

Chirale Erkennung bei Trisdiimin – Metallkomplexen: 1. Strukturen von Tris-(3,3'-bi-1,2,4-triazin)eisen(II)–Komplexen

J. Breu^{1,*}, K.-J. Range¹ und E. Herdtweck²

¹ Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg, D-93053 Regensburg, Bundesrepublik Deutschland

² Anorganisch-chemisches Institut, Technische Universität München, D-85748 Garching, Bundesrepublik Deutschland

Chiral Recognition Among Trisdiimine – Metal Complexes:

1. Structures of Tris-(3,3'-bi-1,2,4-triazine)iron(II) Complexes

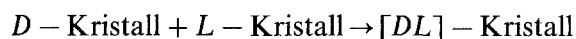
Summary. By cyclo-condensation of β -diketones with oxamididihydrazone 3,3'-bi-triazines with different substituents in 5,5', 6,6'-position and their corresponding iron(II)-trischelates were synthesized. The structures of the complexes tris-(3,3'-bi-1,2,4-triazine, 5,5',6,6'-tetramethyl)iron(II) ditetrachloroferrate(III) and tris-(3,3'-bi-1,2,4-triazine, 5,5',6,6'-tetraphenyl)iron(II) ditetrachloroferrate(III) could be solved by means of single crystal X-ray-analysis. Both complexes crystallize from racemic solutions in an enantiomorphic space group ($P2_13$ and $P2_12_12_1$ respectively) with one molecule in the asymmetric unit, i.e. the rare phenomenon of spontaneous resolution by crystallization is observed. Hence, homochiral intermolecular interactions are strongly preferred over heterochiral ones.

Keywords. Chiral recognition; Chiral discrimination; Spontaneous resolution; Trisdiimine complexes; 3,3'-Bi-triazines; Crystal structures.

Einleitung

Als eine Konsequenz ihrer dissymmetrischen Geometrie unterscheiden sich die Möglichkeiten zur Kristallpackung von Racematen grundlegend von denen der reinen Enantiomeren. Letztere müssen in einer der 66 enantiomorphen Raumgruppen kristallisieren. Ein Racemat kann dagegen prinzipiell in jeder Raumgruppe kristallisieren. Freilich kristallisieren fast alle Racemate in Raumgruppen mit einem inversen Symmetrieelement, d.h. die Elementarzelle enthält beide Antipoden in gleicher Anzahl (wahre Racemate). Bis 1979 waren nur 250 Fälle bekannt, in denen ein Racemat in einer enantiomorphen Raumgruppe kristallisierte, es also bei der Kristallisation zur spontanen Trennung in eine mechanische Mischung von Kristallen der beiden reinen Enantiomere (Konglomerat) gekommen war [1]. Die erste Spaltung eines Racemats (Natriumammoniumtartrat) in seine optisch aktiven Komponenten durch Pasteur [2] mit Hilfe hemihedralearer Flächen ist wohl das berühmteste Beispiel für dieses seltene Phänomen der spontanen Racemattrennung.

Racemische Kristalle sind im allgemeinen stabiler als enantiomerenreine Kristalle, was sich auch in höheren Schmelzpunkten, einer größeren Dichte und einer geringeren Löslichkeit in gegebenem Lösungsmittel für die Racemate niederschlägt [3]. Mit anderen Worten, die Änderung der freien Energie, die mit der „Reaktion“



einhergeht, ist in weitaus den meisten Fällen negativ.

ΔG^ϕ liegt üblicherweise zwischen 0 und -2 kcal mol^{-1} und ist ungefähr proportional zur Differenz der Schmelzpunkte von Racemat und Antipoden [4]. Die Gitterenergie der Racemate ist also höher als die der Enantiomeren. Die Sublimationswärmen großer, neutraler, organischer Moleküle betragen im Vergleich dazu 10 bis 20 kcal mol^{-1} [5].

Die Trennung der Enantiomere erniedrigt die Entropie um $R \ln 2$, die freie Energie erhöht sich um $RT \ln 2$, was bei Raumtemperatur ca. $0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ausmacht [1]. Selbst wenn sonst alle Wechselwirkungen gleich sind, hat das Konglomerat gegenüber dem Racemat dieses Handikap von $0.4 \text{ kcal mol}^{-1}$. Nur wenn die homochiralen intermolekularen Wechselwirkungen gegenüber den heterochiralen Wechselwirkungen so stark bevorzugt werden, daß der Entropieeffekt überkompensiert wird, kann es bei der Kristallisation zur spontanen Racemattrennung kommen.

Die Wahrscheinlichkeit der spontanen Racemattrennung nimmt mit der Erhöhung der Symmetrie zu. Bei Verbindungen mit einer C_2 -Symmetrie ist diese Wahrscheinlichkeit doppelt so hoch wie bei C_1 -Molekülen [6]. Dissymmetrische Trischelat-Metallkomplexe können D_3 -Symmetrie erreichen. Ausgehend von verschiedenen relativen Anordnungen berechneten Kuroda und Mason deshalb die Dispersionsenergie für ein aktives ($\Delta\Delta$) und ein racemisches ($\Delta\Lambda$) Paar eines hypothetischen Tris(butadiendiyl)chelate-Komplexes [6, 7].

Bei dem für die Kristallpackung entscheidenden van der Waals-Kontakt-Abstand ergibt sich aus diesen Berechnungen folgendes Bild:

- Die Packung mit kollinearere C_3 -Achse ist am dichtesten (R_{AB} am kleinsten) für homochirale Säulen. Die Dispersionsenergie ist jedoch höher für racemische Paare mit kollinearere C_3 -Achse.
- Mit parallelen C_3 -Achsen ist nur für das racemische Paar eine ökonomische Packung in der der C_3 -Achse orthogonalen Ebene möglich. Diese Packung erlaubt eine parallele Überlappung benachbarter Propellerblätter.
- Für ein aktives Paar mit paralleler C_2 -Achse ist eine analoge Überlappung nur möglich, wenn die C_3 -Achsen um den Tetraederwinkel oder dessen Ergänzungswinkel zu 180° zueinander verkippt sind.

Die Kristallstrukturen einfacher, ungeladener Komplexe von propellerförmiger Gestalt wie $\text{Cr}(pd)_3$ (pd = Pentan-2,4-dionat = Acetylacetonat) zeigen ein Packungsmuster, das im Einklang mit den theoretischen Energieminima steht [3, 6]. Beide Strukturen sind aufgebaut aus homochiralen Säulen in Richtung der C_3 -Achse. In der racemischen Struktur [8] sind diese Säulen parallel mit alternierender Konfiguration angeordnet, während in der aktiven Struktur [9] benachbarte Säulen um 74° gegeneinander gekippt sind.

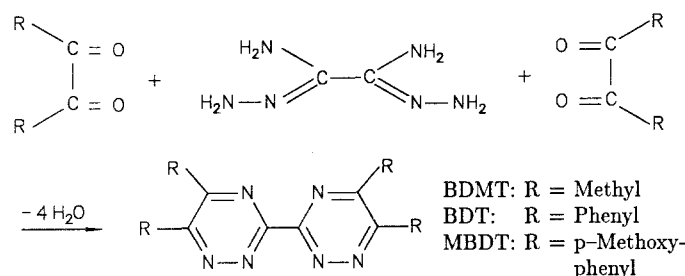
Sobald die Molekülgeometrie etwas komplizierter wird und damit zusätzliche van der Waals–Wechselwirkungen auftreten, wenn die Möglichkeit zu Wasserstoffbrückenbindungen gegeben ist, oder bei Strukturen, die aus geladenen Komplexionen aufgebaut sind, muß jedoch stärker differenziert werden [3, 10]. Die für das idealisierte Modell berechneten Packungsminima sind nur noch bedingt übertragbar.

In der vorliegenden Arbeit werden die Strukturen neu synthetisierter Eisen(II)–Trischelate von 3,3′-Bi-1,2,4-triazinen vorgestellt, bei deren Kristallisation das seltene Phänomen der spontanen Racemattrennung auftritt.

Experimenteller Teil

Synthese der Liganden

3,3′-Bi-1,2,4-triazine sind präparativ seit langem [19] über eine einfache Kondensationsreaktion von Oxamididihydraton mit β -Diketonen in guten Ausbeuten zugänglich (Schema 1). Während Derivate von 2,2′-Bipyridin (*bpy*) nur in aufwendigen und unergiebigsten Synthesen dargestellt werden können [20], ist bei 3,3′-Bi-1,2,4-triazinen damit ein sehr breites Substitutionsmuster durch eine einfache Reaktion realisierbar.



Schema 1.

Die Zwischenstufe Oxamididihydraton wurde durch Umsetzung von Dithiooxamid (Janssen) mit Hydrazinhydrat (Merck) dargestellt [23]. Diese Methode ist wesentlich einfacher und sicherer als die von Dedichen angewandte Darstellung durch Reaktion von Hydrazinhydrat mit Dicyan [19]. 3,3′-Bi-1,2,4-triazin, 5,5′,6,6′-tetramethyl (*BDMT*) [19, 21], 3,3′-Bi-1,2,4-triazin, 5,5′,6,6′-tetraphenyl (*BDT*) [19, 22–24] und 3,3′-Bi-1,2,4-triazin, 5,5′,6,6′-tetraparamethoxyphenyl (*MBDT*) [19, 22–24] wurden nach bzw. analog den angegebenen Literaturvorschriften synthetisiert. Die Ketone Diacetyl, Benzil und Dimethoxybenzil waren handelsübliche Präparate (Merck) und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

3,3′-Bi-1,2,4-triazin, 5,5′,6,6′-tetramethyl (*BDMT*)

Ausb.: 42% gelbe Nadeln. $^1\text{H-NMR}$ (DMF-d_7 , Bruker WM-250): $\delta = 2.70$ ppm (s, 6H, Methyl), 2.81 (s, 6H, Methyl). $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_6$ (213.3). Ber. C 55.54, H 5.59, N 38.86; gef. C 55.72, H 5.35, N 38.68.

3,3′-Bi-1,2,4-triazin, 5,5′,6,6′-tetraphenyl (*BDT*)

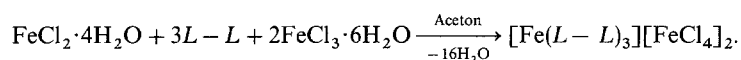
Ausb.: 91% gelbe Kristallbüschel. $^1\text{H-NMR}$ (DMF-d_7 , Bruker WM-250): $\delta = 7.4$ – 7.6 ppm (m, 16H, m,o-Ar-H), 7.7–7.8 (m, 4H, p-Ar-H). $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{N}_6$ (464.5). Ber. C 77.57, H 4.34, N 18.09; gef. C 77.40, H 4.49, N 18.09.

3,3'-Bi-1,2,4-triazin, 5,5',6,6'-tetraparamethoxyphenyl (MBDT)

Ausb.: 91% gelbe Kristallbüschel. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMF-}d_7$, Bruker WM-250): $\delta = 3.89$ ppm (s, 6H, Methoxy), 3.91 (s, 4H, Methoxy), (m, 16H, Ar-H). $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_4$ (584.6). Ber. C 69.85, H 4.83, N 14.37; gef. C 69.61, H 4.56, N 14.32.

Synthese der Eisenkomplexe

Alle drei Liganden bilden mit Fe^{2+} -Salzen tiefrot bis braun gefärbte $[\text{Fe}(L-L)_3]^{2+}$ -Komplexe. Die Reaktion läuft sogar mit Fe^{3+} -Salzen in normaler Sauerstoffatmosphäre ab, arbeiten unter Schutzgas ist nicht erforderlich. Alle Versuche, $[\text{Fe}(\text{BDT})_3]^{2+}$ in kristalliner Form zu erhalten, blieben jedoch lange Zeit erfolglos. Erst beim Versuch, eine heiß gesättigte Lösung in Acetonitril durch Eingießen in warmes Toluol auszufällen, wurde ein kristallines Produkt erhalten. Wie sich später herausstellen sollte, bildete sich unter diesen Bedingungen das komplexe Anion $[\text{FeCl}_4]^-$, das von seiner Geometrie und Größe [25] her ein ideales Gegenion zu sein scheint. Goodwin et al. machten bei der Synthese von $[\text{Fe}(\text{bpdz})_3]^{2+}$ -Komplexen ($\text{bpdz} = 3,3'$ -Bipyridazin) ähnliche Erfahrungen [26]. Setzt man gleich die richtigen Edukte in der entsprechenden Stöchiometrie ein, lassen sich nahezu quantitative Ausbeuten erzielen,



$[\text{Fe}(\text{BDMT})_3][\text{FeCl}_4]_2$

15.9 mmol *BDMT* (3.44 g), 5.3 mmol (1.05 g) $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck) und 10.6 mmol (2.86 g) $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck) werden in 300 ml Aceton 4 h am Rückfluß erhitzt. Die braune Lösung wird über eine G 3- Fritte abgesaugt und am Rotationsverdampfer auf 150 ml eingeengt. Die Lösung wird mit 300 ml Toluol unterschichtet, worauf über Nacht das Produkt in braunen Konglomeraten auskristallisiert. Ausb.: 83% $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{Cl}_6\text{Fe}_3\text{N}_{18}$ (1099.9). Ber. C 32.76, H 3.30, N 22.92; gef. C 32.51, H 3.24, N 22.92.

Für die Strukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch langsames Verdunsten einer konzentrierten Lösung von $[\text{Fe}(\text{BDMT})_3][\text{FeCl}_4]_2$ in Aceton/Ethanol (20:1) in Form gestauchter, brauner Rhombendodekaeder erhalten. Raumgruppe und Zellmetrik wurden an Precessionaufnahmen bestimmt.

$[\text{Fe}(\text{BDT})_3][\text{FeCl}_4]_2$

Die Darstellung und Reinigung erfolgt analog zu der von $[\text{Fe}(\text{BDMT})_3][\text{FeCl}_4]_2$. Das Produkt kristallisiert in Büscheln langer bordeauxfarbener Nadeln. Ausb.: 96% $\text{C}_{90}\text{H}_{60}\text{Cl}_8\text{Fe}_3\text{N}_{18}$ (1844.8). Ber. C 58.60, H 3.28, N 13.67; gef. C 58.76, H 3.48, N 13.27.

Für die Strukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Verdunsten einer konzentrierten Lösung von $[\text{Fe}(\text{BDT})_3][\text{FeCl}_4]_2$ in Aceton/Ethanol (20:1) in Form langer, bordeauxfarbener, hexagonal prismatischer Nadeln erhalten. Raumgruppe und Zellmetrik wurden mit Hilfe von Weissenbergaufnahmen ermittelt.

$[\text{Fe}(\text{MBDT})_3][\text{FeCl}_4]_2$

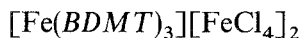
Die Darstellung erfolgt analog zu der von $[\text{Fe}(\text{BDMT})_3][\text{FeCl}_4]_2$. Die rotbraune Lösung wird über eine G 4- Fritte abgesaugt und das Lösungsmittel abgezogen. Das Rohprodukt wird mit Ether gewaschen, bis das Eluat farblos ist, in wenig Methylenchlorid aufgenommen und durch Überschichten mit Ether zur Kristallisation gebracht. Das Produkt fällt in Form sehr kleiner roter Nadeln aus,

die für eine Strukturanalyse aber ungeeignet sind. Ausb.: 94% $C_{102}H_{84}Cl_8Fe_3N_{18}$ (2205.1). Ber. C 55.56, H3.84, N 11.43; gef. C 55.50, H 4.06, N 11.45.

Molekül- und Kristallstruktur

In Tab. 1 sind die Kristalldaten, Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung wiedergegeben. Tab. 2 bis 6 enthalten die Atomkoordinaten und Tab. 7 bis 15 die Bindungslängen und -winkel*. Abb. 1 und 2 zeigen Molekülausschnitte mit dem verwendeten Beschriftungssystem.

$[Fe(BDMT)_3][FeCl_4]_2$ und $[Fe(BDT)_3][FeCl_4]_2$ kristallisieren beide aus racemischer Lösung in einer enantiomorphen Raumgruppe ($P2_13$ bzw. $P2_12_12_1$) mit einem Molekül in der asymmetrischen Einheit, d.h. bei der Kristallisation kommt es zur spontanen Racemattrennung und es liegt ein Konglomerat von Λ - und Δ -Kristallen vor. Die homochiralen intermolekularen Wechselwirkungen werden also gegenüber den heterochiralen Wechselwirkungen stark bevorzugt.



Die Zentralatome von Komplexkation und Komplexanionen sitzen im Einklang mit den Molekülsymmetrien auf der dreizähligen Drehachse. Wie bei $K(+)_589[Ni(phen)_3](-)[Co(C_2O_4)_3] \cdot 2H_2O$ [27] bildet jede Formeleinheit in der Elementarzelle eine Säule alternierend aus Anionen und Kationen. Die vier Säulen bilden 2 Paare mit paralleler C_3 -Achse, die beiden Paare sind um den Tetraederwinkel zueinander verkippt. Im Einklang mit den Ergebnissen von Kuroda und Mason [6, 7] ergeben sich senkrecht zur C_3 -Achse homochirale Schichten aus Komplexkationen, deren C_3 -Achsen um den Tetraederwinkel zueinander verkippt sind (Abb. 3, 4).

Bedingt durch die dreizählige Symmetrie werden alle drei großen Kavitäten des Komplexkations, die bei der oktaedrischen Koordinierung des Zentralatoms durch die drei blattförmigen Chelatliganden entstehen, bereits durch ein Komplexanion (Fe2) besetzt. Das zweite Anion (Fe3) sitzt in einer „staggered“-Anordnung in der kleineren Mulde entlang der C_3 -Achse (Abb. 5). Der Abstand von Fe3 zum Zentralatom ist erheblich länger als der von Fe2 ($6.604(2) \text{ \AA} > 6.147(2) \text{ \AA}$).

Während das Fe2-Anion in einem kleinen würfelförmigen Käfig, der durch die 6 Propellerblätter der 3 benachbarten Kationen aufgespannt wird, „festsitzt“ (Abb. 4), hat das Fe3-Anion wesentlich mehr Bewegungsfreiheit in der Kristallpackung, was sich in einer großen „rigid-body“-Schwingung und den daraus resultierenden großen Temperaturfaktoren äußert.

Die beiden Komplexanionen, $[FeCl_4]^-$, sind nahezu ideale Tetraeder. Die gefundenen Bindungswinkel und -abstände bewegen sich im Rahmen der bisher für dieses Molekül beobachteten Geometrien [28].

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 57665, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.

Tabelle 1. Kristalldaten, Angaben zur Messung der Reflexintensitäten und zur Strukturbestimmung

	[Fe(BDMT) ₃][FeCl ₄] ₂	[Fe(BDT) ₃][FeCl ₄] ₂
Meßgerät:	Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius, CAD-4	
Meßtemperatur:	(−56 ± 3) °C	(−110 ± 5) °C
Meßstrahlung:	MoK _α , λ = 0.71069 Å	CuK _α , λ = 1.54185 Å
Monochromator:	Graphit	Graphit
Kristallgröße:	0.57 × 0.51 × 0.51 mm ³	0.46 × 0.27 × 0.32 mm ³
Kristallfarbe und -habitus:	rostbraun, Rombendodekaeder	bordeauxfarben, hexagonales Prisma
Meßbereich:	1.0° < θ < 30.0°	1.0° < θ < 65.0°
hkl-Wertebereich:	0 ≤ h ≤ 24, 0 ≤ k ≤ 24, 0 ≤ l ≤ 24	0 ≤ h ≤ 21, 0 ≤ k ≤ 21, 0 ≤ l ≤ 32
Meßmodus:	ω/2θ-Scan	ω/2θ-Scan
Meßzeit:	maximal 60 s	maximal 90 s
Scanbreite:	(0.90 + 0.35 tan θ) °	(1.00 + 0.30 tan θ) °
sin θ _{max} · λ ^{−1} :	0.704 Å ^{−1}	0.588 Å ^{−1}
Kristallsystem; Raumgruppe:	kubisch; P2 ₁ 3 (Nr. 198)	orthorhombisch P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ (Nr. 19)
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung:	25; 14.7° < 2θ < 24.0°	25; 80.0° < 2θ < 94.1°
Gitterkonstanten:	a = 17.143(1) Å, α = 90° b = 17.143(1) Å, β = 90° c = 17.143(1) Å, γ = 90° V = 5038.4(2) Å ³	a = 17.951(1) Å, α = 90° b = 18.194(1) Å, β = 90° c = 27.556(1) Å, γ = 90° V = 8999.8(8) Å ³
Formel:	C ₃₀ H ₃₆ Cl ₈ Fe ₃ N ₁₈	C ₉₀ H ₆₀ Cl ₈ Fe ₃ N ₁₈
Molgewicht der Formeleinheit:	1099.9 a.m.u.	1844.8 a.m.u.
Z:	4	4
Röntgendichte:	D _x = 1.45 g cm ^{−3}	D _x = 1.36 g cm ^{−3}
F(000):	2223	3760
linearer Absorptionskoeffizient μ:	13.2 cm ^{−1}	65.2 cm ^{−1}
Reflexe, gemessene:	7993	8386
ausgelöscht:	36	38
symmetrieunabhängige, zur Verfeinerung verwandte:	2665	7566
Atomformfaktoren:	für Neutralatome [11], anomale Dispersion berücksichtigt [12]	
Lösung:	„Direkte Methode“, Differenzfouriersynthesen	
Verfeinerung:	Minimieren von ∑w(F _o − F _c) ²	
Verwendete Programme:	[13–17]	
Zahl der verfeinerten Parameter:	190	jeweils 856 in drei sich überlappenden Blöcken
Wasserstoffatome:	Die Wasserstofflagen wurden in idealer Geometrie (d _{C-H} = 0.95 Å) berechnet und mit festem (U _{iso} = 0.05 Å ²) kollektiven isotropen Temperaturfaktor in die Strukturrechnung einbezogen und als „rigid group“ verfeinert.	Die Wasserstofflagen wurden in idealer Geometrie (d _{C-H} = 0.95 Å) berechnet und mit festem (U _{iso} = 0.05 Å ²) kollektiven isotropen Temperaturfaktor in die Strukturrechnung einbezogen, aber nicht verfeinert.

Tabelle 1. (Fortsetzung)

	[Fe(BDMT) ₃][FeCl ₄] ₂	[Fe(BDT) ₃][FeCl ₄] ₂
Absorptionskorrektur:	Numerische Absorptionskorrektur mit DIFABS [18]	Empirische Absorptionskorrektur auf der Basis von ψ -Scan Daten
Korrekturfaktoren:	$C_{\min} = 0.748$; $C_{\max} = 1.193$	$C_{\min} = 0.8772$; $C_{\max} = 0.9997$
Restelektronendichten:	$\Delta_{\rho\min}: -0.56 \text{ \AA}^{-3}$ $\Delta_{\rho\max}: 1.04 \text{ \AA}^{-3}$	$\Delta_{\rho\min}: -0.45 \text{ \AA}^{-3}$ $\Delta_{\rho\max}: 0.45 \text{ \AA}^{-3}$
$\Delta_{\max} \cdot \sigma^{-1}$:	≤ 0.018	≤ 0.004
Gewichtung:	$w = 1.9007 \cdot (\sigma_F^2 + 0.0001 \cdot F^2)^{-1}$	$w = 0.7563 \cdot \sigma_F^{-2}$
R_{merge} :	0.018	keine Mittelung
$R = \sum(F_o - F_c) / \sum F_o $:	0.073	0.057
$R_w = \sum w(F_o - F_c)^2 / \sum F_o^2$:	0.058	0.034
Enantiomorphe Aufstellung:	$R = 0.079$; $R_w = 0.065$	$R = 0.127$; $R_w = 0.095$

Tabelle 2. [Fe(BDMT)₃][FeCl₄]₂, Ortsparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (\AA^2)

	x/a	y/b	z/c	U_{eq}^a
Fe1	0.3948(1)	0.3948(1)	0.3948(1)	0.0289(1)
Fe2	0.8393(1)	0.8393(1)	0.8393(1)	0.0375(2)
Cl1	0.9132(1)	0.9132(1)	0.9132(1)	0.0555(3)
Cl2	0.9135(1)	0.7739(1)	0.7592(1)	0.0596(5)
Fe3	0.1724(1)	0.1724(1)	0.1724(1)	0.0526(2)
Cl3	0.0996(1)	0.0996(1)	0.0996(1)	0.1050(7)
Cl4	0.2854(1)	0.1859(2)	0.1157(2)	0.0910(8)
N11	0.3990(3)	0.2818(3)	0.3997(3)	0.0324(10)
N12	0.3991(3)	0.2362(3)	0.3354(3)	0.0347(10)
C13	0.3971(4)	0.1595(3)	0.3472(4)	0.0380(14)
C14	0.3922(4)	0.1284(4)	0.4228(4)	0.0389(15)
N15	0.3956(3)	0.1736(3)	0.4841(3)	0.0410(12)
C16	0.3999(3)	0.2496(3)	0.4704(3)	0.0311(12)
C17	0.4039(5)	0.1112(4)	0.2742(5)	0.0559(19)
C18	0.3857(5)	0.0436(4)	0.4378(6)	0.0607(22)
N21	0.4032(3)	0.3807(3)	0.5063(3)	0.0339(11)
N22	0.4085(3)	0.4419(3)	0.5558(3)	0.0440(13)
C23	0.4205(4)	0.4239(5)	0.6306(4)	0.0495(18)
C24	0.4276(4)	0.3465(5)	0.6570(4)	0.0570(22)
N25	0.4198(3)	0.2881(4)	0.6062(3)	0.0494(14)
C26	0.4082(4)	0.3084(4)	0.5315(3)	0.0348(14)
C27	0.4276(6)	0.4901(6)	0.6874(5)	0.0833(29)
C28	0.4414(6)	0.3291(7)	0.7411(4)	0.0915(32)

$$^a U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \vec{a}_i \vec{a}_j$$

Tabelle 3. [Fe(BDT)₃][FeCl₄]₂, Ortsparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (Å²), Zentralatom und Anionen

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> _{eq} ^a
Fe1	0.4414(1)	0.4350(0)	0.4882(0)	0.0152(2)
Fe2	0.4902(1)	0.6766(1)	0.3705(0)	0.0283(3)
Cl1	0.4462(1)	0.7790(1)	0.4009(1)	0.0466(5)
Cl2	0.5641(1)	0.6257(1)	0.4234(1)	0.0380(4)
Cl3	0.5548(1)	0.6928(1)	0.3046(1)	0.0520(5)
Cl4	0.3944(1)	0.6053(1)	0.3549(1)	0.0477(5)
Fe3	0.1818(1)	0.2656(1)	0.4817(0)	0.0316(3)
Cl5	0.2030(1)	0.3822(1)	0.4947(1)	0.0365(4)
Cl6	0.0755(1)	0.2537(1)	0.4441(1)	0.0443(5)
Cl7	0.2665(1)	0.2158(1)	0.4348(1)	0.0496(5)
Cl8	0.1812(1)	0.2097(1)	0.5520(1)	0.0529(5)

$$^a U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \vec{a}_i \vec{a}_j$$

Tabelle 4. [Fe(BDT)₃][FeCl₄]₂, Ortsparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (Å²), Ligand *a*

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U</i> _{eq} ^a
N11a	0.3607(2)	0.4538(2)	0.4437(2)	0.0156(11)
N12a	0.3430(2)	0.4094(2)	0.4075(2)	0.0206(12)
C13a	0.2849(3)	0.4280(3)	0.3784(2)	0.0214(14)
C14a	0.2393(3)	0.4879(3)	0.3936(2)	0.0210(14)
N15a	0.2641(3)	0.5360(2)	0.4252(2)	0.0214(12)
C16a	0.3286(3)	0.5195(3)	0.4472(2)	0.0165(14)
N21a	0.4314(2)	0.5372(2)	0.4968(1)	0.0154(11)
N22a	0.4791(2)	0.5806(2)	0.5209(1)	0.0182(12)
C23a	0.4631(3)	0.6505(3)	0.5290(2)	0.0180(14)
C24a	0.3897(3)	0.6770(3)	0.5197(2)	0.0242(17)
N25a	0.3455(2)	0.6370(2)	0.4906(2)	0.0190(12)
C26a	0.3688(3)	0.5697(3)	0.4793(2)	0.0181(14)
C31a	0.2817(3)	0.3849(3)	0.3332(2)	0.0240(15)
C32a	0.3211(3)	0.3194(3)	0.3289(2)	0.0330(17)
C33a	0.3259(4)	0.2823(3)	0.2854(2)	0.0419(18)
C34a	0.2896(4)	0.3095(4)	0.2448(2)	0.0419(19)
C35a	0.2499(4)	0.3731(4)	0.2486(2)	0.0391(20)
C36a	0.2454(3)	0.4103(3)	0.2918(2)	0.0334(17)
C41a	0.1614(3)	0.4986(3)	0.3759(2)	0.0261(16)
C42a	0.1117(4)	0.4404(4)	0.3756(2)	0.0406(18)
C43a	0.0375(4)	0.4526(4)	0.3635(3)	0.0599(24)
C44a	0.0152(4)	0.5220(5)	0.3535(3)	0.0662(27)
C45a	0.0629(4)	0.5808(4)	0.3529(2)	0.0577(22)
C46a	0.1383(3)	0.5682(4)	0.3652(2)	0.0372(17)
C51a	0.5262(3)	0.6942(3)	0.5463(2)	0.0235(15)

Tabelle 4. (Fortsetzung)

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U_{eq}^a
C52a	0.5788 (4)	0.6636 (3)	0.5787 (2)	0.0432(20)
C53a	0.6433 (4)	0.7017 (4)	0.5893 (3)	0.0561(24)
C54a	0.6565 (4)	0.7699 (4)	0.5693 (3)	0.0548(25)
C55a	0.6058 (4)	0.8012 (3)	0.5384 (2)	0.0475(22)
C56a	0.5400 (3)	0.7627 (3)	0.5273 (2)	0.0371(19)
C61a	0.3561 (3)	0.7421 (3)	0.5417 (2)	0.0256(17)
C62a	0.3730 (3)	0.7624 (3)	0.5888 (2)	0.0350(17)
C63a	0.3323 (4)	0.8166 (4)	0.6117 (2)	0.0478(20)
C64a	0.2744 (4)	0.8507 (4)	0.5891 (3)	0.0506(23)
C65a	0.2585 (4)	0.8337 (4)	0.5407 (3)	0.0501(24)
C66a	0.2985 (3)	0.7784 (3)	0.5182 (2)	0.0383(19)

$$^a U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \vec{a}_i \vec{a}_j$$

Tabelle 5. [Fe(BDT)₃][FeCl₄]₂, Ortsparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (Å²), Ligand *b*

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U_{eq}^a
N11b	0.4365 (2)	0.3300 (2)	0.4833 (1)	0.0159(11)
N12b	0.4617 (2)	0.2895 (2)	0.4463 (1)	0.0175(12)
C13b	0.4552 (3)	0.2168 (3)	0.4480 (2)	0.0170(14)
C14b	0.4282 (3)	0.1813 (3)	0.4910 (2)	0.0182(14)
N15b	0.3997 (2)	0.2216 (2)	0.5258 (2)	0.0182(12)
C16b	0.4014 (3)	0.2941 (3)	0.5200 (2)	0.0160(14)
N21b	0.3734 (2)	0.4157 (2)	0.5405 (2)	0.0155(12)
N22b	0.3334 (2)	0.4671 (2)	0.5613 (2)	0.0202(12)
C23b	0.2874 (3)	0.4474 (3)	0.5976 (2)	0.0209(16)
C24b	0.2941 (3)	0.3766 (3)	0.6188 (2)	0.0204(14)
N25b	0.3313 (2)	0.3242 (2)	0.5940 (2)	0.0202(12)
C26b	0.3666 (3)	0.3456 (3)	0.5536 (2)	0.0197(14)
C31b	0.4736 (3)	0.1799 (3)	0.4022 (2)	0.0224(15)
C32b	0.5314 (3)	0.2055 (3)	0.3732 (2)	0.0327(17)
C33b	0.5460 (4)	0.1745 (3)	0.3279 (2)	0.0398(19)
C34b	0.5046 (4)	0.1172 (3)	0.3114 (2)	0.0427(22)
C35b	0.4455 (4)	0.0911 (3)	0.3392 (2)	0.0373(18)
C36b	0.4313 (3)	0.1215 (3)	0.3846 (2)	0.0316(16)
C41b	0.4346 (4)	0.1028 (3)	0.5003 (2)	0.0252(18)
C42b	0.4960 (4)	0.0610 (3)	0.4883 (2)	0.0374(18)
C43b	0.4988 (4)	−0.0123 (4)	0.5004 (2)	0.0583(24)
C44b	0.4396 (5)	−0.0450 (3)	0.5255 (2)	0.0651(32)
C45b	0.3807 (4)	−0.0040 (4)	0.5377 (2)	0.0503(24)
C46b	0.3761 (4)	0.0699 (3)	0.5264 (2)	0.0340(17)
C51b	0.2327 (3)	0.5054 (3)	0.6086 (2)	0.0238(17)

Tabelle 5. (Fortsetzung)

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U_{eq}^a
C52b	0.2522(3)	0.5787(3)	0.6063(2)	0.0341(18)
C53b	0.2007(4)	0.6345(3)	0.6088(2)	0.0505(22)
C54b	0.1258(4)	0.6157(4)	0.6143(2)	0.0495(21)
C55b	0.1059(4)	0.5433(4)	0.6182(2)	0.0446(19)
C56b	0.1569(3)	0.4872(3)	0.6153(2)	0.0299(16)
C61b	0.2675(3)	0.3541(3)	0.6676(2)	0.0226(15)
C62b	0.2492(4)	0.4059(3)	0.7026(2)	0.0377(18)
C63b	0.2289(4)	0.3819(4)	0.7488(2)	0.0425(19)
C64b	0.2270(4)	0.3080(4)	0.7598(2)	0.0416(19)
C65b	0.2450(3)	0.2572(3)	0.7247(2)	0.0389(18)
C66b	0.2653(3)	0.2798(3)	0.6792(2)	0.0298(16)

$$^a U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \vec{a}_i \vec{a}_j$$

Tabelle 6. [Fe(BDT)₃][FeCl₄]₂, Ortsparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren (Å²), Ligand *c*

	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U_{eq}^a
N11c	0.5166(2)	0.4434(2)	0.4392(1)	0.0142(12)
N12c	0.5036(2)	0.4371(2)	0.3924(1)	0.0188(12)
C13c	0.5613(3)	0.4402(3)	0.3614(2)	0.0187(13)
C14c	0.6350(3)	0.4573(3)	0.3792(2)	0.0184(15)
N15c	0.6474(2)	0.4607(2)	0.4266(2)	0.0187(11)
C16c	0.5879(3)	0.4509(3)	0.4554(2)	0.0154(15)
N21c	0.5279(2)	0.4323(2)	0.5289(1)	0.0140(12)
N22c	0.5263(2)	0.4183(2)	0.5766(2)	0.0196(12)
C23c	0.5889(3)	0.4277(3)	0.6021(2)	0.0181(15)
C24c	0.6519(3)	0.4608(3)	0.5799(2)	0.0219(15)
N25c	0.6544(2)	0.4662(2)	0.5319(2)	0.0192(12)
C26c	0.5927(3)	0.4491(3)	0.5081(2)	0.0177(14)
C31c	0.5432(3)	0.4210(3)	0.3110(2)	0.0192(14)
C32c	0.4815(3)	0.4515(3)	0.2884(2)	0.0309(16)
C33c	0.4617(3)	0.4280(4)	0.2422(2)	0.0354(18)
C34c	0.5020(4)	0.3741(3)	0.2198(2)	0.0337(18)
C35c	0.5632(4)	0.3431(3)	0.2416(2)	0.0317(17)
C36c	0.5844(3)	0.3672(3)	0.2875(2)	0.0273(15)
C41c	0.6970(3)	0.4726(3)	0.3462(2)	0.0237(15)
C42c	0.6909(3)	0.5231(3)	0.3093(2)	0.0334(17)
C43c	0.7521(4)	0.5400(4)	0.2804(2)	0.0528(24)
C44c	0.8192(4)	0.5036(5)	0.2883(2)	0.0633(29)
C45c	0.8263(4)	0.4518(4)	0.3245(3)	0.0537(26)
C46c	0.7652(4)	0.4376(4)	0.3551(2)	0.0381(19)
C51c	0.5836(3)	0.3986(3)	0.6519(2)	0.0270(17)

Tabelle 6. (Fortsetzung)

	x/a	y/b	z/c	U_{eq}^a
C52c	0.5183 (4)	0.4086 (4)	0.6791 (2)	0.0546 (25)
C53c	0.5111 (4)	0.3764 (5)	0.7239 (2)	0.0718 (30)
C54c	0.5666 (5)	0.3323 (5)	0.7422 (2)	0.0787 (32)
C55c	0.6301 (4)	0.3213 (4)	0.7157 (2)	0.0539 (22)
C56c	0.6393 (3)	0.3541 (3)	0.6709 (2)	0.0336 (17)
C61c	0.7142 (3)	0.4974 (3)	0.6061 (2)	0.0243 (15)
C62c	0.7062 (4)	0.5237 (3)	0.6530 (2)	0.0369 (18)
C63c	0.7639 (4)	0.5665 (4)	0.6731 (2)	0.0517 (23)
C64c	0.8274 (4)	0.5814 (4)	0.6465 (3)	0.0575 (23)
C65c	0.8339 (4)	0.5555 (4)	0.6002 (2)	0.0470 (20)
C66c	0.7780 (4)	0.5136 (3)	0.5797 (2)	0.0361 (17)

$$^a U_{eq} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \vec{a}_i \vec{a}_j$$

Tabelle 7. $[\text{Fe}(\text{BDMT})_3][\text{FeCl}_4]_2$, Bindungswinkel ($^\circ$) und -abstände (\AA) um das Zentralatom

Fe1	N11	N21	N11'	N21'
N11	1.940 (5)	80.2 (2)	94.5 (2)	171.6 (2)
N21	2.494 (7)	1.932 (5)	92.5 (2)	93.4 (2)
N11'	2.850 (7)	2.797 (7)	1.940 (5)	80.2 (2)
N21'	3.862 (7)	2.812 (7)	2.494 (7)	1.932 (5)

Symmetrie-Code: (') y, z, x

Mittlerer Fe–N-Abstand: 1.936

„Ligand-bite“-Winkel: 80.2

Mittlerer „ligand-bite“: 1.29

Tabelle 8. $[\text{Fe}(\text{BDMT})_3][\text{FeCl}_4]_2$, Bindungswinkel ($^\circ$) und -abstände (\AA), Anionen

Fe2	Cl1	Cl2	Cl2'
Cl1	2.194 (2)	108.9 (1)	108.9 (1)
Cl2	3.560 (2)	2.182 (2)	110.1 (1)
Cl2'	3.560 (2)	3.576 (2)	2.182 (2)
Fe3	Cl3	Cl4	Cl4'
Cl3	2.162 (2)	108.5 (1)	108.5 (1)
Cl4	3.523 (3)	2.180 (3)	110.4 (1)
Cl4'	3.523 (3)	3.581 (3)	2.180 (3)

Symmetrie-Code: (') y, z, x

Mittlerer Fe–Cl-Abstand: 2.180

Tabelle 9. $[\text{Fe}(\text{BDMT})_3][\text{FeCl}_4]_2$, Bindungswinkel der Liganden(Å), Kation–Anionen-Abstände

N11–N12	1.351 (7)	N21–N22	1.352 (7)
N11–C16	1.332 (7)	N21–C26	1.315 (8)
N12–C13	1.331 (7)	N22–C23	1.335 (9)
C13–C14	1.404 (10)	C23–C24	1.407 (12)
C13–C17	1.505 (10)	C23–C27	1.500 (12)
C14–N15	1.307 (9)	C24–N25	1.334 (10)
C14–C18	1.481 (10)	C24–C28	1.491 (10)
N15–C16	1.326 (7)	N25–C26	1.342 (7)
C16–C26	1.461 (8)	Fe1–Fe2	6.147 (2)
		Fe1–Fe3	6.604 (2)

Tabelle 10. $[\text{Fe}(\text{BDMT})_3][\text{FeCl}_4]_2$, Bindungswinkel der Liganden (°)

Fe1–N11–N12	122.8 (4)	Fe1–N21–N22	121.9 (4)
Fe1–N11–C16	117.0 (4)	Fe1–N21–C26	116.6 (4)
N12–N11–C16	120.2 (5)	N22–N21–C26	121.4 (5)
N11–N12–C13	116.6 (5)	N21–N22–C23	115.7 (5)
N12–C13–C14	121.1 (6)	N22–C23–C24	122.7 (7)
N12–C13–C17	114.5 (6)	N22–C23–C27	117.5 (7)
C14–C13–C17	124.3 (6)	C24–C23–C27	119.8 (7)
C13–C14–N15	121.0 (6)	C23–C24–N25	119.3 (7)
C13–C14–C18	122.5 (6)	C23–C24–C28	120.9 (7)
N15–C14–C18	116.5 (6)	N25–C24–C28	119.8 (7)
C14–N15–C16	116.3 (5)	C24–N25–C26	116.3 (6)
N11–C16–N15	124.6 (5)	C16–C26–N21	114.1 (5)
N11–C16–C26	111.6 (5)	C16–C26–N25	121.3 (6)
N15–C16–C26	123.8 (5)	N21–C26–N25	124.6 (6)

Tabelle 11. $[\text{Fe}(\text{BDT})_3][\text{FeCl}_4]_2$, Bindungswinkel (°) und -abstände (Å) um das Zentralatom

Fe1	N11a	N21a	N11b	N21b	N11c	N21c
N11a	1.929 (5)	80.4 (2)	95.6 (2)	91.8 (2)	93.8 (2)	170.2 (2)
N21a	2.461 (6)	1.883 (4)	171.3 (2)	91.5 (2)	94.4 (2)	91.7 (1)
N11b	2.849 (5)	3.789 (5)	1.917 (4)	80.9 (2)	93.6 (1)	93.0 (1)
N21b	2.765 (8)	2.724 (5)	2.490 (6)	1.921 (5)	172.4 (2)	94.1 (2)
N11c	2.808 (5)	2.788 (5)	2.793 (5)	3.822 (6)	1.915 (3)	81.0 (1)
N21c	3.831 (6)	2.725 (5)	2.781 (5)	2.808 (5)	2.488 (4)	1.916 (4)

Mittlerer Fe–N-Abstand: 1.914

„Ligand-bite“-Winkel: 80.8

Mittlerer „ligand-bite“: 1.30

Tabelle 12. $[\text{Fe}(\text{BDT})_3][\text{FeCl}_4]_2$, Bindungswinkel ($^\circ$) und -abstände (\AA), Anionen

Fe2	Cl1	Cl2	Cl3	Cl4
Cl1	2.190(3)	109.0(1)	113.4(1)	107.2(1)
Cl2	3.556(3)	2.178(3)	107.0(1)	110.9(1)
Cl3	3.647(3)	3.498(4)	2.175(3)	109.5(1)
Cl4	3.530(3)	3.603(3)	3.570(3)	2.197(3)
Fe3	Cl5	Cl6	Cl7	Cl8
Cl5	2.185(3)	109.1(1)	112.2(1)	107.9(1)
Cl6	3.557(3)	2.182(3)	106.6(1)	111.7(1)
Cl7	3.632(3)	3.507(3)	2.192(3)	109.5(1)
Cl8	3.535(3)	3.617(4)	3.576(4)	2.188(3)

Mittlerer Fe–Cl-Abstand: 2.186

Tabelle 13. $[\text{Fe}(\text{BDT})_3][\text{FeCl}_4]_2$, Bindungslängen, Liganden (\AA)

	Ligand a	Ligand b	Ligand c
N11i–N12i	1.322(7)	1.337(4)	1.316(4)
N11i–C16i	1.330(7)	1.359(6)	1.362(6)
N12i–C13i	1.358(7)	1.329(7)	1.344(6)
C13i–C14i	1.426(8)	1.434(8)	1.445(8)
C13i–C31i	1.473(8)	1.467(8)	1.469(8)
C14i–N15i	1.312(7)	1.311(7)	1.326(8)
C14i–C41i	1.494(8)	1.456(8)	1.464(8)
N15i–C16i	1.341(8)	1.329(7)	1.343(7)
C16i–C26i	1.462(8)	1.458(8)	1.455(8)
N21i–N22i	1.341(5)	1.311(6)	1.339(6)
N21i–C26i	1.358(6)	1.331(7)	1.332(6)
N22i–C23i	1.323(7)	1.346(7)	1.336(7)
C23i–C24i	1.426(8)	1.419(8)	1.420(8)
C23i–C51i	1.464(8)	1.473(8)	1.474(8)
C24i–N25i	1.343(7)	1.350(7)	1.327(8)
C24i–C61i	1.461(8)	1.485(8)	1.488(8)
N25i–C26i	1.331(7)	1.339(7)	1.324(7)
C31i–C32i	1.391(8)	1.390(8)	1.387(8)
C31i–C36i	1.393(8)	1.393(8)	1.387(8)
C32i–C33i	1.378(8)	1.395(8)	1.389(8)
C33i–C34i	1.386(9)	1.359(9)	1.366(9)
C34i–C35i	1.363(10)	1.392(9)	1.373(9)
C35i–C36i	1.372(8)	1.391(8)	1.392(8)
C41i–C42i	1.385(9)	1.379(9)	1.375(8)
C41i–C46i	1.365(9)	1.407(9)	1.402(9)
C42i–C43i	1.391(10)	1.376(9)	1.391(9)

Tabelle 13. (Fortsetzung)

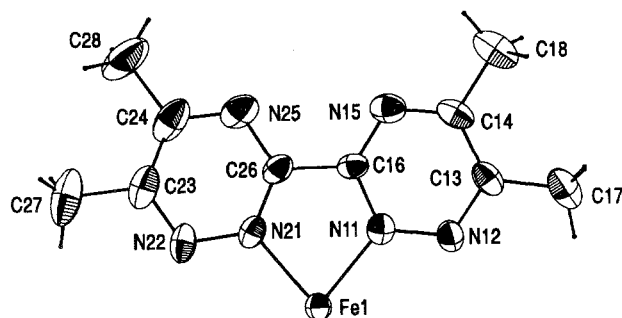
	Ligand <i>a</i>	Ligand <i>b</i>	Ligand <i>c</i>
C43i–C44i	1.353 (12)	1.401 (10)	1.392 (10)
C44i–C45i	1.370 (11)	1.337 (11)	1.378 (11)
C45i–C46i	1.414 (9)	1.383 (9)	1.407 (10)
C51i–C52i	1.414 (8)	1.380 (8)	1.403 (9)
C51i–C56i	1.374 (8)	1.413 (8)	1.389 (8)
C52i–C53i	1.381 (10)	1.375 (8)	1.373 (9)
C53i–C54i	1.378 (11)	1.396 (10)	1.375 (12)
C54i–C55i	1.370 (10)	1.369 (10)	1.368 (11)
C55i–C56i	1.470 (9)	1.373 (9)	1.381 (8)
C61i–C62i	1.383 (8)	1.388 (8)	1.386 (8)
C61i–C66i	1.387 (8)	1.390 (8)	1.388 (9)
C62i–C63i	1.380 (9)	1.394 (8)	1.409 (10)
C63i–C64i	1.361 (10)	1.379 (10)	1.382 (10)
C64i–C65i	1.399 (12)	1.376 (8)	1.365 (10)
C65i–C66i	1.383 (9)	1.369 (8)	1.381 (9)

Tabelle 14. $[\text{Fe}(\text{BDT})_3][\text{FeCl}_4]_2$, Bindungswinkel der Liganden ($^\circ$), heteroaromatische Ringe

	Ligand <i>a</i>	Ligand <i>b</i>	Ligand <i>c</i>
Fe1–N11i–N12i	123.5 (3)	126.0 (3)	124.0 (3)
Fe1–N11i–C16i	116.0 (4)	116.6 (3)	116.0 (3)
N12i–N11i–C16i	120.0 (4)	117.4 (4)	119.8 (4)
N11i–N12i–C13i	118.5 (4)	119.5 (4)	118.9 (4)
N12i–C13i–C14i	117.2 (5)	120.5 (5)	119.9 (5)
N12i–C13i–C31i	113.4 (5)	113.9 (5)	114.9 (5)
C14i–C13i–C31i	129.3 (5)	125.5 (5)	125.1 (5)
C13i–C14i–N15i	120.7 (5)	119.0 (5)	119.9 (5)
C13i–C14i–C41i	122.8 (5)	124.1 (5)	121.8 (5)
N15i–C14i–C41i	116.6 (5)	116.8 (5)	118.4 (5)
C14i–N15i–C16i	116.3 (5)	117.3 (5)	116.3 (5)
N11i–C16i–N15i	122.8 (5)	125.3 (5)	124.5 (5)
N11i–C16i–C26i	113.0 (5)	111.3 (4)	112.4 (4)
N15i–C16i–C26i	124.1 (5)	123.5 (5)	123.1 (5)
Fe1–N21i–N22i	125.7 (3)	123.1 (3)	124.2 (3)
Fe1–N21i–C26i	117.6 (3)	115.9 (4)	116.7 (3)
N22i–N21i–C26i	116.6 (4)	121.0 (4)	119.0 (4)
N21i–N22i–C23i	120.7 (4)	118.1 (4)	118.3 (3)
N22i–C23i–C24i	119.7 (5)	119.7 (5)	119.8 (5)
N22i–C23i–C51i	114.2 (5)	111.8 (5)	112.9 (5)
C24i–C23i–C51i	126.1 (5)	128.5 (5)	127.2 (5)
C23i–C24i–N25i	118.0 (5)	118.3 (5)	119.2 (5)
C23i–C24i–C61i	125.5 (5)	126.6 (5)	125.4 (5)
N25i–C24i–C61i	116.3 (5)	115.0 (5)	115.2 (5)
C24i–N25i–C26i	116.9 (5)	116.7 (5)	116.6 (5)
C16i–C26i–N21i	110.6 (4)	113.9 (5)	112.5 (5)
C16i–C26i–N25i	124.1 (5)	123.0 (5)	122.6 (5)
N21i–C26i–N25i	125.3 (5)	123.2 (5)	124.8 (5)

Tabelle 15. $[\text{Fe}(\text{BDT})_3][\text{FeCl}_4]_2$, Bindungswinkel, Liganden ($^\circ$), periphere Phenylringe

	Ligand <i>a</i>	Ligand <i>b</i>	Ligand <i>c</i>
C13i–C31i–C32i	120.6(5)	120.6(5)	120.4(5)
C13i–C31i–C36i	122.3(5)	121.7(5)	119.4(5)
C32i–C31i–C36i	116.9(5)	117.5(5)	119.9(5)
C31i–C32i–C33i	121.7(5)	121.3(5)	119.5(5)
C32i–C33i–C34i	119.9(6)	120.5(6)	120.0(6)
C33i–C34i–C35i	119.1(6)	119.6(6)	121.4(6)
C34i–C35i–C36i	121.1(6)	119.9(6)	119.1(6)
C31i–C36i–C35i	121.3(5)	121.1(5)	120.1(5)
C14i–C41i–C42i	120.4(5)	124.2(5)	121.7(5)
C14i–C41i–C46i	118.4(5)	116.7(5)	118.0(5)
C42i–C41i–C46i	120.8(5)	119.0(6)	120.2(5)
C41i–C42i–C43i	119.8(6)	120.4(6)	120.5(5)
C42i–C43i–C44i	118.8(7)	120.3(6)	119.3(6)
C43i–C44i–C45i	123.1(7)	119.2(6)	121.2(7)
C44i–C45i–C46i	118.0(6)	122.2(6)	119.2(7)
C41i–C46i–C45i	119.5(6)	119.0(6)	119.5(6)
C23i–C51i–C52i	120.6(5)	120.9(5)	120.3(5)
C23i–C51i–C56i	120.5(5)	120.1(5)	120.9(5)
C52i–C51i–C56i	118.5(5)	118.5(5)	118.4(5)
C51i–C52i–C53i	119.7(6)	122.7(5)	120.3(6)
C52i–C53i–C54i	120.8(7)	118.2(6)	120.7(7)
C53i–C54i–C55i	120.6(7)	119.7(6)	119.6(7)
C54i–C55i–C56i	119.1(6)	122.5(6)	120.9(6)
C51i–C56i–C55i	121.3(5)	118.4(5)	120.2(5)
C24i–C61i–C62i	121.0(5)	121.2(5)	121.9(5)
C24i–C61i–C66i	120.0(5)	119.1(5)	117.4(5)
C62i–C61i–C66i	118.3(5)	119.6(5)	120.1(5)
C61i–C62i–C63i	120.3(5)	118.9(6)	118.8(6)
C62i–C63i–C64i	121.4(6)	120.8(6)	120.4(6)
C63i–C64i–C65i	119.4(7)	119.6(6)	119.9(7)
C64i–C65i–C66i	118.9(7)	120.3(5)	120.7(6)
C61i–C66i–C65i	121.6(6)	120.7(5)	120.2(6)

**Abb. 1.** $[\text{Fe}(\text{BDMT})_3][\text{FeCl}_4]_2$, Molekülausschnitt, Beschriftungsschema

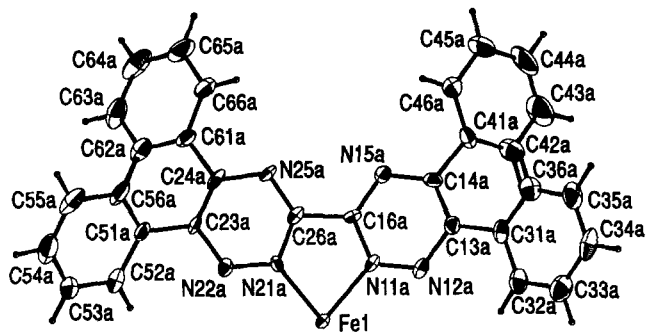


Abb. 2. $[\text{Fe}(\text{BDT})_3][\text{FeCl}_4]_2$, Molekulausschnitt, Beschriftungsschema

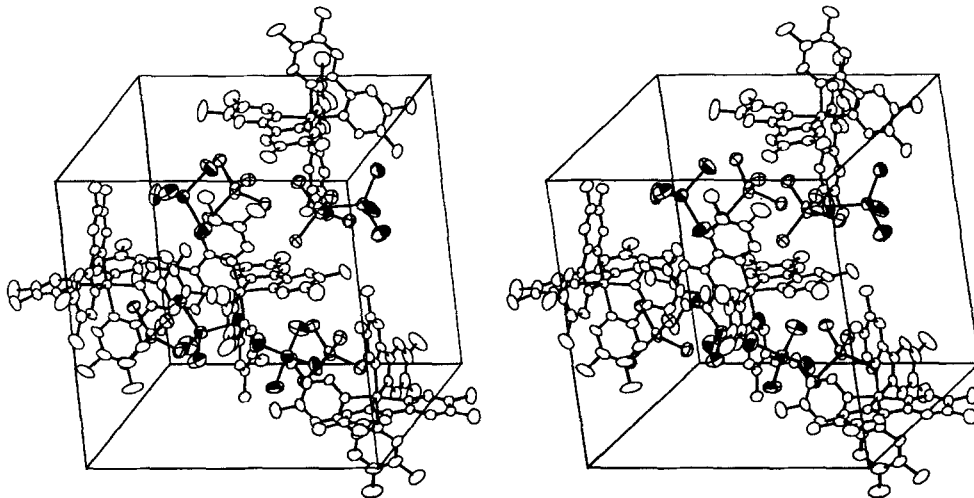


Abb. 3. $[\text{Fe}(\text{BDMT})_3][\text{FeCl}_4]_2$, Anordnung der 4 symmetrieverknüpften Formeleinheiten in der Elementarzelle (Stereobild)

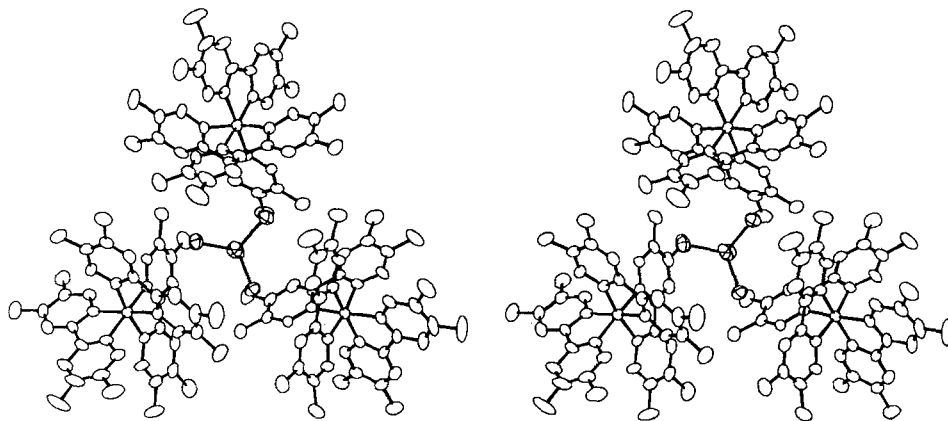


Abb. 4. $[\text{Fe}(\text{BDMT})_3][\text{FeCl}_4]_2$, Kristallpackung um Fe2 (Stereobild)

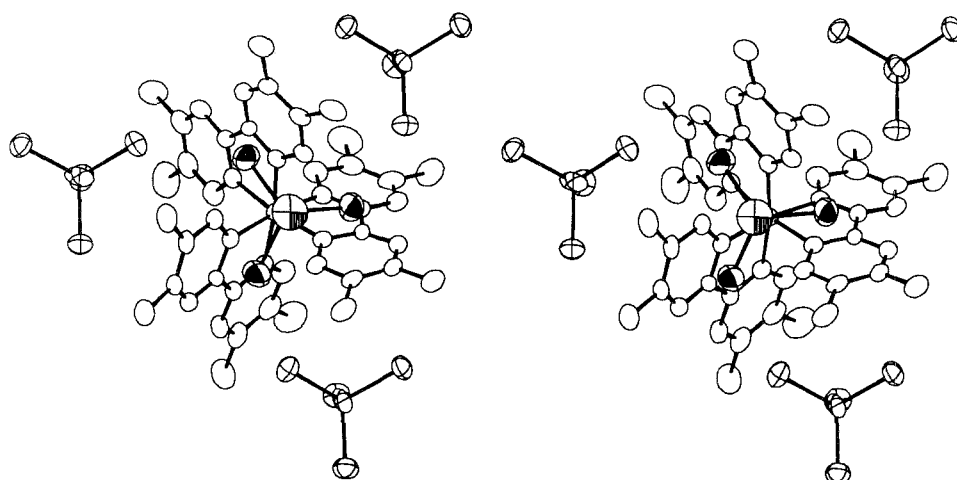


Abb. 5. $[\text{Fe}(\text{BDMT})_3][\text{FeCl}_4]_2$, Koordinationssphäre um das Komplexkation, Fe^{3+} mit schattierten Oktanden (Stereobild)

Die heteroaromatischen Sechsringe können durch die freie Drehbarkeit um die Achse C16–C26 sterischen Ansprüchen der übrigen Liganden und der Packung im Kristall ausweichen. Die für die beiden Triazinringe beobachtete Verdrillung bewegt sich mit $9.7(2)^\circ$ am oberen Ende der für Liganden, die sich vom Biphenylgerüst ableiten, beobachteten Werte [26,29] (Tab. 16).

Mit Standardabweichungen von $\sigma = 0.088$ und $\sigma = 0.036$ ist die Abweichung der heteroaromatischen Ringe von der Planarität geringer als bei freiem *BDT* [32]

Tabelle 16. Verdrillungswinkel der 1,2,4-Triazinringe

	$[\text{Fe}(\text{bpdz})_3]^{2+}$ [26]	$[\text{Fe}(\text{BDMT})_3]^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{BDT})_3]^{2+}$		
			Ligand <i>a</i>	Ligand <i>b</i>	Ligand <i>c</i>
Het1–Het2	6.5	9.7	17.5	17.0	13.6

Tabelle 17. Planarität der 1,2,4-Triazinringe

	<i>BDT</i> [32]	$[\text{Fe}(\text{BDMT})_3]^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{BDT})_3]^{2+}$		
			Ligand <i>a</i>	Ligand <i>b</i>	Ligand <i>c</i>
$\sigma(\text{Het1})$	0.152	0.088	0.352	0.188	0.150
$\Delta_{\text{max}}(\text{Het1})$ (Å)	0.046(3)	0.031(6)	0.114(5)	0.071(5)	0.055(5)
$\sigma(\text{Het2})$	–	0.036	0.286	0.287	0.256
$\Delta_{\text{max}}(\text{Het2})$ (Å)	–	0.016(6)	0.106(5)	0.101(5)	0.093(5)

Tabelle 18. „Knick“ der Chelatgerüste

	<i>bpy</i> [33]	<i>BDT</i> [32]	$[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ [36]	$[\text{Fe}(\text{bpdz})_3]^{2+}$ [26]	$[\text{Fe}(\text{BDMT})_3]^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{BDT})_3]^{2+}$
A	232.2	231.8	226.0–228.6	225.0	225.7	223.6, 225.2, 224.9
B	242.5	234.0	245.2–250.4	248.6	245.1	248.2, 246.5, 245.7

(Tab. 17). Die benachbarten Methylsubstituenten sind jeweils in die entgegengesetzte Richtung aus der Ausgleichsebene des Heterocyclus herausgezogen ($\text{C17} = -0.169(8) \text{ \AA}$, $\text{C18} = 0.083(8) \text{ \AA}$; $\text{C27} = -0.005(10) \text{ \AA}$, $\text{C28} = 0.025(10) \text{ \AA}$). Die beobachteten Bindungsabstände und -winkel stimmen recht gut mit den in der Literatur beschriebenen Strukturen von 1,2,4-Triazinen überein [30–32]. Die Variation der äquivalenten Bindungsabstände und -winkel in den beiden heterocyclischen Ringen deutet auf eine gewisse Flexibilität des 1,2,4-Triazingerüsts hin.

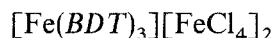
Des weiteren ist, bedingt durch die Komplexbildung, das Gerüst des Chelatliganden um den Mittelpunkt der C16–C26-Bindung zum Metallatom hin abgelenkt. Dieser „Knick“ läßt sich über den Schnittwinkel der beiden Geraden durch die Atome C13, C16 und C26, C23 definieren und anhand der Winkelsummen $A = \text{N11–C16–C26} + \text{N21–C26–C16}$ und $B = \text{N15–C16–C26} + \text{N25–C26–C16}$ quantifizieren [29]. Nach Tab. 18 resultiert eine signifikante Abweichung gegenüber den entsprechenden Werten des freien 2,2'-Bipyridins [33] und des freien *BDT* [32].

Die 6 koordinierenden Stickstoffatome bilden ein Oktaeder um das Zentralatom, das um die C_3 -Achse in Richtung trigonales Prisma verzerrt ist, da der Abstand zwischen den beiden Zähnen des Liganden im Vergleich zum M–N-Abstand zu kurz ist, um einen Winkel von 90° realisieren zu können. Der Quotient aus diesen beiden Abständen ($\text{N–N}/\text{M–N} = b$) wird als normalisierter „ligand-bite“ bezeichnet. Der Verdrillungswinkel Θ an jedem Liganden ist der halbe Winkel, den die Ebenen, die durch die beiden Schwerpunkte der trigonalen Flächen und die beiden Stickstoffatome des jeweiligen Liganden definiert sind, einschließen [34]. Durch den „ligand-bite“ und Θ ist die Stereochemie eindeutig definiert. Kepert [35] hat mit den Daten von 141 Komplexen einen empirischen Zusammenhang $\Theta = -36.4 + 46.6b$ gefunden, der in guter Näherung mit den theoretischen Werten aus dem VSEPR-Modell übereinstimmt. *Tris(bpy, phen)*-Komplexe liegen mit einer mittleren Abweichung von 1.8° der beobachteten Werte für Θ von den durch obige Beziehung und Elektronenpaarabstoßungstheorie vorausgesagten jedoch im allgemeinen näher am oktaedrischen Grenzfall, was Kepert mit einer sterischen Wechselwirkung der *ortho*-Wasserstoffatome erklärt. Für $[\text{Fe}(\text{BDMT})_3]^{2+}$ ergibt sich ein mittlerer „ligand-bite“ von $b = 1.29(1)$ und ein Verdrillungswinkel von $\Theta = 25.0(3)^\circ$. Aus der empirischen Beziehung errechnet sich $\Theta = 23.7^\circ$. Die Abweichung liegt mit 1.3° zwar unter dem Mittelwert, ist aber nicht signifikant genug, um die Theorie von der sterischen Wechselwirkung der *ortho*-Wasserstoffatome zu unterstützen.

Die Metall-Stickstoff-Abstände von $1.940(5) \text{ \AA}$ und $1.932(5) \text{ \AA}$ sind trotz der 4 Methylsubstituenten kaum länger als in $[\text{Fe}(\text{bpdz})_3]^{2+}$ ($1.927(3) \text{ \AA}$ [26]) und damit signifikant kürzer als der mittlere Fe–N-Abstand in $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($1.956(8) \text{ \AA}$

[36]). Ob die Ursachen dafür sterischer und/oder elektronischer Natur sind, muß offen bleiben.

Der „ligand-bite-Winkel“ ist mit $80.2(2)^\circ$ kleiner als bei $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ und bei $[\text{Fe}(\text{bpdz})_3]^{2+}$ ($81.6(3)^\circ$ [36] bzw. $81.3(2)^\circ$ [26]).



Die vier über die 2_1 Schraubenachsen verknüpften Komplexkationen in der Elementarzelle sind pseudo F-zentriert angeordnet. Parallel zur ab -Ebene ergeben sich zwei Schichten von Komplexkationen (Abb. 6). Die C_3 -Achsen, erkennbar an den eingezeichneten „trigonalen“ Flächen senkrecht dazu, sind innerhalb einer Schicht parallel und zur ab -Ebene verkipppt. Diese Verkippung erfolgt in der zweiten Schicht in der entgegengesetzten Richtung. Die beiden Schichten in der Elementarzelle sind gemäß der pseudo F-Zentrierung versetzt zueinander angeordnet. Die Komplexkationen der zweiten Schicht kommen ähnlich einer dichten Kugelpackung über den Mulden der ersten Schicht zum Liegen. Die Dicke einer Komplexkationenschicht ist deshalb größer als die halbe Länge der c -Achse.

Die Schichten sind aus um b verschobenen Zick-Zack-Ketten von Komplexkationen aufgebaut, deren Kettenglieder über $\text{Fe}3$ -Anionen verbrückt sind (Abb. 7).

Ein Blick auf die Pseudo- C_3 -Achse zeigt eine auffällige Besonderheit. Die drei gleichen und symmetrischen Liganden packen unsymmetrisch um das Zentralatom. Während auf der abgewandten Seite der C_3 -Achse nur drei Phenylringe zusammenstehen, sind auf der zugewandten Seite sechs Phenylringe räumlich benachbart. Das Molekül ist entlang der Pseudo- C_3 -Achse polar (Abb. 8). Es müßte durch Rechnung überprüft werden, ob diese sechs internen Rotoren in

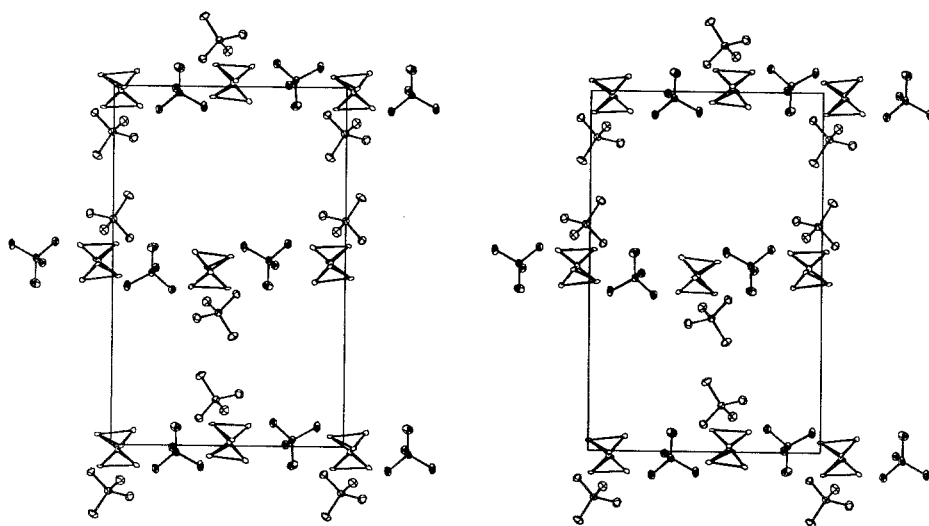


Abb. 6. $[\text{Fe}(\text{BDT})_3][\text{FeCl}_4]_2$, Blick in Richtung der b -Achse (Stereobild). Zur besseren Übersichtlichkeit wurde von den Liganden nur die koordinierenden Stickstoffatome gezeichnet. Zur Kennzeichnung der Pseudo- C_3 -Achse sind die trigonalen Flächen senkrecht dazu eingezeichnet

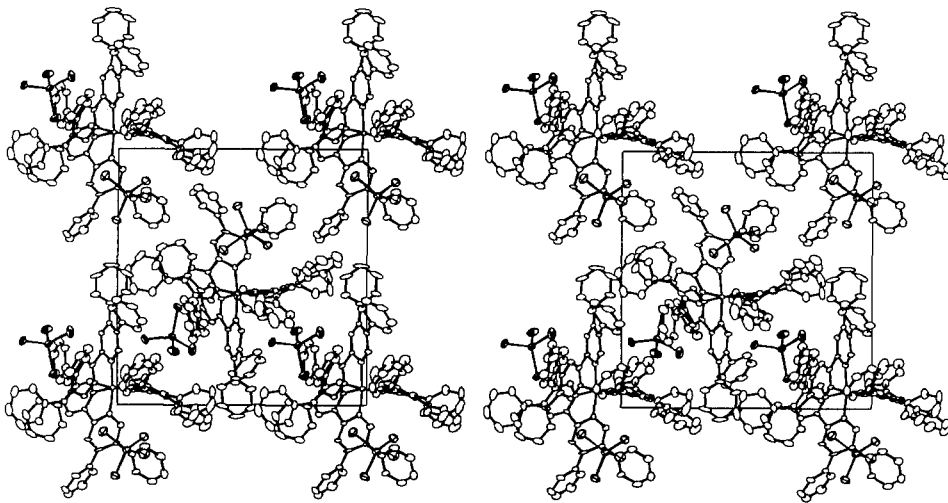


Abb. 7. $[\text{Fe}(\text{BDT})_3][\text{FeCl}_4]_2$, Blick in Richtung der c -Achse (Stereobild)

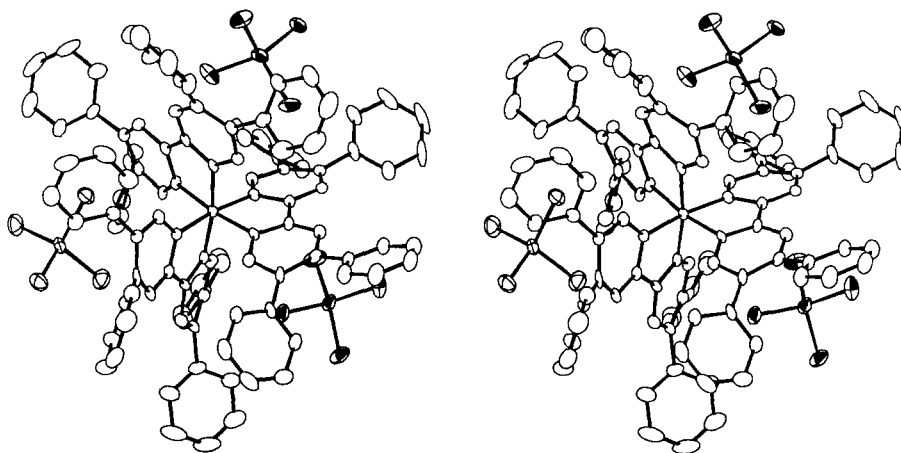


Abb. 8. $[\text{Fe}(\text{BDT})_3][\text{FeCl}_4]_2$, Koordinationssphäre um das Komplexkation, Fe_3 mit schattierten Oktantern (Stereobild)

$[\text{Fe}(\text{BDT})_3]^{2+}$ stark genug miteinander gekoppelt sind, um die korrelierte Rotation energetisch signifikant gegenüber der individuellen Rotation der Phenylringe zu begünstigen. In diesem Fall wäre ähnlich wie bei Triarylmethanen mit dem Auftreten von Diastereomeren zu rechnen [37].

Das die Kettenglieder verbindende Fe_3 -Anion findet in den zwei größeren Kavitäten der benachbarten Komplexkationen Platz. Die dritte größere Vertiefung, die durch die Verkippung der Pseudo- C_3 -Achse zur ab -Ebene und der alternierenden Polarität dieser innerhalb der Kette abwechselnd oberhalb und unterhalb der Schicht zum Liegen kommt (Abb. 6,8), wird vom zweiten Komplexanion (Fe_2) besetzt.

Die beiden Komplexanionen sind ebenfalls nur wenig von der idealen Tetraedergeometrie entfernt. Die Bindungswinkel und -abstände weichen nur wenig

von der für $[\text{Fe}(\text{BDMT})_3][\text{FeCl}_4]_2$ beobachteten und den in der Literatur beschriebenen Werten ab [28]. Die Kation–Anion-Abstände sind mit $\text{Fe1–Fe2} = 5.532(2) \text{ \AA}$ und $\text{Fe1–Fe3} = 5.590(2) \text{ \AA}$ kürzer als bei $[\text{Fe}(\text{BDMT})_3][\text{FeCl}_4]_2$.

Die beiden Triazinringe sind in den drei Liganden unterschiedlich stark gegeneinander verdreht. Die Verdrillungswinkel sind vergleichsweise groß (Tab. 16).

Die Abweichung von der Planarität ist von Heterocyclus zu Heterocyclus und von Ligand zu Ligand unterschiedlich stark (Tab. 17), was zusammen mit den Verdrillungswinkeln (Tab. 16) und mit den Variationen in den Bindungswinkeln und -abständen, auch im Vergleich zum freien *BDT* [32], ein Indiz dafür ist, wie flexibel der Ligand auf die sterischen Ansprüche der intramolekularen Packung und der Kristallpackung reagieren kann.

Trotz der sterisch anspruchsvolleren Phenyl-Substituenten ist die Geometrie der inneren Koordinationssphäre der von $[\text{Fe}(\text{BDMT})_3][\text{FeCl}_4]_2$ sehr ähnlich:

Der „Knick“ des Chelatgerüsts um die Mitte der C16i–C26i-Bindung (Tab. 18) liegt in der gleichen Größenordnung.

Mit $1.914(5) \text{ \AA}$ ist der mittlere Metall-Stickstoff- Abstand sogar noch etwas kürzer ($1.936(5) \text{ \AA}$) als bei $[\text{Fe}(\text{BDMT})_3][\text{FeCl}_4]_2$, der mittlere „ligand-bite“-Winkel beträgt $80.8(2)^\circ$ ($80.2(2)^\circ$) und der mittlere normalisierte „ligand-bite“ $1.30(1)$ ($1.29(1)$).

Die trigonalen Verdrillungswinkel ergeben sich zu $\Theta_a = 24.7(2)^\circ$, $\Theta_b = 25.8(2)^\circ$ und $\Theta_c = 24.3(2)^\circ$ mit einem Mittelwert von $\Theta = 24.9(2)^\circ$ ($\Theta = 25.0(3)^\circ$). Die Übereinstimmung mit dem nach Kepert berechneten Wert ($\Theta = 24.2(3)^\circ$) ist mit einer Abweichung von nur 0.8° noch besser als bei $[\text{Fe}(\text{BDMT})_3][\text{FeCl}_4]_2$.

Literatur

- [1] Jacques J., Collet A., Wilen S. H. (1981) *Enantiomeres, Recemates and Resolution*. Wiley, New York
- [2] Pasteur L. (1848) *Ann. Chim. Phys.* **24**: 442; Neufeldt S. (1987) *Chronologie Chemie 1800–1980*, 2. Aufl. VCH, Weinheim
- [3] Kuroda R., Biscarini P. (1990) *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*: 3393
- [4] Leclercg M., Collet A., Jacques J. (1976) *Tetrahydr.* **32(2)**: 821
- [5] Kitaigorodski A. I. (1979) *Molekülkristalle*. Akademie-Verlag, Berlin
- [6] Kuroda R., Mason S. F., Rodger C. D., Seal R. H. (1981) *Mol. Phys.* **19**: 131
- [7] Mason S. F. (1982) *Molecular Optical Activity and the Chiral Discriminations*. Cambridge University Press, Cambridge
- [8] Morosin B. (1965) *Acta Cryst.* **19**: 131
- [9] Kuroda R., Mason S. F. (1979) *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*: 273
- [10] Kuroda R. (1991) *Inorg. Chem.* **30**: 4954
- [11] Cromer D. L., Waber J. T. (1974) *Int. Tab., Vol. IV (Table 2.2B)*. Kynoch Press, Birmingham
- [12] Cromer D. L. (1974) *Int. Tab., Vol. IV (Table 2.3.1)*. Kynoch Press, Birmingham
- [13] Sheldrick G. M. (1976) *SHELX 76. Program for Crystal Structure Determination*. University of Cambridge
- [14] Sheldrick G. M. (1986) *SHELX 86. Program for the Solution of Crystal Structures*. Universität Göttingen
- [15] Franz B. A. (1988) *ENFAF-NONIUS „SDP“-Plus Structure Determination Package, Version 4.0*. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands

- [16] Vickovi I. (1988) CRYSTAL STRUCTURE UTILITY. A highly automatic and selective program for calculation and presentation of geometrical parameters and their e.s.d.'s in the crystal structure analysis. University of Zagreb
- [17] Johnson C. K. (1965) ORTEP. A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations (Report ORNL-3794). Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA
- [18] Walker N., Stuart D. (1983) DIFABS. Programm zur numerischen Absorptionskorrektur für beobachtete Strukturfaktoren bei bekannter Struktur. Acta Cryst. **A39**: 158
- [19] Dedichen G. (1936) Avh. Nor. Vidensk. Akad. Oslo, Mat. Naturvidensk. Kl. **5**: 42; Chem. Abstr. (1937) **31**: 4985
- [20] Herrmann W. A., Thiel W. R., Kuchler J. G. (1990) Chem. Ber. **123**: 1953
- [21] Jensen R. E., Pflaum R. T. (1965) Anal. Chim. Acta **32**: 235
- [22] Kiss E. (1984) Anal. Chim. Acta. **161**: 231
- [23] Case F. H. (1965) J. Org. Chem. **30**: 931
- [24] Culbertson B. M., Parr G. R. (1967) J. Heterocycl. Chem. **4**: 422
- [25] Mingos D. M. P., Rohl A. L. (1991) Inorg. Chem. **30**: 3769
- [26] Onggo D., Rae A. D., Goodwin H. A. (1990) Inorg. Chim. Acta **178**: 151
- [27] Butler K. R., Snow M. R. (1971) J. Chem. Soc. (A): 565
- [28] Cotton F. A., Murillo C. A. (1975) Inorg. Chem. **14**: 2467
- [29] Herrmann W. A., Thiel W. R., Kuchler J. G., Behm J., Herdtweck E. (1990) Chem. Ber. **123**: 1963
- [30] Oeser E. (1973) Liebigs Ann. Chem.: 1970
- [31] Atwood J. L., Krass D. K., Pandler W. W. (1974) J. Heterocycl. Chem. **11**: 743
- [32] Breu J., Range K.-J. (1993) Acta Cryst. **C49**: 1541
- [33] Merritt Jr. L. L., Schroeder E. D. (1956) Acta Cryst. **9**: 801
- [34] Kepert D. L. (1982) Inorganic Chemistry. Springer, Berlin–Heidelberg–New York
- [35] Goodwin H. A., Kepert D. L., Patrick J. M., Skelton B. W., White A. H. (1984) Aust. J. Chem. **37**: 1817
- [36] Posse M. E. G., Juri M. A., Agmonino P. J., Piro O. E., Negri H. A., Castellano E. E. (1984) Inorg. Chem. **23**: 948
- [37] Iwamura H., Mislow K. (1988) Acc. Chem. Res. **21**: 175

Eingegangen 5. Juli 1993. Angenommen 14. Juli 1993