

Alkoholyse von $[\text{Fe}_2(\text{O}^t\text{Bu})_6]$ als einfacher Weg zu neuen Eisen(III)-Alkoxo-Verbindungen: Synthesen und Kristallstrukturen von $[\text{Fe}_2(\text{O}^t\text{Amyl})_6]$, $[\text{Fe}_5\text{OCl}(\text{O}^i\text{Pr})_{12}]$, $[\text{Fe}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{13}]$, $[\text{Fe}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Bu})_{13}]$, $[\text{Fe}_5\text{O}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_{13}]$, $[\text{Fe}_5\text{O}(\text{O}^n\text{Pr})_{13}]$ und $[\text{Fe}_9\text{O}_3(\text{O}^n\text{Pr})_{21}] \cdot n\text{PrOH}$

Alcoholysis of $[\text{Fe}_2(\text{O}^t\text{Bu})_6]$ as a Simple Route to New Iron(III)-Alkoxo Compounds: Synthesis and Crystal Structures of $[\text{Fe}_2(\text{O}^t\text{Amyl})_6]$, $[\text{Fe}_5\text{OCl}(\text{O}^i\text{Pr})_{12}]$, $[\text{Fe}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{13}]$, $[\text{Fe}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Bu})_{13}]$, $[\text{Fe}_5\text{O}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_{13}]$, $[\text{Fe}_5\text{O}(\text{O}^n\text{Pr})_{13}]$, and $[\text{Fe}_9\text{O}_3(\text{O}^n\text{Pr})_{21}] \cdot n\text{PrOH}$

M. Kusserow und J. Spandl*

Berlin, Freie Universität, Institut für Chemie und Biochemie / Anorganische und Analytische Chemie

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Dezember 2005.

Abstract. New alkoxo-iron compounds can be synthesized easily by alcoholysis of $[\text{Fe}_2(\text{O}^t\text{Bu})_6]$ (**1**). Due to different bulkyness of the alcohols used, three different structure types are formed: $[\text{Fe}_2(\text{OR})_6]$, $[\text{Fe}_5\text{O}(\text{OR})_{13}]$ and $[\text{Fe}_9\text{O}_3(\text{OR})_{21}] \cdot \text{ROH}$. We report synthesis and crystal structures of the compounds $[\text{Fe}_5\text{OCl}(\text{O}^i\text{Pr})_{12}]$ (**2**), $[\text{Fe}_2(\text{O}^t\text{Amyl})_6]$ (**3**), $[\text{Fe}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{13}]$ (**4**), $[\text{Fe}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Bu})_{13}]$ (**5**), $[\text{Fe}_5\text{O}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_{13}]$ (**6**), $[\text{Fe}_9\text{O}_3(\text{O}^n\text{Pr})_{21}] \cdot n\text{PrOH}$ (**7**) and $[\text{Fe}_5\text{O}(\text{O}^n\text{Pr})_{13}]$ (**8**).

Crystallographic Data: **2**, tetragonal, $P 4/n$, $a = 16.070(5) \text{ \AA}$, $c = 9.831(5) \text{ \AA}$, $V = 2539(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $d_c = 1.360 \text{ gcm}^{-3}$, $R_I = 0.0636$; **3**, monoclinic, $P 2_1/c$, $a = 10.591(5) \text{ \AA}$, $b = 10.654(4) \text{ \AA}$, $c = 16.740(7) \text{ \AA}$, $\beta = 104.87(2)^\circ$, $V = 1826(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $d_c = 1.154 \text{ gcm}^{-3}$, $R_I = 0.0756$; **4**, triclinic, $P \bar{1}$, $a = 20.640(3) \text{ \AA}$, $b = 21.383(3) \text{ \AA}$, $c = 21.537(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 82.37(1)^\circ$, $\beta = 73.15(1)^\circ$, $\gamma = 61.75(1)^\circ$, $V = 8013(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 6$, $d_c = 1.322 \text{ gcm}^{-3}$, $R_I = 0.0412$;

5, tetragonal, $P 4cc$, $a = 13.612(5) \text{ \AA}$, $c = 36.853(5) \text{ \AA}$, $V = 6828(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $d_c = 1.079 \text{ gcm}^{-3}$, $R_I = 0.0609$; **6**, triclinic, $P \bar{1}$, $a = 12.039(2) \text{ \AA}$, $b = 12.673(3) \text{ \AA}$, $c = 19.600(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 93.60(1)^\circ$, $\beta = 97.02(1)^\circ$, $\gamma = 117.83(1)^\circ$, $V = 2600(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $d_c = 2.022 \text{ gcm}^{-3}$, $R_I = 0.0585$; **7**, triclinic, $P \bar{1}$, $a = 12.989(3) \text{ \AA}$, $b = 16.750(4) \text{ \AA}$, $c = 21.644(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 84.69(1)^\circ$, $\beta = 86.20(1)^\circ$, $\gamma = 77.68(1)^\circ$, $V = 4576(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $d_c = 1.344 \text{ gcm}^{-3}$, $R_I = 0.0778$; **8**, triclinic, $P \bar{1}$, $a = 12.597(5) \text{ \AA}$, $b = 12.764(5) \text{ \AA}$, $c = 16.727(7) \text{ \AA}$, $\alpha = 91.94(1)^\circ$, $\beta = 95.61(1)^\circ$, $\gamma = 93.24(2)^\circ$, $V = 2670(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $d_c = 1.323 \text{ gcm}^{-3}$, $R_I = 0.0594$.

Keywords: Iron; Alkoxides; Alkoxo-oxo iron compounds; Crystal structures

Einleitung

Systematische Untersuchungen der Eisenalkoxide wurden erstmals in den 50er Jahren von Bradley et al. durchgeführt [1, 2]. Mit der sogenannten "Ammoniak-Methode", bei der Ammoniak durch eine Lösung von Eisen(III)-chlorid in dem entsprechenden Alkohol geleitet wird, sollten die homoleptischen Alkoxide $\text{Fe}(\text{OR})_3$ mit $\text{R} = \text{Me}$, Et , ^nPr , ^iPr , ^tBu und ^iBu dargestellt werden. Für diese wurden in Lösung dimere bzw. trimere Strukturen postuliert, was jedoch lediglich durch ebullioskopische Messungen und Elementaranalysen gestützt werden konnte.

Metallalkoxide [3, 4] und deren Derivate können als Precursormoleküle bei Sol-Gel- oder MOCVD-Verfahren zur Erzeugung hochreiner Metalloxide [5–7], die für die Entwicklung von Farbpigmenten, Katalysatoren und magnetischen Materialien von Bedeutung sind [8, 9], eingesetzt werden. Eisenalkoxide katalysieren die Polymerisation von Lactiden zu Polylactiden [10, 11].

Mit Ausnahme der zweikernigen Verbindungen $[\text{Fe}_2(\text{OR})_6]$ mit sehr sperrigen Alkoxoliganden [7, 10] müssen aufgrund neuerer Erkenntnisse die postulierten einfachen Strukturen von Eisenalkoxiden für weniger sperrige Alkoxogruppen korrigiert werden.

Veith et al. erhielten beim Versuch der Synthese von Eisenethoxid nicht das erwartete $\text{Fe}(\text{OEt})_3$, sondern einen neun-kernigen Ethoxo-Oxo-Eisen-Cluster der Zusammensetzung $[\text{Fe}_9\text{O}_3(\text{OEt})_{21}] \cdot \text{EtOH}$, welcher sich beim Lösen in unpolaren Lösungsmitteln unter Bildung von $[\text{Fe}_5\text{O}(\text{OEt})_{13}]$ zersetzt [12, 13].

Neben den neutralen Alkoxo-(Oxo-)Verbindungen mit *tert*-Butoxo-, 2-Phenyl-2-propoxo- und Ethoxogruppen

* Dr. Johann Spandl
Freie Universität Berlin
Institut für Chemie und Biochemie/Anorganische und Analytische Chemie
Fabeckstraße 34-36
D-14195 Berlin
jspandl@chemie.fu-berlin.de

konnten bislang die Chloroderivate $[\text{Fe}_2\text{Cl}_x(\text{O}^i\text{Bu})_{6-x}]$ [14], $[\text{Fe}_5\text{OCl}_5(\text{O}^i\text{Pr})_8]$ [15], $[\text{Fe}_{10}\text{Cl}_8\text{O}_4(\text{OMe})_{12}(\text{MeOH})_6] \cdot 2\text{MeOH}$ [16], sowie $[\text{Fe}_5\text{OCl}(\text{O}^i\text{Bu})_4(\text{OEt})_8]$ isoliert werden.

Strukturen von neutralen Alkoxo-(Oxo-)Eisen-Verbindungen mit anderen primären, sekundären oder tertiären Alkoholen waren unseres Wissens bislang nicht bekannt.

Durch Reaktion von $[\text{Fe}_2(\text{O}^i\text{Bu})_6]$ (**1**) mit primären, sekundären und tertiären Alkoholen können jedoch auf einfache Weise neue Alkoxo-(Oxo-)Verbindungen des Eisens hergestellt werden. Wir berichten hier über die Synthesen und Kristallstrukturbestimmungen der Verbindungen $[\text{Fe}_2(\text{O}^i\text{Amyl})_6]$ (**3**), $[\text{Fe}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{13}]$ (**4**), $[\text{Fe}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Bu})_{13}]$ (**5**), $[\text{Fe}_5\text{O}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_{13}]$ (**6**), $[\text{Fe}_9\text{O}_3(\text{O}^i\text{Pr})_{21}] \cdot n\text{PrOH}$ (**7**) und $[\text{Fe}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{13}]$ (**8**).

Ergebnisse und Diskussion

Synthesen

Im Gegensatz zur Synthese zweikerniger Alkoxo-Verbindungen $[\text{Fe}_2(\text{OR})_6]$ mit sehr sperrigen Alkoxoliganden [7, 10, 14] bereitet die Synthese definierter Alkoxo-Oxo-Eisen-Verbindungen mit weniger sperrigen Alkoxoliganden oft Schwierigkeiten. Die eingesetzte Stöchiometrie der Edukte führt häufig nicht zum erwarteten Produkt. Es zeigt sich, dass die Bildung bestimmter Spezies durch Selbstorganisation unter Einbau von Oxo-Gruppen begünstigt ist [12–16]. Ein wesentlicher Unterschied besteht zur Alkoxo-Oxo-Chemie anderer Übergangsmetalle, z.B. der des Vanadiums, dessen Vertreter unter Normalbedingungen auch in Lösung sehr stabil sind und nur eine geringe Tendenz zur Ausbildung von Gleichgewichten zeigen [17, 18]. Besonders interessant ist der Vergleich mit den Alkoxo-Verbindungen von Aluminium. Neben $[\text{Al}_2(\text{O}^i\text{Bu})_6]$ [19] können von Aluminium im Gegensatz zu Eisen auch homoleptische Verbindungen der Form $[\text{Al}_4(\mu_2\text{-OR})_6(\text{OR})_6]$ ($\text{R} = ^i\text{Pr}, ^s\text{Bu}, ^t\text{Bu}$) hergestellt werden. Die Kristallstruktur von Aluminiumisopropoxid konnte bereits in den 70er Jahren bestimmt werden [20–22]. Darüberhinaus existieren eine Reihe von Alkoxo-Oxo-Verbindungen des Aluminiums [22–24], darunter auch $[\text{Al}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Bu})_{13}]$ [23], welches isostrukturell zu der hier vorgestellten Verbindung $[\text{Fe}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Bu})_{13}]$ (**5**) ist.

Ein limitierender Faktor bei der Synthese von Eisen-Alkoxo-Verbindungen sind die für die Synthese zur Verfügung stehenden Edukte. Ausgehend von Eisen(III)-chlorid ist z.B. die Synthese chlorfreier Alkoxo-(Oxo-)Eisen-Verbindungen nur bedingt möglich [13–16]. Beim Versuch der Synthese von $[\text{Fe}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{13}]$ gelang uns z.B. lediglich die Isolation weniger Kristalle des Monochloroderivats $[\text{Fe}_5\text{OCl}(\text{O}^i\text{Pr})_{12}]$ (**2**), obwohl bei der Synthese ein Überschuss an Natriumisopropoxid mit dem Dietherat des Eisen(III)-chlorids in Diethylether umgesetzt wurde. Das Pentachloroderivat $[\text{Fe}_5\text{OCl}_5(\text{O}^i\text{Pr})_8]$ konnte von Soares et al. bei der Synthese der heterometallischen Cluster $[\text{FeCl}_2(\text{Ti}_2(\text{O}^i\text{Pr})_9)]$ und $[\text{FeCl}(\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_5)_2]$ als Nebenprodukt erhalten werden [15].

Die Synthese neuer Alkoxo-(Oxo-)Verbindungen gelingt jedoch auf einfache Weise durch Alkohololyse von

$[\text{Fe}_2(\text{O}^i\text{Bu})_6]$ (**1**). Hierzu wird **1** in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und ein Überschuss des entsprechenden Alkohols hinzugefügt. Dabei erfolgt ein Austausch der Alkoxogruppen. Bei Verwendung weniger flüchtiger Alkohole (im Vergleich zu *tert*-Butanol) kann die Isolation des Produktes durch vollständiges Entfernen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur erfolgen. Durch anschließende Umkristallisation bzw. Sublimation kann das Rohprodukt gereinigt werden. Um die Bildung gemischter Alkoxo-Verbindungen zu verhindern, muss das Produkt bei Verwendung von leichter flüchtigen Alkoholen aus einem Überschuss des entsprechenden Alkohols kristallisiert werden. Auf diese Weise konnten die Verbindungen $[\text{Fe}_2(\text{O}^i\text{Amyl})_6]$ (**3**), $[\text{Fe}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{13}]$ (**4**), $[\text{Fe}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Bu})_{13}]$ (**5**), $[\text{Fe}_5\text{O}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_{13}]$ (**6**), $[\text{Fe}_9\text{O}_3(\text{O}^i\text{Pr})_{21}] \cdot n\text{PrOH}$ (**7**) hergestellt und durch Röntgenstrukturaufklärung charakterisiert werden.

Es zeigt sich, dass bei Alkoxo-(Oxo-)Eisen-Verbindungen in Abhängigkeit vom verwendeten Alkohol bestimmte Strukturtypen bevorzugt gebildet werden. Nur bei sterisch anspruchsvollen tertiären Alkoxoliganden bilden sich die zweikernigen homoleptischen Verbindungen $[\text{Fe}_2(\text{OR})_6]$. Bei mittlerem Raumbedarf der Alkoxogruppen ($-\text{O}^i\text{Pr}$, $-\text{O}^i\text{Bu}$, $-\text{OCH}_2\text{CF}_3$) bilden sich die fünfkernigen Verbindungen $[\text{Fe}_5\text{O}(\text{OR})_{13}]$.

Die Alkohololyse mit *tert*-Amylalkohol bestätigt, dass im Falle tertiärer Alkoxogruppen keine Oxo-Gruppen in die Strukturen eingebaut werden, selbst dann nicht, wenn auf die Verwendung absolutierter Lösungsmittel verzichtet wird. Werden dagegen die weniger sperrigen primären oder sekundären Alkoholate bzw. Alkohole eingesetzt, so kommt es stets zum Einbau von Oxo-Gruppen.

Dies legt die Vermutung nahe, dass nicht Spuren von Wasser in der Reaktionslösung hierfür verantwortlich sind, sondern möglicherweise die Bildung von Dialkylethern [25–28], welche im Falle von tertiären Alkoholen aus sterischen Gründen gehindert ist. Dies hätte weitreichende Folgen, da sich damit die Synthese der postulierten homoleptischen Eisenalkoxide von primären oder sekundären Alkoholen, auch bei thermodynamischer Stabilität dieser Verbindungen, nur schwer realisieren lassen sollte.

Eine Besonderheit zeigt sich bei der Alkohololyse von **1** mit primären Alkoholen. Die Reaktion mit Ethanol liefert zunächst einen hellgelben Niederschlag, der sich jedoch beim Erhitzen unter Rückfluss langsam löst. Aus der so erhaltenen Lösung lässt sich die von Veith et al. bereits auf anderem Wege erhaltene Verbindung $[\text{Fe}_9\text{O}_3(\text{OEt})_{21}] \cdot \text{EtOH}$ [12, 13] isolieren. Anders als bei der Reaktion von **1** mit Ethanol findet bei der Zugabe von *n*-Propanol zu einer Lösung von **1** in Hexan keine vollständige Fällung mehr statt. Aus dem konzentrierten Filtrat konnten wir wenige Kristalle von $[\text{Fe}_9\text{O}_3(\text{O}^i\text{Pr})_{21}] \cdot n\text{PrOH}$ isolieren, welches eine der Verbindung $[\text{Fe}_9\text{O}_3(\text{OEt})_{21}] \cdot \text{EtOH}$ vergleichbare Struktur aufweist. Wird das Filtrat vollständig eingengt und der Rückstand bei ca. 190 °C und 0,01 mbar destilliert, erhält man einen Feststoff, der in etwa der Zusammensetzung von $[\text{Fe}_9\text{O}_3(\text{O}^i\text{Pr})_{21}] \cdot n\text{PrOH}$ (**7**) entspricht. Die massenspektroskopische Untersuchung ergab, dass neben **7** sowohl nieder-

als auch höhermolekulare Spezies enthalten sind. Es gelang nicht Verbindung **7** aus einer Lösung dieses Feststoffs in *n*-Propanol erneut auszukristallisieren. Wir konnten lediglich wenige Kristalle der Verbindung $[\text{Fe}_5\text{O}(\text{O}^t\text{Pr})_{13}]$ (**8**) isolieren. Versuche, die Verbindung **8** gezielt in größerer Menge herzustellen, waren bislang nicht erfolgreich. Offenbar liegt in *n*-propanolischer Lösung ein Gleichgewicht zwischen den Spezies **7** und **8** vor. Ähnliches wurde von Veith et al. bei der Verbindung $[\text{Fe}_9\text{O}_3(\text{OEt})_{21}] \cdot \text{EtOH}$ beobachtet. Allerdings ist $[\text{Fe}_9\text{O}_3(\text{OEt})_{21}] \cdot \text{EtOH}$ im Gegensatz zu **7** in einer Lösung des entsprechenden Alkohols relativ stabil, während es sich in Benzol u.a. zu $[\text{Fe}_5\text{O}(\text{OEt})_{13}]$ zersetzt [12, 13].

Die Alkoholyse von **1** mit Methanol liefert ebenfalls einen hellgelben Niederschlag, der in allen gängigen organischen Lösungsmitteln praktisch unlöslich ist. Die Elementaranalyse und die komplexometrische Bestimmung des Eisengehalts deuten erwartungsgemäß auf eine Verbindung der ungefähren Zusammensetzung von $\text{Fe}(\text{OMe})_3$ hin. Bei den sich zunächst bildenden Niederschlägen mit primären Alkoholen handelt es sich vermutlich um polymere Alkoxo-Verbindungen, die sich mit zunehmender Kettenlänge der Alkoxogruppen in die Verbindungen $[\text{Fe}_9\text{O}_3(\text{OR})_{21}] \cdot \text{ROH}$ umwandeln. Weitere Untersuchungen an diesen Systemen sind in Vorbereitung.

Kristallstrukturanalysen

Die Verbindungen **2** bis **8** können, wie im vorausgehenden Kapitel beschrieben, in drei Strukturtypen eingeteilt werden. Die Alkylreste der Verbindungen **2** bis **8** sind durchweg mäßig bis stark fehlgeordnet. Dies führt zu einer Verschlechterung der Verfeinerungsergebnisse und zu teilweise verkürzten bzw. verlängerten C-C-Abständen. Die Daten der Röntgenstrukturaufklärung der Verbindungen **2** bis **8** können der Tabelle 1 entnommen werden.

Die Elementarzelle von **3** enthält zwei Dimere $[\text{Fe}(\text{O}^t\text{Amyl})_3]_2$ der Eigensymmetrie C_1 , d.h. zwei halbe Moleküle als kristallographisch unabhängige Einheit. Das Inversionszentrum liegt zwischen den beiden Eisenatomen. Die Eisenatome sind jeweils von zwei terminalen und zwei μ_2 -verbrückenden *tert*-Butoxo-Liganden verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die beiden Tetraeder sind über eine gemeinsame Kante verknüpft (Abb. 1). Die terminalen Fe-O-Bindungen sind erwartungsgemäß kürzer als die verbrückenden Fe-O-Bindungen.

In den fünfkernigen Verbindungen $[\text{Fe}_5\text{OCl}(\text{O}^t\text{Pr})_{12}]$ (**2**) (Abb. 2) und $[\text{Fe}_5\text{O}(\text{OR})_{13}]$ (**4-6**, **8**) (Abb. 3 bis Abb. 7) besetzen die fünf Eisenatome die Eckpunkte einer quadratischen Pyramide, wobei die Eisenatome über ein zentrales μ_5 -Sauerstoffatom, welches um ca. 0,3 Å aus der Ebene der vier basalen Eisenatome nach oben verschoben ist, verbrückt sind. Die apikalen Eisenatome sind jeweils verzerrt oktaedrisch koordiniert, wobei die Koordinationssphäre durch vier μ_2 -verbrückende und einen terminalen Alkoxoliganden (bei **2** durch einen terminalen Chloroliganden) vervollständigt wird. Die vier basalen Eisenatome sind verzerrt trigonal-bipyramidal von einem terminalen, drei μ_2 -ver-

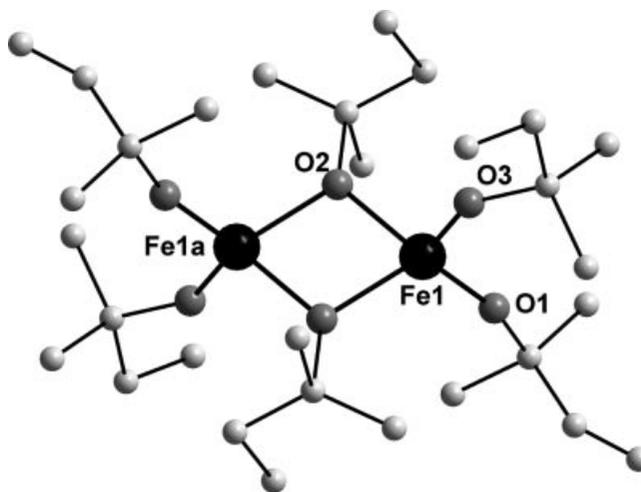


Abb. 1 Molekülstruktur von $[\text{Fe}_2(\text{O}^t\text{Amyl})_6]$ (**3**) (ohne H-Atome) (a: $-x, -y, -z$). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel:

Fe1-O1 1,761(4) Å; Fe1-O3 1,809(4) Å; Fe1-O2 1,963(3) Å; O1-Fe1-O2 116,6(2)°; O1-Fe1-O3 115,6(2)°; O2-Fe1-O3 110,3(2)°; Fe1-O2-Fe1a 98,2(2)°.

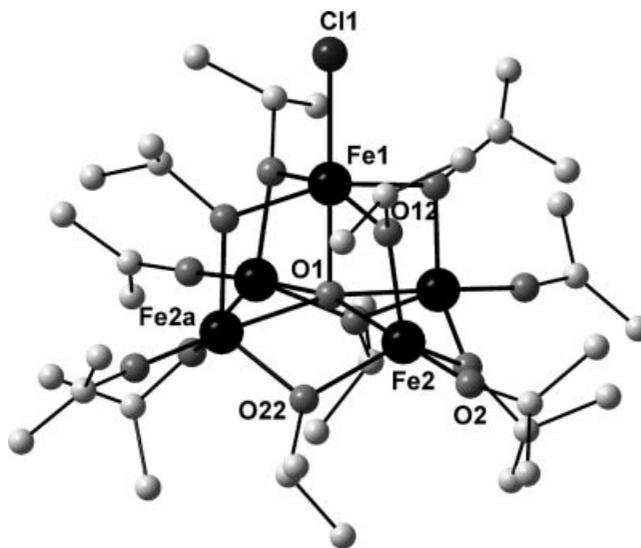


Abb. 2 Molekülstruktur von $[\text{Fe}_5\text{OCl}(\text{O}^t\text{Pr})_{12}]$ (**2**) (ohne H-Atome) (a: 0,5-x, y, z). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel:

Fe1-Cl1 2,266(4) Å; Fe2-O2 1,860(2) Å; Fe2-O12 1,926(4) Å; Fe2-O22 1,937(4) Å; Fe1-O12 2,046(4) Å; Fe2-O1 1,951(6) Å; Fe1-O1 2,216(2) Å; Cl1-Fe1-O12 99,1(2)°; O1-Fe2-O2 176,2(2)°; O12-Fe2-O22 109,0(2)°.

brückenden Alkoxoliganden und der μ_5 -Oxo-Gruppe koordiniert. Jedes basale Eisenatom ist mit zwei weiteren Eisenatomen der Grundfläche über μ_2 -Alkoxoliganden verbunden. Die Elementarzelle von **2** enthält zwei Moleküle der Eigensymmetrie C_4 , d.h. ein viertel Molekül als kristallographisch unabhängige Einheit. Die Atome O1-Fe1-Cl1 liegen auf der vierzähligen Drehachse. Die Elementarzelle von **6** bzw. **8** enthält jeweils zwei Moleküle, d.h. ein Molekül als kristallographisch unabhängige Einheit. Bei **4** hingegen befinden sich sechs Moleküle $[\text{Fe}_5\text{O}(\text{O}^t\text{Pr})_{13}]$ in der Elementarzelle, d.h. drei Moleküle als kristallographisch unabhängige Einheit.

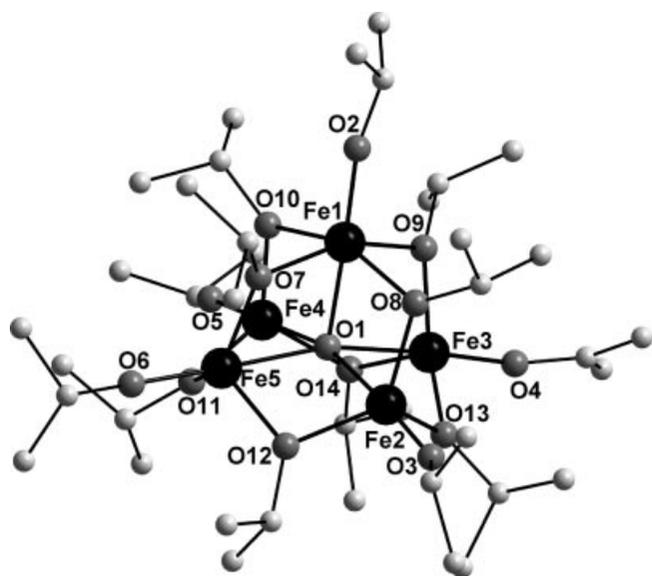


Abb. 3 Molekülstruktur von $[\text{Fe}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{13}]$ (**4**) (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel:

Fe-O_{term.} 1,800(3)-1,825(3) Å; Fe(2-5)-O _{μ_2 -verbr.} 1,933(2)-1,993(3) Å; Fe1-O _{μ_2 -verbr.} 2,068(3)-2,081(3) Å; Fe1-O1 2,026(2) Å; Fe(2-5)-O1 2,116(3)-2,250(3) Å; O1-Fe-O_{term.} 173,9(2)-178,1(2)°; O7-Fe1-O9 157,6(2)°; O(7-10)-Fe1-O2 100,4(2)-103,3(2)°; O(7-10)-Fe1-O1 78,1(2)-79,5(2)°; O8-Fe2-O12 125,2(2)°; O8-Fe2-O13 105,8(2)°; O12-Fe2-O13 119,8(2)°; O1-Fe2-O8 79,0(2)°; O3-Fe2-O8 103,0(2)°.

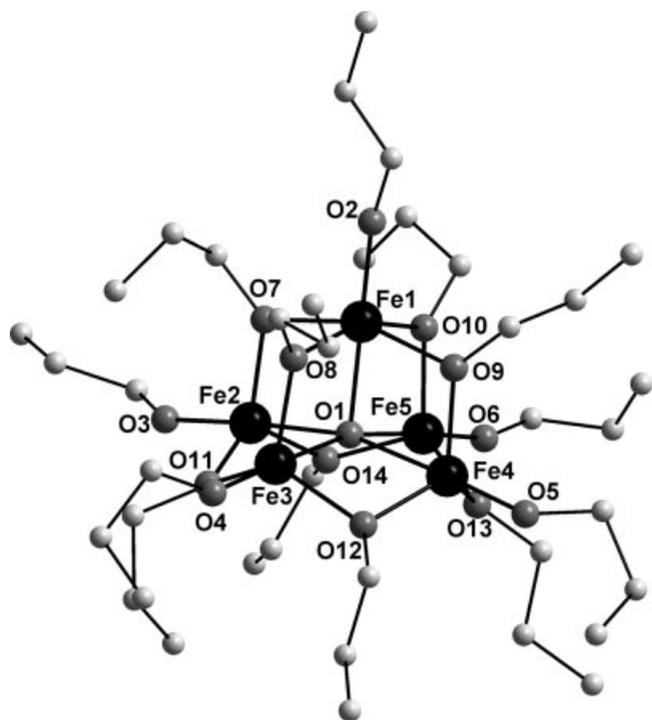


Abb. 4 Molekülstruktur von $[\text{Fe}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{13}]$ (**8**) (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel:

Fe-O_{term.} 1,807(2)-1,824(2) Å; Fe(2-5)-O _{μ_2 -verbr.} 1,922(2)-1,959(2) Å; Fe1-O _{μ_2 -verbr.} 2,048(2)-2,083(2) Å; Fe1-O1 2,048(2) Å; Fe(2-5)-O1 2,172(2)-2,208(2) Å; O1-Fe-O_{term.} 176,4(1)-180,0(2)°; O7-Fe1-O9 158,0(1)°; O(7-10)-Fe1-O2 100,6(2)-101,0(2)°; O(7-10)-Fe1-O1 79,0(1)-79,4(2)°; O7-Fe2-O11 111,3(1)°; O7-Fe2-O14 114,6(1)°; O11-Fe2-O14 123,8(1)°; O1-Fe2-O7 79,2(1)°; O3-Fe2-O7 103,9(2)°.

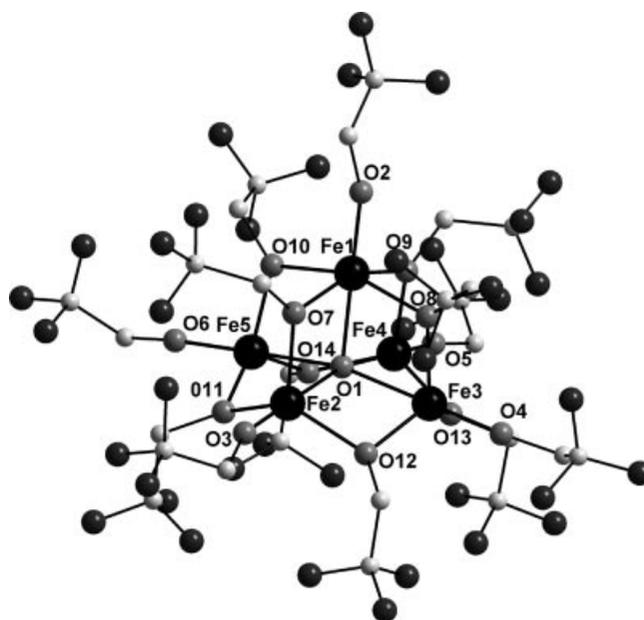


Abb. 5 Molekülstruktur von $[\text{Fe}_5\text{O}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_{13}]$ (**6**) (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel:

Fe-O_{term.} 1,786(3)-1,802(3) Å; Fe(2-5)-O _{μ_2 -verbr.} 1,930(3)-1,957(3) Å; Fe1-O _{μ_2 -verbr.} 2,034(3)-2,085(3) Å; Fe1-O1 2,073(3) Å; Fe(2-5)-O1 2,182(3)-2,200(3) Å; O1-Fe-O_{term.} 177,1(2)-179,7(2)°; O7-Fe1-O9 157,1(2)°; O(7-10)-Fe1-O2 100,7(2)-102,2(2)°; O(7-10)-Fe1-O1 78,2(2)-79,0(2)°; O7-Fe2-O11 107,3(2)°; O7-Fe2-O12 116,9(2)°; O11-Fe2-O12 125,5(2)°; O1-Fe2-O7 78,5(2)°; O3-Fe2-O7 101,3(2)°.

Verbindung **5** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P 4cc$. Die Elementarzelle enthält vier Moleküle, d.h. zwei viertel Moleküle als kristallographisch unabhängige Einheit. $[\text{Fe}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Bu})_{13}]$ ist einschließlich der Fehlordnung isostrukturell zur analogen Aluminiumverbindung $[\text{Al}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Bu})_{13}]$ [23]. Die vierzählige Symmetrie wird durch eine starke Fehlordnung der terminalen *iso*-Butoxo-Gruppen, welche an die apikalen Metallatome gebunden sind, vorgetäuscht (Abb. 6 und Abb. 7; der Übersichtlichkeit wegen wurden nur die ersten Kohlenstoffatome der fehlgeordneten Gruppen abgebildet). Die linear erscheinende Anordnung der Gruppe Fe3-O10-C26 kann durch die vergleichsweise starke Fehlordnung von O10 erklärt werden (Abb. 7). Darüberhinaus sind die Bindungswinkel Fe-O-C aufgrund von π -Donor-Wechselwirkungen der Sauerstoffatome mit den Metallatomen ohnehin stark aufgeweitet. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass sowohl hier als auch bei $[\text{Al}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Bu})_{13}]$ [23] eine unerkannte systematische Verzwilligung vorliegt. Indiz hierfür ist auch der Flack x -Parameter von Verbindung **5**, der einen Wert von 0,51(4) hat. Wird die Struktur als Inversionszwilling verfeinert, verbessert sich zwar der R -Wert minimal, jedoch weichen gleichzeitig die Temperaturfaktoren und Bindungsabstände etwas stärker von den erwarteten Werten ab. Die Strukturbestimmung wurde an mehreren Einkristallen durchgeführt, führte aber immer zum selben Ergebnis.

Die neunkernige Struktur $[\text{Fe}_9\text{O}_3(\text{O}^i\text{Pr})_{21}] \cdot n\text{PrOH}$ (**7**) weist eine zur Verbindung $[\text{Fe}_9\text{O}_3(\text{OEt})_{21}] \cdot \text{EtOH}$ [12, 13] ähnliche Struktur auf. In der Elementarzelle von **7** befinden

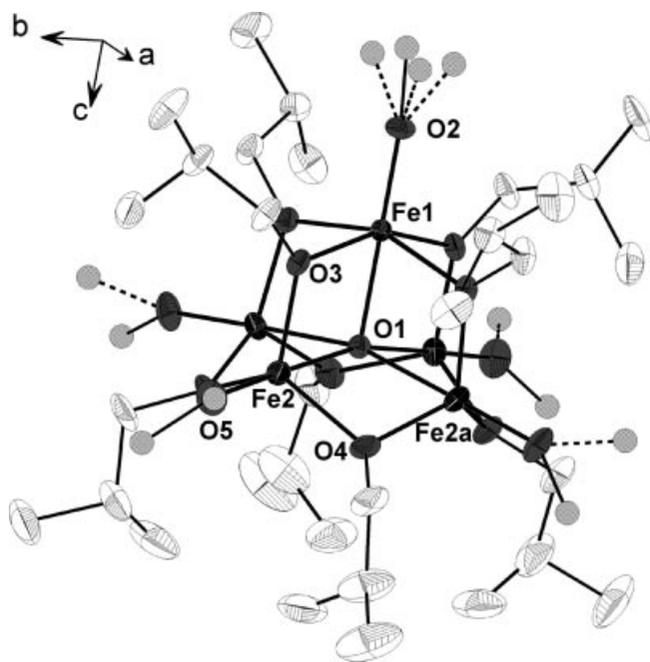


Abb. 6 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[\text{Fe}_5(\text{O}^t\text{Bu})_{13}]$ (5) (Molekül 1, ohne H-Atome; a: $-x$, y , z ; die nicht anisotrop verfeinerten fehlgeordneten C-Atome sind als Kugeln dargestellt; Schwingungsellipsoide 30 %). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel:

$\text{Fe-O}_{\text{term.}}$ 1,804(4)-1,824(3) Å; $\text{Fe}_2\text{-O}_{\mu_2\text{-verbr.}}$ 1,909(2)-1,958(3) Å;
 $\text{Fe}_1\text{-O}_{\mu_2\text{-verbr.}}$ 2,073(3) Å; $\text{Fe}_1\text{-O}_1$ 2,046(4) Å; $\text{Fe}_2\text{-O}_1$ 2,186(2) Å; $\text{O}_1\text{-Fe}_1\text{-O}_3$ 78,08(7)°; $\text{O}_2\text{-Fe}_1\text{-O}_3$ 101,92(7)°; $\text{O}_1\text{-Fe}_2\text{-O}_5$ 178,6(2)°; $\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{-O}_4$ 117,2(2)°; $\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{-O}_5$ 99,3(2)°.

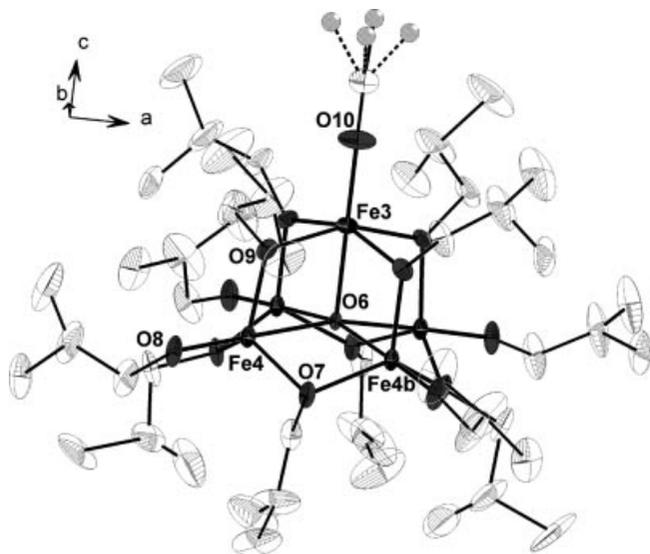


Abb. 7 ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von $[\text{Fe}_5(\text{O}^t\text{Bu})_{13}]$ (5) (Molekül 2, ohne H-Atome; b: x , $1-y$, z ; die nicht anisotrop verfeinerten fehlgeordneten C-Atome sind als Kugeln dargestellt; Schwingungsellipsoide 30 %). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel:

$\text{Fe-O}_{\text{term.}}$ 1,815(2)-1,839(6) Å; $\text{Fe}_4\text{-O}_{\mu_2\text{-verbr.}}$ 1,915(2)-1,944(2) Å;
 $\text{Fe}_3\text{-O}_{\mu_2\text{-verbr.}}$ 2,074(4) Å; $\text{Fe}_3\text{-O}_6$ 2,062(4) Å; $\text{Fe}_4\text{-O}_6$ 2,181(1) Å; $\text{O}_6\text{-Fe}_3\text{-O}_9$ 78,55(6)°; $\text{O}_6\text{-Fe}_3\text{-O}_{10}$ 101,45(6)°; $\text{O}_6\text{-Fe}_4\text{-O}_8$ 178,2(2)°; $\text{O}_7\text{-Fe}_4\text{-O}_9$ 110,2(2)°; $\text{O}_7\text{-Fe}_4\text{-O}_8$ 101,3(2)°.

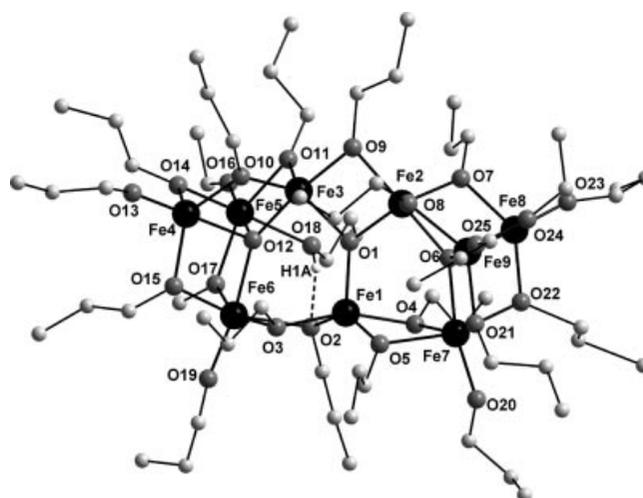


Abb. 8 Molekülstruktur von $[\text{Fe}_9\text{O}_3(\text{O}^t\text{Pr})_{21}] \cdot n\text{PrOH}$ (7) (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen und -winkel:

$\text{Fe-O}_{\text{term.}}$ 1,770(7)-1,832(7) Å; $\text{Fe}_5\text{-O}_{18}$ 2,157(9) Å; $\text{Fe}(1-3)\text{-O}_1$ 1,889(6)-1,930(7) Å; $\text{Fe}_2\text{-O}_6$ 1,905(6) Å; $\text{Fe}_3\text{-O}_{12}$ 1,905(6) Å; $\text{Fe}(4-6)\text{-O}_{12}$ 2,048(6)-2,072(7) Å; $\text{Fe}(7-9)\text{-O}_6$ 2,008(6)-2,040(6) Å; $\text{Fe}_1\text{-O}(2-5)$ 1,927(6)-1,993(7) Å; $\text{Fe}_2\text{-O}(7-9)$ 1,957(7)-1,994(6) Å; $\text{Fe}_5\text{-O}_{17}$ 1,996(7) Å; $\text{Fe}_5\text{-O}_{11}$ 2,085(7) Å; $\text{Fe}(1-2)\text{-O}_1\text{-Fe}(2-3)$ 103,4(3)-128,4(3)°, $\text{Fe}_2\text{-O}_6\text{-Fe}_7$ 141,0(3)°; $\text{Fe}_2\text{-O}_6\text{-Fe}_8$ 103,2(3)°; $\text{Fe}_8\text{-O}_6\text{-Fe}_9$ 96,9(3)°; $\text{Fe}_3\text{-O}_{12}\text{-Fe}_6$ 147,5(3)°; $\text{Fe}_5\text{-O}_{12}\text{-Fe}_6$ 101,9(3)°; $\text{Fe}_4\text{-O}_{12}\text{-Fe}_5$ 97,4(3)°; $\text{O}_1\text{-Fe}_1\text{-O}(2-5)$ 98,5(3)-108,6(3)°; $\text{O}_2\text{-Fe}_1\text{-O}_5$ 143,7(3)°; $\text{O}_2\text{-Fe}_1\text{-O}_3$ 78,9(3)°; $\text{O}_6\text{-Fe}_2\text{-O}_9$ 177,7(3)°; $\text{O}_1\text{-Fe}_2\text{-O}_7$ 122,0(3)°; $\text{O}_7\text{-Fe}_2\text{-O}_8$ 116,2(3)°; $\text{O}_1\text{-Fe}_2\text{-O}_8$ 120,0(3)°; $\text{O}_{12}\text{-Fe}_5\text{-O}_{16}$ 175,0(3)°; $\text{O}_{14}\text{-Fe}_5\text{-O}_{18}$ 166,6(3)°; $\text{O}_{11}\text{-Fe}_5\text{-O}_{17}$ 148,7(3)°; $\text{O}_{14}\text{-Fe}_5\text{-O}_{16}$ 98,5(3)°; $\text{O}_{10}\text{-Fe}_5\text{-O}_{12}$ 76,1(3)°.

sich zwei Moleküle, d.h. ein Molekül als kristallographisch unabhängige Einheit. Während die Koordinationssphäre um Fe1 als verzerrte quadratische Pyramide beschrieben werden kann, sind die anderen fünffach koordinierten Eisenatome (Fe2, Fe3, Fe4, Fe8 und Fe9) verzerrt trigonal-bipyramidal von Sauerstoffatomen umgeben (Abb. 8 und Abb. 9). Die übrigen Eisenatome (Fe5, Fe6 und Fe7) sind verzerrt oktaedrisch koordiniert. Verbindung 7 enthält zwei μ_4 - (O6, O12) und eine μ_3 -verbrückende Oxo-Gruppe (O1), wobei letztere das Zentrum der Struktur bildet. Diese verknüpft Fe1, Fe2 und Fe3 miteinander. An die übrigen Metallatome sind jeweils ein (bei Fe4, Fe6, Fe7, Fe8 und Fe9) bzw. zwei (bei Fe5) terminale Liganden gebunden. Die verzerrte quadratische Pyramide (Fe1) ist mit den kantenverknüpften, verzerrten trigonalen Bipyramiden (Fe2 und Fe3) über eine Ecke (O1) verknüpft. Die Anbindung der Polyeder von Fe7, Fe8 und Fe9 bzw. Fe4, Fe5 und Fe6 erfolgt sowohl über Kanten- als auch über Eckenverknüpfung, wobei diese jeweils eine μ_4 -Oxo-Gruppe (O6 bzw. O12) gemeinsam haben. Fe6 und Fe7 sind wiederum mit der verzerrten quadratischen Pyramide (Fe1) kantenverknüpft, so dass sich eine Doppelringstruktur ergibt (Abb. 9). Das Metall-Sauerstoff-Gerüst weist keinerlei Symmetrie auf, da an Fe5 noch ein zusätzlicher terminaler Alkohol-Ligand (O18) koordiniert ist. Die Bindungslänge Fe5-O18 ist mit 2,157(9) Å deutlich länger als die übrigen Eisen-Sauerstoffabstände der terminal gebundenen *tert*-Butoxo-Gruppen. Ohne diesen Liganden besäße das Gerüst näherungsweise C_{2v} -Symmetrie. Das Alkoholmolekül ist zusätz-

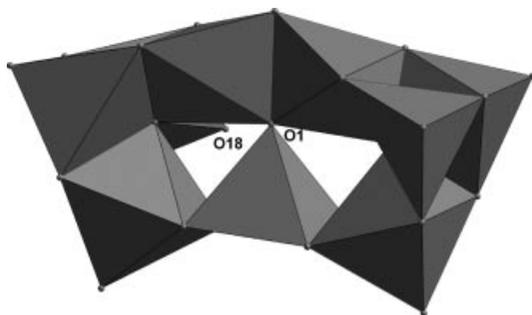


Abb. 9 Polyederdarstellung des Eisen-Sauerstoff-Gerüsts von $[\text{Fe}_9\text{O}_3(\text{O}^i\text{Pr})_{21}] \cdot n\text{PrOH}$ (7).

lich über eine Wasserstoffbrückenbindung an O2 gebunden. Das Wasserstoffatom H1A konnte durch Fouriersynthese lokalisiert werden. Die Bindungslängen O18-H1A sowie O2-H1A betragen 0,72(9) Å bzw. 1,99(9) Å. Der Abstand O2-O18 beträgt 2,70(2) Å. Der Bindungswinkel O18-H1A-O2 ist 166(11)° (Abb. 8).

Experimenteller Teil

Die Darstellung und Handhabung der Substanzen erfolgte wegen deren Hydrolyseempfindlichkeit unter inerten Bedingungen (Argon) mittels Schlenk-Technik. Die verwendeten Lösungsmittel und Alkohole wurden nach Standardmethoden getrocknet.

Die Raman-Spektren der Verbindungen **3** bis **7** wurden mit einem FT-Raman-Spektrometer RFS 100 der Firma Bruker (Nd-YAG-Laser $\lambda = 1064$ nm) aufgenommen. Die kristallographischen Strukturbestimmungen der Verbindungen **2** bis **8** erfolgten auf einem Bruker XPS-Diffraktometer (CCD-Flächenzähler mit MoK α -Strahlung, $\lambda = 0,71073$ Å, Graphit-Monochromator). Die Präparation der Kristalle erfolgte direkt aus der Mutterlauge im Stickstoff-Kaltgasstrom. Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur anhand mehrfach beobachteter symmetrieäquivalenter Reflexe (SADABS) durchgeführt. Die Strukturen wurden mittels direkter Methoden und Differenz-Fourier-Technik gelöst. Alle Nichtwasserstoffatome wurden durch Vollmatrix-LSQ-Verfahren mit Ausnahme der fehlgeordneten C-Atome anisotrop gegen F² verfeinert (Bruker-SHELXTL, Version 5.1, 1998). Die Positionen der durch Differenz-Fourier-Synthesen nicht zu ermittelnden Wasserstoffatome der Alkylgruppen wurden in geometrisch idealisierten Positionen berechnet. Die Abbildungen der Strukturen wurden mit dem Programm DIAMOND (Version 2.1.d) angefertigt. Die Daten der Strukturaufklärung von **2** bis **8** sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1ZE, unter den Hinterlegungsnummern CCDC 291403-291409 angefordert werden.

Darstellung von $[\text{Fe}_5\text{OCl}(\text{O}^i\text{Pr})_{12}]$ (**2**)

0,3 g (1,8 mmol) Eisen(III)-chlorid (Merck z. S.) werden in 15 ml Diethylether gelöst. Diese Lösung wird zu 0,5 g (6,2 mmol) Natrium-*iso*-propylat gefügt und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Anschließend lässt man das ausgefallene Natriumchlorid absitzen und filtriert die überstehende Lösung mit Hilfe eines Spritzenfilters. Das Filtrat wird im Vakuum eingeeengt und auf -30 °C

abgekühlt, wobei sich innerhalb einiger Tage rotbraune, hydrolyseempfindliche Kristalle bilden. Um ein Wiederauflösen der Kristalle zu vermeiden, wird unter Kühlung zügig filtriert. Die Ausbeute beträgt 32 %. Analyse: $\text{C}_{36}\text{H}_{84}\text{O}_{13}\text{ClFe}_5$ - C 41,2 (ber. 41,5), H 8,2 (8,1) %. Da die Verbindung bei der ramanpektroskopischen Untersuchung starke Fluoreszenz zeigt, konnte kein aussagekräftiges Ramanpektrum erhalten werden.

Darstellung von $[\text{Fe}_2(\text{O}^t\text{Amyl})_6]$ (**3**)

0,2 g $[\text{Fe}_2(\text{O}^t\text{Bu})_6]$ (0,36 mmol) werden in 5 ml Hexan gelöst. Zu der gelbbraunen Lösung tropft man unter Rühren zügig 2,4 ml *tert*-Amylalkohol (22 mmol). Man lässt die Reaktionsmischung eine Stunde bei Raumtemperatur rühren. Danach wird das Lösungsmittel bei reduziertem Druck vollständig entfernt, wobei ein braunes zähflüssiges Öl zurückbleibt. Das Rohprodukt wird im Vakuum (0,01 mbar) bei 140 °C sublimiert. Die Ausbeute beträgt 82 %. Smp. ~ 185 °C; Analyse: $\text{C}_{30}\text{H}_{66}\text{O}_6\text{Fe}_2$ - C 56,5 (ber. 56,8), H 10,7 (10,5) %.

Raman (100 cm^{-1} -3400 cm^{-1}): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 208$ (s), 220 (s), 326 (w), 360 (w), 364 (w), 453 (w), 482 (w), 504 (m), 520 (w), 550 (s), 590 (s), 600 (m), 725 (w), 749 (m), 788 (w), 897 (m), 910 (w), 946 (w), 1000 (m), 1024 (s), 1062 (m), 1143 (w), 1170 (w), 1184 (m), 1223 (w), 1288 (w), 1333 (w), 1374 (w), 1441 (m), 1458 (m), 2849 (w), 2882 (m), 2905 (s), 2920 (s), 2937 (s), 2997(m).

Zur Züchtung geeigneter Einkristalle wird das Produkt in wenigen Tropfen Hexan gelöst und die resultierende Lösung auf -30 °C abgekühlt, wobei sich innerhalb einer Woche gelbgrüne hydrolyseempfindliche Kristalle von **3** bilden.

Darstellung von $[\text{Fe}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_{13}]$ (**4**) bzw. $[\text{Fe}_5\text{O}(\text{O}^i\text{Bu})_{13}]$ (**5**)

0,5 g $[\text{Fe}_2(\text{O}^t\text{Bu})_6]$ (0,9 mmol) werden in 10 ml Hexan gelöst. Zu der gelbbraunen Lösung werden unter Rühren zügig 4,1 ml (54 mmol) 2-Propanol bzw. 5 ml (54 mmol) *iso*-Butanol (2-Methyl-1-propanol) getropft, wobei sich die Lösung orange färbt. Man lässt die Reaktionsmischung eine Stunde bei Raumtemperatur rühren. Danach wird die Lösung unter reduziertem Druck vorsichtig eingeeengt bis eine leichte Trübung auftritt. Nun wird tropfenweise Hexan hinzugefügt, bis die Trübung gerade wieder verschwindet. Dann wird die Lösung auf -30 °C abgekühlt, wobei sich innerhalb einiger Tage rotbraune bzw. orangerote Kristalle von **4** bzw. **5** bilden. Um ein Wiederauflösen der Kristalle zu vermeiden, wird unter Kühlung zügig filtriert. Die Verbindungen sind in unpolaren organischen Lösungsmitteln sehr gut, in 2-Propanol bzw. *iso*-Butanol dagegen wenig löslich. Die Ausbeute an **4** bzw. **5** beträgt 76 % bzw. 72 %. **4**: Smp. ~ 120 °C; Analyse: $\text{C}_{39}\text{H}_{91}\text{O}_{14}\text{Fe}_5$ - C 44,3 (ber. 44,1), H 8,8 (ber. 8,6) %.

Raman (100 cm^{-1} -3400 cm^{-1}): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 141$ (m), 194 (m), 310 (m), 420 (m), 446 (s), 488 (w), 565 (m), 587 (w), 818 (w), 842 (w), 925 (w), 960 (w), 1008 (vs), 1118 (w), 1132 (w), 1174 (m), 1325 (m), 1348 (w), 1374 (w), 1450 (m), 2835 (w), 2862 (w), 2927 (s), 2966 (m).

5: Smp. ~ 245 °C; Analyse: $\text{C}_{52}\text{H}_{117}\text{O}_{14}\text{Fe}_5$ - C 50,2 (ber. 50,1), H 9,8 (ber. 9,5) %.

Raman (100 cm^{-1} -3400 cm^{-1}): $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 215$ (m), 255 (m), 314 (m), 383 (m), 403 (s), 492 (w), 624 (s), 636 (s), 820 (s), 906 (w), 920 (w), 941 (w), 958 (w), 1118 (m), 1143 (s), 1169 (w), 1253 (w), 1291 (w), 1335 (w), 1365 (w), 1390 (w), 1449 (m), 1457 (m), 2804 (w), 2867 (s), 2901 (m, br), 2957 (m).

Darstellung von $[\text{Fe}_5\text{O}(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_{13}]$ (**6**)

0,2 g $[\text{Fe}_2(\text{O}^t\text{Bu})_6]$ (0,36 mmol) werden in 4 ml Trichlorfluormethan gelöst. Zu der gelbbraunen Lösung werden unter Rühren zügig

Tabelle 1 Kristallographische Daten zu den Verbindungen 2 bis 8

Verbindung	2	3	4	5	6	7	8
Kristallmorphologie	rotbraunes Prisma	gelbgrünes Prisma	rotbraunes Stäbchen	orangerotes Prisma	orangefarbenes Plättchen	orangerotes Plättchen	orangerotes Prisma
Summenformel	C ₃₆ H ₈₄ O ₁₃ ClFe ₅	C ₃₀ H ₆₆ O ₆ Fe ₂	C ₃₉ H ₉₁ O ₁₄ Fe ₅	C ₅₂ H ₁₁₇ O ₁₄ Fe ₅	C ₂₆ H ₂₆ O ₁₄ F ₃₉ Fe ₅	C ₆₆ H ₁₅₅ O ₂₅ Fe ₉	C ₃₉ H ₉₁ O ₁₄ Fe ₅
Molekulargewicht /g/mol	1039,74	634,54	1063,38	1245,73	1582,66	1851,56	1063,38
Kristallgröße /mm	0,27 x 0,19 x 0,19	0,30 x 0,20 x 0,20	0,80 x 0,34 x 0,30	0,40 x 0,20 x 0,18	0,44 x 0,20 x 0,12	0,35 x 0,13 x 0,06	0,49 x 0,29 x 0,23
Kristallsystem	tetragonal	monoklin	triklin	tetragonal	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 4/ <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 4 <i>cc</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
Gitterparameter	a /Å b /Å c /Å α /° β /° γ /°	16,070(5) 10,591(5) 10,654(4) 16,740(7)	20,640(3) 21,383(3) 21,537(3)	13,612(5) 36,853(5)	12,039(2) 12,673(3) 19,600(4)	12,989(3) 16,750(4) 21,644(5)	12,597(5) 12,764(5) 16,727(7)
Volumen V /Å ³	2539(2)	1826(2)	8013(2)	6828(4)	2600(2)	4576(2)	2670(2)
Formeleinheiten Z	2	2	6	4	2	2	2
Temperatur T /K	153	133	123	133	133	133	133
Dichte (berechnet) d _j /gcm ⁻³	1,360	1,154	1,322	1,079	2,022	1,344	1,323
Abs. Koeff. (MoKα)	1,498	0,828	1,379	1,083	1,556	1,446	1,379
Verh. min./max. eff. Transm.	0,624	0,764	0,651	0,818	0,659	0,730	0,637
Meßbereich θ/° von/bis	2,43 / 27,63	1,99 / 27,63	0,99 / 24,72	1,10 / 25,01	1,06 / 27,55	0,95 / 22,54	1,60 / 25,06
gemessene Reflexe	9483	17503	65073	33594	25709	29825	18752
unabhängige Reflexe	2639	4214	27309	6033	11818	11944	9247
Zahl der Parameter	136	182	1645	321	757	594	536
R ₁ [I > 2σ(I)]	0,0636	0,0756	0,0412	0,0609	0,0585	0,0778	0,0594
wR ₂ [I > 2σ(I)]	0,1380	0,1991	0,0900	0,1666	0,1372	0,1952	0,1508
R ₁ (alle Daten)	0,1089	0,1033	0,0749	0,0770	0,0842	0,1411	0,1015
wR ₂ (alle Daten)	0,1567	0,2266	0,1068	0,1859	0,1523	0,2429	0,2021
Goof	0,983	1,047	0,995	0,834	1,015	1,025	0,855
max. RED +/- /e Å ⁻³	0,540 / -0,657	1,405 / -0,935	0,983 / -0,990	0,750 / -0,461	2,344 / -1,173	1,423 / -0,649	1,342 / -0,608

1,6 ml (22 mmol) 2,2,2-Trifluorethanol getropft, wobei sich die Lösung orange färbt. Man lässt die Reaktionsmischung eine Stunde bei Raumtemperatur rühren. Danach wird die Lösung unter reduziertem Druck vorsichtig eingengt bis eine leichte Trübung auftritt. Nun wird tropfenweise Trichlorfluormethan hinzugefügt bis die Trübung gerade wieder verschwindet. Die Lösung wird auf -30 °C abgekühlt, wobei sich innerhalb einiger Tage orangefarbene Kristalle von **6** bilden. Um ein Wiederauflösen der Kristalle zu vermeiden, wird unter Kühlung zügig filtriert. Die Ausbeute beträgt 75 %. Beginnende Zersetzung bei 260 °C.

Raman (100 cm⁻¹–3400 cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 164 (s), 218 (w), 239 (w), 310 (m), 356 (w), 397 (w), 500 (w), 523 (m), 610 (ss), 692 (m), 829 (m), 960 (w), 1005 (w), 1168 (w), 1198 (m), 1277 (w), 1401 (w), 1448 (w), 2872 (w), 2918 (w, br), 2963 (w).

Darstellung von [Fe₉O₃(OⁿPr)₂₁]ⁿPrOH (**7**)

0,2 g [Fe₂(O^tBu)₆] (0,36 mmol) werden in 4 ml Hexan gelöst. Zu der gelbbraunen Lösung werden unter Rühren 1,6 ml (22 mmol) *n*-Propanol getropft, wobei sich die Lösung dunkelrot färbt und sich ein hellgelber Niederschlag bildet, der durch Filtration abgetrennt wird. Anschließend wird das Filtrat unter reduziertem Druck stark eingengt. Die Lösung wird auf -30 °C abgekühlt, wobei sich innerhalb einiger Tage wenige orangefarbene Kristalle von **7** bilden. Es konnten lediglich einige wenige Kristalle isoliert werden. Analyse: C₆₆H₁₅₅O₂₅Fe₉ - C 42,9 (ber. 42,8), H 8,5 (8,4) %.

Raman (100 cm⁻¹–3400 cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 194 (m), 248 (w), 295 (m, br), 418 (s), 568 (s), 615 (s), 780 (w), 860 (m), 888 (w), 1000 (w), 1022 (m), 1079 (m), 1103 (m), 1133 (s), 1144 (s), 1245 (w), 1272 (w), 1294 (w), 1336 (w), 1383 (w), 1448 (m), 1458 (m), 2817 (w), 2873 (s), 2907 (s), 2918 (m), 2932 (s), 2965 (w).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die gewährte Unterstützung.

Literatur

- [1] D. C. Bradley, R. K. Multani, W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.* **1958**, 126–129.
- [2] D. C. Bradley, R. K. Multani, W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.* **1958**, 4153–4155.
- [3] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, I. P. Rothwell, A. Singh, *Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals*; Academic Press: London, San Diego **2001**.
- [4] N. Y. Turova, E. P. Turevskaya, V. G. Kessler, M. I. Yanovskaya, *The Chemistry of Metal Alkoxides*, Kluwer Academic Publishers: Boston **2002**.
- [5] D. C. Bradley, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1317–1322.
- [6] W. A. Herrmann, N. W. Huber, O. Runte, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2371–2390; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2187–2206.
- [7] S. Mathur, M. Veith, V. Sivakov, H. Shen, V. Huch, U. Hartmann, H.-B. Gao, *Chem. Vap. Deposition* **2002**, 8, 277–283.
- [8] D. Gatteschi, R. Sessoli, A. Cornia, *Chem. Commun.* **2000**, 9, 725–732.
- [9] J. P. Jolivet, C. Chanéac, E. Tronc, *Chem. Commun.* **2004**, 5, 481–487.
- [10] B. J. O'Keefe, M. Monnier, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 339–340.
- [11] X. Wang, K. Liao, D. Quan, Q. Wu, *Macromolecules* **2005**, 38, 4611–4617.
- [12] M. Veith, F. Grätz, V. Huch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 367–368.

- [13] M. Veith, F. Grätz, V. Huch, P. Gütlich, J. Ensling, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2329–2336.
- [14] J. Spandl, M. Kusserow, I. Brüdgam, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 968–974.
- [15] D. M. Reis, G. G. Nunes, E. L. Sá, G. R. Friedermann, A. S. Mangrich, D. J. Evans, P. B. Hitchcock, G. J. Leigh, J. F. Soares, *New J. Chem.* **2004**, *28(9)*, 1168–1176.
- [16] S. Asirvatham, M. A. Khan, K. M. Nicholas, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2006–2007.
- [17] J. Spandl, C. Daniel, I. Brüdgam, H. Hartl, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1195–1198; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1163–1166.
- [18] C. Daniel, H. Hartl, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13978–13987.
- [19] R. H. Cayton, M. H. Chisholm, E. R. Davidson, V. F. DiStasi, P. Du, J. C. Huffman, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1020–1024.
- [20] N. Ya. Turova, V. A. Kozunov, A. I. Yanovskii, N. G. Bokii, Yu. T. Struchkov, B. L. Tarnopol'skii, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1979**, *41*, 5–11.
- [21] K. Foltling, W. E. Streib, K. G. Caulton, O. Poncelet, L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1639–1646.
- [22] R. A. Sinclair, W. B. Gleason, R. A. Newmark, J. R. Hill, P. Lyon, J. D. Stevens, *Chemical Processing of Advanced Materials* **1992**, 207.
- [23] I. Abrahams, D. C. Bradley, H. Chudzynska, M. Motevalli, R. A. Sinclair, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 259–266.
- [24] A. I. Yanovskii, N. Ya. Turova, N. I. Koslova, Yu. T. Struchkov, *Koord. Khim.* **1987**, *13*, 242.
- [25] D. C. Bradley, H. Chudzynska, D. M. Frigo, M. E. Hammond, M. B. Hursthouse, M. A. Mazid, *Polyhedron* **1990**, *9*, 719–726.
- [26] O. Poncelet, W. J. Sartain, L. G. Hubert-Pfalzgraf, K. Foltling, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 263–267.
- [27] C. Sirio, L. G. Hubert-Pfalzgraf, C. Bois, *Polyhedron* **1997**, *16*, 1129–1136.
- [28] S. Daniele, L. G. Hubert-Pfalzgraf, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, *3*, 218–220.