

(s), 47.61 (t), 33.09 (q), 25.46 (t); MS (APCI): m/z (%): 261 (100) [$M+H^+$]; IR (Film): ν = 2958 (s), 2921 (m), 1597 (s), 1509 (m), 1375 (s), 1354 (s), 1245 (s), 1186 (m), 1221 (s), 1025 cm^{-1} (m); Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$: C 73.81, H 9.29, N 10.76; gef.: C 73.83, H 9.50, N 10.95.

Eingegangen am 26. Juni 2000 [Z15333]

- [1] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457–2483; A. Suzuki in *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reaction* (Hrsg.: F. Diederich, P. J. Stang), Wiley-VCH, Weinheim, **1998**, S. 49–97.
- [2] J. P. Wolfe, S. Wagaw, J. F. Marcoux, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 805–818; J. F. Hartwig, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1417–1423; J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2154–2177; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2047–2067; J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1144–1157.
- [3] M. Beller, B. Cornils, C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner, *J. Mol. Catal. A* **1995**, *104*, 17–85; H. M. Colquhoun, D. J. Thompson, M. V. Twigg, *Carbonylation. Direct Synthesis of Carbonyl Compounds*, Plenum, New York, **1991**; D. J. Thompson in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 1015.
- [4] a) M. Kosugi, T. Ogata, H. Tamura, H. Sano, T. Migita, *Chem. Lett.* **1986**, 1197–1200; b) T. Ishiyama, T. Oh-e, N. Miyaura, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4465–4468.
- [5] J. V. Greenhill, P. Lue, *Prog. Med. Chem.* **1993**, *30*, 203–326.
- [6] Alle Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt. Die Optimierungsversuche erfolgten bei der jeweiligen Temperatur in thermostatisierten Schlenk-Kolben (Stem ReactoStation, Model RS900).
- [7] Einzelheiten zu den Optimierungen und den mechanistischen Studien werden an anderer Stelle veröffentlicht.
- [8] Die Abspaltung von *tert*-Butylgruppen aus Amidinen ist unseres Wissens neu, sieht man von den entsprechenden Reaktion heterocyclischer Verbindungen mit eingebautem Amidinfragment ab: G. Morel, E. Marchand, A. Foucaud, L. Toupet, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1185–1191.

$(\text{CuI})_2\text{P}_8\text{Se}_3$: ein Addukt von D_3 -symmetrischen P_8Se_3 -Käfigmolekülen an Cu_2I_2 -Rhomben**

Arno Pfitzner,* Sara Reiser und Tom Nilges

Kupfer(I)-halogenide ermöglichen den präparativen Zugang zu neutralen und niedrig geladenen Molekülen von Elementen der 15. und 16. Gruppe. So konnte eine Reihe von Addukten von Phosphor- und Chalkogenpolymeren in Form kristalliner Feststoffe hergestellt und charakterisiert werden.^[1] Auch der β - P_4Se_4 -Käfig, der bisher nicht zugänglich war, konnte auf diesem Weg in Form von $(\text{CuI})_3\text{P}_4\text{Se}_4$ erhalten werden. Bei dieser Verbindung handelt es sich um ein Addukt eines neutralen Phosphorselenids mit Kupferiodid.^[2] Erfolgt

[*] Priv.-Doz. Dr. A. Pfitzner, Dipl.-Chem. S. Reiser, Dipl.-Chem. T. Nilges
Universität Siegen, Anorganische Chemie
57068 Siegen (Deutschland)
Fax: (+49) 271-740-2555
E-mail: pfitzner@chemie.uni-siegen.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. H. J. Deiseroth für seine Unterstützung; S.R. dankt der Landesgraduiertenförderung NRW für ein Stipendium.

die Umsetzung der Edukte Kupferiodid, Phosphor und Selen bei niedrigerer Temperatur, so erhält man $(\text{CuI})\text{P}_4\text{Se}_4$,^[3] in dem Phosphor und Selen in Form von Polymeren aus norbornananalogen, durch Selenatome verknüpften P_4Se_3 -Käfigen vorliegen. Dieses Verhalten entspricht dem reiner äquimolarer Mischungen von Phosphor und Selen, welche bei niedrigen Temperaturen ebenfalls polymerisieren^[4] und bei höheren Temperaturen depolymerisieren.^[5] Die Depolymerisation in solchen Phosphor-Selen-Schmelzen war Gegenstand einer Reihe von Untersuchungen.^[5] So wurde durch NMR-Spektroskopie nachgewiesen, dass in P-Se-Schmelzen mit einem Gehalt von 48% P die Depolymerisation und die Bildung von Oligomeren oberhalb von 375 °C signifikant wird.^[6] Bis heute konnten jedoch erst vier weitere Phosphorselenide kristallographisch charakterisiert werden. Dabei handelt es sich um P_2Se_5 ,^[7] P_{14}Se ,^[8] P_4Se_5 ,^[9] und P_4Se_3 .^[10] Damit ist die Kenntnis über die molekularen Strukturen von Phosphorseleniden im Vergleich zu Phosphorsulfiden recht gering.^[11] Offenbar ist die Tendenz zur Bildung amorpher Polymere beim Abkühlen das Hauptproblem bei der Synthese von Phosphorseleniden. Die Möglichkeit bei verschiedenen Temperaturen sowohl oligomeres als auch polymeres P_4Se_4 in Kupferiodid zu erhalten war Anlass, das System CuI-P-Se hinsichtlich der Existenz weiterer Adduktverbindungen von oligomeren oder polymeren Phosphorseleniden mit Kupferiodid zu untersuchen. Hier berichten wir über die Synthese und die strukturelle Charakterisierung von $(\text{CuI})_2\text{P}_8\text{Se}_3$.

$(\text{CuI})_2\text{P}_8\text{Se}_3$ wurde in Form eines roten kristallinen Feststoffs aus stöchiometrischen Mengen an CuI, P und Se (CuI:P:Se = 2:8:3) erhalten. Die Kristallstruktur wurde aus Einkristalldaten bestimmt.^[12] Sie besteht aus Cu_2I_2 -Rauten und P_8Se_3 -Käfigmolekülen. Cu_2I_2 -Rauten kennt man aus einer Reihe von Verbindungen. Kürzlich wurde die Anpassungsfähigkeit dieser Baugruppe an die jeweiligen Koordinationsverhältnisse aufgrund der Flexibilität der Bindungswinkel α (Cu-I-Cu) und β (I-Cu-I) diskutiert.^[3] Charakteristische Größen für diese Rauten sind z. B. der Abstand $d(\text{Cu-Cu})$ und die genannten Winkel. Für $(\text{CuI})_2\text{P}_8\text{Se}_3$ wurden folgende Werte erhalten: $d(\text{Cu-Cu}) = 3.039 \text{ \AA}$, $\alpha(\text{Cu-I-Cu}) = 69.36^\circ$ (Cu1) und 71.79° (Cu2), $\beta(\text{I-Cu-I}) = 109.39^\circ$ (Cu1) und 109.46° (Cu2). Der Grund für die leichte Abweichung von einer idealen Raute ist, dass die beiden Kupferatome und die beiden Iodatome jeder Raute kristallographisch nicht äquivalent sind. So sind die Abstände $d(\text{I1-Cu})$ um etwa 0.08 \AA länger als die entsprechenden Abstände $d(\text{I2-Cu})$. Wie Abbildung 1 zeigt, ist die Koordination der Kupferatome an je zwei Phosphoratome der Grund für diese unterschiedlichen Bindungslängen. Aufgrund der Anordnung in der Kristallstruktur sind die Winkel $\beta(\text{I-Cu-P})$ für I2 größer als für I1. So kann die Abstößung durch die großen P_8Se_3 -Käfige verhindert werden.

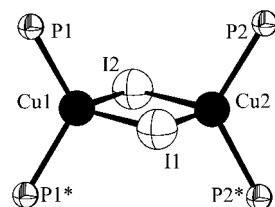


Abbildung 1. Nummerierung und Koordinationsmuster der Cu_2I_2 -Rauten und der an Cu koordinierten P-Atome in $(\text{CuI})_2\text{P}_8\text{Se}_3$ (symmetriegeneigte Atome sind durch einen Stern gekennzeichnet). Die Abstände $d(\text{Cu-I})$ sind für I1 etwas länger als für I2. Der Grund dafür sind die größeren Winkel $\beta(\text{I-Cu-P})$ für I2.

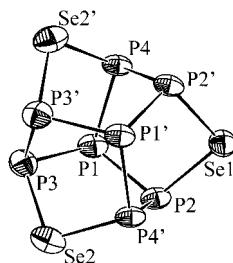


Abbildung 2 Nummerierung für die P_8Se_3 -Moleküle in $(CuI)_2P_8Se_3$. Die Käfige sind über $P1/P1'$ und $P2/P2'$ an Kupfer koordiniert. Die D_3 -Symmetrie der Moleküle ist im Kristall erniedrigt und es bleibt nur eine C_2 -Achse erhalten. Die durch ' gekennzeichneten Atome werden durch diese zweizählige Achse generiert. Die Ellipsoide entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 80%.

Abbildung 3 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(CuI)_2P_8Se_3$. Jeder P_8Se_3 -Käfig wird durch vier Kupferionen koordiniert, die zu vier verschiedenen Cu_2I_2 -Rauten gehören. Dabei sind $P1$ und $P1'$ an $Cu1$ ($Cu1'$) und $P2$ und $P2'$

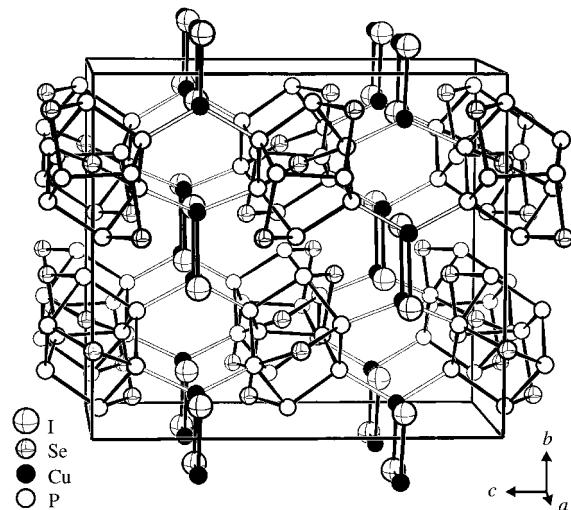


Abbildung 3. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(CuI)_2P_8Se_3$. Die P_8Se_3 -Käfige und die Cu_2I_2 -Rauten sind in Schichten parallel (001) angeordnet.

Moleküle als Grund für die geringfügige Verlängerung der Bindungen Cu-I1 angesehen werden.

Das interessanteste Strukturelement in der Kristallstruktur von $(CuI)_2P_8Se_3$ sind die neuartigen P_8Se_3 -Käfigmoleküle. Ihre D_3 -Symmetrie wird kristallographisch bedingt zur C_2 -Symmetrie erniedrigt (Abbildung 2). Die leichten Abweichungen von der Idealsymmetrie kommen durch die Einbettung in die Kristallstruktur zustande. Die hier beschriebenen P_8Se_3 -Käfige lassen sich von einem P_8 -Würfel ableiten, indem drei Selenatome in drei Würfelkanten eingebaut werden, die über eine dreizählige Achse in Beziehung stehen. Eine Analyse der Abstände und Winkel in diesem kovalenten Molekül verdeutlicht die Abweichungen von der idealen D_3 -Symmetrie. Die dreizählige Achse wird durch die symmetrieequivalenten Atome $P1$ und $P1'$ definiert. $P1$ hat drei kovalente Bindungen zu den Phosphoratomen $P2$, $P3$ und $P4$ (Abbildung 2). Die Abstände $d(P-P)$ liegen für $P1$ zwischen 2.226 und 2.246 Å und die Winkel $\chi(P-P-P)$ variieren von 104.35° bis 105.06°. Dagegen bilden $P2$, $P3$ und $P4$ nur zwei kovalente Bindungen zu weiteren Phosphoratomen. Zusätzlich ist jedes dieser Atome kovalent an ein Selenatom gebunden. Der mittlere Abstand $\bar{d}(P-P)=2.23$ Å ist nur geringfügig kürzer als der mittlere Abstand $\bar{d}(P-Se)=2.26$ Å. Die Bindungswinkel $\chi(P-Se-P)$ von 93.13° ($Se1$) und 98.96° ($Se2$) sind typisch für Phosphorselenide.

Abbildung 3 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(CuI)_2P_8Se_3$. Jeder P_8Se_3 -Käfig wird durch vier Kupferionen koordiniert, die zu vier verschiedenen Cu_2I_2 -Rauten gehören. Dabei sind $P1$ und $P1'$ an $Cu1$ ($Cu1'$) und $P2$ und $P2'$

an $Cu2$ ($Cu2'$) gebunden. In der Kristallstruktur sind die Käfigmoleküle und die Cu_2I_2 -Rauten alternierend in Schichten parallel (001) angeordnet. Aufgrund ihrer Koordination an die Kupferiodideinheiten sind die einzelnen Käfige voneinander getrennt. Der kürzeste Abstand zwischen den einzelnen P_8Se_3 -Einheiten innerhalb und zwischen den Schichten liegt bei 3.8 Å.

Die P_8Se_3 -Käfigmoleküle sind eng verwandt mit dem P_{11}^{3-} -Polyanion, dem so genannten „Ufasan“, das in Na_3P_{11} und K_3P_{11} vorliegt.^[8, 16] Die negativ geladenen, zweibindigen P-Atome des P_{11}^{3-} -Ions werden gemäß dem Zintl-Klemm-Konzept durch Selen ersetzt. So wird das Polyanion P_{11}^{3-} in das neutrale heteroatomare Molekül P_8Se_3 überführt. Dem Kupferiodid kommt die Aufgabe zu, die Kristallisation zu unterstützen und zusätzlich die Polymerisation der Käfigmoleküle zu unterdrücken.^[1] Bewährt sich dieses Konzept, so darf aufgrund der beeindruckenden Zahl von Polyphosphidionen^[8] noch eine große Zahl von Adduktverbindungen von Phosphorseleniden und Kupferiodid erwartet werden.

Experimentelles

$(CuI)_2P_8Se_3$ wurde in quantitativer Ausbeute durch die Umsetzung stöchiometrischer Mengen von CuI (>98%, Merck), rotem Phosphor (99.999%, Hoechst) und grauem Selen (99.999%, Chempur) erhalten. Vor der Verwendung wurde CuI durch Rekristallisation aus wässriger HI -Lösung gereinigt.^[1] Die Ansätze mit CuI , P und Se ($CuI:P:Se=2:8:3$) wurden in getrockneten und evakuierten Quarzglasampullen eingeschmolzen, langsam auf 600 °C aufgeheizt und dann auf 350 °C abgekühlt. Nach einer Temperzeit von vier Wochen wurden ein mikrokristallines Produkt und dunkelrote Kristalle erhalten. Die Reinheit der Proben wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie überprüft (Flachbettproben in Transmissionsanordnung, Siemens D5000, $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung, $\lambda=1.54051$ Å, Si als externer Standard). Thermische Analysen wurden mit einem DTA-L62-Gerät (Linseis) und Al_2O_3 als Referenz durchgeführt. $(CuI)_2P_8Se_3$ hat einen Schmelzpunkt von 408 ± 2 °C.

Eingegangen am 13. Juni 2000 [Z15250]

- [1] A. Pfitzner, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 1891, zit. Lit.
- [2] A. Pfitzner, S. Reiser, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2451.
- [3] A. Pfitzner, S. Reiser, H. J. Deiseroth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 2196.
- [4] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1832.
- [5] Y. Monteil, H. Vincent, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 416, 181.
- [6] R. Maxwell, H. Eckert, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4747; R. Maxwell, H. Eckert, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 682; R. Maxwell, H. Erickson, H. Eckert, *Z. Naturforsch. A* **1995**, 50, 395; R. Maxwell, H. Eckert, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 4768.
- [7] R. Blachnik, P. Lönnecke, K. Boldt, B. Engelen, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, 50, 659.
- [8] H. G. von Schnering, W. Höhne, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 243.
- [9] G. J. Penney, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc.* **1971**, 245.
- [10] A. Vos, E. Keulen, *Acta Crystallogr.* **1959**, 12, 323.
- [11] D. E. C. Corbridge, *Phosphorus: An Outline of its Chemistry, Biochemistry, and Uses*, 5. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **1995**.
- [12] Einkristallstrukturbestimmung: orthorhombisch, Raumgruppe $Pbcm$ (Nr. 57), $a=9.1348(6)$, $b=12.351(1)$, $c=13.873(1)$ Å, $V=1565.2(2)$ Å³, $Z=4$, $\rho_{\text{ber.}}=3.673$ g cm⁻³. Datensammlung: STOE IPDS, 8639 Reflexe, 1446 symmetrieeabhängige Reflexe, $R_{\text{int}}=0.0931$, Raumtemperatur, $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung ($\lambda=0.71073$ Å), $2\theta_{\text{max}}=50^\circ$, $-10 \leq h \leq 9$, $-14 \leq k \leq 14$, $-16 \leq l \leq 16$, Kristallgröße: $0.36 \times 0.30 \times 0.04$ mm³, numerische Absorptionskorrektur (X-RED,^[13] X-SHAPE^[14]). Die Struktur wurde durch Direkte Methoden gelöst und gegen F^2 verfeinert (SHELX-97^[15]). Die Verfeinerung von

75 Parametern konvergierte bei $R=0.0369$ und $wR=0.0771$ ($I>2\sigma(I)$) sowie bei $R=0.0545$ und $wR=0.0816$ (alle Reflexe). Min./max. Restelektronendichte (abschließende Differenz-Fourier-Synthese): $-0.995/1.772 \text{ e Å}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49)7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-411332 angefordert werden.

- [13] X-RED, STOE, Darmstadt, **1999**.
- [14] X-SHAPE, Crystal optimization for Numerical Absorption Correction STOE, Darmstadt, **1999**.
- [15] G. M. Sheldrick: SHELX-97, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Universität Göttingen, **1997**.
- [16] W. Wichelhaus, H. G. von Schnerring, *Naturwissenschaften* **1973**, *60*, 104.

Die Struktur des $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}_4^{4-}$ -Ions**

Mark T. Weller* und Andrew L. Hector

Die Chemie der Komplexoxide des Eisens ist hauptsächlich auf die Oxidationsstufen 2 und 3 beschränkt, jedoch können in Kombination mit Kationen der 1. und 2. Hauptgruppe auch Verbindungen mit vier-, fünf- und sechswertigem Eisen gebildet werden. Sechswertiges Eisen tritt in Form des purpurroten tetraedrischen Ferrat(vi)-Ions FeO_4^{2-} in Verbindungen wie Cs_2FeO_4 ^[1] und Na_2FeO_4 ^[2] auf. Ebenfalls strukturell charakterisiert ist das Eisen(v) enthaltende FeO_4^{3-} -Ion der Verbindung K_3FeO_4 .^[3] Zu den Eisen(iv)-Verbindungen zählen die Alkalimetalleisenoxide wie Sr_2FeO_4 ,^[4] $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_7$,^[5] SrFeO_3 ,^[6] und CaFeO_3 ,^[7] die über Ecken verknüpfte, verzerrte FeO_6 -Oktaeder enthalten. Aufgrund eines Spinpaarungsmechanismus weisen einige dieser d^4 -Komplexe ungewöhnliche elektronische Eigenschaften auf.^[8] Die Existenz einer Phase der Stöchiometrie Ba_2FeO_4 , der von Scholder^[9] aufgrund der Ähnlichkeit der Pulver-Röntgenbeugungsdiagramme die β - Ca_2SO_4 -Struktur zugeschrieben wurde, ist nicht bestätigt worden. In Komplexoxiden wird Fe^{3+} meist oktaedrisch durch Sauerstoff koordiniert, es ist jedoch auch ein in der Verbindung Na_5FeO_4 auftretendes tetraedrisches FeO_4^{5-} -Ion bekannt.^[10]

Scholder^[9] berichtete über die Synthese eines Natriumeisen(iv)-oxides der Stöchiometrie Na_4FeO_4 . Für diese Verbindung, für die man in Analogie zu anderen Verbindungen der Zusammensetzung Na_4MO_4 ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ge}$) ein tetraedrisches FeO_4^{4-} -Ion erwarten könnte, sind jedoch keine Strukturinformationen verfügbar.^[11-14] In der Tat ist die Struktur des Ferrat(iv)-Ions bisher noch nicht beschrieben worden. Eisen(iv) ist isoelektronisch mit Mangan(III), und

beide Ionen sind aufgrund ihrer High-spin- d^4 -Konfiguration Jahn-Teller-verzerrt. Die ungewöhnlich starke Magnetoresistivität einiger Mn^{III} - und Fe^{IV} -Verbindungen^[15] wird mit Strukturverzerrungen in Verbindung gebracht. Im Folgenden berichten wir erstmalig über die Geometrie des FeO_4^{4-} -Ions, wie sie anhand von Natriumferrat(iv) bestimmt wurde.

Abbildung 1 zeigt die Struktur von Na_4FeO_4 , die aus diskreten FeO_4^{4-} -Ionen besteht, zwischen denen sich die Natrium-Ionen befinden. Die Elementarzelle enthält zwei inversionssymmetrisch angeordnete Ferrat(iv)-Ionen. Die

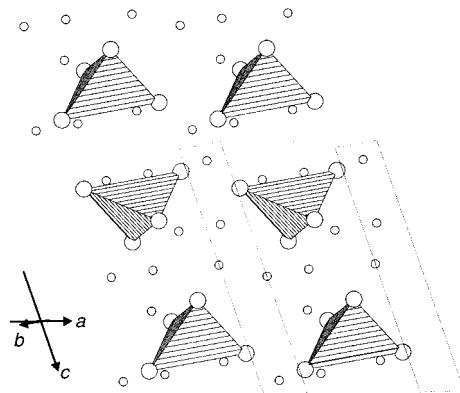


Abbildung 1. Elementarzelle von Na_4FeO_4 . Die FeO_4^{4-} -Einheiten sind als Polyeder und die Natriumatome als Kugeln dargestellt.

Natrium-Ionen werden durch vier (Na_1 , Na_2 und Na_3) bzw. fünf Sauerstoffatome (Na_4) mit $\text{Na}-\text{O}$ -Abständen von 2.3 – 2.5 \AA koordiniert, zusätzlich bestehen bei Na_1 und Na_3 Wechselwirkungen mit etwas längeren Abständen zu zwei bzw. einem Sauerstoffatom. Die bemerkenswerteste strukturelle Eigenschaft ist die starke Verzerrung des FeO_4^{4-} -Tetraeders (Abbildung 2). Die Einheit ist entlang einer C_2 -Achse gestaucht. Hiermit ergibt sich statt einer ideal tetraedrischen

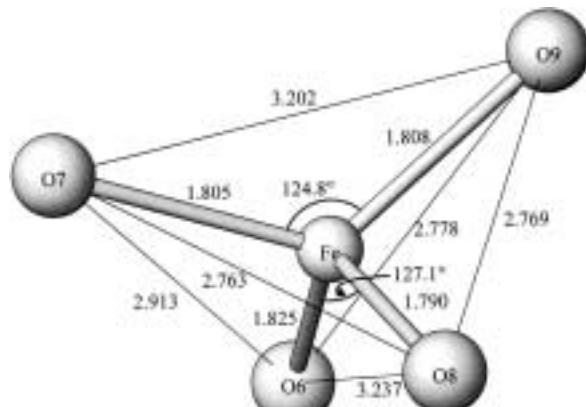


Abbildung 2. Geometrie des FeO_4^{4-} -Ions. Weitere im Bild nicht angegebene Bindungswinkel [$^{\circ}$]: O6-Fe-O7 106.7(2), O6-Fe-O9 99.8(2), O7-Fe-O8 100.5(2), O8-Fe-O9 100.6(2).

eine angeneherte D_{2d} -Symmetrie, wobei zwei der $\text{O}-\text{Fe}-\text{O}$ -Bindungswinkel auf 125° bzw. 127° aufgeweitet werden. Ein analoges Verhalten ist von d^9 -Systemen, z. B. dem tetraedrisch koordinierten Kupfer(II) des CuCl_4^{2-} -Ions der Verbindung

[*] Prof. M. T. Weller, Dr. A. L. Hector

Department of Chemistry
University of Southampton
Highfield, Southampton SO17 1BJ (Großbritannien)
Fax: (+44) 2380-593592
E-mail: mtw@soton.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde vom EPSRC (GR/M03610) unterstützt. Wir danken R. I. Smith (Rutherford-Appleton Laboratories) für die Hilfe bei der Aufnahme der Neutronenbeugungsdaten.