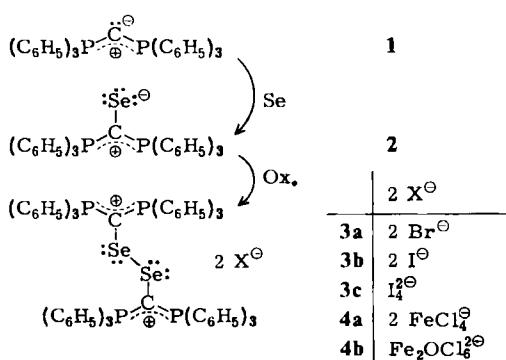


Oxidative Kupplung von Selenolat-Funktionen in $(C_6H_5)_3PC(Se)P(C_6H_5)_3$: Kristallstruktur von $[(C_6H_5)_3P_2CSe]_2^{2\ominus}Fe_2OCl_6^{2\ominus} \cdot 4CH_2Cl_2$ mit linearer Fe—O—Fe-Achse

Von Hubert Schmidbaur*, Christian E. Zybill und Dietmar Neugebauer

Redoxsysteme mit Thiolat/Disulfid- oder Selenolat-/Diselenid-Paaren sind von aktuellem Interesse. Wir haben kürzlich als Produkte der schonenden Chalkogenaddition an Hexaphenylcarbodiphosphoran **1** neuartige Thiolat- und Selenolat-Zwitterionen **2** gefunden, in denen die kationische Komponente von einem Carbodiphosphoran-Rest gebildet wird^[4]. Das Thiolat-analoge Verhalten der Verbindungen legte auch die oxidative Kupplung zu Produkten mit Disulfid- oder Diselenid-Brücken nahe. Orientierende Potentialmessungen^[5] zeigten in der Tat, daß z. B. **2** schon bei -0.36 V elektrochemisch oxidierbar ist.

Mit chemischen Oxidationsmitteln konnten in inerten Solventien kristalline Produkte isoliert werden, die das zu **2** korrespondierende Diselen-Dikation enthalten. So entstehen mit Brom oder Iod die Halogenide bzw. Polyhalogenide **3a**–**3c**. Die Konstitution des Anions im Salz **3c** ist noch ungeklärt, doch deuten spektroskopische Untersuchungen (FIR- und Raman-Daten) das Vorliegen eines Di-anions $I_4^{2\ominus}$ an^[6].



Mit vier Äquivalenten wasserfreiem FeCl_3 in Dichlormethan entsteht neben FeCl_2 das Tetrachloroferrat(III) **4a**; bei der Umsetzung in nicht getrocknetem Lösungsmittel

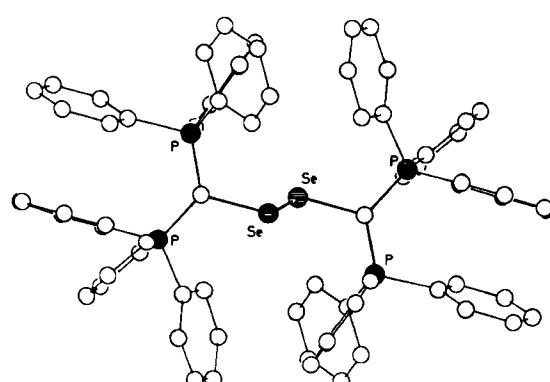


Fig. 1. Struktur des Kations in $[(C_6H_5)_3P_2CSe]_2^{2\ominus}Fe_2OCl_6^{2\ominus} \cdot 4CH_2Cl_2$.

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, C. E. Zybill, Dr. D. Neugebauer
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

oder bei Zugabe von stöchiometrischen Mengen Wasser wird hingegen das μ -Oxo-hexachlorodiferrat(III) **4b** gebildet.

Die Röntgenbeugungsanalyse an rotbraunen, triklinen Kristallen von **4b**, die noch CH_2Cl_2 enthalten (1:4), bestätigte die Struktur für das Dikation (Fig. 1) sowie das Di-anion (Fig. 2).

Es ist bemerkenswert, daß die mehrfach röntgenographisch bestimmten strukturellen Details von **1**^[3] sich weder bei der Umwandlung zu **2**^[4] noch bei dessen Oxidation zu **3** oder **4** wesentlich ändern. Die ylidischen C-Atome in **4b** sind wie in **2** planar konfiguriert ($P_2\text{CSe}$). Die Se—Se-Bindung, in deren Mitte ein kristallographisches Symmetriezentrum liegt, ist mit $d(\text{SeSe}) = 249.2(2)$ pm nicht ungewöhnlich.

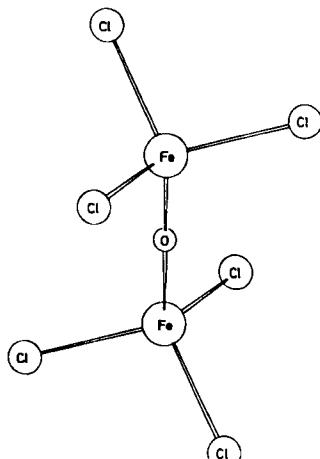


Fig. 2. Struktur des Anions in $[(C_6H_5)_3P_2CSe]_2^{2\ominus}Fe_2OCl_6^{2\ominus} \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$.

Das Anion $Fe_2OCl_6^{2\ominus}$ ist im Kristallverband von **4b** ebenfalls zentrosymmetrisch (Fig. 2). Seine IR-Absorption $\nu_{as}(\text{FeOFe})$ wird bei 832 cm^{-1} gefunden, $\nu(\text{FeCl})$ bei 378 und 321 cm^{-1} . Mit der Symmetrie ursächlich verbunden ist sowohl eine gestaffelte Anordnung der 2×3 Cl-Atome als auch die Linearität der Fe—O—Fe-Achse. Diese Geometrie ist ein Novum bei Salzen mit dem Anion $Fe_2OCl_6^{2\ominus}$ und allen anderen bisher bekannten Verbindungen mit einer Fe^{III} —O— Fe^{III} -Einheit, die sämtlich stark gewinkelte Oxo-Brücken aufweisen^[8]. Die Konsequenzen für das magnetische Verhalten werden noch untersucht.

Eingegangen am 19. Oktober,
in veränderter Fassung am 10. November 1982 [Z 181]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 169–183

- [3] Vgl. H. Schmidbaur, G. Haßberger, U. Deschler, U. Schubert, C. Kapenstein, A. Frank, *Angew. Chem.* 91 (1979) 437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 408 und zitierte Literatur.
[4] H. Schmidbaur, C. E. Zybill, D. Neugebauer, *Angew. Chem.* 94 (1982) 321; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 310; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 590–605.
[5] Wir danken Herrn R. Bruchhaus, Technische Universität München, für diese Messungen.
[6] K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 489 (1982) 93, findet für das Salz $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_4$ im IR-Spektrum eine breite Absorption bei 143 bis 152 cm^{-1} .
[8] K. S. Murray, *Coord. Chem. Rev.* 12 (1974) 1; M. G. B. Drew, V. McKee, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1978, 80.