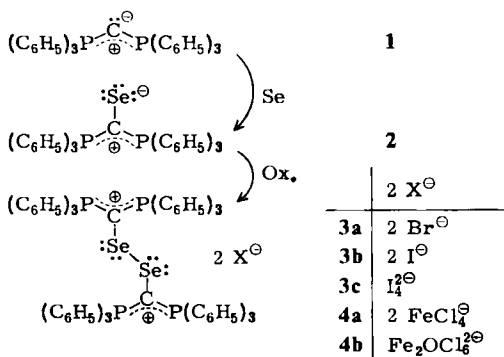


# Oxidative Kupplung von Selenolat-Funktionen in $(C_6H_5)_3PC(Se)P(C_6H_5)_3$ : Kristallstruktur von $[(C_6H_5)_3P]_2CSeI_2^{2+}Fe_2OCl_6^{2-} \cdot 4CH_2Cl_2$ mit linearer Fe—O—Fe-Achse

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<sup>[4]</sup>. Das Thiolat-analoge Verhalten der Verbindungen legte auch die oxidative Kupplung zu Produkten mit Disulfid- oder Diselenid-Brücken nahe. Orientierende Potentialmessungen<sup>[5]</sup> 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 Dianions  $I_4^{2-}$  an<sup>[6]</sup>.



Mit vier Äquivalenten wasserfreiem FeCl<sub>3</sub> in Dichlormethan entsteht neben FeCl<sub>2</sub> das Tetrachloroferrat(III) **4a**; bei der Umsetzung in nicht getrocknetem Lösungsmittel

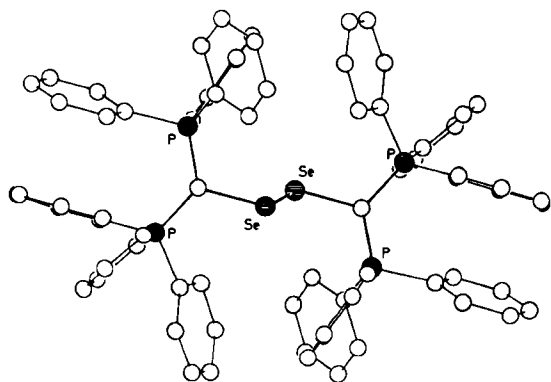


Fig. 1. Struktur des Kations in  $[(C_6H_5)_3P]_2CSeI_2^{2+}Fe_2OCl_6^{2-} \cdot 4CH_2Cl_2$ .

[\*] 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  $\mu$ -Oxo-hexachlorodiferrat(III) **4b** gebildet.

Die Röntgenbeugungsanalyse an rotbraunen, triklinen Kristallen von **4b**, die noch CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> enthalten (1 : 4), bestätigte die Struktur für das Dikation (Fig. 1) sowie das Dianion (Fig. 2).

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

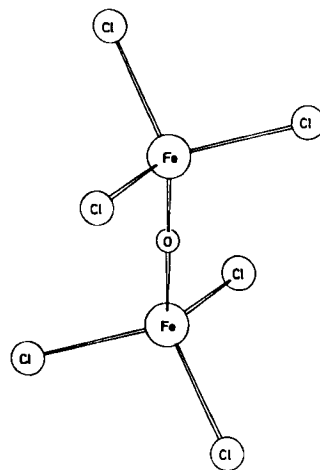


Fig. 2. Struktur des Anions in  $[(C_6H_5)_3P]_2CSeI_2^{2+}Fe_2OCl_6^{2-} \cdot 4CH_2Cl_2$ .

Das Anion  $Fe_2OCl_6^{2-}$  ist im Kristallverband von **4b** ebenfalls zentrosymmetrisch (Fig. 2). Seine IR-Absorption  $\nu_{as}(FeOFe)$  wird bei  $832\text{ cm}^{-1}$  gefunden,  $\nu(FeCl)$  bei  $378$  und  $321\text{ cm}^{-1}$ . Mit der Symmetrie ursächlich verbunden ist sowohl eine gestaffelte Anordnung der  $2 \times 3$  Cl-Atome als auch die Linearität der Fe—O—Fe-Achse. Diese Geometrie ist ein Novum bei Salzen mit dem Anion  $Fe_2OCl_6^{2-}$  und allen anderen bisher bekannten Verbindungen mit einer  $Fe^{III}-O-Fe^{III}$ -Einheit, die sämtlich stark gewinkelte Oxo-Brücken aufweisen<sup>[8]</sup>. 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. Haßlberger, U. Deschler, U. Schubert, C. Kapfenstein, 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  $[Cu(NH_3)_4]_4I_4$  im IR-Spektrum eine breite Absorption bei 143 bis  $152\text{ cm}^{-1}$ .
- [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.