

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN VON UND REAKTIONEN MIT METALLHALTIGEN HETEROCYCLLEN

XXXIII *. SYNTHESE UND KRISTALLSTRUKTUR VON (μ_3 -THIO)(μ_3 -ORGANOPHOSPHIDO)TRIS(TRICARBONYLEISEN)- (2Fe-Fe)-KOMPLEXEN

EKKEHARD LINDNER*, GERHARD A. WEISS, WOLFGANG HILLER und RIAD FAWZI
Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1 (B.R.D.)
 (Eingegangen den 16. Mai 1983)

Summary

The cluster compounds (μ_3 -S)(μ_3 -PR)Fe₃(CO)₉ are obtained by reaction of the dichloroorganylphosphane sulphides RP(S)Cl₂ (R = CH₃, 4-CH₃OC₆H₄, C₆H₅) with Na₂[Fe(CO)₄] in ether under cleavage of the P=S bond. On the basis of X-ray crystallographic determinations the iron clusters crystallize for R = 4-CH₃OC₆H₄ and C₆H₅ in the monoclinic and triclinic space group C2/c and P $\bar{1}$ with Z = 8 and 4, respectively.

Zusammenfassung

Bei der Einwirkung der Dichlororganylphosphansulfide RP(S)Cl₂ (R = CH₃, 4-CH₃OC₆H₄, C₆H₅) auf Na₂[Fe(CO)₄] in Ether erhält man unter Spaltung der P=S-Bindung die Clusterverbindungen (μ_3 -S)(μ_3 -PR)Fe₃(CO)₉. Auf Grund von Röntgenstrukturbestimmungen kristallisieren die Eisencluster für R = 4-CH₃OC₆H₄ und C₆H₅ in der monoklinen bzw. triklinen Raumgruppe C2/c bzw. P $\bar{1}$ mit Z = 8 bzw. 4.

Einleitung

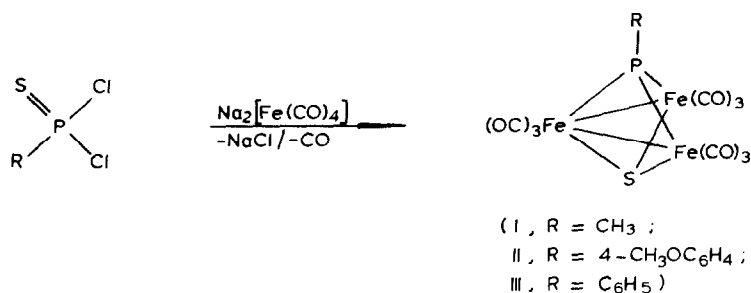
Vor kurzem wurde von verschiedenen Seiten mit unterschiedlicher Zielrichtung über die Synthese und Struktur von (μ_3 -Thio)(μ_3 -organophosphido)tris(tricarbonyleisen)(2Fe-Fe)-Komplexen berichtet [2–4]. Bekanntlich verhält sich die

* Für XXXII. Mitteilung siehe Lit. [1].

P=S-Gruppe infolge ähnlicher Kovalenzradien und vergleichbarer Elektronegativitätswerte von Phosphor und Schwefel bei zahlreichen Reaktionen wie ein Alkin [5,6]. Im Zuge unserer Arbeiten über die Erzeugung und den Nachweis hochreaktiver Phosphinothioylidene erhielten wir bei Abfangreaktionen mit Carbonyleisen-Komplexen unter Spaltung der P=S-Bindung dreikernige, μ_3 -S- und μ_3 -RP-Eisencluster. In dieser Arbeit wird nun ausführlich über die Kristallstruktur einiger Vertreter dieser Verbindungsklasse berichtet.

Resultate und Diskussion

Um die instabilen Phosphinothioylidene zunächst mit Hilfe von Metallkomplexen abzufangen, wurden die Dichlororganylphosphansulfide $RP(S)Cl_2$ ($R = CH_3, 4-CH_3OC_6H_4, C_6H_5$) mit $Na_2[Fe(CO)_4]$ in Diethylether bei $20^\circ C$ umgesetzt. Überraschenderweise entstehen jedoch keine Produkte mit intakten P=S-Bindungen, vielmehr wurden in allen Fällen unter Bruch der P=S-Bindung die dreikernigen, phosphor- und schwefelverbrückten Eisenkomplexe $(\mu_3-S)(\mu_3-RP)Fe_3(CO)_9$ isoliert, welche unabhängig von uns auch von Huttner et al. [3] und Seyferth et al. [4] zum Teil gezielt gewonnen wurden.



Die dunkelroten Kristalle der Cluster I–III lösen sich in unpolaren Solventien mässig, in polaren dagegen leicht. An der Luft lassen sie sich längere Zeit ohne merkliche Zersetzung aufbewahren. Im gelösten Zustand ist das Methylderivat I im Gegensatz zu II, III empfindlich gegenüber Feuchtigkeit. Die durch die verschiedenen Substituenten am Phosphor bedingte unterschiedliche elektronische und sterische Umgebung wirkt sich auf die Eigenschaften von I–III nur geringfügig aus.

Nachdem eine von Seyferth et al. [4] durchgeführte Kristallstrukturbestimmung von III nicht erfolgreich war, wurden von uns Röntgenstrukturanalysen von II und III angefertigt. In Ergänzung zu der von Huttner et al. [3] röntgenographisch ermittelten Struktur von III fanden wir eine weitere Modifikation, die zu $(\mu_3-S)(\mu_3-RAs)Fe_3(CO)_9$ isotyp ist. Das Grundgerüst von II und III lässt sich als eine an einer Seite geöffnete trigonale Bipyramide ansehen, wobei die drei Eisenatome die äquatorialen Positionen einnehmen und die μ_3 -S- und μ_3 -RP-Liganden das offene, aus Eisenatomen bestehende Dreieck überbrücken (vgl. Fig. 1). Der Abstand der P- und S-Atome in II, III zu der durch die Eisenatome gebildeten Ebene beträgt 130 bzw. 142 pm. Bemerkenswert sind die relativ kurzen Distanzen zwischen Phosphor und Schwefel, die zwar deutlich länger sind als einer Einfachbindung entspricht, sich aber noch weit unterhalb des Van der Waals-Kontakts befinden [7]. Sie liegen erwartungsgemäss zwischen den Abständen [8,9] der nur RP- bzw. S-haltigen

TABELLE I

ATOMABSTÄNDE (pm) UND WINKEL (Grad) VON II UND III (in Klammern Standardabweichungen in Einheiten der letzten Dezimalstelle). DIE BEZEICHNUNGEN DER ATOME WURDEN MITEINANDER ABGESTIMMT UND ENTSPRECHEN DENEN IN FIG. 1

Atome	Abstand			Atome			Abstand		
	II	IIIA	IIIB	IIIA	II	IIIB	II	IIIA	IIIB
Fe(1)-Fe(2)	268.6(1)	266.6(1)	265.2(1)	Fe(3)-C(31)	179.7(5)	177.8(6)	179.7(5)	177.8(6)	176.8(3)
Fe(1)-Fe(3)	263.4(1)	266.4(2)	266.0(1)	Fe(3)-C(32)	177.8(4)	178.7(7)	177.8(4)	178.7(7)	178.7(4)
Fe(2)-Fe(3)	349.9(1)	349.9(1)	351.1(1)	Fe(3)-C(33)	182.3(4)	183.6(3)	182.3(4)	183.6(3)	183.7(4)
Fe(1)-S	223.4(1)	224.1(2)	224.3(1)	C(11)-O(11)	115.6(7)	114.0(4)	115.6(7)	114.0(4)	114.4(4)
Fe(2)-S	227.7(1)	227.8(1)	227.2(1)	C(12)-O(12)	113.3(6)	114.1(4)	113.3(6)	114.1(4)	114.4(4)
Fe(3)-S	227.9(1)	227.3(2)	226.6(1)	C(13)-O(13)	114.9(6)	113.2(4)	114.9(6)	113.2(4)	113.2(4)
Fe(1)-P	225.7(1)	225.2(1)	225.5(1)	C(21)-O(21)	113.9(6)	113.7(4)	113.9(6)	113.7(4)	113.7(4)
Fe(2)-P	217.9(1)	218.4(1)	218.5(1)	C(22)-O(22)	114.0(6)	112.6(4)	114.0(6)	113.8(4)	112.6(4)
Fe(3)-P	218.6(1)	218.8(1)	219.0(1)	C(23)-O(23)	112.8(7)	114.3(4)	112.8(7)	113.3(4)	114.3(4)
Fe(1)-C(11)	176.7(6)	180.0(5)	179.0(4)	C(31)-O(31)	112.8(6)	113.7(4)	112.8(6)	113.7(4)	113.9(5)
Fe(1)-C(12)	181.1(5)	180.2(4)	178.8(4)	C(32)-O(32)	114.0(6)	113.7(4)	114.0(6)	113.7(4)	113.9(4)
Fe(1)-C(13)	175.9(5)	177.7(4)	179.2(4)	C(33)-O(33)	112.9(5)	112.7(4)	112.9(5)	112.7(4)	112.7(4)
Fe(2)-C(21)	182.4(5)	183.2(4)	182.2(4)	P-C(41)	180.0(6)	180.7(3)	180.0(6)	180.7(3)	181.1(3)
Fe(2)-C(22)	179.6(5)	179.4(2)	179.5(4)	P..S	273.0(2)	272.9(2)	273.0(2)	272.9(2)	271.4(1)
Fe(2)-C(23)	178.4(6)	178.6(7)	178.1(4)						
Atome	Winkel			Atome			Winkel		
	II	IIIA	IIIB	II	IIIA	IIIB	II	IIIA	IIIB
Fe(1)-Fe(2)-Fe(3)	48.24(2)	48.94(4)	48.71(1)	Fe(3)-P-C(41)	126.3(2)	126.5(1)	126.3(2)	126.5(1)	126.0(1)
Fe(1)-Fe(3)-Fe(2)	49.53(2)	49.01(3)	48.54(1)	S-Fe(1)-P	74.87(4)	74.80(5)	74.87(4)	74.80(5)	74.22(3)
Fe(2)-Fe(1)-Fe(3)	82.23(2)	82.05(4)	82.75(2)	S-Fe(2)-P	75.53(4)	75.39(6)	75.53(4)	75.39(6)	74.98(3)
Fe(1)-S-Fe(2)	73.09(4)	72.33(4)	71.94(3)	S-Fe(3)-P	75.33(4)	75.39(3)	75.33(4)	75.39(3)	75.01(3)
Fe(1)-S-Fe(3)	71.40(4)	72.33(7)	72.28(3)	Fe(1)-P-Fe(2)	74.52(4)	73.89(4)	74.52(4)	73.89(4)	73.35(3)
Fe(2)-S-Fe(3)	100.32(5)	100.49(6)	101.37(4)	Fe(1)-P-Fe(3)	72.68(4)	73.72(6)	72.68(4)	73.72(6)	73.49(3)
Fe(1)-P-C(41)	126.2(2)	127.1(3)	125.7(1)	Fe(2)-P-Fe(3)	106.54(5)	106.33(5)	106.54(5)	106.33(5)	106.75(4)
Fe(2)-P-C(41)	126.2(2)	126.5(1)	126.6(1)						

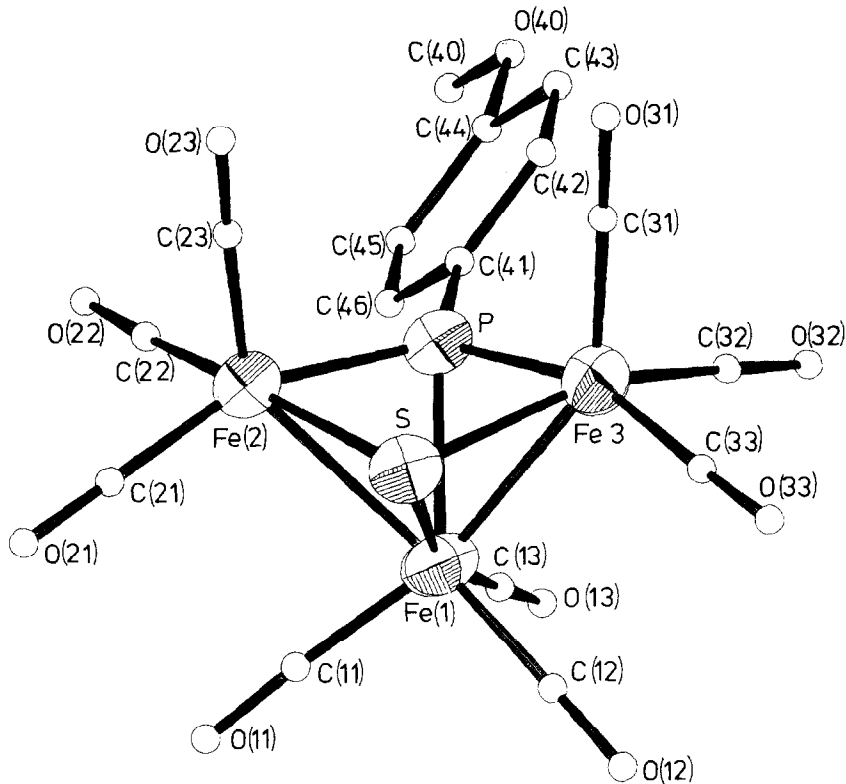


Fig. 1. ORTEP-Darstellung von II.

Cluster. Die Fe-Fe-, Fe-P- und Fe-S-Abstände lassen sich mit denjenigen vergleichen wie sie auch in analog gebauten Clustern [3,8,9] (vgl. Tab. 1) gefunden wurden. Entsprechend einer Verengung der Winkel Fe-P-Fe und Fe-S-Fe um bis zu 38° ist die tetraedrische Koordinationssphäre der μ_3 -Liganden in II und III erheblich gestört. Gleichzeitig ist der Fe-P-C(R)-Winkel auf über 126° aufgeweitet.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter sorgfältigem Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in einer Argonatmosphäre durchgeführt. Sämtliche Lösungsmittel waren getrocknet (Natrium, LiAlH₄) und argongesättigt.

Allgemeine Vorschrift für die Darstellung der Eisenkomplexe I-III

Zu einer Suspension von 10.0 mmol Na₂[Fe(CO)₄] in 200 ml Diethylether tropft man bei 20°C innerhalb von 5 h eine Lösung von 10.0 mmol RP(S)Cl₂ (R = CH₃, 4-CH₃OC₆H₄, C₆H₅) in 100 ml Ether. Nach 12 h Rühren wird das Solvens bei 20°C im Vakuum abgezogen und der entsprechende dunkelrote Eisenkomplex aus dem Rohprodukt dreimal mit 100 ml n-Hexan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden eingedunstet und säulenchromatographisch aufgearbeitet (l 0.2 m, Ø 25 mm,

Kieselgel, Akt. I, Elutionsmittel: $\text{CHCl}_3/\text{n-Hexan} = 1/7$ (I), n-Hexan (II,III) und aus n-Hexan bei -25°C umkristallisiert. Man erhält dunkelrote Kristalle.

(μ_3 -Methylphosphido)(μ_3 -thio)tris(tricarbonyleisen)(2Fe-Fe) (I)

Einwaage 2.14 g (10.0 mmol) $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ und 1.49 g (10.0 mmol) $\text{CH}_3\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ [10]. Erste Fraktion bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung. Ausbeute 96 mg (6%, bez. auf $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$). Schmp. 117°C (Lit. [3] 119°C). IR (n-Hexan): 2088s, 2057sst, 2036sst, 2017st, 2003m-st, 1998 cm^{-1} , sch (C=O). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 2.41 ppm (d, $^2J(\text{HP})$ 12.5 Hz; PCH_3). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CHCl_3): δ 360.9 ppm (s). (Gef.: C, 24.29; H, 0.59; Fe, 33.89; S, 6.59; Molmasse massenspektrometr. (MS, bez. auf ^{56}Fe) 498. $\text{C}_{10}\text{H}_3\text{Fe}_3\text{O}_9\text{PS}$ ber.: C, 24.13; H, 0.61; Fe, 33.66; S, 6.44%; Molmasse 497.7).

(μ_3 -4-Methoxyphenylphosphido)(μ_3 -thio)tris(tricarbonyleisen)(2Fe-Fe) (II)

Einwaage 2.14 g (10.0 mmol) $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ und 2.41 g (10.0 mmol) 4- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ [11]. Zweite Fraktion bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung. Ausbeute 190 mg (10%, bez. auf $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$). Schmp. 105°C (Lit. [3] 104°C). IR (n-Hexan): 2085s-m, 2055sst, 2035sst, 2015st, 2002m, 1998 cm^{-1} , m (C=O). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 3.86 ppm (s, CH_3O); 6.97 ppm (q, $^4J(\text{HP})$ 1.8 Hz; $^3J(\text{HH})$ 9.0 Hz; C_6H_4); 7.50 ppm (q, $^3J(\text{HP})$ 11.5 Hz; $^3J(\text{HH})$ 9.0 Hz; C_6H_4). $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CHCl_3): δ 359.3 ppm (s). (Gef.: C, 32.70; H, 1.18; Fe, 28.40; S, 5.32; Molmasse massenspektrometr. (FD, bez. auf ^{56}Fe) 590. $\text{C}_{16}\text{H}_7\text{Fe}_3\text{O}_{10}\text{PS}$ ber.: C, 32.58; H, 1.20; Fe, 28.41; S, 5.44%; Molmasse 589.8).

(μ_3 -Phenylphosphido)(μ_3 -thio)tris(tricarbonyleisen)(2Fe-Fe) (III)

Einwaage 2.41 g (10.0 mmol) $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ und 2.11 g (10.0 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{S})\text{Cl}_2$ [12]. Zweite Fraktion bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung. Ausbeute 145 mg (8%, bez. auf $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$). Schmp. 94°C (Lit. [3] 94°C). (Gef.: C, 32.27; H, 0.97; Fe, 30.22; S, 5.47; Molmasse massenspektrometr. (MS, bez. auf ^{56}Fe) 560. $\text{C}_{15}\text{H}_5\text{Fe}_3\text{O}_9\text{PS}$ ber.: C, 32.18; H, 0.90; Fe, 29.93; S, 5.73%; Molmasse 559.8).

*Kristallstrukturen von II, III **

II bildet quaderförmige, dunkelrote Einkristalle, von denen einer mit den ungefähren Abmessungen $0.2 \times 0.3 \times 0.5\text{ mm}^3$ für alle röntgenographischen Untersuchungen ausgewählt wurde. Entsprechend den systematischen Auslöschungen, die sich in Buerger-Präzessionsaufnahmen erkennen liessen, kommen als mögliche Raumgruppen Cc oder $C2/c$ in Frage. Der weitere Verlauf der Strukturbestimmung ergab, dass $C2/c$ die zutreffende Raumgruppe ist. Die Verfeinerung der Gitterkonstanten erfolgte auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer CAD 4 [13] anhand von 25 genau zentrierten Reflexen hoher Beugungswinkel (vgl. Tab. 4). Zur Strukturbestimmung wurden im Beugungswinkelbereich von $\theta = 3\text{--}29^\circ$ mit Mo-K_α -Strahlung (Graphitmonochromator) und ω/θ -Scan 11137 Reflexe registriert. Nach LP- und empirischer Absorptionskorrektur (Psi-Scan) [14] und der Mittelung über

(Fortsetzung s.S. 253)

* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50450, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

TABELLE 2

ORTSKOORDINATEN UND ANISOTROPE TEMPERATURPARAMETER DER ATOME VON II (Standardabweichungen in Klammern). TEMPERATURFAKTOREN B_{ij} SIND ALS 10^4 -FACHE WERTE IN pm^2 ANGEGEBEN UND BEZIEHEN SICH AUF DEN ANSATZ $T = \exp[-1/4(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}kib^*c^*)]$

Atom	x	y	z	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Fe(1)	0.31231(3)	0.09753(6)	0.23095(4)	5.48(3)	4.90(3)	3.39(2)	0.19(3)	1.65(2)	0.06(2)
Fe(2)	0.23920(3)	0.07037(6)	0.33882(4)	4.23(2)	5.48(3)	3.83(2)	0.46(3)	1.38(2)	0.21(3)
Fe(3)	0.38590(3)	-0.03673(6)	0.33343(4)	4.28(3)	5.24(3)	4.15(3)	0.54(3)	1.21(2)	-0.46(3)
S	0.28270(6)	-0.0631(1)	0.27418(7)	4.62(5)	4.86(5)	3.91(4)	0.07(5)	1.10(4)	-0.08(4)
P	0.33892(6)	0.1065(1)	0.37033(7)	4.30(5)	4.81(6)	3.51(4)	0.25(5)	1.30(3)	-0.10(4)
O(11)	0.1957(2)	0.1819(4)	0.1283(2)	9.2(2)	8.9(2)	5.4(2)	3.5(2)	0.6(2)	0.5(2)
O(12)	0.3578(2)	-0.0062(3)	0.0958(2)	9.3(2)	7.1(2)	5.8(1)	0.0(2)	4.5(1)	-0.7(2)
O(13)	0.3864(3)	0.2941(4)	0.2271(3)	15.6(3)	7.7(2)	8.9(2)	-4.5(2)	6.6(2)	-1.0(2)
O(21)	0.1115(2)	0.0379(4)	0.2355(3)	5.9(2)	9.8(3)	9.5(3)	0.2(2)	0.1(2)	-1.1(2)
O(22)	0.2056(2)	0.2757(3)	0.4101(2)	7.4(2)	7.0(2)	6.6(2)	1.6(2)	2.9(1)	-0.8(2)
O(23)	0.2333(2)	-0.0728(4)	0.4770(2)	9.3(2)	10.8(3)	7.2(2)	0.9(2)	3.9(2)	3.9(2)
O(31)	0.4016(2)	-0.1655(4)	0.4853(2)	9.9(3)	7.8(2)	4.7(2)	1.4(2)	0.7(2)	0.5(2)
O(32)	0.5052(2)	0.0777(5)	0.3564(3)	5.6(2)	13.1(3)	10.7(3)	-2.6(2)	2.8(2)	-3.7(3)
O(33)	0.4240(2)	-0.2096(4)	0.2307(3)	8.4(2)	9.3(2)	7.4(2)	2.5(2)	1.7(2)	-3.1(2)
O(40)	0.4632(2)	0.4706(4)	0.5872(3)	13.5(3)	8.2(2)	10.2(2)	-4.6(2)	6.2(2)	-4.1(2)
C(40)	0.4474(4)	0.5773(7)	0.5758(5)	12.2(4)	8.3(4)	14.5(4)	-2.2(4)	7.9(3)	-4.3(4)
C(11)	0.2412(3)	0.1492(5)	0.1710(3)	8.0(3)	5.7(3)	4.2(2)	1.3(2)	2.3(2)	-0.1(2)
C(12)	0.3406(3)	0.0334(5)	0.1482(3)	6.5(2)	5.2(2)	4.7(2)	-0.4(2)	2.4(2)	0.1(2)
C(13)	0.3564(3)	0.2175(5)	0.2290(3)	9.4(3)	6.4(3)	4.5(2)	-0.5(3)	3.1(2)	-0.4(2)
C(21)	0.1607(3)	0.0495(5)	0.2752(3)	5.3(2)	6.6(3)	6.1(2)	0.6(2)	1.7(2)	0.0(2)
C(22)	0.2177(2)	0.1966(5)	0.3807(3)	4.7(2)	6.2(3)	4.6(2)	0.7(2)	1.6(2)	0.8(2)
C(23)	0.2345(2)	-0.0149(5)	0.4244(3)	5.1(2)	7.1(3)	5.6(2)	0.6(2)	2.1(2)	0.6(2)
C(31)	0.3960(3)	-0.1157(5)	0.4269(3)	5.5(2)	5.9(3)	4.8(2)	1.0(2)	0.5(2)	-0.6(2)
C(32)	0.4592(3)	0.0312(5)	0.3483(3)	5.3(2)	7.3(3)	6.2(2)	0.2(2)	1.8(2)	-2.0(2)
C(33)	0.4090(3)	-0.1422(5)	0.2686(3)	5.2(2)	6.8(3)	5.1(2)	0.9(2)	1.0(2)	-0.7(2)
C(41)	0.3759(2)	0.2195(4)	0.4323(3)	4.6(2)	4.9(2)	3.6(2)	0.1(2)	1.7(1)	-0.0(2)
C(42)	0.4243(2)	0.2002(4)	0.4991(3)	5.3(2)	5.5(2)	4.1(2)	-0.6(2)	1.6(2)	-0.3(2)
C(43)	0.4522(3)	0.2810(6)	0.5492(3)	6.9(3)	7.8(3)	4.9(2)	-0.7(3)	1.6(2)	0.0(2)
C(44)	0.4315(3)	0.3927(5)	0.5330(3)	7.3(2)	7.4(3)	6.1(2)	-1.9(2)	4.2(2)	-1.2(2)
C(45)	0.3810(3)	0.4124(5)	0.4637(3)	7.1(2)	5.8(3)	6.0(2)	0.0(2)	3.4(2)	-0.0(2)
C(46)	0.3549(2)	0.3254(5)	0.4162(3)	5.6(2)	5.9(3)	4.4(2)	0.0(2)	1.7(2)	-0.5(2)

TABELLE 3. ORTSKOORDINATEN UND ANISOTROPE TEMPERATURPARAMETER DER ATOME VON III (Standardabweichungen in Klammern). TEMPERATURFAKTOREN B_i SIND ALS 10^4 -FACHE WERTE IN pm^2 ANGEGEBEN UND BEZIEHEN SICH AUF DEN ANSATZ $T = \exp[-1/4(B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + 2B_{12}hka^*b^* + 2B_{13}hla^*c^* + 2B_{23}kib^*c^*)]$. DIE UNABHÄNGIGEN MOLEKÜLE A UND B SIND ANALOG AUFGEBAUT UND DAHER IDENTISCH NUMERIERT

Molekül A	Atom	x	y	z	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
	Fe(1)	-0.07988(5)	0.27018(3)	0.10216(3)	2.30(2)	2.36(2)	2.93(2)	-0.05(1)	0.22(2)	0.98(1)
	Fe(2)	-0.19968(5)	0.37823(3)	0.00542(3)	2.43(2)	2.05(2)	3.52(2)	0.16(1)	0.29(2)	1.06(1)
	Fe(3)	0.06571(5)	0.19834(3)	-0.04557(3)	2.19(2)	2.32(2)	3.33(2)	0.19(1)	0.34(2)	0.97(1)
	S	0.04788(9)	0.35107(5)	0.03647(6)	2.39(3)	2.28(3)	3.47(3)	-0.28(3)	0.23(3)	0.96(2)
	P	-0.17434(9)	0.22729(5)	-0.04544(6)	2.21(3)	2.06(3)	3.21(3)	-0.05(3)	0.03(3)	1.00(2)
	O(11)	-0.1306(3)	0.4269(2)	0.2656(2)	7.1(2)	4.7(1)	4.7(1)	0.7(1)	1.8(1)	-0.4(1)
	O(12)	0.1659(3)	0.1806(2)	0.1861(2)	3.8(1)	4.9(1)	4.5(1)	0.81(9)	-0.39(9)	2.21(8)
	O(13)	-0.3017(3)	0.1558(2)	0.1394(2)	4.2(1)	4.7(1)	6.9(1)	-0.91(9)	1.5(1)	2.70(9)
	O(21)	-0.1739(3)	0.5694(2)	0.1346(2)	5.8(1)	3.0(1)	6.2(1)	-0.1(1)	1.1(1)	-0.3(1)
	O(22)	-0.5248(3)	0.3838(2)	0.0080(2)	2.8(1)	6.3(1)	7.9(1)	0.5(1)	1.0(1)	2.8(1)
	O(23)	-0.1833(3)	0.4200(2)	-0.1650(2)	5.8(1)	4.9(1)	4.5(1)	-0.2(1)	0.1(1)	2.67(8)
	O(31)	0.1043(3)	0.2186(2)	-0.2229(2)	6.3(1)	7.0(1)	4.1(1)	1.0(1)	0.9(1)	2.51(9)
	O(32)	0.0443(4)	-0.0042(2)	-0.1108(3)	6.1(2)	2.4(1)	11.7(2)	0.4(1)	1.1(2)	1.0(1)
	O(33)	0.3824(3)	0.1929(2)	0.0276(2)	2.6(1)	6.7(1)	4.9(1)	0.5(1)	0.08(9)	2.21(9)
	C(11)	-0.1110(4)	0.3671(2)	0.2015(2)	3.3(2)	3.8(1)	4.1(1)	-0.2(1)	0.4(1)	1.6(1)
	C(12)	0.0737(4)	0.2151(2)	0.1510(2)	2.9(1)	3.1(1)	3.3(1)	-0.5(1)	0.2(1)	1.0(1)
	C(13)	-0.2159(4)	0.1999(2)	0.1229(2)	2.9(1)	3.1(1)	4.0(1)	0.3(1)	0.4(1)	1.3(1)
	C(21)	-0.1838(4)	0.4962(2)	0.0858(2)	2.9(1)	3.1(1)	4.3(1)	0.3(1)	0.6(1)	1.3(1)
	C(22)	-0.3987(4)	0.3799(2)	0.0064(2)	3.5(2)	2.8(1)	4.4(1)	0.4(1)	0.4(1)	1.5(1)
	C(23)	-0.1907(4)	0.4046(2)	-0.0986(2)	2.8(1)	2.5(1)	4.2(1)	0.1(1)	-0.1(1)	1.0(1)
	C(31)	0.0903(4)	0.2109(2)	-0.1536(2)	3.2(2)	3.2(1)	3.8(1)	0.5(1)	0.3(1)	0.8(1)
	C(32)	0.0512(4)	0.0747(2)	-0.0847(3)	2.8(2)	3.2(1)	5.7(2)	0.2(1)	0.5(1)	1.1(1)
	C(33)	0.2621(4)	0.1948(2)	-0.0006(2)	3.0(1)	3.3(1)	3.3(1)	0.5(1)	0.8(1)	1.2(1)
	C(41)	-0.3210(3)	0.1447(2)	-0.0988(2)	2.3(1)	2.5(1)	3.0(1)	-0.1(1)	0.2(1)	1.0(1)
	C(42)	-0.3222(4)	0.0581(2)	-0.0953(2)	2.7(1)	3.0(1)	4.4(1)	-0.2(1)	-0.6(1)	1.5(1)
	C(43)	-0.4350(4)	-0.0036(2)	-0.1279(3)	3.9(2)	3.2(1)	5.3(2)	-1.1(1)	-0.6(1)	1.8(1)
	C(44)	-0.5466(4)	0.0194(3)	-0.1859(3)	3.4(2)	4.3(2)	4.1(2)	-1.5(1)	-0.1(1)	1.0(1)
	C(45)	-0.5455(4)	0.1039(3)	-0.2015(2)	2.7(1)	4.8(2)	3.0(1)	-0.3(1)	-0.3(1)	1.3(1)
	C(46)	-0.4337(4)	0.1665(2)	-0.1574(2)	3.1(1)	3.2(1)	2.9(1)	0.1(1)	0.3(1)	1.2(1)

TABELLE 3 (Fortsetzung)

Molekül B											
Atom	x	y	z	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}		
Fe(1)	0.33141(5)	0.31502(3)	0.59608(3)	2.90(2)	3.04(2)	2.75(2)	0.20(2)	0.18(2)	1.02(1)		
Fe(2)	0.57551(5)	0.22549(3)	0.53145(3)	2.75(2)	3.25(2)	3.37(2)	0.36(2)	0.11(2)	1.31(1)		
Fe(3)	0.19591(5)	0.17293(3)	0.46896(3)	2.97(2)	3.18(2)	3.36(2)	-0.26(2)	0.44(2)	0.84(2)		
S	0.3830(1)	0.16415(6)	0.57627(6)	3.71(4)	3.29(3)	3.95(4)	0.16(3)	0.34(3)	1.78(3)		
P	0.3776(1)	0.25337(6)	0.44877(6)	2.64(4)	3.10(3)	2.85(3)	0.07(3)	0.16(3)	1.10(3)		
O(11)	0.4742(3)	0.3735(2)	0.7842(2)	5.3(1)	6.8(1)	3.7(1)	0.6(1)	-0.9(1)	1.1(1)		
O(12)	0.0247(3)	0.3507(2)	0.6459(2)	3.3(1)	6.5(1)	6.6(1)	0.7(1)	0.9(1)	0.7(1)		
O(13)	0.3774(4)	0.4969(2)	0.5758(2)	11.4(2)	3.5(1)	5.6(1)	-1.5(1)	-0.4(1)	1.78(9)		
O(21)	0.7620(3)	0.2232(2)	0.7002(2)	4.1(1)	6.5(1)	4.0(1)	0.6(1)	-0.4(1)	1.7(1)		
O(22)	0.7583(3)	0.3673(2)	0.5045(2)	4.8(1)	6.3(1)	8.9(2)	-1.2(1)	-0.1(1)	4.3(1)		
O(23)	0.7055(4)	0.0626(2)	0.4041(2)	7.2(2)	6.0(2)	5.8(2)	2.0(1)	0.5(1)	-0.6(1)		
O(31)	0.2560(4)	-0.0011(2)	0.3300(3)	11.6(2)	5.0(2)	9.2(2)	-0.7(2)	5.4(2)	-1.4(2)		
O(32)	-0.0396(3)	0.2372(2)	0.3565(2)	4.5(1)	10.8(2)	6.0(1)	0.6(1)	-0.4(1)	3.8(1)		
O(33)	-0.0114(3)	0.1012(2)	0.5667(2)	5.6(1)	5.7(1)	6.3(1)	-1.5(1)	2.4(1)	1.5(1)		
C(11)	0.4186(4)	0.3501(2)	0.7109(2)	3.1(1)	4.1(2)	3.8(1)	0.8(1)	0.6(1)	1.2(1)		
C(12)	0.1425(4)	0.3334(2)	0.6237(2)	3.8(2)	3.7(2)	3.7(2)	0.1(1)	-0.2(1)	0.9(1)		
C(13)	0.3562(5)	0.4265(3)	0.5827(2)	5.3(2)	4.0(2)	3.0(1)	-0.0(2)	0.1(1)	0.7(1)		
C(21)	0.6911(4)	0.2247(2)	0.6353(2)	2.9(1)	3.7(1)	3.9(1)	0.5(1)	0.9(1)	0.9(1)		
C(22)	0.6875(4)	0.3128(3)	0.5149(3)	3.1(2)	4.5(2)	4.8(2)	0.4(1)	-0.2(1)	2.2(1)		
C(23)	0.6545(4)	0.1258(3)	0.4543(3)	3.9(2)	4.6(2)	3.8(2)	0.2(1)	-0.3(1)	1.0(1)		
C(31)	0.2313(5)	0.0670(3)	0.3842(3)	5.1(2)	4.4(2)	5.5(2)	-0.8(2)	1.8(2)	0.6(1)		
C(32)	0.0522(4)	0.2133(3)	0.4011(3)	3.5(2)	5.7(2)	3.8(2)	-0.6(1)	0.4(1)	1.3(1)		
C(33)	0.0654(4)	0.1298(3)	0.5294(3)	3.7(2)	3.3(1)	4.3(2)	-0.4(1)	0.6(1)	0.6(1)		
C(41)	0.3713(4)	0.3156(2)	0.3658(2)	2.6(1)	3.0(1)	2.6(1)	-0.4(1)	-0.3(1)	0.9(1)		
C(42)	0.2615(4)	0.3828(2)	0.3622(2)	3.0(1)	3.9(1)	3.5(1)	0.3(1)	0.2(1)	1.2(1)		
C(43)	0.2598(4)	0.4278(2)	0.2972(2)	4.0(2)	3.7(1)	4.3(2)	0.5(1)	-0.5(1)	1.7(1)		
C(44)	0.3649(4)	0.4063(3)	0.2353(2)	4.6(2)	4.8(2)	3.8(1)	-0.4(1)	0.0(1)	2.3(1)		
C(45)	0.4729(4)	0.3400(3)	0.2378(2)	4.0(2)	5.0(2)	3.8(1)	0.2(1)	1.0(1)	1.7(1)		
C(46)	0.4776(4)	0.2954(2)	0.3035(2)	3.2(1)	3.9(1)	3.5(1)	0.3(1)	0.3(1)	1.6(1)		

die äquivalenten Teile des reziproken Gitters verblieben 3385 Reflexe mit einer Intensität $I \geq 3\sigma(I)$ für die weitere Rechnung.

Mit Multan [15] gelang die Lösung der Struktur. Die Verfeinerung [16] des Strukturmodells mit isotropen Temperaturfaktoren führte auf einen R -Wert von 0.102, unter Berücksichtigung anisotroper Temperaturparameter verbesserte sich der Gütefaktor auf 0.042. Bei der Einbeziehung der H-Atome an ihren berechneten Positionen in die Strukturfaktorrechnung ergab sich schliesslich der endgültige R -Wert von 0.040. Aus *n*-Hexan kristallisiert III ebenfalls in Form von quaderförmigen Einkristallen. Wie Buerger-Präzessionsaufnahmen zeigten, sind die Kristalle im Unterschied zu II jedoch triklin. Für die Messungen auf dem automatischen Einkristalldiffraktometer CAD 4 [13] diente ein Kristall der Abmessungen $0.3 \times 0.3 \times 0.5 \text{ mm}^3$. Die genauen Gitterkonstanten wurden anhand von 25 exakt zentrierten Reflexen bestimmt. Die Registrierung der Intensitäten mit ω/θ -Scan und monochromatischer Mo- K_α -Strahlung erfolgte im Beugungswinkelbereich von $\theta = 3\text{--}22^\circ$. Von 5079 erfassten Reflexen verblieben nach den üblichen Korrekturen (LP-Korrektur, Psi-Scan) [14] 4024 symmetrieunabhängige Reflexe mit einer Intensität $I \geq 3\sigma(I)$. Die Lösung der Struktur erfolgte mit direkten Methoden [15] und Differenzfouriersynthesen. Eine Verfeinerung aller Atome mit isotropen Temperaturfaktoren ergab einen R -Wert von 0.059, die Umwandlung in anisotrope Temperaturparameter und anschliessende Verfeinerung führte auf $R = 0.026$. In diesem Stadium wurden die H-Atompositionen berechnet und die H-Atome in die Strukturfaktorrechnung einbezogen, wobei sich der Gütefaktor auf 0.023 verbesserte. Bei der abschliessenden Verfeinerung unter Einschluss des Extinktionskoeffizienten konvergierte der R -Wert zu 0.021. Die Ortskoordinaten und Temperaturparameter der Atome von II und III finden sich in Tab. 2 und 3.

TABELLE 4
STRUKTURDATEN VON II UND III

	II	III	
Formel	$\text{C}_{16}\text{H}_7\text{Fe}_3\text{O}_{10}\text{PS}$	$\text{C}_{15}\text{H}_5\text{Fe}_3\text{O}_9\text{PS}$	
Molmasse	589.81	559.78	
Kristallklasse	monoklin	triklin	
Raumgruppe	$C2/c$	$P\bar{1}$	
Gitterkonstanten (293 K)			
	<i>a</i>	2197.7(8) pm	901.2(3) pm
	<i>b</i>	1219.8(4) pm	1515.1(4) pm
	<i>c</i>	1660.9(8) pm	1547.8(4) pm
	α	90°	$108.20(4)^\circ$
	β	$103.20(4)^\circ$	$96.18(4)^\circ$
	γ	90°	$87.39(4)^\circ$
	<i>Z</i>	8	4
Zellvolumen	<i>V</i>	$4334.9 \times 10^6 \text{ pm}^3$	$1995.8 \times 10^6 \text{ pm}^3$
Dichte	$d_{\text{ber.}}$	1.807 g cm^{-3}	1.863 g cm^{-3}
Absorptionskoeffizient	μ	21.96 cm^{-1}	23.77 cm^{-1}
Anzahl der Parameter		280	524
R -Wert ($R = \Sigma F_o - F_c / \Sigma F_o $)		0.040	0.021

IR-, NMR- und Massenspektren, Mikroelementaranalysen

IR-Spektren: Beckman IR 12. ^1H (int. Standard TMS)-, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/ D_2O ; Messfrequenz 32.39 MHz)-Spektren: WP 80 der Fa. Bruker. Massenspektren: Varian MAT 711 A. Mikroelementaranalysen: Carlo Erba, Modell 1104. Atomabsorption: Perkin-Elmer, Modell 4000.

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemischen Industrie, danken wir für die finanzielle Förderung dieser Arbeit. Der BASF Aktiengesellschaft und dem Consortium für elektrochemische Industrie GmbH München sind wir für die Überlassung von wertvollem Ausgangsmaterial zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. J. Strähle danken wir für die Bereitstellung der Geräte zur Röntgenstrukturuntersuchung und schliesslich Herrn M. Hummel für seine Mithilfe bei den röntgenographischen Untersuchungen.

Literatur

- 1 E. Lindner, C.-P. Krieg, W. Hiller und D. Hübner, Chem. Ber., im Druck.
- 2 E. Lindner und G.A. Weiss, J. Organomet. Chem., 244 (1983) C9.
- 3 A. Winter, L. Zsolnai und G. Huttner, J. Organomet. Chem., 234 (1982) 337.
- 4 D. Seyferth und H.P. Withers, Jr., Organometallics, 1 (1982) 1294.
- 5 E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne, Chem. Ber., 114 (1981) 3281; E. Lindner, A. Rau und S. Hoehne, J. Organomet. Chem., 218 (1981) 41.
- 6 E. Lindner, F. Bouachir und S. Hoehne, Chem. Ber., 116 (1983) 46.
- 7 L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1968.
- 8 J.R. Huntsman, Diss. Abstr. Int., B 34 (1974) 4897.
- 9 C.H. Wei und L.F. Dahl, Inorg. Chem., 4 (1965) 493.
- 10 F.W. Hoffmann, D.H. Wadsworth und H.D. Weiss, J. Amer. Chem. Soc., 80 (1958) 3945.
- 11 H.Z. Lecher, R.A. Greenwood, K.C. Whitehouse und T.H. Chao, J. Amer. Chem. Soc., 78 (1956) 5018.
- 12 L. Maier, Helv. Chim. Acta, 47 (1964) 120.
- 13 Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD 4 der Firma Enraf Nonius, Delft, Holland.
- 14 A.C.T. North, D.C. Phillips und F.S. Mathews, Acta Crystallogr., Sect. A 24, (1968) 351.
- 15 Multan 11/82, Peter Main et al., Department of Physics, University of York, York, England.
- 16 Structure Determination Package (SDP) von B.A. Frenz & Associates, Inc., College Station, Texas 77840, USA und Enraf-Nonius, Delft, Holland.