

Alkoxo-Verbindungen des dreiwertigen Eisen: Synthese und Charakterisierung von $[\text{Fe}_2(\text{OtBu})_6]$, $[\text{Fe}_2\text{Cl}_2(\text{OtBu})_4]$, $[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{OtBu})_2]$ und $[\text{N}(n\text{Bu})_4]_2[\text{Fe}_6\text{OCl}_6(\text{OMe})_{12}]$

J. Spandl*, M. Kusserow und I. Brüdgam

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

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Januar 2003.

Inhaltsübersicht. Durch Reaktion von Eisen(III)-chlorid in Diethylether mit Natrium-*tert*-butylat konnte das homoleptische dimere *tert*-Butoxid $[\text{Fe}_2(\text{OtBu})_6]$ (**1**) hergestellt werden. Die Chloro-Derivate $[\text{Fe}_2\text{Cl}_2(\text{OtBu})_4]$ (**2**) und $[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{OtBu})_2]$ (**3**) wurden durch Liganden-Austausch zwischen **1** und Eisen(III)-chlorid synthetisiert. In **1**, **2** und **3** liegen jeweils zwei kantenverknüpfte Tetraeder mit zwei *tert*-Butoxo-Gruppen als Brückenliganden vor. Eine entscheidende Rolle für die Synthese von **1**, **2** und **3** spielt das verwendete

Lösungsmittel Diethylether, wobei sich primär das Dietherat des Eisen(III)-chlorids $\text{FeCl}_3(\text{OEt})_2$ (**4**) bildet. Durch Reaktion von Eisen(III)-chlorid mit Tetrabutylammoniummethoxid in Methanol konnte darüberhinaus ein Chloro-Methoxo-Oxo-Hexaeisen-Cluster $[\text{N}(n\text{Bu})_4]_2[\text{Fe}_6\text{OCl}_6(\text{OMe})_{12}]$ (**5**) mit Tetrabutylammonium als Kation synthetisiert und strukturell charakterisiert werden.

Kristalldaten s. Abstract.

Alkoxo Compounds of Iron(III): Syntheses and Characterization of $[\text{Fe}_2(\text{OtBu})_6]$, $[\text{Fe}_2\text{Cl}_2(\text{OtBu})_4]$, $[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{OtBu})_2]$, and $[\text{N}(n\text{Bu})_4]_2[\text{Fe}_6\text{OCl}_6(\text{OMe})_{12}]$

Abstract. The reaction of iron(III)chloride in diethylether with sodium *tert*-butylat yielded the homoleptic dimeric *tert*-butoxide $\text{Fe}_2(\text{OtBu})_6$ (**1**). The chloro-derivatives $[\text{Fe}_2\text{Cl}_2(\text{OtBu})_4]$ (**2**), and $[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{OtBu})_2]$ (**3**) could be synthesized by ligand exchange between **1** and iron(III)chloride. Each of the molecules **1**, **2**, and **3** consists of two edge-sharing tetrahedrons, with two *tert*-butoxo-groups as μ_2 -bridging ligands. For the synthesis of the alkoxides **1**, **2**, and **3** diethylether plays an important role. In the first step the dietherate of iron(III)chloride $\text{FeCl}_3(\text{OEt})_2$ (**4**) is formed. The reaction of iron(III)chloride with tetrabutylammonium methoxide in methanol results in the formation of a tetrabutylammonium methoxo-chloro-oxo-hexairon cluster $[\text{N}(n\text{Bu})_4]_2[\text{Fe}_6\text{OCl}_6(\text{OMe})_{12}]$ (**5**).

Crystal structure data: **1**, triclinic, $P\bar{1}$, $a = 9.882(2)$ Å, $b = 10.523(2)$ Å, $c = 15.972(3)$ Å, $\alpha = 73.986(4)^\circ$, $\beta = 88.713(4)^\circ$, $\gamma =$

$87.145(4)^\circ$, $V = 1594.4(5)$ Å³, $Z = 2$, $d_c = 1.146$ gcm⁻³, $R_1 = 0.044$; **2**, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 11.134(2)$ Å, $b = 10.141(2)$ Å, $c = 12.152(2)$ Å und $\beta = 114.157(3)^\circ$, $V = 1251.8(4)$ Å³, $Z = 2$, $d_c = 1.377$ gcm⁻³, $R_1 = 0.0581$; **3**, monoclinic, $P2_1/n$, $a = 6.527(2)$ Å, $b = 11.744(2)$ Å, $c = 10.623(2)$ Å, $\beta = 96.644(3)^\circ$, $V = 808.8(2)$ Å³, $Z = 2$, $d_c = 1.641$ gcm⁻³, $R_1 = 0.0174$; **4**, orthorhombic, $Iba2$, $a = 23.266(5)$ Å, $b = 9.541(2)$ Å, $c = 12.867(3)$ Å, $V = 2856(2)$ Å³, $Z = 8$, $d_c = 1.444$ gcm⁻³, $R_1 = 0.0208$; **5**, trigonal, $P3_1$, $a = 13.945(2)$ Å, $c = 30.011(6)$ Å, $V = 5054(2)$ Å³, $Z = 6$, $d_c = 1.401$ gcm⁻³; $R_1 = 0.0494$.

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

Einleitung

Metallalkoxide [1] und deren Derivate zeigen eine große Vielfalt in ihren chemischen Eigenschaften und Verwendungszwecken. Sie werden u. a. als Katalysatoren bei einer Reihe von organischen Reaktionen sowie als Reaktanden für Sol-Gel- oder CVD-Verfahren zur Erzeugung von hochreinen Metalloxiden eingesetzt [2, 3, 4].

So können Eisen-Alkoxo-Verbindungen, um ein Beispiel zu nennen, die Polymerisation von Lactiden zu Poly lactiden

katalysieren [5]. Durch Variation der Alkoxo-Liganden sollte es möglich sein, die Eigenschaften dieser Verbindungen in einem weiten Bereich zu modifizieren, was sowohl für die Entwicklung neuer homogener Katalysatoren als auch für die Verwendung als Precursor von Bedeutung ist.

Über die Strukturen von homoleptischen Eisenalkoxiden ist sehr wenig bekannt, obwohl die grundlegenden Arbeiten für die Darstellung von Eisenalkoxiden bereits Anfang der 50iger Jahre erfolgten [1, 6, 7]. Zwar gibt es mittlerweile eine Vielzahl von Publikationen über Alkoxo-Oxo-Eisen-Derivate mit unterschiedlichen Sauerstoff-Donor-Liganden, wie Keto- [8–13], Hydroxyl- [14–17] oder Carboxylat-Gruppen [14–21], in denen Eisen oktaedrisch oder quadratisch pyramidal von Sauerstoff koordiniert ist, jedoch ist die Zahl der bekannten Strukturen von reinen Alkoxo-Oxo-Eisen-Verbindungen mit einfachen primären, sekundären, tertiären oder mehrzähligen Alkoholen vergleichsweise ge-

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

ring [5, 22–26]. Unseres Wissens war die Verbindung $\text{Fe}_2(\text{OCMe}_2\text{Ph})_6$ [5] bislang die einzige durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisierte, neutrale homoleptische Eisen-Alkoxo-Verbindung.

Ausgehend von Eisenchlorid sollte jedoch eine Substitution von Chlorid durch geeignete Alkoxo-Gruppen die Darstellung neuer Eisen(III)-alkoxide ermöglichen, wobei die Wahl des Lösungsmittels eine entscheidende Rolle spielt.

Die Reaktion einer Lösung von Eisen(III)-chlorid in Diethylether mit Natrium-*tert*-butylat führt zum homoleptischen, zweikernigen *tert*-Butoxid $[\text{Fe}_2(\text{OtBu})_6]$ (**1**). Die Chloro-Derivate $[\text{Fe}_2\text{Cl}_2(\text{OtBu})_4]$ (**2**) und $[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{OtBu})_2]$ (**3**) wurden durch Liganden-Austausch zwischen **1** und Eisen(III)-chlorid synthetisiert. Darüberhinaus berichten wir über die Synthese und Struktur der Alkoxo-Chloro-Oxo-Hexaeisen-Verbindung $[\text{N}(\text{nBu})_4]_2[\text{Fe}_6\text{OCl}_6(\text{OMe})_{12}]$ (**5**).

Ergebnisse und Diskussion

*Synthese von $[\text{Fe}_2(\text{OtBu})_6]$ (**1**), $[\text{Fe}_2\text{Cl}_2(\text{OtBu})_4]$ (**2**), $[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{OtBu})_2]$ (**3**) und $[\text{N}(\text{nBu})_4]_2[\text{Fe}_6\text{OCl}_6(\text{OMe})_{12}]$ (**5**)*

Basierend auf den Erfahrungen mit den Synthesen zahlreicher Metallalkoxide [1] stehen für die Darstellung von Eisen(III)-alkoxiden im wesentlichen zwei erfolgversprechende Synthesewege zur Verfügung. Detailliert beschrieben ist die Synthese verschiedener Eisen(III)-alkoxide nach der „Ammoniak-Methode“ [1, 6, 7]. Hierbei wird in eine Lösung von wasserfreiem Eisen(III)-chlorid in Benzol und dem entsprechenden Alkohol (z.B. Methanol, Ethanol, Isopropanol usw., nicht jedoch *tert*-Butanol) getrockneter Ammoniak im Überschuß eingeleitet, wobei das sich bildende Alkoxid gelöst bleibt und Ammoniumchlorid ausfällt. Angaben zur Struktur der so gebildeten „Eisenalkoxide“ beruhen im wesentlichen auf Elementaranalysen und kryoskopischen Messungen, wonach die Eisen(III)-alkoxide der primären Alkohole in Benzol trimer vorliegen sollen [6]. Ein Nachweis der vorgeschlagenen Molekularitäten im Festkörper durch Röntgenstrukturaufklärungen steht bislang jedoch aus. Bei Versuchen Eisenalkoxide nach der oben beschriebenen Ammoniak-Methode (in Benzol, Toluol bzw. Diethylether) herzustellen, konnten wir mit den primären Alkoholen Methanol, Ethanol und Propanol nur nichtkristalline in unpolaren organischen Lösungsmitteln lösliche Feststoffe der ungefähren Zusammensetzung der erwarteten Eisen(III)-alkoxide erhalten.

Läßt man eine Lösung von Eisen(III)-chlorid mit einer Lösung von Natriummethylat, Natriumethylat bzw. Natrium-*n*-propylat in dem entsprechenden Alkohol reagieren, so findet auch hier primär ein Austausch der Chlorid-Ionen durch Alkoxo-Gruppen unter Bildung eines Niederschlags von Natriumchlorid statt. Im Falle von Natriummethylat bildet sich die in organischen Lösungsmitteln schwer lösliche Methoxo-Oxo-Hexaeisen-Verbindung $[\text{Na}_2\text{Fe}_6\text{O}(\text{OMe})_{18}(\text{HOME})_6]$ [23]. Bei der Reaktion von Eisen(III)-chlorid mit

Natriumethylat und Natrium-*n*-propylat konnten wir zwar in den gängigen organischen Lösungsmitteln gut lösliche Feststoffe erhalten, Versuche Einkristalle zu erhalten waren jedoch nicht erfolgreich.

Beim Versuch der Synthese von Eisen(III)-ethoxid, ausgehend von Eisen(III)-chlorid und Natriumethylat und anschließender Feststoffdestillation konnten Veith et al. jedoch einen neukernigen Ethoxo-Oxo-Eisen(III)-Cluster $\text{Fe}_9\text{O}_3(\text{OEt})_{21}\cdot\text{EtOH}$ [22] isolieren und strukturell charakterisieren. Wird die Verbindung jedoch in unpolaren Lösungsmitteln gelöst, so scheinen Gleichgewichte mit anderen Ethoxo-Oxo-Eisen-Spezies vorzuliegen [5, 22]. Anders sollte es sich jedoch bei Alkoholen wie *tert*-Butanol verhalten, da die sperrigen *tert*-Butylgruppen eine bessere koordinative Absättigung des Eisenatoms bewirken. Eine entscheidende Rolle bei der Synthese von $[\text{Fe}_2(\text{OtBu})_6]$ (**1**), $[\text{Fe}_2\text{Cl}_2(\text{OtBu})_4]$ (**2**) und $[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{OtBu})_2]$ (**3**) (Abb. 1, Abb. 2 und Abb. 3) spielt das verwendete Lösungsmittel. Eisen(III)-chlorid bildet in Diethylether ein Dietherat $[\text{FeCl}_3(\text{OEt}_2)_2]$ (**4**) mit trigonal bipyramidaler Struktur (Abb. 4). Eine Lösung von Eisen(III)-chlorid in Diethylether reagiert mit einer stöchiometrischen Menge Natrium-*tert*-butylat einheitlich zu $[\text{Fe}_2(\text{OtBu})_6]$ (**1**) (Abb. 1). Löst man Eisen(III)-chlorid hingegen in reinem *tert*-Butanol bzw. zusammen mit nichtkoordinierenden Lösungsmitteln, wie Benzol oder Toluol, so kann kein einheitliches Produkt isoliert werden. Leitet man in eine Lösung von Eisen(III)-chlorid in Diethylether einen zweifachen Überschuß an NH_3 -Gas ein, so bildet sich nur die disubstituierte Verbindung $[\text{Fe}_2\text{Cl}_2(\text{OtBu})_4]$ (**2**) (Abb. 2). Auch bei Verwendung eines deutlich höheren Überschusses an Ammoniak kann nur ein Gemisch aus **1** und **2** erhalten werden. Dies geht einher mit einer zunehmenden Verschlechterung der Ausbeute an **1** bzw. **2**.

$[\text{Fe}_2\text{Cl}_2(\text{OtBu})_4]$ (**2**) kann jedoch durch Liganden-Austausch zwischen **1** und einer stöchiometrischen Menge an FeCl_3 in Diethylether mit guter Ausbeute hergestellt werden. Hierbei tritt ein Austausch von *tert*-Butoxo und Chlorid unter Bildung von **2** ein. Auf analoge Weise läßt sich auch $[\text{Fe}_2\text{Cl}_4(\text{OtBu})_2]$ (**3**) herstellen (Abb. 3).

Die sehr gut kristallisierenden, hydrolyseempfindlichen Verbindungen **1**, **2** und **3** sind in allen gängigen polaren und unpolaren organischen Lösungsmitteln gut löslich, zersetzen sich jedoch erwartungsgemäß in anderen Alkoholen unter Austausch der Alkoxo-Gruppen. In Analogie zur Synthese der Verbindung $[\text{Na}_2\text{Fe}_6\text{O}(\text{OMe})_{18}(\text{HOME})_6]$ [23] wurde versucht, durch Reaktion von Eisen(III)-chlorid in Methanol mit Tetrabutylammoniummethoxid das Natrium-Ion durch Tetrabutylammonium zu ersetzen. Hierbei bildet sich der Methoxo-Oxo-Chloro-Hexaeisen(III)-Cluster $[\text{N}(\text{nBu})_4]_2[\text{Fe}_6\text{OCl}_6(\text{OMe})_{12}]$ (**5**) (Abb. 5), welcher durch eine Röntgenstrukturaufklärung charakterisiert werden konnte. Die Verbindung **5** kann als Chloro-Derivat der Verbindung $[\text{Na}_2\text{Fe}_6\text{O}(\text{OMe})_{18}(\text{HOME})_6]$ [23] aufgefaßt werden, wobei das $[\text{Fe}_6\text{OCl}_6(\text{OMe})_{12}]^{2-}$ -Ion hier isoliert vorliegt. Aufgrund des großen organischen Kations weist **5** zwar eine deutlich höhere Löslichkeit in polaren organi-

schen Lösungsmitteln wie z.B. Acetonitril auf, zersetzt sich dort aber langsam.

Kristallstrukturanalysen

Die Daten der Röntgenstrukturaufklärung der Verbindungen **1** bis **5** können der Tabelle 6 entnommen werden. Die Elementarzelle von **1** enthält zwei isolierte Dimere $\{\text{Fe}(\text{O}t\text{Bu})_3\}_2$ der Eigensymmetrie C_i , d. h. zwei halbe Moleküle als kristallographisch unabhängige Einheit. Das Inversionszentrum liegt zwischen den beiden Eisenatomen. Um die Koordinationszahl des Eisenatoms auf vier zu erweitern (vergleichbar mit den dimeren Strukturen von gasförmigen Eisen(III)-chlorid Fe_2Cl_6 bzw. Aluminiumtrichlorid Al_2Cl_6), fungieren zwei der sechs *tert*-Butoxo-Gruppen als μ_2 -verbrückende Liganden, wobei das Eisenatom verzerrt tetraedrisch von Sauerstoffatomen koordiniert ist (Abb. 1).

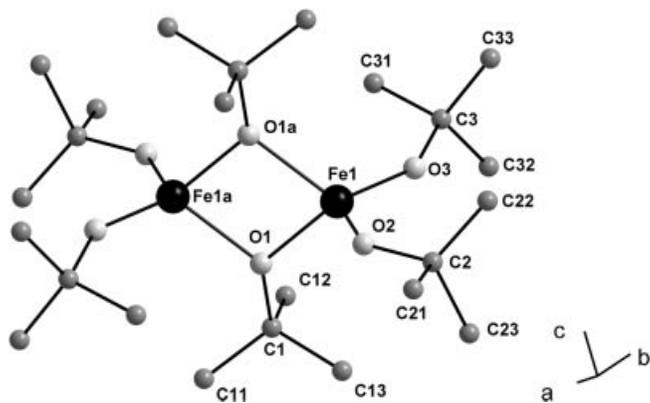


Abb. 1 Struktur des dimeren Eisen(III)-*tert*-butoxids (**1**) (a: $-x + 2$, $-y$, $-z + 1$)

Ein ähnliches Bild zeigt sich bei den Verbindungen **2** und **3**. Die Elementarzellen von **2** bzw. **3** enthalten jeweils zwei isolierte Dimere von $\{\text{FeCl}(\text{O}t\text{Bu})_2\}_2$ bzw. $\{\text{FeCl}_2(\text{O}t\text{Bu})\}_2$ mit der Eigensymmetrie C_i , d. h. ein halbes Molekül als kristallographisch unabhängige Einheit. Das kristallographische Inversionszentrum liegt zwischen den beiden Eisenatomen. Auch hier ist das Eisenatom verzerrt tetraedrisch von Sauerstoff- und Chloratomen umgeben, wobei zwei *tert*-Butoxo-Gruppen als μ_2 -verbrückende Liganden fungieren. Die Koordinationssphäre am Eisenatom wird bei **2** durch eine terminale *tert*-Butoxo-Gruppe und eine Chloro-Gruppe und bei **3** durch zwei terminale Chloro-Liganden vervollständigt (Abb. 2 und Abb. 3). Die Methylgruppen der *tert*-Butoxo-Gruppen in Verbindung **2** sind fehlgeordnet (Abb. 2). Die Eisen-Sauerstoff-Bindungslängen der terminalen *tert*-Butoxo-Gruppen in **1** und **2** liegen mit 1,760(2) Å bis 1,798(2) Å im Bereich von Eisen-Sauerstoff-Einfachbindungen. Deutlich länger sind erwartungsgemäß die Eisen-Sauerstoffbindungen der verbrückenden *tert*-Butoxo-Gruppen in den Verbindungen **1**, **2** und **3** mit Fe1–O1: 1,933(2) Å (**1**), 1,952(2) Å (**2**) bzw. 1,923(2) Å (**3**). Die

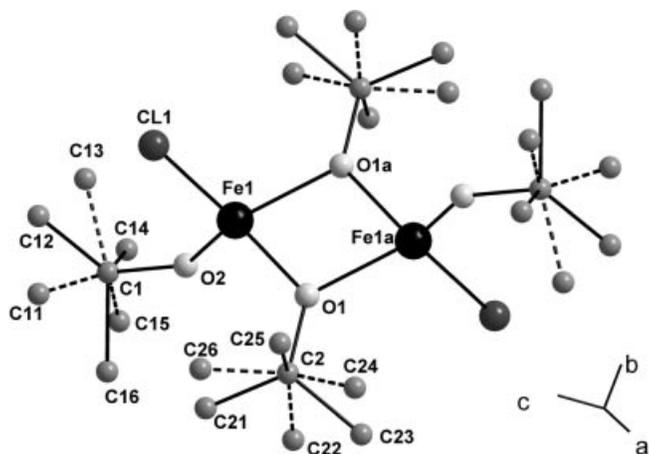


Abb. 2 Struktur des Monochloro-Derivats des Eisen(III)-*tert*-butoxids (**2**) mit fehlgeordneten Methylgruppen (a: $-x + 2$, $-y + 1$, $-z$)

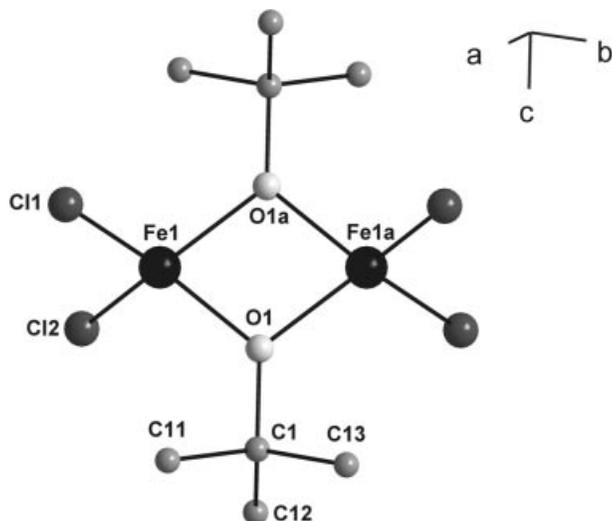


Abb. 3 Struktur des Dichloro-Derivats des Eisen(III)-*tert*-butoxids (**3**) (a: $-x$, $-y + 2$, $-z$)

Eisen-Chlor-Bindungslängen sind mit 2,193(2) Å bis 2,1591 Å im Bereich von Eisen-Chlor-Einfachbindungen. Relativ kurz ist der Abstand der beiden Eisenatome in den Verbindungen **1**, **2** und **3**: 2,965(2) Å (**1**), 2,933(2) Å (**2**) und

Tabelle 1 Ausgewählte Atomabstände /Å und Bindungswinkel /° für **1**

Fe1–O1	1,959(2)
Fe1–O1a	1,958(2)
Fe1–O2	1,798(2)
Fe1–O3	1,784(2)
Fe1–Fe1a	2,965(1)
O1–Fe1–O1a	81,59(7)
O1–Fe1–O2	111,58(8)
O1a–Fe1–O2	110,33(8)
O1–Fe1–O3	115,55(9)
O1a–Fe1–O3	118,39(8)
O2–Fe1–O3	115,01(8)

Tabelle 2 Ausgewählte Atomabstände /Å und Bindungswinkel /° für **2**

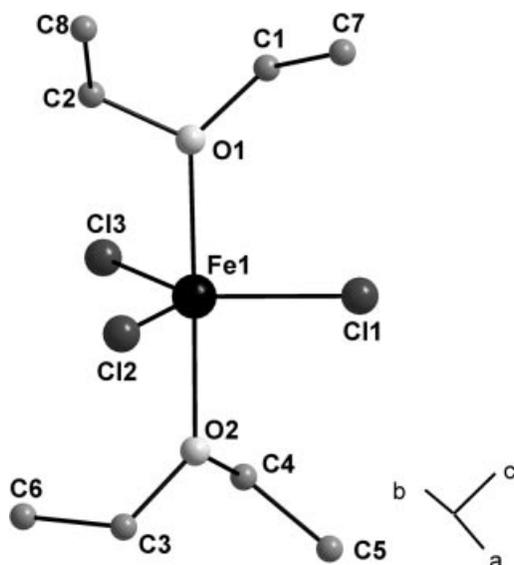
Fe1–O1	1,933(2)
Fe1–O1a	1,940(2)
Fe1–O2	1,760(3)
Fe1–Cl1	2,193(2)
Fe1–Fe1a	2,933(2)
O1–Fe1–O1a	81,56(10)
O1–Fe1–O2	115,11(13)
O1a–Fe1–O2	115,30(13)
O1–Fe1–Cl1	112,47(9)
O1a–Fe1–Cl1	112,59(9)
O2–Fe1–Cl1	115,38(9)

Tabelle 3 Ausgewählte Atomabstände /Å und Bindungswinkel /° für **3**

Fe1–O1	1,923(1)
Fe1–O1a	1,925(1)
Fe1–Cl1	2,159(1)
Fe1–Cl2	2,158(1)
Fe1–Fe1a	2,913(1)
O1–Fe1–O1a	81,61(3)
O1–Fe1–Cl1	116,55(3)
O1a–Fe1–Cl2	113,87(3)
Cl1–Fe1–Cl2	111,58(2)
O1a–Fe1–Cl1	112,75(3)
O1a–Fe1–Cl2	117,63(2)

2,913(1) Å (**3**). Weitere Bindungslängen und Bindungswinkel können den Tabellen 1, 2 und 3 entnommen werden.

In der Elementarzelle von **4** liegen acht isolierte Moleküle von $\text{FeCl}_3(\text{OEt}_2)_2$ vor, d. h. ein Molekül als kristallographisch unabhängige Einheit. Das Eisenatom ist näherungsweise trigonal bipyramidal von Chlor- und Sauerstoffatomen koordiniert, wobei die drei Chloratome äquatorial und die Diethylether-Liganden axial angeordnet sind (Abb. 4). Die Eisen-Chlor-Bindungslängen liegen mit 2,199(1) Å bis 2,212(1) Å im Bereich von Eisen-Chlor-Einfachbindungen.

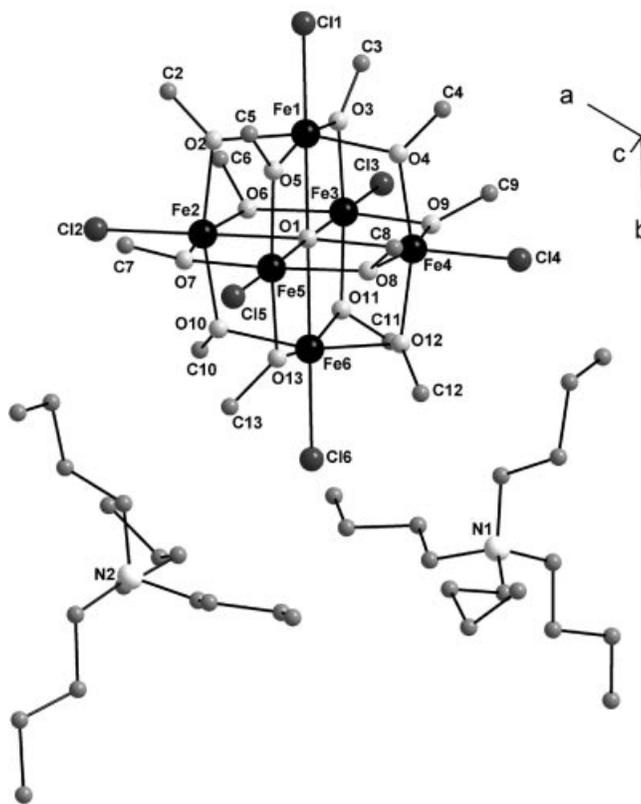
**Abb. 4** Struktur des Eisen(III)-chlorid-Dietherats (**4**)

Der Eisen-Sauerstoff-Abstand der beiden an das Eisenatom locker gebundenen Diethylether-Moleküle ist mit 2,134(2) Å bzw. 2,145(2) Å relativ groß. Die drei Chlor-Liganden sind nahezu ideal trigonal planar koordiniert, wobei die Bindungswinkel Cl–Fe–Cl nahezu 120° betragen (Tabelle 4).

Tabelle 4 Ausgewählte Atomabstände /Å und Bindungswinkel /° für **4**

Fe1–O1	2,154(2)
Fe1–O2	2,134(2)
Fe1–Cl1	2,202(1)
Fe1–Cl2	2,199(1)
Fe1–Cl3	2,212(1)
O1–Fe1–O2	178,61(5)
O1–Fe1–Cl1	91,74(4)
O1–Fe1–Cl2	88,82(4)
O1–Fe1–Cl3	88,44(4)
O2–Fe1–Cl1	89,27(4)
O2–Fe1–Cl2	91,54(3)
O2–Fe1–Cl3	90,23(3)
Cl1–Fe1–Cl2	118,19(3)
Cl1–Fe1–Cl3	121,06(2)
Cl2–Fe1–Cl3	120,73(2)

Die trigonale Elementarzelle von **5** enthält drei isolierte $[\text{Fe}_6\text{OCl}_6(\text{OMe})_{12}]^{2-}$ -Anionen und sechs $[\text{N}(n\text{Bu})_4]^+$ -Kationen, d. h. eine Formeleinheit als kristallographisch unabhängige Einheit. Verbindung **5** gehört zur Gruppe der Hexametalat-Verbindungen $\{\text{M}_6\text{O}_{19}\}$ [27], wobei die terminalen Oxo-Gruppen durch Chlor- und die μ_2 -verbrückenden Sauerstoffatome durch μ_2 -verbrückende Methoxo-Gruppen ersetzt sind (Abb. 5). Das Anion von **5** weist bei idealisierter

**Abb. 5** Struktur von $[\text{N}(n\text{Bu})_4]_2[\text{Fe}_6\text{OCl}_6(\text{OMe})_{12}]$ (**5**)

Anordnung der Methylgruppen näherungsweise O_h -Symmetrie auf.

Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel können der Tabelle 5 entnommen werden.

Tabelle 5 Ausgewählte Atomabstände /Å und Bindungswinkel /° für **5**

Fe1–O1	2,192(3)
Fe1–O2	2,009(3)
Fe1–O3	2,002(4)
Fe1–O4	2,004(3)
Fe1–O5	1,999(4)
Fe1–Cl1	2,307(2)
O1–Fe1–O2	82,10(13)
O1–Fe1–O3	82,75(15)
O2–Fe1–O4	81,99(13)
O2–Fe1–O5	82,61(14)
O1–Fe1–Cl1	179,94(15)

Erste Untersuchungen der Reaktion von wasserfreiem Eisen(III)-chlorid in Diethylether mit anderen Natriumalkoxiden primärer Alkohole, wie Ethanol oder *n*-Propanol deuten darauf hin, daß sich Alkoxo-Oxo-Verbindungen der Zusammensetzung $Fe_5OCl_x(OR)_{13-x}$ bilden. Offensichtlich sind die primären Alkoxo-Gruppen nicht in der Lage, Eisen(III) alleine hinreichend koordinativ abzusättigen. Dies kann zum Einbau von Oxo-Gruppen bzw. zur teilweise reversiblen Anbindung von in der Reaktionsmischung im Überschuß vorhandenen Alkohol-Liganden führen [5, 22]. Die noch ausstehende Synthese von gemischten *tert*-Butoxo-Alkoxo-Eisen(III)-Verbindungen sollte Aufschluß darüber geben, wie sich eine zunehmende Zahl von primären Alkoxo-Gruppen auf die Struktur dieser Verbindungen aus-

wirkt. Die Chloro-Derivate **2**, **3** und **5** sind darüberhinaus geeignete Ausgangsverbindungen für die Synthese weiterer Alkoxo-Eisen-Verbindungen, da neben den bereits vorhandenen Alkoxo-Liganden die Chloro-Gruppen eine gezielte Einführung unterschiedlicher funktionaler Liganden ermöglichen.

Experimenteller Teil

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

Die Raman-Spektren der Verbindungen **1**, **2** und **4** wurden mit einem FT-Raman-Spektrometer RFS 100 der Firma Bruker (Nd-YAG-Laser $\lambda = 1064$ nm) aufgenommen. Mit steigender Zahl der an das Eisen gebundenen Chloratome tritt bei den Verbindung **2** und **3** im Meßbereich zwischen 100 cm^{-1} und 3400 cm^{-1} eine zunehmende Überlagerung der Raman-Banden durch eine breite Charge-Transfer-Absorption auf. Aus diesem Grund mußte bei **2** auf eine Abschätzung der Intensitäten verzichtet werden. Bei Verbindung **3** ist keine Zuordnung mehr möglich.

Die Präparation der Kristalle erfolgte direkt aus der Mutterlauge im Stickstoff-Kaltgasstrom. Die kristallographischen Strukturbestimmungen der Verbindungen **1** bis **4** erfolgten auf einem Bruker XPS-Diffraktometer (CCD-Flächenzähler mit $MoK\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0,71073$ Å, Graphit-Monochromator). Es wurde eine empirische Absorptionskorrektur anhand mehrfach beobachteter symmetriäquivalenter Reflexe (SADABS) durchgeführt. Die Strukturen wurden mittels direkter Methoden und Differenz-Fourier-Technik gelöst und durch Vollmatrix-LSQ-Verfahren (alle Nichtwasserstoffatome) anisotrop (mit Ausnahme der fehlgeordneten C-Atome) gegen F^2 verfeinert (Bruker-SHELXTL, Version 5.1, 1998). Die Posi-

Tabelle 6

Verbindung	1	2	3	4	5
Kristallmorphologie	gelbbraune Prismen	orangerote Prismen	gelborange Prismen	braune Prismen	orange Prismen
Summenformel	$C_{24}H_{54}O_6Fe_2$	$C_{16}H_{36}Cl_2O_4Fe_2$	$C_8H_{18}Cl_4O_2Fe_2$	$C_8H_{20}Cl_2O_2Fe$	$C_{44}H_{108}Cl_6N_2O_{13}Fe_6$
Molekulargewicht/(g/mol)	550,37	475,06	399,72	310,44	1421,12
Kristallgröße /mm	0,28 x 0,17 x 0,10	0,24 x 0,14 x 0,12	0,22 x 0,18 x 0,11	0,22 x 0,20 x 0,17	0,31 x 0,20 x 0,18
Kristallsystem	triklin	monoklin	monoklin	orthorhombisch	hexagonal
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	$P2_1/n$	Iba2	$P3_1$
Gitterparameter					
a/Å	9,882(2)	11,134(2)	6,527(2)	23,266(5)	13,945(2)
b/Å	10,523(3)	10,141(2)	11,744(2)	9,541(2)	13,945(2)
c/Å	15,972(3)	12,152(2)	10,623(2)	12,867(3)	30,011
$\alpha/^\circ$	73,986(4)				
$\beta/^\circ$	88,713(4)	114,157(3)	96,644(3)		
$\gamma/^\circ$	87,145(4)				120
Elementarzellvolumen $V/\text{Å}^3$	1594,4(5)	1251,8(4)	808,8(2)	2856(2)	5054(2)
Formeleinheiten Z	2	2	2	8	3
Temperatur T/K	193	193	193	193	113
Dichte (berechnet) d_c/gcm^{-3}	1,146	1,164	1,641	1,444	1,401
Abs. Koeff. (MoK α) μ/mm^{-1}	0,939	1,382	2,438	1,595	5,519
Abs. Korr., eff. Transm. max/min	0,89 / 0,74	0,84 / 0,69	0,82 / 0,63	0,88 / 0,72	0,79 / 0,64
Meßbereich $\theta/^\circ$ von / bis	1,33 / 30,60	2,09 / 30,56	2,59 / 30,53	2,31 / 30,55	1,69 / 30,04
Zahl der gemessenen Reflexe	19959	15136	9825	11669	61497
Zahl der unabhängigen Reflexe	9696	3824	2481	3979	19508
Zahl der Parameter	307	104	76	132	501
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0,0440	0,0609	0,0174	0,0208	0,0494
$wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0,1303	0,1866	0,0460	0,0533	0,0949
R_1 (alle Daten)	0,0749	0,0713	0,0201	0,0221	0,1020
wR_2 (alle Daten)	0,1562	0,1972	0,0473	0,0543	0,1113
GoF	0,807	1,148	1,044	1,032	0,952
max. Restelektronendichte $+/-(\text{e}^{-}\text{Å}^{-3})$	1,255 / 0,596	1,382 / 0,503	0,364 / 0,226	0,489 / 0,399	1,318 / 0,843

tionen der durch Differenzfouriersynthesen nicht zu ermittelnden Wasserstoffatome der Alkylgruppen der Verbindungen **1**, **3** und **4** wurden in geometrisch idealisierten Positionen berechnet. Die Daten der Strukturaufklärung von **1**, **2**, **3** und **4** sind in Tabelle 6 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 200863–200867 angefordert werden.

Darstellung von $[Fe_2(OtBu)_6]$ (**1**)

5,83 g (36 mmol) wasserfreies Eisenrichlorid (Merck, z. S.) werden in 100 ml Diethylether gelöst. Zu dieser Lösung fügt man unter Rühren 100 ml *tert*-Butanol und anschließend portionsweise 17,5 g (180 mmol) Natrium-*tert*-butylat hinzu, wobei sich die anfangs gelbbraune Lösung unter Bildung eines Niederschlags von Natriumchlorid zunehmend dunkelbraun verfärbt. Nach beendeter Zugabe rührt man die Reaktionsmischung zur Vervollständigung der Reaktion weitere 24 Stunden. Um den Niederschlag in eine filtrierbare Form zu bringen, wird die Reaktionsmischung bis zur Trockene eingeeengt und der Rückstand in 200 ml Hexan aufgenommen. Hierbei löst sich das gebildete Eisen-*tert*-butoxid wieder auf und das Natriumchlorid kann abfiltriert werden. Die Lösung wird im Hochvakuum bei 50 °C auf ca. ein Drittel eingeeengt und auf –30 °C abgekühlt, wobei sich innerhalb von 24 Stunden gelbbraune, hydrolyseempfindliche Kristalle von **1** bilden. Nun wird weiter auf –80 °C gekühlt und die Kristalle werden durch zügige Filtration von der Mutterlauge befreit und mehrmals mit wenig Hexan (–80 °C) gewaschen. Die Mutterlauge wird nochmals auf ein Drittel eingeeengt und analog aufgearbeitet. Die Kristalle werden im Vakuum getrocknet. Gesamtausbeute: 6,5 g (66%).

Analyse: $C_{24}H_{54}O_6Fe_2$ ($M = 550,37$ g/mol), C 52,54 (ber. 52,37), H 9,78 (9,89)%.

Raman (100 cm^{-1} – 1750 cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 112 (s), 141 (m), 171 (m), 231 (vs), 328 (vw), 387 (vw), 465 (w), 499 (m), 564 (s), 781 (m), 901 (m), 936 (w), 1012 (m), 1032 (m), 1178 (w), 1213 (w), 1221 (w), 1245 (vw), 1380 (vw), 1443 (w), 1456(w).

Darstellung von $[Fe_2Cl_2(OtBu)_4]$ (**2**) nach der „Ammoniakmethode“

5,83 g (36 mmol) wasserfreies Eisenrichlorid (Merck, z. S.) werden in 150 ml Diethylether gelöst. Zu dieser Lösung fügt man unter Rühren 100 ml *tert*-Butanol. In diese Lösung leitet man innerhalb von ein bis zwei Stunden unter starkem Rühren einen zweifachen Überschuß (bezogen auf $FeCl_3$) von gut getrocknetem Ammoniak (zwei Trockentürme mit CaO und ein Trockenturm mit KOH) ein, wobei sich ein voluminöser, leicht gelb gefärbter Niederschlag von Ammoniumchlorid bildet. Die Reaktionsmischung wird zur Trockene eingeeengt und der Rückstand in 300 ml Hexan aufgenommen und anschließend der Niederschlag von Ammoniumchlorid abfiltriert. Die erhaltene orange Lösung wird bis auf ein Volumen von ca. 25 ml eingeeengt und auf –30 °C abgekühlt, wobei sich orangefarbene, hydrolyseempfindliche Kristalle von **2** bilden. Nun wird weiter auf –80 °C abgekühlt und die Kristalle werden abfiltriert und mit wenig kaltem Hexan (–80 °C) gewaschen. Ausbeute 2,8 g (32%)

Analyse: $C_{16}H_{36}Cl_2O_4Fe_2$ ($M = 475,06$), C 40,58 (ber. 40,45), H 6,69 (7,64)%.

Darstellung von $[Fe_2Cl_2(OtBu)_4]$ (**2**) bzw. $[Fe_2Cl_4(OtBu)_2]$ (**3**)

1 g (1,82 mmol) $[Fe_2(OtBu)_6]$ (**1**) werden in 10 ml Diethylether gelöst. Zu dieser Lösung fügt man unter Rühren eine Lösung von 0,295 g (1,82 mmol) (bzw. 1,18 g (7,28 mmol)) wasserfreiem Eisenrichlorid in 10 ml Diethylether. Nach einstündigem Rühren bei

Raumtemperatur wird die Lösung eingeeengt. Beim Abkühlen auf –30 °C bilden sich innerhalb von 24 h orangefarbene Kristalle von **2** (bzw. gelborange Kristalle von **3**). Nun wird weiter auf –80 °C abgekühlt und die Kristalle werden abfiltriert und mit wenig kaltem Hexan (–80 °C) gewaschen.

2: Ausbeute 0,73 g (85%).

Analyse: $C_{16}H_{36}Cl_2O_4Fe_2$ ($M = 475,06$), C 40,51 (ber. 40,45), H 6,68 (ber. 7,64)%.

Raman (100 cm^{-1} – 1750 cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 114, 137, 245, 325, 379, 503, 572, 581, 778, 788, 917, 993, 1157, 1190, 1228, 1443, 1459.

3: Ausbeute 0,61 g (84%)

Analyse: $C_8H_{18}Cl_4O_2Fe_2$ ($M = 399,72$), C 23,91 (ber. 24,02), H 4,44 (ber. 4,54)%.

Darstellung von $FeCl_3(OEt)_2$ (**4**)

500 mg (3,1 mmol) wasserfreies Eisenrichlorid (Merck, z. S.) werden in 10 ml Diethylether gelöst. Die Lösung wird auf –30 °C abgekühlt, wobei sich innerhalb von 24 h gelb-grünliche zerfließliche Kristalle von $FeCl_3(OEt)_2$ (**4**) bilden, welche nur in der Mutterlauge und bei tiefer Temperatur stabil sind.

Darstellung von $[N(nBu)_4]_2[Fe_6OCl_6(OMe)_{12}]$ (**5**)

400 mg (1,2 mmol) $FeCl_3$ werden in 2 ml Methanol gelöst. Zu dieser Lösung tropft man unter Rühren 10 ml einer 20%igen Tetrabutylammoniummethoxid-Lösung in Methanol (Fluka), wobei sich die gelbbraune Lösung orange verfärbt und sich ein farbloser Niederschlag von Tetrabutylammoniumchlorid bildet. Zur Vervollständigung der Reaktion rührt man weitere zwei Stunden und filtriert den Niederschlag ab. Die Lösung wird im Vakuum auf ca. die Hälfte eingeeengt und auf –30 °C abgekühlt, wobei sich in einem Zeitraum von 2 bis 3 Tagen orange Kristalle von $[N(nBu)_4]_2[Fe_6OCl_6(OMe)_{12}]$ (**5**) bilden, die abfiltriert, mit wenig Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 0,18 g (32%)

Analyse: $C_{44}H_{108}Cl_6N_2O_{13}Fe_6$ (1421,12 mol), 37,29 (ber. 37,19), H 7,58 (ber. 7,66)%.

Raman: (100 cm^{-1} – 1750 cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 114 (s), 165 (m), 260 (m), 299 (m), 324 (m), 383 (s), 901 (w), 1107 (w), 1169 (w), 1277 (w), 1315 (w), 1430 (m), 1449 (m)

Literatur

- [1] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, I. P. Rothwell, A. Singh *Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals*; Academic Press: San Diego, San Francisco, New York, Boston, London, Sydney, Tokyo **2001**.
- [2] D. C. Bradley, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1317–1322.
- [3] K. G. Caulton, L.-G. Hubert-Pfalzgraf, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 969–993.
- [4] W. A. Hermann, N. W. Huber, O. Runte, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2371–2390; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2187–2206.
- [5] B. J. O’Keefe, S. M. Monnier, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 339–340.
- [6] D. C. Bradley, R. K. Mulatani, W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.* **1958**, 126–129.
- [7] D. C. Bradley, R. K. Mulatani, W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.* **1958**, 4153–4155.
- [8] A. Caneschi, A. Cornia, A. C. Fabretti, D. Gatteschi, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1372–1374; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1295–1297.

- [9] G. L. Abati, A. Cornia, A. C. Fabretti, W. Malavasi, L. Schenetti, A. Caneschi, D. Gatteschi, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6443–6446.
- [10] A. Caneschi, A. Cornia, A. C. Fabretti, S. Foner, D. Gatteschi, R. Grandi, L. Schenetti, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1379–1387.
- [11] A. Caneschi, A. Cornia, A. C. Fabretti, D. Gatteschi, W. Malavasi, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4660–4668.
- [12] A. Caneschi, A. Cornia, S. J. Lippard, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 511–513; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 467–469.
- [13] A. Caneschi, A. Cornia, A. C. Fabretti, D. Gatteschi, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2862–2864; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2716–2718.
- [14] C. J. Harding, R. K. Henderson, A. K. Powell, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 583–585; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 570.
- [15] S. L. Heath, A. K. Powell, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 191–192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 191.
- [16] K. S. Hagen, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1036–1038; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1010.
- [17] S. M. Gorun, S. J. Lippard, *Nature* **1986**, *319*, 666–668.
- [18] K. L. Taft, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9629–9630.
- [19] I. Shweky, L. E. Pence, G. C. Papaefthymiou, R. Sessoli, J. W. Yun, A. Bino, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1037–1042.
- [20] A. L. Barra, A. Caneschi, A. Cornia, F. Fabrizi de Biani, D. Gatteschi, C. Sangregorio, R. Sessoli, L. Sorace, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5302–5310.
- [21] K. L. Taft, G. C. Papaefthymiou, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1510–1520.
- [22] M. Veith, F. Grätz, V. Huch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 367–368.
- [23] K. Hegetschweiler, H. W. Schmalle, H. M. Streit, V. Gramlich, H. U. Hund, I. Erni, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1299–1302.
- [24] S. Asirvatham, M. A. Khan, K. M. Nicholas, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 2006–2007.
- [25] K. Hegetschweiler, H. Schmalle, H. M. Streit, W. Schneider, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3625–3627.
- [26] A. Cornia, D. Gatteschi, K. Hegetschweiler, L. Hausherr-Primo, V. Gramlich, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4414–4419.