

## DIE KRISTALLSTRUKTUR VON TETRACARBONYL(TRI-t-BUTYLPHOSPHIN)EISEN

JOACHIM PICKARDT, LUTZ RÖSCH und HERBERT SCHUMANN\*

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,  
 D-1000 Berlin 12, Strasse des 17. Juni 135 (Deutschland)*

(Eingegangen den 2. September 1975)

### Summary

The crystal structure of tetracarbonyl(tri-*t*-butylphosphine)iron has been determined from a single crystal X-ray study. The compound crystallizes with four molecules in an unit cell of symmetry  $P 2_1 2_1 2_1 - D_2^4$ , with the following parameters: orthorhombic system,  $a = 18.842(7)$ ,  $b = 10.062(4)$ ,  $c = 9.790(2)$  Å. The structure shows a trigonal bipyramide with the phosphine ligand in an axial position and a Fe–P bond length of 2.364(1) Å.

### Zusammenfassung

Die Kristallstruktur von Tetracarbonyl(tri-*t*-butylphosphin)eisen wurde röntgenographisch aus Diffraktometer-Einkristalldaten bestimmt. Die Verbindung kristallisiert mit vier Molekülen in der Elementarzelle der Symmetrie  $P 2_1 2_1 2_1 - D_2^4$ , mit folgenden Parametern: orthorhombisches System,  $a = 18.842(7)$ ,  $b = 10.062(4)$ ,  $c = 9.790(2)$  Å. Die Struktur zeigt eine trigonale Bipyramide mit dem Phosphinliganden in axialer Position und einem Abstand Fe–P von 2.364(1) Å.

### Einleitung

Monosubstitutionsprodukte von Pentacarbonyleisen besitzen in der Regel die Struktur einer trigonalen Bipyramide mit dem neuen Liganden in axialer Position. Pentanlösungen solcher Verbindungen zeigen deshalb im IR-Spektrum im CO-Valenzschwingungsbereich drei Banden. [1-4]. Den gleichen Tatbestand konnten wir auch bei der Aufnahme des IR-Spektrums von Tetracarbonyl(tri-*t*-butylphosphin)eisen, sowie von den entsprechenden Komplexen mit Di(*t*-butyl)-trimethylsilyl-, -germyl- bzw. -stannylphosphin, *t*-Butyl-bis(trimethylsilyl-, -germyl- bzw. -stannyl)phosphin und Tris(trimethylsilyl-, -germyl- bzw. -stannyl)phosphin feststellen [5]. Mit der daraus geschlossenen Symmetrie  $C_{3v}$  für diese Komplexe stehen jedoch die Ergebnisse der Polarisationsmessungen im Raman-

spektrum nicht im Einklang. Anstelle von zwei polarisierten und einer depolarisierten Bande findet man nur eine, nahezu völlig polarisierte und zwei eindeutig depolarisierte Banden, eine Feststellung, die auch von Bigorgne bei seinen Untersuchungen an analogen Tetracarbonyleisen-Komplexen mit Trimethylphosphin-, -arsin und -stibin als fünftem Liganden gemacht wurde [1]. Diese Tatsache, dass sowohl die von den reinen Substanzen im Ramangerät als auch die von deren Nujolsuspensionen im IR-Gerät aufgenommenen Schwingungsspektren mehr als die durch die Symmetrie  $C_{3v}$  geforderte Zahl an CO-Banden aufweisen, verleitete uns früher dazu, diesen Verbindungen die Symmetrie  $C_{2v}$  mit dem Phosphinliganden in äquatorialer Position der trigonalen Bipyramide zuzuordnen [6]. Eine endgültige Entscheidung über dieses Problem wollten wir durch eine Kristallstrukturanalyse gewinnen.

### Experimenteller Teil

Kleine, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von Tetracarbonyltri(*t*-butylphosphin)eisen wurden durch Umkristallisieren aus Pentan erhalten. Aus Oszillations- und Weissenberg-Aufnahmen wurden die ungefähren Gitterkonstanten und die Raumgruppe der Verbindung ermittelt. Die Titelverbindung kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem, aus den Auslöschungen der Reflexe  $h00$ ,  $0k0$  und  $00l$  für  $h$ ,  $k$  bzw.  $l = \text{ungerade}$  ergab sich eindeutig die nichtzentrosymmetrische Raumgruppe  $P 2_1 2_1 2_1 - D_2^4$ .

Da keine Kristalle mit gut ausgebildeten Flächen zur Verfügung standen, wurde für die anschließende Diffraktometermessung ein annähernd sphärisch geformter Kristall ausgewählt, der zu einer Kugel vom Radius 0.25 mm geschliffen wurde. Da die Verbindung etwas luftempfindlich ist, wurde der Kristall, auf einem Glasfaden befestigt, unter Argon in eine Kapillare aus Lindemann-Glas eingeschmolzen. Der Kristall wurde auf einem automatischen Einkristalldiffraktometer Syntex  $P 2_1$  zentriert, dann wurden die Winkellagen von 15 Reflexen gemessen. Aus diesen Winkellagen wurden die Gitterkonstanten der Verbindung bestimmt und nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert:  $a = 18.842(7)$ ,  $b = 10.062(4)$  und  $c = 9.790(2)$  Å. Bei Annahme von vier Formeleinheiten in der Elementarzelle ergibt sich eine röntgenographische Dichte von  $1.32 \text{ g/cm}^3$ , die mit der durch Flotation bestimmten experimentellen Dichte von  $1.25 \text{ g/cm}^3$  gut übereinstimmt.

Die Intensitätsmessung erfolgte mit monochromatischer Mo- $K_\alpha$ -Strahlung (Graphitmonochromator) nach der  $\omega$ -Scan-Methode. Es wurden insgesamt 1859 unabhängige Reflexe mit  $2\theta \leq 50^\circ$  vermessen, von denen 1689 Reflexe mit einer Intensität  $I > 1.96 \sigma(I)$ , worin  $\sigma$  die Standardabweichung der einzelnen Messung bedeutet, als "beobachtet" für die Strukturbestimmung verwendet wurden. Der lineare Absorptionskoeffizient der Verbindung beträgt  $9.3 \text{ cm}^{-1}$ , daraus ergibt sich für den verwendeten Kristall ein  $\mu R$  von 0.23. Es wurde eine entsprechende Absorptionskorrektur für den sphärischen Kristall sowie Lorentz- und Polarisationskorrektur durchgeführt, die Daten wurden in die relativen Strukturamplituden  $|F_o|$  umgerechnet.

Die Strukturbestimmung erfolgte nach der Schweratommethode. Aus einer dreidimensionalen Patterson-Synthese konnten die Koordinaten des Eisenatoms ermittelt werden. Die Koordinaten der übrigen Atome, zunächst mit Ausnahme

der Wasserstoffatome, wurden aus einer Reihe von Differenzfouriersynthesen, gekoppelt mit anschliessenden Least squares-Verfeinerungen, erhalten. Die anisotrope Verfeinerung aller 22 Atome ausser Wasserstoff ergab einen Gütefaktor  $R_1 = \Sigma ||F_o| - |F_c|| / \Sigma |F_o|$  von 0.055 und einen gewichteten Gütefaktor  $R_2 = \{ \Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w|F_o|^2 \}^{1/2}$  von 0.059.

Weiteren Differenzfouriersynthesen konnten die Positionen der Wasserstoffatome entnommen werden. Diese wurden in die endgültigen Verfeinerungsrechnungen einbezogen, wobei jedoch nur die Ortsparameter der Wasserstoffatome variiert wurden, während die Temperaturfaktoren zu  $B = 5.0 \text{ \AA}^2$  angenommen und konstant gehalten wurden. Konvergenz erfolgte schliesslich bei  $R_1 = 0.028$  bzw.  $R_2 = 0.031$ . Eine abschliessende Differenzfouriersynthese zeigte keine Maxima grösser als  $0.5 \text{ e\AA}^{-3}$ .

Alle Rechnungen, einschliesslich Fouriersynthesen und Least-squares-Verfeinerungen (volle Matrix), wurden auf einem Rechner Nova 1200 mit Magnetplattenspeicher (Syntex Strukturbestimmungszusatz XTL) unter Verwendung der entsprechenden Programme des Syntex XTL-Strukturbestimmungspakets vorgenommen.

## Ergebnisse

Die Atomkoordinaten für alle Atome mit Ausnahme der Wasserstoffatome sind in Tabelle 1, die entsprechenden anisotropen Temperaturfaktoren in Tabelle 2 zusammengestellt, die Positionen der Wasserstoffatome sind in Tabelle 3 angegeben. Die aus den Atomkoordinaten berechneten Bindungslängen und

TABELLE 1

ORTSPARAMETER ( $\times 10^4$ ) DER ATOME MIT AUSNAHME DER WASSERSTOFFATOME IN KRISTALLINEM  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$ <sup>a</sup>

| Atom  | x/a     | y/b     | z/c     |
|-------|---------|---------|---------|
| Fe    | 1523(1) | 1960(1) | 3054(1) |
| P     | 1081(1) | 3115(1) | 4976(1) |
| O(1)  | 1301(2) | -752(3) | 4070(3) |
| O(2)  | 2976(2) | 2968(4) | 3301(4) |
| O(3)  | 484(2)  | 3012(4) | 1100(3) |
| O(4)  | 2066(2) | 774(4)  | 558(3)  |
| C(1)  | 1365(2) | 335(4)  | 3763(4) |
| C(2)  | 2392(2) | 2629(4) | 3269(4) |
| C(3)  | 864(2)  | 2650(4) | 1947(4) |
| C(4)  | 1860(2) | 1211(4) | 1552(4) |
| C(11) | 1528(2) | 2545(4) | 6653(3) |
| C(12) | 2329(2) | 2356(5) | 6419(5) |
| C(13) | 1430(3) | 3489(5) | 7856(4) |
| C(14) | 1242(3) | 1166(4) | 7096(5) |
| C(21) | 72(2)   | 2862(4) | 5197(4) |
| C(22) | -208(2) | 3240(5) | 6616(5) |
| C(23) | -113(3) | 1391(5) | 4938(6) |
| C(24) | -351(2) | 3677(6) | 4155(6) |
| C(31) | 1239(2) | 5002(3) | 4811(4) |
| C(32) | 787(3)  | 5870(5) | 5757(5) |
| C(33) | 1094(3) | 5433(4) | 3336(5) |
| C(34) | 2018(2) | 5357(4) | 5092(6) |

<sup>a</sup> Die Standardabweichungen der letzten Dezimale sind in Klammern angegeben.

TABELLE 2. ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN DER ATOME MIT AUSNAHME DER WASSERSTOFFATOME IN KRISTALLINEM  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3^a$ 

| Atom  | $B_{11}$  | $B_{22}$ | $B_{33}$ | $B_{12}$  | $B_{13}$  | $B_{23}$  |
|-------|-----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|
| Fe    | 3.66(2)   | 2.75(2)  | 2.99(2)  | 0.34(2)   | 0.21(2)   | -0.02(2)  |
| P     | 2.73(3)   | 2.36(3)  | 2.56(3)  | -0.22(3)  | 0.06(3)   | 0.22(3)   |
| O(1)  | 9.20(22)  | 2.88(12) | 6.68(16) | -0.80(13) | 0.10(16)  | 0.46(12)  |
| O(2)  | 3.52(12)  | 7.23(17) | 8.13(18) | -0.37(13) | 1.37(12)  | 0.07(18)  |
| O(3)  | 7.77(17)  | 8.29(20) | 4.31(13) | 1.81(20)  | -1.97(14) | 0.22(16)  |
| O(4)  | 11.37(25) | 7.72(19) | 4.15(14) | 4.00(19)  | 1.78(16)  | -0.78(15) |
| C(1)  | 5.45(21)  | 3.63(18) | 4.09(16) | -0.14(16) | -0.06(15) | -0.30(14) |
| C(2)  | 4.41(20)  | 4.27(18) | 4.71(19) | 0.84(15)  | 1.06(16)  | -0.14(15) |
| C(3)  | 5.53(19)  | 4.28(17) | 3.54(15) | 0.66(15)  | 0.19(17)  | -0.60(15) |
| C(4)  | 6.12(21)  | 4.49(20) | 3.98(19) | 1.36(17)  | 0.06(16)  | -0.04(15) |
| C(11) | 4.56(16)  | 3.57(13) | 2.96(14) | -0.69(14) | -0.87(14) | 0.58(11)  |
| C(12) | 4.62(21)  | 5.38(24) | 4.79(20) | 0.42(17)  | -1.63(17) | 0.49(18)  |
| C(13) | 6.70(23)  | 4.69(19) | 3.19(17) | -0.99(19) | -0.72(18) | 0.09(14)  |
| C(14) | 7.81(28)  | 3.95(19) | 3.62(18) | -1.06(18) | -0.94(20) | 1.37(15)  |
| C(21) | 2.85(13)  | 4.07(18) | 4.60(17) | -0.47(13) | 0.21(12)  | -0.02(15) |
| C(22) | 4.03(18)  | 5.60(25) | 5.45(21) | -0.60(18) | 1.33(15)  | -0.39(19) |
| C(23) | 3.95(19)  | 4.97(21) | 5.90(23) | -1.52(16) | 0.35(19)  | -0.63(19) |
| C(24) | 3.50(18)  | 6.70(26) | 5.75(23) | 0.68(19)  | -0.18(17) | 0.36(21)  |
| C(31) | 4.38(16)  | 2.38(13) | 3.66(15) | -0.08(12) | 0.69(13)  | 0.17(12)  |
| C(32) | 5.94(23)  | 3.27(17) | 4.85(19) | 0.12(17)  | 0.94(18)  | -0.20(16) |
| C(33) | 6.64(24)  | 2.96(16) | 4.51(20) | 0.21(18)  | 0.78(18)  | 0.97(15)  |
| C(34) | 5.14(20)  | 3.06(16) | 5.83(21) | -1.33(15) | 1.09(19)  | -0.30(17) |

<sup>a</sup> Die Temperaturfaktoren sind definiert durch den Ausdruck:  $f_t = \exp -1/4(B_{11}h^2a^{*2} + B_{22}k^2b^{*2} + B_{33}l^2c^{*2} + 2B_{12}hka^*b^* + \dots + 2B_{23}klb^*c^*)$ . Die Standardabweichungen der letzten Dezimalen sind in Klammern angegeben.

TABELLE 3. ATOMKOORDINATEN DER WASSERSTOFFATOME ( $\times 10^3$ ) MIT STANDARDABWEICHUNGEN

| Atom <sup>a</sup> | $x/a$  | $y/b$  | $z/c$  |
|-------------------|--------|--------|--------|
| H(121)            | 253(2) | 218(4) | 727(5) |
| H(122)            | 256(2) | 314(5) | 608(4) |
| H(123)            | 244(2) | 174(4) | 575(5) |
| H(131)            | 95(2)  | 368(4) | 802(5) |
| H(132)            | 167(2) | 434(5) | 771(4) |
| H(133)            | 162(2) | 305(4) | 873(5) |
| H(141)            | 150(2) | 93(4)  | 791(5) |
| H(142)            | 135(2) | 54(4)  | 643(5) |
| H(143)            | 69(2)  | 109(4) | 735(4) |
| H(221)            | 2(2)   | 272(4) | 726(5) |
| H(222)            | -70(2) | 319(4) | 646(4) |
| H(223)            | -12(2) | 424(5) | 699(4) |
| H(231)            | 3(2)   | 115(4) | 404(5) |
| H(232)            | -62(2) | 128(4) | 502(4) |
| H(233)            | 13(2)  | 74(5)  | 550(4) |
| H(241)            | -84(2) | 349(4) | 426(4) |
| H(242)            | -20(2) | 342(4) | 330(5) |
| H(243)            | -29(2) | 467(5) | 435(4) |
| H(321)            | 27(2)  | 580(4) | 552(4) |
| H(322)            | 100(2) | 682(5) | 562(4) |
| H(323)            | 88(2)  | 561(4) | 667(5) |
| H(331)            | 140(2) | 504(5) | 273(4) |
| H(332)            | 64(2)  | 526(4) | 305(4) |
| H(333)            | 116(2) | 630(5) | 325(4) |
| H(341)            | 232(2) | 491(5) | 438(4) |
| H(342)            | 220(2) | 518(4) | 602(5) |
| H(343)            | 215(2) | 629(5) | 493(4) |

<sup>a</sup> H(121) bezeichnet das Wasserstoffatom 1 am Kohlenstoffatom C(12) usw.

TABELLE 4

WICHTIGE BINDUNGSLÄNGEN IN KRISTALLINEM  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3^a$ 

| Bindung    | Länge (Å) | Bindung     | Länge (Å) |
|------------|-----------|-------------|-----------|
| Fe—P       | 2.364(1)  | C(11)—C(12) | 1.541(7)  |
| Fe—C(1)    | 1.805(5)  | C(11)—C(13) | 1.543(6)  |
| Fe—C(2)    | 1.784(2)  | C(11)—C(14) | 1.552(7)  |
| Fe—C(3)    | 1.787(3)  | C(21)—C(22) | 1.539(7)  |
| Fe—C(4)    | 1.768(4)  | C(21)—C(23) | 1.545(7)  |
| Mittelwert | 1.786(8)  | C(21)—C(24) | 1.531(7)  |
| C(1)—O(1)  | 1.136(6)  | C(31)—C(32) | 1.526(7)  |
| C(2)—O(2)  | 1.152(6)  | C(31)—C(33) | 1.534(6)  |
| C(3)—O(3)  | 1.153(6)  | C(31)—C(34) | 1.542(6)  |
| C(4)—O(4)  | 1.138(6)  | Mittelwert  | 1.539(3)  |
| Mittelwert | 1.145(5)  |             |           |
| P—C(11)    | 1.926(4)  |             |           |
| P—C(21)    | 1.931(4)  |             |           |
| P—C(31)    | 1.930(4)  |             |           |
| Mittelwert | 1.929(2)  |             |           |

<sup>a</sup> Standardabweichung der letzten Dezimale in Klammern.

-winkel sowie deren Standardabweichungen sind in den Tabelle 4 und 5 aufgeführt. In Tabelle 6 sind die Gleichungen einiger Ebenen ausgewählter Atomgruppen im Molekül und die Entfernungen der restlichen Atome von diesen Ebenen zusammengestellt.

TABELLE 5

WICHTIGE BINDUNGSWINKEL (Grad) IN KRISTALLINEM  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3^a$ 

| Bindung      | Winkel    | Bindung           | Winkel   |
|--------------|-----------|-------------------|----------|
| P—Fe—C(1)    | 94.7(1)   | Fe—P—C(11)        | 112.2(1) |
| P—Fe—C(2)    | 92.5(1)   | Fe—P—C(21)        | 111.8(1) |
| P—Fe—C(3)    | 92.7(1)   | Fe—P—C(31)        | 111.3(1) |
| Mittelwert   | 93.3(7)   | Mittelwert        | 111.8(3) |
| P—Fe—C(4)    | 175.7(1)  | C(11)—P—C(21)     | 107.2(2) |
| C(1)—Fe—C(2) | 116.6(2)  | C(11)—P—C(31)     | 107.2(2) |
| C(1)—Fe—C(3) | 118.2(2)  | C(21)—P—C(31)     | 107.0(2) |
| C(2)—Fe—C(3) | 124.2(2)  | Mittelwert        | 107.1(1) |
| C(1)—Fe—C(4) | 89.6(2)   | C(12)—C(11)—C(13) | 108.2(3) |
| C(2)—Fe—C(4) | 85.9(2)   | C(12)—C(11)—C(14) | 105.8(3) |
| C(3)—Fe—C(4) | 84.9(2)   | C(13)—C(11)—C(14) | 107.4(3) |
| Mittelwert   | 86.8 (14) | C(22)—C(21)—C(23) | 108.0(4) |
| Fe—C(1)—O(1) | 171.7(4)  | C(22)—C(21)—C(24) | 107.0(4) |
| Fe—C(2)—O(2) | 172.7(4)  | C(23)—C(21)—C(24) | 106.6(4) |
| Fe—C(3)—O(3) | 171.2(4)  | C(32)—C(31)—C(33) | 108.0(3) |
| Mittelwert   | 171.9(4)  | C(32)—C(31)—C(34) | 106.9(3) |
| Fe—C(4)—O(4) | 177.2(4)  | C(33)—C(31)—C(34) | 105.9(3) |
|              |           | Mittelwert        | 107.1(3) |

<sup>a</sup> Die Standardabweichungen der letzten Dezimalen sind in Klammern angegeben.

TABELLE 6

EBENEN DURCH AUSGEWÄHLTE ATOMGRUPPEN UND ABSTÄNDE DER ATOME VON DIESEN EBENEN IN KRISTALLINEM  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{P}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$

| Nr. | Atome, durch welche die Ebene definiert ist | Gleichung der Ebene <sup>a</sup>        |  |  |  |  |
|-----|---|---|--|--|--|--|
| I   | C(1), C(2), C(3)                            | $0.359 X - 0.470 Y - 0.806 Z = -2.206$  |  |  |  |  |
| II  | Fe, P, C(1)                                 | $-0.916 X - 0.005 Y - 0.402 Z = -3.839$ |  |  |  |  |
| III | Fe, P, C(2)                                 | $-0.243 X + 0.774 Y - 0.585 Z = -0.920$ |  |  |  |  |
| IV  | Fe, P, C(3)                                 | $0.608 X + 0.767 Y - 0.205 Z = 2.645$   |  |  |  |  |
| V   | C(11), C(21), C(31)                         | $0.353 X - 0.500 Y - 0.791 Z = -5.416$  |  |  |  |  |

| Atom  | Abstände in Å von |          |           |          |         |
|-------|-------------------|----------|-----------|----------|---------|
|       | Ebene I           | Ebene II | Ebene III | Ebene IV | Ebene V |
| Fe    | -0.10             |          |           |          | 3.08    |
| P     | -2.46             |          |           |          | 0.72    |
| O(1)  | 0.23              | 0.00     | -2.59     | -2.55    | 3.51    |
| O(2)  | 0.21              | -2.61    | -0.02     | 2.39     | 3.35    |
| O(3)  | 0.24              | 2.56     | 2.41      | 0.01     | 3.37    |
| O(4)  | 2.80              | 0.05     | 0.26      | 0.21     | 5.97    |
| C(1)  |                   |          | -1.60     | -1.58    | 3.24    |
| C(2)  |                   | -1.59    |           | 1.47     | 3.15    |
| C(3)  |                   | 1.57     | 1.47      |          | 3.15    |
| C(4)  | 1.67              | 0.01     | 0.12      | 0.11     | 4.84    |
| C(11) | -3.22             | -1.43    | -1.61     | -0.26    |         |
| C(12) | -2.40             | -2.72    | -1.99     | 0.55     | 0.81    |
| C(13) | -4.68             | -1.74    | -1.52     | 0.11     | -1.47   |
| C(14) | -3.11             | -1.10    | -2.81     | -1.74    | 0.16    |
| C(21) | -3.20             | 1.65     | 0.14      | -1.40    |         |
| C(22) | -4.69             | 1.58     | -0.25     | -1.71    | -1.47   |
| C(23) | -2.43             | 2.08     | -0.77     | -2.69    | 0.82    |
| C(24) | -3.05             | 2.79     | 1.56      | -1.04    | 0.12    |
| C(31) | -3.12             | -0.22    | 1.49      | 1.67     |         |
| C(32) | -4.58             | 0.19     | 1.83      | 1.63     | -1.47   |
| C(33) | -2.26             | 0.61     | 2.74      | 2.13     | 0.83    |
| C(34) | -2.98             | -1.67    | 1.25      | 2.78     | 0.12    |

Winkel zwischen den Ebenennormalen für die Ebenenpaare (in Grad):  
 I-II 90.1; I-III 88.7; I-IV 88.6; I-V 1.9; II-III 117.0; II-IV 118.5; II-V 90.1; III-IV 55.5;  
 III-V 90.5; IV-V 90.3

<sup>a</sup> X, Y und Z sind orthogonale Koordinaten, gemessen in Å.

Fig. 1 zeigt eine perspektivische Darstellung des Moleküls, die mit dem Programm MOLPLOT [7] gezeichnet wurde. Aus dieser Abbildung ist die Kennzeichnung der Atome, wie sie auch in den Tabelle verwendet wurde, zu entnehmen. Die Wasserstoffatome sind der besseren Übersicht wegen nicht eingezeichnet (die Kennzeichnung der Wasserstoffatome ist in der Fussnote zu Tabelle 3 erläutert).

## Diskussion

Kristallines Tetracarbonyltri(t-butylphosphin)eisen ist aus diskreten Molekülen der Verbindung aufgebaut, die im Gitter nur durch van der Waals-Kräfte zusammengehalten werden.

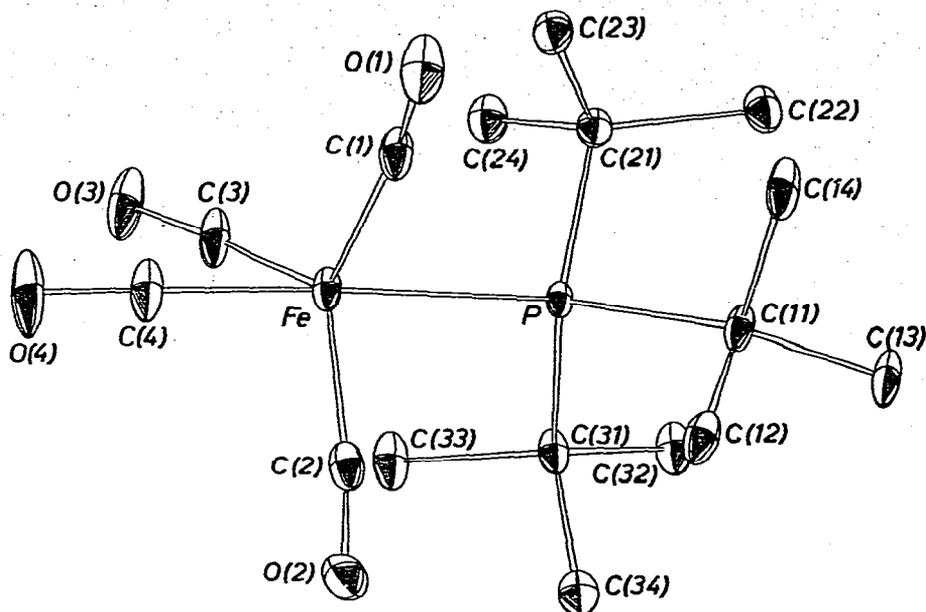


Fig. 1. Perspektivische Darstellung von Tetracarbonyl(tri-t-butylphosphin)eisen.

Die Struktur der Verbindung steht im Einklang mit anderen, bereits bekannten Strukturen von Komplexen  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$  [1,8]. Man kann sich die Verbindung formal durch Ersatz einer axialen CO-Gruppe des Pentacarbonyleisen durch den Tri(t-butyl)phosphine-Liganden entstanden denken. Die erwähnten Untersuchungen an monosubstituierten Eisencarbonylkomplexen zeigten, dass die Struktur der trigonalen Bipyramide in etwa erhalten bleibt und der neue Ligand eine axiale Stellung besetzt. Dies wird durch die vorliegende Röntgenstrukturanalyse der Titelverbindung auch für diesen Fall bestätigt. Das Tetracarbonyleisen-Fragment behält in etwa seine Lokalsymmetrie  $C_{3v}$  bei, jedoch werden die äquatorialen Carbonylgruppen durch den sperrigen Phosphin-Liganden etwas weggedrängt, so dass der Winkel  $\text{P}-\text{Fe}-\text{C}(\text{äq})$  grösser als  $90^\circ$  (Mittelwert  $93.3^\circ$ ) wird. Der Abstand des Eisenatoms von der durch die drei äquatorialen C-Atome definierten Ebene beträgt  $-0.101(1)$  Å (vgl. Tabelle 6). Die Sauerstoffatome der äquatorialen CO-Gruppen werden noch stärker abgestossen, ihr mittlerer Abstand von dieser Ebene beträgt  $0.23$  Å, der Mittelwert der Winkel  $\text{Fe}-\text{C}(\text{äq})-\text{O}(\text{äq})$   $171.9(4)^\circ$ . Die Winkel zwischen den äquatorialen Carbonylgruppen weichen von dem Idealwert in  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $120^\circ$ , zum Teil erheblich ab, zwei Winkel sind mit  $116.6(2)$  bzw.  $118.2(2)^\circ$  für  $\text{C}(1)-\text{Fe}-\text{C}(2)$  bzw.  $\text{C}(1)-\text{Fe}-\text{C}(3)$  kleiner als  $120^\circ$ , der dritte Winkel  $\text{C}(2)-\text{Fe}-\text{C}(3)$  bildet mit  $125.2^\circ$  die Ergänzung zu  $360^\circ$ . Die axiale Carbonylgruppe steht nicht genau senkrecht auf der durch die äquatorialen C-Atome gebildeten Ebene, der Winkel  $\text{C}(\text{äq})-\text{Fe}-\text{C}(4)$  beträgt  $86.8^\circ$  (Mittelwert).

Die Bindungslängen in der  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Gruppe weisen Werte auf, wie sie auch in anderen Eisencarbonylkomplexen gefunden wurden, der mittlere  $\text{Fe}-\text{C}$ -Abstand von  $1.786(8)$  Å und der mittlere  $\text{C}-\text{O}$ -Abstand von  $1.145(5)$  Å sind typische Werte für derartige Bindungen [8,9]. Der Bindungsabstand  $\text{Fe}-\text{P}$  ist mit

2.364(1) Å merklich grösser als der aus der Summe der kovalenten Radien (Fe 1.17 Å, P 1.06 Å) errechnete Abstand von 2.23 Å. Dies deutet darauf hin, dass es sich bei der Fe—P-Bindung um eine  $\sigma$ -Bindung ohne starke  $d_{\pi} \rightarrow d_{\pi}$ -Rückbindungsanteile handelt.

Die Tri(t-butyl)phosphin-Gruppe ist nahezu tetraedrisch gebaut, der mittlere Winkel Fe—P—C ist jedoch mit  $111.8(3)^{\circ}$  grösser als der ideale Tetraederwinkel. Wahrscheinlich sind in erster Linie Abstossungseffekte zwischen den Carbonylgruppen und den t-Butylresten hierfür verantwortlich. Entsprechend ist der mittlere Winkel zwischen dem Phosphoratom und den Kohlenstoffatomen C(11), C(21) und C(31) mit  $107.1(1)^{\circ}$  kleiner als der Tetraederwinkel; es kann jedoch angenommen werden, dass das Phosphoratom nahezu  $sp^3$ -Hybridisierung aufweist. Die Bindungslängen und -winkel innerhalb der t-Butyl-Gruppen entsprechen den zu erwartenden Werten.

### Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Senator für Wirtschaft des Landes Berlin für finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten.

### Literatur

- 1 M. Bigorgne, J. Organometal. Chem., 24 (1970) 211.
- 2 A.F. Clifford und A.K. Mukherjee, Inorg. Chem., 2 (1963) 151.
- 3 F.A. Cotton und R.V. Parish, J. Chem. Soc., (1960) 1440.
- 4 E.O. Fischer, H.J. Beck, C.G. Kreiter, J. Lynch, J. Müller und E. Winkler, Chem. Ber., 105 (1972) 162.
- 5 H. Schumann, L. Rösch, H.J. Kroth, H. Neumann und B. Neudert, Chem. Ber., 108 (1975) 2487.
- 6 H. Schumann, O. Stelzer, U. Niederreuther und L. Rösch, Chem. Ber., 103 (1970) 2350.
- 7 G. Huttner und S. Schelle, MOLPLOT-Programm zum Zeichnen von Strukturen, Techn. Univ. München, 1971.
- 8 G. Huttner und W. Gartzke, Chem. Ber., 105 (1972) 2714.
- 9 F.A. Cotton, V.W. Day und K.I. Hardcastle, J. Organometal. Chem., 92 (1975) 369.