Untersuchungen an Polyhalogeniden. XXXI [1]

Über 1,1'-Dimethylferroceniumpolyiodide $[(MeH_4C_5)_2Fe]I_x$ mit x = 3 und 5. Darstellung und strukturelle Charakterisierung eines Triiodids (diMeFc)I_3 und eines Pentaiodids (diMeFc)I_5

Karl-Friedrich Tebbe* und Rita Buchem

Köln, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 4. September 1997.

Inhaltsübersicht. Ähnlich dem Ferrocen (Fc) selbst und dem Decamethylferrocen (DMFc) läßt sich auch Dimethylferrocen (diMeFc) mit Iod zum Dimethylferrocenium-Ion (diMeFc)⁺ oxidieren und schrittweise in die kristallinen Festkörper Dimethylferroceniumtriiodid (diMeFc)I₃, Dimethylferroceniumpentaiodid (diMeFc)I₅ und Dimethylferroceniumheptaiodid (diMeFc)I₇ überführen, von denen die iodreicheren Verbindungen neu sind. Von den beiden ersten Verbindungen wurden Kristallstrukturanalysen mit Röntgenbeugungsmethoden angefertigt, die neben den durch ekliptische Anordnung der Substituenten verzerrten komplexen Kationen isolierte Triiodid-Ionen und als seltenere Baugruppen bemerkenswert verkettete Pentaiodid-Bänder enthalten. Dimethylferroceniumtriiodid $C_{12}H_{14}FeI_3$ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P1 mit a = 743,3(2) pm, b = 796,8(2) pm, c = 1471,7(4) pm, $\alpha = 98,53(2)^\circ$, $\beta = 97,30(2)^\circ$, $\gamma = 109,50^\circ$ und Z = 2. Die bereits bekannte einfache Kristallstruktur läßt sich zwar grundsätzlich bestätigen, hier aber ohne anionische Fehlordnung beschreiben.

Dimethylferroceniumpentaiodid $C_{12}H_{14}FeI_5$ kristallisiert in der rhombischen Raumgruppe Pnna mit a = 1807,7(6) pm, b = 1543,4(10) pm, c = 1413,0(11) pm und Z = 8. Die Kristallstruktur enthält wie häufig bei Verbindungen dieser Zusammensetzung eine Pentaiodid-Kette, in der sich als neuartige Variante ebene und geschraubte Bereiche abwechseln.

Studies on Polyhalides. 31 On 1,1'-Dimethylferriciniumpolyiodides $[(MeH_4C_5)_2Fe]I_x$ with x = 3, 5: Preparation and Crystal Structures of a Triiodide (diMeFc)I₃ and a Pentaiodide (diMeFc)I₅

Abstract. Dimethylferrocene (diMeFc) may be oxidized by iodine analogous to ferrocene (Fc) and decamethylferrocene (DMFc) to the dimethylferrocenium ion (diMeFc)⁺ and precipitated as crystalline solids dimethylferrocenium triiodide (diMeFc)I₃, dimethylferrocenium pentaiodide (diMeFc)I₅ and dimethylferrocenium heptaiodide (diMeFc)I₇. The two compounds with higher iodine content are new. The first two

Prof. Dr. Karl-Friedrich Tebbe Institut für Anorganische Chemie der Universität Greinstraße 6 D-50939 Köln Tel. 02 21/4 70-32 85, Fax 02 21/4 70-51 96 E-Mail tebbe@rrz.uni-koeln.de compounds are characterized by X-ray diffraction methods on single crystals. The structures are built up from complex cations with ecliptic conformation and isolated triiodide ions or remarkably concatenated pentaiodide ions.

Dimethylferrocenium triiodide $C_{12}H_{14}FeI_3$ crystallizes triclinically in P1 with a = 743.3(2) pm, b = 796.8(2) pm, c = 1471.7(4) pm, $\alpha = 98.53(2)^\circ$, $\beta = 97.30(2)^\circ$, $\gamma = 109.50^\circ$ and Z = 2. The already known simple crystal structure may now be described without disordered anions.

Dimethylferrocenium pentaiodide $C_{12}H_{14}FeI_5$ crystallizes orthorhombically in Pnna with a = 1807.7(6) pm, b = 1543.4(10) pm, c = 1413.0(11) pm and Z = 8. The crystal structure contains pentaiodide chains ${}^{1}_{\infty}[I_{3}^{-} \cdot I_{2}]$ with alternating planar and helical regions.

Keywords: Dimethylferrocene; Dimethylferrocenium Triiodide; Dimethylferrocenium Pentaiodide; Crystal Structures

^{*} Korrespondenzadresse:

Einleitung

Durch Umsetzung mit Iod lassen sich Ferrocen [2] und etliche substituierte Ferrocene [1] oxidieren und die dabei entstehenden Ferrocenium-Ionen als kristalline Polyiodide ausfällen. Bei einer vollständigen Substitution der Cyclopentadienyl-Ringe z. B. mit Methylgruppen wird das Kation nicht nur größer, sondern es bleibt grundsätzlich auch die D₅-Symmetrie des Ferroceniumkations erhalten, während diese dagegen bei nur teilweiser Substitution stark erniedrigt wird. Unter diesem Gesichtspunkt erscheint eine ergänzende Untersuchung zunächst des 1,1'-Dimethylferrocens (diMeFc) mit dem Liganden Methylpentadienyl $H_3CC_5H_4^-$ oder cp' und die Erschließung seiner iodreicheren Polyiodide reizvoll, zumal da ein entsprechendes Triiodid bereits bekannt ist [3]. Wir stellen hier die Struktur des bisher unbekannten Pentaiodids (diMeFc)I₅ vor und teilen ergänzend die von uns verbesserten Daten für das Triiodid (diMeFc)I₃ mit.

Darstellung und Charakterisierung der Verbindungen

diMeFc: Die Darstellung von 1,1'-Dimethylferrocen wird unter reinem Stickstoff in trockenen Lösungsmitteln durchgeführt [4]. Dazu werden 10,0 g (43 mmol) Eisen(II)-chlorid-Hexahydrat bei 433 K/0,2 Torr mehrere Stunden bis zur Massenkonstanz getrocknet. 5,5 g (43 mmol) wasserfreies Eisen(II)-chlorid werden in 250 ml Tetrahydrofuran THF eingerührt und anschließend als Aufschwemmung zu einer den Liganden cp' in 250 ml THF enthaltenen Lösung gegeben, der zuvor durch eine Retro-Diels-Alder-Reaktion aus 5,28 g (33 mmol) des zugehörigen dimeren Kohlenwasserstoffs $(C_{12}H_{16})$ und Umsetzung mit 5,8 ml (3,2 g, 50 mmol) Butyllithium in Hexan bei 195 K zum Lithiumsalz erhalten wurde. Bis zur vollständigen Reaktion wird die Mischung 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlung auf 295 K entfernt man das Lösungsmittel bei 298 K/25 Torr. Das Produkt wird mehrmals mit Pentan aus dem braunen Feststoff herausgewaschen und die gelbe Lösung eingeengt. Die gelben Kristalle werden anschließend bei 433 K/0,2 Torr vom anhaftenden Licp' befreit und nochmals aus Pentan umkristallisiert. Der Schmelzpunkt des Dimethylferrocens liegt bei 311 K (Lit.: 310–312 K, [4]).

(DMFc)Ix: Zur schrittweisen Darstellung der Polyiodide werden zunächst 0,5 g (2,3 mmol) diMeFc in 40 ml Ethanol gelöst und mit 0,6 g (2,4 mmol) Iod I₂ in 15 ml Ethanol versetzt. Dabei fällt das Triiodid (diMeFc)I₃ feinkristallin aus, das abgesaugt und durch langsames Eindunsten aus 20 ml Acetonitril umkristallisiert wird. Die anfallenden Kristalle sind schwarze Polyeder mit einem Schmelzpunkt von 378 K. Anschließend werden 0,5 g (0,8 mmol) des Triiodids (di-MeFc)I₃ mit 0,6 g (2,4 mmol) Iod I₂ in 30 ml Acetonitril umgesetzt, wobei das Pentaiodid (diMeFc)I5 langsam in schwarzen, bei 347 K schmelzenden Polyedern auskristallisiert. Schließlich werden 0,5 g (0,8 mmol) des Triiodids (diMeFc)I₃ mit 0.9 g (3,5 mmol) Iod I₂ vermischt und in 40 ml Acetonitril vollständig gelöst. Beim Abkühlen oder Eindunsten fallen dünne, braunschwarze, glänzende Platten mit der Zusammensetzung eines Heptaiodids (diMeFc)I7 und einem Schmelzunkt von 325 K aus. Für die Strukturanalyse geeignete Einkristalle konnten bisher leider nicht gewonnen werden.

Sämtliche Verbindungen lösen sich gut in Aceton und Acetonitril, merklich in Methanol, Ethanol und Chloroform, aber nur wenig in Diethylether und Pentan. Mit sinkendem Iodgehalt werden die Verbindungen im offenen System bei Raumtemperatur stabiler. Diese zersetzen sich schrittweise unter Abspaltung von Iod in die iodärmeren Polyiodide und schließlich in die iodfreie Ausgangssubstanz. Auf die Existenz weiterer Verbindungen (diMeFc)I_x mit x > 1 gibt es keine Hinweise. Ein Vergleich der beobachteten Pulverdiagramme (Debye-Scherrer-Technik, $CuK\alpha$) mit den aus den Strukturdaten berechneten [5] sichert die Identität und Reinheit der Substanzen (für x = 3 und 5). Die Zellbesetzungen sind über Volumeninkremente abschätzbar [6]. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen (FT-IR, Raman) insbesondere an den iodreicheren Verbindungen bleiben wegen der (vermutlich) starken Vernetzung innerhalb der anionischen Iod-Teilstruktur ohne Aussage [7].

Analytische Daten

Die Elementaranalysen der Produkte werden mit Verbrennungsanalyse (C, H), argentometrisch nach Reduktion mit Zink in saurer Lösung (I) und mit Atom-Absorptions-Spektroskopie (Fe) angefertigt.

Verbindung		С	Н	Fe	Ι
(diMeFc)I ₃	ber.	24,232	2,3724	9,3892	64,007
	gef.	23,89(3)	2,32(2)	9,24(3)	63,87(2)
(diMeFc)I ₅	ber.	16,984	1,6629	6,5810	74,772
	gef.	16,12(2)	1,65(1)	6,3(2)	73,5(3)
(diMeFc)I7	ber.	13,074	1,28002	5,0658	80,5800
	gef.	12,87(3)	1,12(4)	5,19(2)	77,98(7)

Strukturbestimmungen

Für die Kristallstrukturuntersuchungen wurden Kristalle mit Siliconfett in Markröhrchen befestigt und eingeschmolzen. Die Beugungsdaten wurden bei Raumtemperatur (293(2) K) auf einem rechnergesteuerten Vierkreisdiffraktometer (CAD4 der Firma Enraf-Nonius aus Delft in den Niederlanden, MoK α -Strahlung (λ = 71,069 pm), 50 kV, 32 mA, Graphit-Monochromator (002), Scintillationszähler, Steuerrechner pdp11/23plus) über w/29-Scans gesammelt. Vorher wurden die Zellparameter aus den Winkelpositionen von jeweils 24 symmetrieverteilten axialen und zonalen Reflexen berechnet. Die Datenreduktion erfolgte jedesmal über eine Lorentz- und Polarisationskorrektur, eine Zerfallskorrektur und eine empirische Absorptionskorrektur mit jeweils 9 Ψ gescanten Reflexen, die Zuordnung der Standardabweichungen von Intensitäten und Strukturfaktoren über die Poisson-Statistik und Fehlerfortpflanzung. Die Schweratomlagen der Iod-Teilstrukturen und die Lagen der Eisenatome ergeben sich für sämtliche Verbindungen mit Hilfe der "Direkten Methoden". Die Kohlenstofflagen der Liganden lassen sich danach unter Vervollständigung des Strukturmodells den dreidimensionalen Differenz-Elektronendichten entnehmen. Abschließend wurden Verfeinerungen der Lageparameter und zunächst der isotropen und dann der anisotropen Auslenkungsparameter aller Atome mit Ausnahme der Wasserstoffatome nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (vollständige Matrix, Gewichtsschema, Korrektur von Extinktionseffekten) durchgeführt. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und die isotropen thermischen Parameter für sämtliche chemisch gleichartigen H-Atome gemeinsam verfeinert. Weitere Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tabelle 1 zusammengestellt [8]. Tabelle 2 enthält die ermittelten Lageparameter der beiden Verbindungen. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 3.

Die Datenreduktion wurde mit dem MolEN Programmsystem durchgeführt [9]. Die Strukturlösung mit Direkten Methoden und die Verfeinerung nach dem Full-Matrix-Least-Squares-Verfahren erfolgten mit den Programmen SHELXS-86 [10] und SHELXL-93 [11]. Die Atomformfaktoren für sämtliche Atome und die Dispersionskorrekturen entstammen den üblichen Quellen [12]. Zur graphischen Darstellung wurden die Programme ORTEPII [13] und SCHAKAL92 [14] und zur zusätzlichen Berechnung von Abständen und Winkeln die Programme ORFFE4 [15] und PARST [16] verwendet.

Tabelle 1 []	diMeFclI _*	mit $x =$	3 und 5.
--------------	-----------------------	-----------	----------

Kristalldaten und Angaben zu den Kristallstrukturbestimmungen.

Summenformel $C_{12}H_{14}FeI_3$ $C_{12}H_{14}FeI_5$	
Formelmasse [g/mol] 594,78(1) 848,58(1)	
Kristallsystem triklin rhombisch	
Raumgruppe P1 Pnna	
Zellparameter a [pm] 743,3(2) 1807,7(6)	
b [pm] 796,8(2) 1543,0(10)	
c [pm] 1471,7(4) 1413,0(11)	
α [°] 98,53(2)	
β [°] 97,30(2)	
γ [°] 109,50(2)	
Zellvolumen V $[nm^3]$ 0,7978(4) 3,942(4)	
Zellbesetzung Z 2 8	
F(000) 542 3016	
$D_c [Mgm^{-3}]$ 2,476 2,859	
μ [mm ⁻¹] 6,725 8,581	
Kristallabmessung [mm] $0,23 \cdot 0,17 \cdot 0,18$ $0,28 \cdot 0,20 \cdot 0,1$	3
2 <i>v</i> -Bereich 2,77/22,48 2,25/24,97	
h, k, l-Bereich -7/7; -8/8; -15/15 -21/0; 0/18; -10	5/4
Reflexe, gemessen 4157 4535	
unabhängig 2079 3470	
beobachtet 1628 1324	
Rint 0,0314 0,0667	
Intensitätsgang [%] –1,5 –0,1	
Absorption (min/max) 0,895/0,999 0,9165/0,9996	
$R_1 (F ^2 > 2\sigma(F ^2))$ 0,0309 0,0619	
wR_2 (alle Daten) 0,0685 0,2008	
S ₂ 0,968 0,755	
Anzahl Parameter 153 170	
$\Delta \rho \text{ (max./min)} -0.69/0.80(7) -0.94/0.85(9)$	
Extinktionskoeffizient 0,0181(6) 0,00062(6)	

F_o und F_c entsprechen den beobachteten und berechneten Strukturfaktoren. Es gilt $R_1 = \Sigma(||F_0| - |F_c||/\Sigma(|F_0|, wR_2 = [\Sigma(w|F_0|^2 - |F_c|^2)^2/\Sigma(w(|F_0|^2)^2]^{1/2}, S_2 = [\Sigma(w(|F_0|^2 - |F_c|^2)^2/(n-p)]^{1/2}.$ Die minimierte Funktion

ist w($|F_0|^2 - |F_c|^2$)² mit dem Gewichtsschema w = 1/[$\sigma^2(F_0^2)$ + (0,0354 P)²] für (diMeFc)I₃,

 $w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0,1000 P)^2]$ für (diMeFc)I₅ jeweils mit $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$. Die sekundäre Extinktion wird über $Fc^* = kF_c[1 + 0,001 \times F_c^2 \lambda^3/\sin(2\vartheta)]^{-1/4}$ aufgefangen.

Tabelle 2 $(diMeFc)I_x$ mit x = 3 und 5. Atomlagen und isotrope thermische Auslenkungsparameter

(Standa				
Atom	х	у	Z	$U [10^4 \text{ pm}^2]$
a. 1,1'-Din	nethylferrocenium	triiodid (diMeFc)	I ₃	
I(1)	0	0	0	0,0514(2)
I(2)	0,19981(9)	0,23239(8)	0,07701(4)	0,0693(2)
I(3)	0	0	1/2	0,0549(2)
I(4)	0,04407(9)	0,18251(8)	0,65732(5)	0,0738(2)
Fe	0	0	1/2	0,0290(3)
C(11)	0,1716(11)	0,6790(10)	0,2790(5)	0,046(2)
C(12)	0,1883(11)	0,7648(11)	0,2027(6)	0,053(2)
C(13)	0,3602(13)	0,9168(11)	0,2255(6)	0,061(2)
C(14)	0,4531(12)	0,9220(9)	0,3167(6)	0,056(2)
C(15)	0,3356(10)	0,7792(10)	0,3517(5)	0,041(2)
C(16)	0,3741(13)	0,7311(11)	0,4445(5)	0,063(2)
C(21)	0,4151(11)	0,4198(9)	0,1799(5)	0,048(2)
C(22)	0,4138(13)	0,5145(11)	0,1060(6)	0,058(2)
C(23)	0,5826(13)	0,6682(11)	0,1269(7)	0,064(2)
C(24)	0,6880(11)	0,6681(11)	0,2136(7)	0,058(2)
C(25)	0,5857(10)	0,5159(9)	0,2475(5)	0,045(2)
C(26)	0,6433(13)	0,4616(12)	0,3372(6)	0,071(2)
b. 1,1'-Din	nethylferrocenium	pentaiodid (diMe	Fc)I ₅	
I(1)	0,4077(1)	3/4	1/4	0,0474(6)
I(2)	0,4081(1)	0,9361(1)	0,2831(1)	0,0756(6)
I(3)	1/2	1	1	0,0478(6)
I(4)	0,40558(9)	0,8518(1)	0,9591(1)	0,0640(6)
I(5)	0,3965(1)	0,9190(1)	0,5246(2)	0,0716(6)
I(6)	0,39720(9)	0,8920(1)	0,7187(1)	0,0720(6)
Fe	0,6547(2)	0,7700(2)	0,4977(3)	0,0436(8)
C(11)	0,726(1)	0,771(2)	0,610(2)	0,057(6)
C(12)	0,681(2)	0,847(2)	0,611(2)	0,072(6)
C(13)	0,610(2)	0,819(2)	0,620(2)	0,079(6)
C(14)	0,610(2)	0,732(2)	0,624(2)	0,071(6)
C(15)	0,683(2)	0,695(2)	0,623(2)	0,057(6)
C(16)	0,711(1)	0,610(1)	0,628(2)	0,067(8)
C(21)	0,715(1)	0,765(1)	0,375(1)	0,048(5)
C(22)	0,671(1)	0,842(2)	0,378(2)	0,057(6)
C(23)	0,596(2)	0,818(2)	0,385(2)	0,066(6)
C(24)	0,593(1)	0,725(1)	0,380(2)	0,053(5)
C(25)	0,666(1)	0,693(2)	0,373(2)	0,047(5)
C(26)	0,689(2)	0,600(1)	0,368(2)	0,068(8)

Für die anisotrop verfeinerten Atome I, Fe und C wird U als $U_{eq} = 1/3 \Sigma_i \Sigma_j U_{ij} a_i a_j A_{ij}$ berechnet, wobei A_{ij} das Scalarprodukt des iten mit dem jten Einheitsvektor im direkten Raum ist.

Tabelle 3 $[diMeFc]I_x$ mit x = 3 und 5.

Bindungsabstände in pm, Bindungswinkel und Torsionswinkel in Grad (Standardabweichungen)

a. Mittelw	erte für das	gemeinsame	Kat	ion diMeFc ⁺		
		x =	3		5	
Fe-C _{Ring}			20	7(3)	208(5)	
C _{Ring} -C _{Ri}	ng		14	1(1)	141(3)	
C _{Ring} -C _M	ethyl		14	9,8(7)	146(5)	
C _{Ring} -C _{Ri}	ng-C _{Ring}		10	8(1)	108(3)	
C _{Ring} -C _{Ring} -C _{Methyl}			127(1)		128(4)	
b. Triiodic	I_3^-					
I(1) - I(2)	292,58(5) (2*)	I(2	I)-I(1)-I(2)	180	
I(3)–I(4) 290,79(9) (2*)) (2*)	I(4)–I(3)–I(4)		180	
c. Pentaio	did I ₅ -					
I(1)-I(2)	291,0(3)	I(2)-I(1)-I(1)	2)	179,7(1)	I(2)-I(1)-I(2)-I(5)	-93,53(5)
I(2) - I(5)	343,0(4)	I(1) - I(2) - I(2)	5)	94,80(6)	I(1)-I(2)-I(5)-I(6)	42,2(8)
I(5) - I(6)	277,5(4)	I(2)-I(5)-I	6)	174,35(8)	I(2)-I(5)-I(6)-I(4)	11(2)
I(6) - I(4)	345,7(4)	I(5)-I(6)-I	(4)	177,18(8)	I(5)-I(6)-I(4)-I(3)	91(1)
I(4) - I(3)	291,2(2)	I(6)-I(4)-I	(3)	94,56(6)	I(6)-I(4)-I(3)-I(4)	(undefiniert)
		I(4)-I(3)-I	(4)	180		

Beschreibung der Kristallstrukturen und Diskussion

Die Kristallstrukturen der beiden Salze (diMeFc) I_x mit x = 3 und 5 sind aus dem großen komplexen Kation $(diMeFc)^+$ und weitgehend isolierten (x = 3) oder



Abb. 1 Ionen mit thermischen Ellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit) und dem Bezeichnungsschema für die Atome

verketteten (x = 5) Polyiodid-Anionen I_x^- aufgebaut. Die Skizzen der Baugruppen (Abb. 1) und die Zellbilder (Abb. 2) zeigen strukturelle Einzelheiten.

(diMeFc)⁺: Die komplexen Kationen (diMeFc)⁺ haben in den beiden untersuchten Verbindungen die Punktsymmetrie 1. Beim Triiodid sind die beiden Methylgruppen bei einer Verdrehung von nur 2,2° entgegen der Erwartung ekliptisch zueinander angeordnet. Dadurch werden der Ligand und der Komplex im Vergleich mit dem Ferrocenium-Ion [2] selbst merklich verzerrt. Als Folge der sterischen Wechselwirkungen zwischen den Methylgruppen wird die Parallelität der weitgehend planaren Methylcyclopentadienyl-Ringe nämlich um 6.9° verletzt, wobei sich der Sandwich-Komplex auf der Seite der Methylgruppen öffnet. Gleichzeitig sind die mittleren Abstände vom Zentralatom zu den jeweils vier unsubstituierten Kohlenstoffatomen geringfügig auf $d(Fe-C_{Ring}) = 206,2 \text{ pm ver-}$ kürzt, während derjenige zum substituierten Kohlenstoffatom $d(Fe-C_{Ring}) = 213,1 \text{ pm}$ merklich gedehnt ist. Die Abstände innerhalb der Liganden und die übrigen metrischen Daten entsprechen der Erwartung und stimmen auch mit solchen von Vergleichsstrukturen überein (2 Eintragungen in CSD [17]). Die gleichen Merkmale und strukturellen Details finden sich in dem allerdings weniger genau ermittelten komplexen Kation des Pentaiodids.

(diMeFc)I₃: Die bereits bekannte, damals aber mit leichter Fehlordnung der Triiodid-Ionen beschriebene Kristallstruktur [3] kann bestätigt werden. Die beiden unabhängigen gestreckt symmetrischen Anionen der Punktsymmetrie $\overline{1}$ lassen sich hier jedoch völlig geordnet mit in der Nähe des Erwartungswertes [18] liegenden Abständen und im üblichen Bereich bleibenden thermischen Parametern beschreiben. Diese liegen räumlich gegeneinander verkippt vor und umgeben das Kation würfelartig. Bemerkenswerte Kontakte zwischen den Anionen oder zu den Kationen werden nicht geknüpft. Diese beginnen bei $d(I \cdots I) \ge 422,8$ pm, $d(I \cdots H) \ge 395,9$ pm, $d(I \cdots C) \ge 326,6$ pm.

(diMeFc)I₅: Pentaiodide spannen ein Strukturfeld zwischen dem quadratisch planaren Netz ${}^{2}_{\infty}(\Gamma \cdot 2 I_{2})$





Abb. 2 Kristallstrukturen

mit Iodid-Ionen I⁻ in den Knoten (Ecken) und Iodmolekülen I₂ auf den Maschen (Kanten) [19] und dem isolierten, V-förmigen Pentaiodid-Ion I⁻ · 2 I₂ aus einem Iodid-ähnlichen Kopfatom und zwei geringfügig gedehnten, in gestreckter Anordnung bereits sekundär daran gebundenen, senkrecht zueinander angeordneten Iodmolekülen auf [1], in dem unterschiedlich verkettete Anordnungen ${}^{1}_{\infty}(I_{3}^{-} \cdot I_{2})$ (zickzack-, mäander-, schrauben-, kammartig und andere) eine besondere Rolle spielen [20]. Das gilt auch für die hier beobachtete Struktur. Die anionische Iod-Teilstruktur bildet nämlich ein neuartiges kettenförmiges Pentaiodid-Ion $\frac{1}{\infty}(I_5)$, das sich entsprechend der Formulierung $\frac{1}{\infty}[(I_3)_{2/2} \cdot I_2]$ aus zwei unabhängigen gestreckt symmetrischen Triiodid-Ionen der Punktsymmetrie 2 (I1, I2) und $\overline{1}$ (I3, I4) mit der Erwartung entsprechenden Abmessungen aufbaut, die an ihren Enden annähernd senkrecht zu den Ionenachsen mit sekundären Bindungslängen [21] durch ein Iodmolekül in allgemeiner Lage (I5, I6) zu einer längs [021] gerichteten Kette verknüpft sind. Längs dieser neuartigen Kette

wechseln daher als besonderes Merkmal schraubenartige (2) und zick-zack-förmige ($\overline{1}$) Bereiche ab. Die beiden Triiodid-Einheiten sind nämlich um 36,04(6)° gegeneinander gekippt, während das verbrückende Iodmolekül zu beiden Triiodid-Ionen nahezu senkrecht steht (89,38(6)°, 85,36(6)°). Planare trans-ständige Zick-Zack-Ketten kommen in den Kristallstrukturen der Verbindungen β -Naphthylammoniumpentaiodid [22], Bis(phenacetin)pentaiodid [23], (η^{10} -Bi-Cyclopentadienyl)-bis η^{5} -p-bromobenzyl-cyclopentadienyl)-di-eisen(II,III)-pentaiodid [24] und Strukturelement im Trisferrocenium-nonacosaiodid [2] vor, wobei sich hier die Bindungslängen kaum von den dort beobachteten unterscheiden. Im Quinuclidinium-Pentaiodid führt die cis-artige Anordnung der Triiodid-Iod-Einheiten dagegen zu einer mäanderförmigen Kette [25]. Hier packen sich die Ketten zu gewellten Schichten parallel $(0 \ 0 \ 1)$ um x = 0, 1/2, in deren Zwischenräume sich die Kationen stapeln. Bemerkenswerte interionische Kontakte zwischen Anion und Kation werden nicht geknüpft. Diese beginnen bei $d(I \cdots I) > 418,9 \text{ pm}, d(I \cdots H) > 316 \text{ pm}$ und $d(I \cdots C) > 383 \text{ pm}$.

Abschließende Bemerkungen

Mit dem großen und niedrig geladenen Kation (di-MeFc)⁺ lassen sich drei der ersten Polyiodid-Reihe I_{2n+1}^- zugeordnete Polyiodide als kristalline Festkörper ausfällen, von denen das Triiodid mit n = 1 gestreckt symmetrische Polyiodid-Ionen enthält, die weitgehend voneinander und vom Kation getrennt sind. Das mit n = 2 eingeordnete Pentaiodid wird aus einer Kette ${}_{\infty}^1(I_3^- \cdot I_2)$ neuartiger und bemerkenswerter Konformation im Wechsel mit ebenen zickzack-förmigen und mit geschraubten Bereichen aufgebaut. Die Kristallstruktur eines iodreicheren und vermutlich stärker vernetzten Heptaiodids konnte noch nicht ermittelt werden, da die Züchtung geeigneter Einkristalle bisher nicht gelungen ist.

Diese Untersuchungen sind Teil der Dissertation von Frau Dr. *R. Buchem* [7]. Die Ergebnisse sind bereits auf der Tagung IUCr-17 in Seattle [26] mitgeteilt worden. Herr *cand. chem. S. Gauger* hat in einem Anorganisch-Chemischen Praktikum für Fortgeschrittene wertvolle Hilfe bei der Darstellung der Substanzen geleistet. Diese Arbeit wurde im Rahmen des Graduiertenkollegs "Klassifizierung von Phasenumwandlungen kristalliner Stoffe aufgrund struktureller und physikalischer Anomalien" durchgeführt und zusätzlich vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken den Genannten für die Unterstützung.

Literatur

- Mitteilung 30: K.-F. Tebbe, R. Buchem, Z. Anorg. Allg. Chem. 1998, 624, 671.
- [2] K.-F. Tebbe, R. Buchem, Angew. Chem. 1997, 109, 1403; Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 1997, 36, 1345.

- [3] J. W. Bats, J. J. de Boer, D. Bright, *Inorg. Chim. Acta* 1971, 5, 605.
- [4] L. T. Reynolds, G. Wilkinson, J. Inorg. Nucl. Chem. 1959, 9, 87.
- [5] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthé, J. Appl. Crystallogr. 1977, 10, 73.
- [6] W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe, Verlag Leopold Voss, Leipzig 1934.
- [7] R. Buchem, Präparative und röntgenographische Untersuchungen an Polyiodiden von Ferrocen, Decamethylferrocen und 1,1'-Dimethylferrocen, Dissertation, Universität zu Köln 1996.
- [8] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-407581 für (diMeFc)I₃ und CSD-407580 für (diMeFc)I₅ angefordert werden.
- [9] K. C. Fair, MolEN. An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis. User Manual. Delft, The Netherlands 1990.
- [10] G. M. Sheldrick, Acta Crystallogr. 1990, A 46, 467.
- [11] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, unveröffentlicht 1993.
- [12] A. J. C. Wilson, International Tables for Crystallography, Vol. C, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1992.
- [13] C. K. Johnson, ORTEPII. A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA 1976.
- [14] E. Keller, SCHAKAL92. A computer program for the

graphic representation of molecular and crystallographic models. Universität Freiburg 1992.

- [15] R. W. Busing, K. O. Martin, H. A. Levy, G. M. Brown, C. K. Johnson, W. E. Thiessen, ORFFE4. Crystallographic Function and Error Program. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA 1977.
- [16] M. Nardelli, Comput. Chem. 1983, 7, 95; J. Appl. Crystallogr. 1995, 28, 659.
- [17] F. H. Allen, O. Kennard, R. Taylor, *Chemical Design Automation News* 1993, 8, 1 & 31.
- [18] W. Crump, Präparative und röntgenographische Untersuchungen an Polyiodokomplexen des Bleis, Dissertation, Universität zu Köln 1995.
- [19] K.-F. Tebbe, Th. Gilles, Z. Anorg. Allg. Chem. 1996, 622, 1587.
- [20] M. Bittner, Präparative und röntgenographische Untersuchungen an Polyiodiden von 2,2'-Bipyridin, Dissertation, Universität zu Köln 1994.
- [21] N. W. Alcock, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1972, 15, 1.
- [22] F. H. Herbstein, M. Reisner, W. Schwotzer, J. Inclus. Phenom. **1985**, *3*, 173.
- [23] F. H. Herbstein, M. Kapon, *Philos. Trans. Royal Soc. London* **1979**, 291, 199.
- [24] T.-Y. Dong, C.-C. Schei, M.-Y. Hwang, S.-K. Lee, Y.-Sh. Wen, Organometallics 1992, 11, 573.
- [25] J. Jander, H. Pritzkow, K.-U. Trommsdorff, Z. Naturforsch. 1975, B 30, 720.
- [26] K.-F. Tebbe, R. Buchem, Acta Crystallogr. 1996, A 52, C-332.