C(143) - C(142)	119.1(8)	C(145) - C(144) - C(143)	121.4(8)
C(111) - P(11) - Fe(1)	111.5(2)	F(112) - P(11) - F(111)	99.1(3)	C(146) - C(145) - C(144)	119.9(9)	C(141) - C(146) - C(145)	119.7(8)
C(111) - P(11) - P(12)	127.7(3)	C(111) - P(11) - P(13)	103.5(3)	C(142) - C(141) - P(14)	120.9(6)	C(146) - C(141) - P(14)	119.9(6)
C(111) - P(11) - P(13)	99.6(3)	F(121) - P(12) - Fe(1)	113.5(2)	C(146) - C(141) - C(142)	119.2(7)	C(151) - C(152) - C(153)	118.9(8)
P(122) - P(12) - Fe(1)	131.1(2)	F(122) - P(12) - P(13)	99.2(3)	C(154) - C(153) - C(152)	120.9(9)	C(155) - C(154) - C(153)	118.8(0)
C(121) - P(12) - Fe(1)	127.7(2)	C(121) - P(12) - P(13)	101.0(3)	C(156) - C(155) - C(154)	123.1(9)	C(151) - C(156) - C(155)	117.3(8)
C(121) - P(12) - P(13)	99.7(3)	F(131) - P(13) - Fe(1)	113.0(2)	C(152) - C(151) - P(15)	119.3(6)	C(156) - C(151) - P(15)	119.5(6)
P(132) - P(13) - Fe(1)	113.1(2)	F(132) - P(13) - P(14)	98.2(2)	C(156) - C(151) - C(152)	121.2(2)		
C(131) - P(13) - Fe(1)	125.0(3)	C(131) - P(13) - P(14)	113.3(2)				
C(131) - P(13) - P(14)	101.9(3)	F(141) - P(14) - Fe(1)	113.3(2)				
F(142) - P(14) - Fe(1)	112.4(2)	F(142) - P(14) - P(13)	98.2(2)				
C(141) - P(14) - Fe(1)	126.8(3)	C(141) - P(14) - P(13)	101.5(3)				
C(141) - P(14) - P(13)	100.4(3)	F(151) - P(15) - Fe(1)	113.5(2)				
F(152) - P(15) - Fe(1)	113.3(2)	F(152) - P(15) - P(14)	98.4(3)				
C(151) - P(15) - Fe(1)	125.9(2)	C(151) - P(15) - P(14)	100.8(3)				
C(151) - P(15) - P(14)	100.8(3)	C(111) - C(112) - C(113)	119.6(8)				
C(114) - C(113) - C(112)	119.1(8)	C(115) - C(114) - C(113)	121.8(9)				
C(116) - C(115) - C(114)	121.4(9)	C(111) - C(116) - C(115)	117.4(7)				

C 544/76 Tab. 4

P(11) und P(12) sind in Richtung auf das Chloratom verschoben (die P–Fe–Cl-Bindungswinkel betragen 84.9(1) und 84.8(1)°). Diese Verzerrung der beiden Fe–P-Bindungen weg von P(15) steht im Zusammenhang mit dem durch den *trans*-Effekt<sup>27)</sup> des Chloratoms verkürzten Fe–P(15)-Bindungsabstand. Dieser ist mit 2.164(2) Å signifikant kürzer als die übrigen Fe–P-Bindungsabstände (Mittelwert 2.234(7) Å). Der mittlere P–F-Bindungsabstand von 1.558(2) Å und der F–P–F-Bindungswinkel von 97.8(2)° sind den entsprechenden Werten im PF<sub>3</sub><sup>28)</sup> recht ähnlich und unterscheiden sich nur geringfügig von denen des freien Liganden PhPF<sub>2</sub> [Abstand P–F 1.580(3) Å, F–P–F-Winkel 102.3(12)°]<sup>29)</sup>.

Dieses Ergebnis läßt vermuten, daß  $\sigma$ -Donator- und  $\pi$ -Acceptoreigenschaften der hier betrachteten Liganden in einem synergetischen Verhältnis zueinander stehen und damit die Ligandengeometrie nur verhältnismäßig wenig beeinflussen. Eine ähnliche Unempfindlichkeit der Bindungsgeometrie am P in P<sup>III</sup>-Verbindungen gegenüber Koordination an Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen wurde bereits in einer Reihe von Beispielen beobachtet<sup>30, 31)</sup>.

Komplexe des Typs 1 mit Fluorosphosphinliganden sind bisher noch nicht bekannt. *Orio et al.*<sup>32)</sup> beschrieben Isonitrilkomplexe [Fe<sup>II</sup>Cl(*p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC)<sub>5</sub>][ClO<sub>4</sub>] bzw. [Fe<sup>II</sup>Cl(*p*-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NC)<sub>3</sub>L<sub>2</sub>][Fe<sup>III</sup>Cl<sub>4</sub>] (L = Ph<sub>3</sub>P), die zu 1 verwandten Aufbau zeigen.

Über Ligandenaustausch-, Redox- und Fällungsreaktionen von 1 wird in Kürze berichtet<sup>33)</sup>.

Herrn Prof. R. Schmutzler danken wir für sein Interesse. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie sei für die finanzielle Unterstützung der vorliegenden Arbeit gedankt. Die kristallographischen Berechnungen wurden mit dem Programmsystem SHELX von Dr. G. M. Sheldrick und eigenen Programmen durchgeführt. Frau A. Borkenstein danken wir für ihre Hilfe bei der Durchführung der Röntgenstrukturanalyse. Die Mößbauer-Spektren von 1 wurden dankenswerterweise von Prof. E. Fluck, Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart, aufgenommen.

## Experimenteller Teil

Arbeitsbedingungen und Geräte siehe Lit.<sup>1)</sup>

*Chloropentakis(difluorphenylphosphin)eisen(II)-tetrachloroferrat(III)* (1): Zu 8.5 g (0.052 mol) wasserfreiem Eisen(III)-chlorid, suspendiert in 50 ml Benzol (oder Dichlormethan), wurden innerhalb 1 h 23.4 g (0.16 mol) Difluorphenylphosphin getropft. Nach kurzer Zeit trat eine heftige Wärmeentwicklung auf. Man rührte noch 2 h bei Raumtemperatur. Dabei ging das Eisen(III)-chlorid unter Gelbfärbung der Reaktionsmischung in Lösung. Nach Filtrieren über eine Umkehrfritte und Abziehen des Lösungsmittels und aller flüchtigen Anteile (in einer Kühlfalle kondensiert) bei 0.1 Torr erhielt man 1 (25.0 g, 94%, bezogen auf FeCl<sub>3</sub>) als lockeres orange-

<sup>27)</sup> F. A. Cotton und G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, 3. Aufl., S. 707, Verlag Chemie, Weinheim 1974.

<sup>28)</sup> Y. Morino, K. Kuchitsu und T. Moritani, *Inorg. Chem.* **8**, 867 (1969).

<sup>29)</sup> D. W. H. Rankin und O. Stelzer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, zur Veröffentlichung eingereicht.

<sup>30)</sup> A. Almenningen, B. Andersen und E. E. Astrup, *Acta Chem. Scand.* **24**, 1579 (1970).

<sup>31)</sup> W. S. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. B* **31**, 305 (1975).

<sup>32)</sup> G. Albertin, E. Bordignon, A. A. Orio und G. Troilo, *Inorg. Chem.* **14**, 238 (1975).

<sup>33)</sup> O. Stelzer, Veröffentlichung in Vorbereitung.

farbenes Pulver, das sich aus Dichlormethan/Toluol bzw. Dichlormethan/Diethylether bei  $-40^{\circ}\text{C}$  umkristallisieren ließ. Schmp.  $125-126^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{25}\text{Cl}_5\text{F}_{10}\text{Fe}_2\text{P}_5$  (1019.3) Ber. C 35.35 H 2.47 Cl 17.39 F 18.64 P 15.19  
Gef. C 36.97 H 2.72 Cl 17.15 F 18.20 P 14.80

In den Kondensaten konnte neben wenig Difluorphenylphosphin das bei der Reaktion gebildete Tetrafluorphenylphosphoran<sup>13)</sup> und Dichlorphenylphosphin<sup>12)</sup> NMR-spektroskopisch (<sup>19</sup>F und <sup>31</sup>P bzw. <sup>31</sup>P) nachgewiesen werden.

*Röntgenstrukturanalyse* von 1:1 kristallisierte aus Toluol/Ether in gelben Prismen. Für die Röntgenuntersuchung wurde ein Kristall mit den Abmessungen  $0.18 \times 0.18 \times 0.16$  mm in eine dünnwandige Glaskapillare eingeschmolzen. 1 kristallisiert triklin,  $P\bar{1}$ , mit den diffraktometrisch bestimmten Gitterkonstanten

$a = 13.605(2)$ ,  $b = 15.909(2)$ ,  $c = 10.228(1)$  Å,  $\alpha = 100.14(2)^{\circ}$ ,  $\beta = 92.36(2)^{\circ}$ ,  $\gamma = 86.65(1)^{\circ}$ ,  $Z = 2$ ,  $D_x = 1.56$  gcm<sup>-3</sup>.

Die Intensitätsdaten wurden mit einem automatischen Syntex-Vierkreisdiffraktometer (Typ P2<sub>1</sub>) im  $\Theta$ - $2\Theta$ -Betrieb gemessen unter Verwendung von monochromatischer Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069$  Å). Die Scan-Geschwindigkeit variierte linear zwischen  $2.93^{\circ} \text{min}^{-1}$  (150 z/s und weniger) und  $19.53^{\circ} \text{min}^{-1}$  (3500 z/s und mehr), wobei die Meßzeiten für Hintergrund und Reflex gleich waren. Die Daten wurden für Lorentz- und Polarisationsfaktoren, nicht aber für Absorptionseffekte [ $\mu(\text{Mo-}K_{\alpha}) = 8.9 \text{ cm}^{-1}$ ] korrigiert. Nach der Datenreduktion resultierten 3656 symmetrieunabhängige Reflexe mit  $I \geq 2.5\sigma(I)$ .

Die Lagen der beiden Eisenatome und der Chlor- bzw. Phosphoratome des oktaedrischen Kations konnten aus einer Patterson-Synthese direkt entnommen werden, die der anderen Atome aus nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen. Die ionische Struktur  $[\text{FeCl}(\text{PhPF}_2)_5][\text{FeCl}_4]$  ist dabei eindeutig bewiesen. Versuche, die Struktur durch zentrosymmetrische direkte Methoden zu lösen, scheiterten, wahrscheinlich bedingt durch die pseudosymmetrischen Lagen ( $x/a \approx 0.25$ ,  $y/b \approx 0.25$ ,  $0.75$ ) der Eisenatome. Die Verfeinerung der Atomparameter und der anisotropen Temperaturfaktoren wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate (Block-volle-Matrix) durchgeführt; hierbei wurde  $\Sigma w\Delta^2$  minimalisiert. Die berechneten Lagen der Wasserstoffatome wurden danach zusammen mit je einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor pro Benzolring in die Verfeinerung einbezogen. Nach Abschluß dieser Verfeinerung betrug  $R$  0.079,  $R_w = [\Sigma w^{1/2}\Delta/\Sigma w^{1/2}F_o] = 0.086$  und  $R_G = [\Sigma w\Delta^2/\Sigma w F_o^2]^{1/2} = 0.131$ . Eine abschließende Differenz-Fourier-Synthese zeigte fünf mögliche Lösungsmittelatome, verteilt um ein Symmetriezentrum (0, 0.5, 0.5) mit Elektronendichten zwischen 2.51 und  $1.71 e\text{Å}^{-3}$ . Wegen Fehlordnung der Atome war es nicht möglich, die Art dieser Lösungsmittel eindeutig zu ermitteln; wahrscheinlich aber handelt es sich um zwei Moleküle Diethylether. Mit der Einbeziehung dieser Atome (O und C) in die Verfeinerung sank  $R$  auf 0.051,  $R_w$  auf 0.051 und  $R_G$  auf 0.059. Komplexe Atom-Formfaktoren wurden für alle Nichtwasserstoffatome verwendet<sup>34, 35)</sup>. Die erhaltenen Atomparameter sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die anisotropen Temperaturfaktoren und die Lageparameter der Wasserstoffatome sind auf Wunsch bei den Autoren (W.S.S.) abrufbar. Tab. 3 und 4 geben Bindungsabstände und Bindungswinkel wieder. Isotrope Temperaturfaktoren zwischen  $0.141(5)$  und  $0.236(9)$  Å<sup>2</sup> wurden für die Lösungsmittelatome berechnet.

<sup>34)</sup> D. T. Cromer und J. T. Waber, Acta Crystallogr. **18**, 104 (1965).

<sup>35)</sup> D. T. Cromer und D. Libermann, J. Chem. Phys. **53**, 1891 (1970).