Benzoatokomplexe des Eisens und Cobalts

Synthese und Eigenschaften von $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{acac})_2$, $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ und $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$,

Kristallstruktur von $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{acac})_2$ und $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$

Benzoato Complexes of Iron and Cobalt

Synthesis and Properties of $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{acac})_2$, $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ and $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$,
Crystal Structure of $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{acac})_2$ and $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$

Martin Spohn und Joachim Strähle*

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Z. Naturforsch. **43b**, 540–546 (1988); eingegangen am 20. Januar 1988

Tetrabenzoato Diacetylacetonato Triiron(II), Dibenzoato Iron(II), Dibenzoato Cobalt(II),
Synthesis, Crystal Structure

The reaction of iron(III) acetylacetonate with molten benzoic acid yields $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ (**2**) besides small amounts of $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{acac})_2$ (**1**), whereas cobalt(III) acetylacetonate or cobalt(II) carbonate quantitatively yield $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ (**3**). Complex **1** forms triclinic red crystals with the space group $P\bar{1}$ and the lattice constants $a = 1016.0(3)$ pm, $b = 1099.9(2)$ pm, $c = 969.8(2)$ pm, $\alpha = 92.68(2)^\circ$, $\beta = 105.67(2)^\circ$, $\gamma = 117.57(2)^\circ$, $Z = 1$. **3** is obtained as monoclinic violet needles with the space group $C2/c$ and the lattice constants $a = 1739.2(4)$ pm, $b = 1413.8(3)$ pm, $c = 1045.3(3)$ pm, $\beta = 96.26(2)^\circ$, $Z = 8$. **3** consists of polymeric chains with a zigzag arrangement of the cobalt atoms ($\text{Co}-\text{Co} = 314.5$ pm) and an octahedral coordination for Co1 and (4+2)-coordination for Co2. The benzoato ligands act differently. One benzoate group functions as bridging ligand between adjacent metal atoms, the other acts as a four-dentate ligand by chelating one cobalt atom and bridging its neighbours. Complex **2** was not obtained in form of single crystals, but its properties as well as its IR and Mößbauer spectra suggest a similar structure as for **3**. Complex **1** is also polymeric, the chain of iron atoms is nearly linear. The acetylacetonate ligand acts chelating and bridging as a four-dentate ligand, whereas the benzoate anion is only bridging neighbouring Fe atoms. The Fe atoms exhibit octahedral and trigonal bipyramidal coordination.

Einleitung

In einer vorangegangenen Arbeit [1] berichteten wir über die Synthese und Kristallstruktur von Benzoatokomplexen des Rutheniums, bei denen vierfach Benzoat-überbrückte dimere Einheiten $[\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4]^{0,+1}$ vorliegen, deren Synthese ausgehend von Ruthenium(III)acetylacetonat gelingt. Vierfach überbrückte Carboxylat-Komplexe des Typs $\text{M}_2(\text{RCOO})_4\text{L}_n$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Tc}, \text{Re}, \text{Ru}, \text{Os}, \text{Co}, \text{Rh}, \text{Cu}$; $\text{L} =$ neutraler oder einfach negativ geladener Ligand; $n = 0, 1, 2$) werden von vielen Übergangsmetallen gebildet und sind wegen der hier zu beobachtenden Metall-Metall-Wechselwirkungen von großem Interesse [2, 3]. Es fällt jedoch auf, daß von den Elementen Mangan bis Nickel in der ersten Übergangsreihe mit Ausnahme eines einzigen strukturell bestimmten Cobalt-Komplexes [4] keine

solchen Zweikernkomplexe bekannt sind. Unsere Umsetzungen von Eisen(III)- und Cobalt(III)acetylacetonaten mit Benzoesäure führen zu den neuartigen polymeren Eisen(II)- und Cobalt(II)-Komplexen $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{acac})_2$, $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ und $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$. Im Falle des Eisens gelang außerdem unter Erhaltung der Oxidationsstufe des Metalls die Synthese von $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3$. Über diese Verbindung wird in einer nachfolgenden Arbeit berichtet.

Ergebnisse und Diskussion

*Synthese und Eigenschaften von $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{acac})_2$ (**1**), $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ (**2**) und $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ (**3**)*

Die Umsetzung von Eisen(III)acetylacetonat in einer Schmelze von Benzoesäure bei 150°C liefert nach Abdestillieren des Acetylacetons und Sublimation der überschüssigen Benzoesäure in praktisch quantitativer Ausbeute schwarzgrüne Kristallnadeln von $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ (**2**). Bei einem Ansatz bildeten

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. J. Strähle.

sich als Nebenprodukt einige wenige rote Kristallnadeln des gemischten Benzoato-Acetylacetonato-Komplexes $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{acac})_2$ (**1**). Wird Cobalt(III)acetylacetonat eingesetzt, so entsteht in quantitativer Ausbeute $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ (**3**) in Form von millimeterlangen violetten Kristallnadeln. Anstelle des Acetylacetonats kann hier ebenso Cobalt(II)carbonat verwendet werden.

Während $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{acac})_2$ und $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ an Luft stabil sind, wird $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ langsam oxidiert. Ansonsten sind die Eigenschaften der beiden reinen Benzoatokomplexe sehr ähnlich. Beide Verbindungen sind unlöslich in Wasser oder Methanol und lösen sich in Aceton, THF und DMF nur unter Zersetzung.

Die IR-Spektren von **2** und **3** sind praktisch identisch. Die CO_2 -Valenzschwingungsfrequenzen liegen im erwarteten Bereich für überbrückende Carboxylatgruppen und zwar $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ bei 1544 cm^{-1} für **2** und 1522 cm^{-1} für **3** und $\nu_{\text{s}}(\text{CO}_2)$ bei 1410 und 1378 cm^{-1} bzw. 1411 und 1380 cm^{-1} . Die Aufspaltung von ν_{s} deutet dabei auf zwei unterschiedlich koordinierende Sorten von Benzoatgruppen hin.

Die magnetischen Suszeptibilitäten gehören im Meßbereich von -150 bis $+150\text{ °C}$ dem Curieschen Gesetz. Die magnetischen Momente bei Raumtemperatur liegen für **2** mit $4,60\text{ B.M.}$ etwas unter dem spin-only-Wert von $4,90\text{ B.M.}$ für vier ungepaarte Elektronen und für **3** mit $4,29\text{ B.M.}$ über dem spin-only-Wert von $3,87\text{ B.M.}$ für drei ungepaarte Elektronen entsprechend high-spin-Komplexen in beiden Fällen. Metall-Metall-Wechselwirkungen sind somit auszuschließen.

Das ^{57}Fe -Mößbauerspektrum von **2** zeigt zwei unterschiedliche Signale. Das Singulett bei $0,804(3)\text{ mm/s}$ (bezogen auf metallisches Eisen) stammt von einem praktisch ideal oktaedrisch koor-

dinierten Eisenion, während das Dublett bei $0,840(5)\text{ mm/s}$ aufgrund der großen Quadrupolaufspaltung von $1,610(9)\text{ mm/s}$ auf eine stark verzerrte Koordinationsgeometrie des zweiten Eisenions hinweist.

Buerger-Aufnahmen der Kristalle von **2** zeigen, daß es sich um keine Einkristalle handelt. Die Nadeln sind in dünne, unter dem Mikroskop kaum zu erkennende parallele Lamellen aufgespalten. Die Reflexe der Zählrohrgoniometeraufnahme lassen sich nach dem Verfahren von P. M. de Wolff [5] indizieren. Man erhält eine primitive monokline Elementarzelle mit den Gitterkonstanten $a = 1239(2)\text{ pm}$, $b = 1059(3)\text{ pm}$, $c = 1063(2)\text{ pm}$ und $\beta = 104,1(1)^\circ$; $V = 1353 \cdot 10^6\text{ pm}^3$, $Z = 4$ und $\rho_x = 1,463\text{ g/cm}^3$.

Ein Vergleich der Eigenschaften der beiden Benzoatokomplexe macht für $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ eine ähnliche polymere Struktur wahrscheinlich, wie sie für $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ durch Kristallstrukturanalyse ermittelt wurde. Insbesondere werden im IR-Spektrum die Koordination der Benzoatgruppen und im Mößbauerspektrum die beiden unterschiedlichen Metallatome richtig wiedergegeben.

$\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ kristallisiert monoklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $\text{C}2/c$ und den in Tab. I angegebenen Gitterkonstanten. $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{acac})_2$ bildet trikline Kristalle mit der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$. Die Gitterkonstanten sind ebenfalls in Tab. I angegeben.

Diskussion der Struktur von $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{acac})_2$ und $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$

$\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{acac})_2$ bildet polymere Ketten in Richtung der kristallographischen a -Achse (Abb. 1). Von den Eisenatomen sitzt Fe1 auf dem Symme-

Formel	$\text{Fe}_3\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{O}_{12}$	$\text{CoC}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$
Molmasse	850,23 g/mol	301,17 g/mol
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$\text{P}\bar{1}$	$\text{C}2/c$
Gitterkonstanten	$a = 1016,0 \pm 0,3\text{ pm}$ $b = 1099,9 \pm 0,2\text{ pm}$ $c = 969,8 \pm 0,2\text{ pm}$ $\alpha = 92,68 \pm 0,02^\circ$ $\beta = 105,67 \pm 0,02^\circ$ $\gamma = 117,57 \pm 0,02^\circ$	$a = 1739,2 \pm 0,4\text{ pm}$ $b = 1413,8 \pm 0,3\text{ pm}$ $c = 1045,3 \pm 0,3\text{ pm}$ $\beta = 96,26 \pm 0,02^\circ$
Zellvolumen	$V = 906,1 \cdot 10^6\text{ pm}^3$	$V = 2555 \cdot 10^6\text{ pm}^3$
Formeleinheiten	$Z = 1$	$Z = 8$
Dichte	$\rho_x = 1,558\text{ g/cm}^3$	$\rho_x = 1,566\text{ g/cm}^3$

Tab. I. Kristalldaten von $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{acac})_2$ und $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$.

Abb. 1. Die Struktur des Eisen(II)benzoat-acetylacetonats $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{acac})_2$. a) Ausschnitt aus einer polymeren Kette, b) Verknüpfung der Koordinationspolyeder (Oktaeder und trigonale Bipyramiden).

triezentrum im Ursprung der Elementarzelle, Fe2 liegt fast genau auf der x -Achse bei etwa $1/3, 0, 0$. Dadurch kommt es zu einer annähernd linearen Anordnung der Eisenatome. Die Winkel Fe–Fe–Fe betragen $169,3^\circ$ am Atom Fe2 und aufgrund des Inversionszentrums genau 180° am Atom Fe1. Die Abstände der Eisenatome sind mit $\text{Fe1–Fe2} = 341,9 \text{ pm}$ und $\text{Fe2–Fe2} = 336,3 \text{ pm}$ etwa gleich groß. Das Eisenatom Fe1 ist oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen im Abstand von $200,5$ bis $227,7 \text{ pm}$ umgeben (Tab. IV). Die Winkel O–Fe1–O weichen höchstens um 8° vom rechten Winkel ab. Dagegen wird Fe2 nur von fünf Sauerstoffatomen in Form einer trigonalen Bipyramide koordiniert. Die Abstände Fe2–O liegen zwischen $197,2$ und $224,1 \text{ pm}$. Die Winkel O–Fe2–O in der Äquatorialebene betragen zweimal $115,8$ und $127,7^\circ$ (Tab. IV). Das Eisenatom liegt um 10 pm über dieser Ebene. Demzufolge variieren die Winkel O–Fe2–O zwischen axialen und äquatorialen Sauerstoffatomen von $76,4$ bis $97,9^\circ$. Mit $\text{O31–Fe2–O32}' = 165,4^\circ$ weicht auch die Pyramidenachse etwas von der gestreckten Anordnung ab.

In der polymeren Kette folgen auf ein Oktaeder zwei trigonale Bipyramiden als Koordinationspolyeder. Die trigonalen Bipyramiden werden paarweise über gemeinsame, nichtäquatoriale Kanten miteinander verbunden, die durch das Symmetriezentrum in $1/2, 0, 0$ verlaufen. Die Verknüpfung der trigonalen Bipyramiden mit den Oktaedern erfolgt über gemeinsame Ecken. Würde man das immerhin $292,0 \text{ pm}$ entfernte Sauerstoffatom O21 noch mit zur Koordinationssphäre des Eisenatoms Fe2 zählen, so hätte man eine Kette aus Oktaedern vorliegen, die über *trans*-ständige Kanten verknüpft sind.

Die Benzoatgruppen verbinden paarweise benachbarte Eisenatome Fe1 und Fe2 miteinander in *syn-syn*-Konformation, wobei die zweite Benzoatgruppe bereits deutlich zu einer *syn-anti*-Anordnung hin verzerrt ist. Dagegen verbrücken die Acetylacetonatliganden jeweils ein Atom Fe1 mit dem übernächsten Atom Fe2 in *anti-anti*-Konformation und wirken gleichzeitig als Chelatligand auf das dazwischenliegende Atom Fe2.

Die Koordinationsgeometrie der ersten Benzoatgruppe erscheint mit den Bindungslängen

$\text{Fe1-O11} = 200,5 \text{ pm}$ bzw. $\text{Fe2-O12} = 197,2 \text{ pm}$ und den aufgrund des großen Eisen-Eisen-Abstandes etwas aufgeweiteten Winkeln $\text{Fe1-O11-C1} = 137,5^\circ$ bzw. $\text{Fe2-O12-C1} = 131,3^\circ$ symmetrisch. Bei der zweiten Benzoatgruppe liegen die Atome $\text{Fe1-O21-C2-O22-Fe2}$ nicht in einer Ebene. Vielmehr weichen die Sauerstoffatome O21 um 62 pm nach oben und O22 um 50 pm nach unten von der durch die Atome Fe1, C2 und Fe2 verlaufenden Ebene ab. Diese Verzerrung äußert sich auch in den Bindungslängen $\text{Fe1-O21} = 217,1 \text{ pm}$ und $\text{Fe2-O22} = 200,4 \text{ pm}$ und in den Winkeln $\text{Fe1-O21-C2} = 130,4^\circ$ und $\text{Fe2-O22-C2} = 114,9^\circ$. Die C–O-Bindungsabstände und die Winkel O–C–O bleiben jedoch unbeeinflusst. Sie liegen in beiden Benzoatgruppen zwischen 124,3 und 128,3 pm bzw. betragen etwa 124° . Die Ebenen der Phenylringe sind gegenüber den Ebenen der Carboxylatfunktionen O11–C1–O12 und O21–C2–O22 um 3 bzw. 36° verdreht.

Die Geometrie der Acetylacetonatgruppe wird durch den praktisch planaren Sechsring O31–C31–C3–C32–O32–Fe2 bestimmt. Die Eisen-Sauerstoff-Abstände betragen im Chelatring 210,8 und 203,4 pm, während sie für die Brückenfunktion mit 227,7 bzw. 224,1 pm deutlich länger sind.

$\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ bildet polymere Ketten in Richtung der kristallographischen *c*-Achse (Abb. 2). Die Cobaltatome nehmen dabei zwei unterschiedliche spezielle Lagen ein: Co1 liegt auf einem Inversionszentrum 0, 0, 0; Co2 sitzt auf der zweizähligen Achse in 0, *y*, 1/4. Dadurch kommt es zu einer zickzackförmigen Anordnung der Metallatome innerhalb jeder Kette. Der Abstand der Atome Co1 und Co1' zum Atom Co2 beträgt 314,5 pm bei einem Winkel von $112,4^\circ$ am Atom Co2.

Das Cobaltatom Co1 ist oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen mit den Abständen 200,4, 210,5 und 222,7 pm (Tab. V) umgeben, wobei die Winkel

Abb. 2. Die Struktur des Cobalt(II)benzoats $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$. a) Ausschnitt aus einer polymeren Kette (die Phenylgruppen sind nicht eingezeichnet), b) Verknüpfung der Koordinationspolyeder (Oktaeder und „bicapped tetrahedra“).

O–Co–O sehr nahe bei 90° liegen. Bemerkenswert ist das Koordinationspolyeder des Atoms Co2, in dem die Winkel O–Co–O zwischen 56 und 120° variieren. Auch die Abstände der Sauerstoffatome zum Zentralatom streuen mit Werten von $193,6$, $202,6$ und $254,0$ pm sehr stark, so daß das resultierende, beträchtlich verzerrte Oktaeder besser als „bicapped tetrahedron“ mit 4+2-Koordination zu beschreiben ist. Die Koordinationspolyeder sind über gemeinsame Kanten miteinander verknüpft und zwar in *trans*-Position bezüglich Co1 und in *skew*-Position bezüglich Co2.

Die Koordination der Cobaltatome durch die Liganden erfolgt auf zwei unterschiedliche Weisen. Eine Sorte Benzoatgruppen verbrückt die Atome Co1 und Co2 in *syn-syn*-Konformation. Die anderen verbinden paarweise die Atome Co1 untereinander in *anti-anti*-Konformation und chelatisieren außerdem Co2. Aufgrund des großen Abstandes Co1–Co2 sind die Winkel Co1–O1–C1 und Co2–O3–C1 der *syn-syn*-koordinierenden Benzoatgruppe auf $133,8$ bzw. $127,4^\circ$ aufgeweitet, während der Winkel O1–C1–O3 mit $124,2^\circ$ wenig beeinflusst wird. Die Abstände Co1–O1 und Co2–O3 betragen $200,4$ und $193,6$ pm. Bei der vierfach koordinierenden Benzoatgruppe ergeben sich Abstände der Sauerstoffatome zum Atom Co1 von $210,5$ und $222,7$ pm und zum Atom Co2 von $202,6$ und $254,0$ pm. Die Winkel Co1–O2–C2 und Co1'–O4–C2 liegen bei $149,5$ und $132,9^\circ$. Im ebenen Vierring Co2–O2–C2–O4 sind die Winkel Co2–O2–C2 und Co2–O4–C2 mit $80,4$ und $103,8^\circ$ ebenso unterschiedlich wie die entsprechenden Cobalt-Sauerstoff-Abstände. Da der Winkel am Kohlenstoffatom C2 mit $119,7^\circ$ praktisch nicht verkleinert wird, bleiben für den Winkel O2–Co2–O4 nur 56° . Die Ebenen der Phenylringe sind gegenüber den Ebenen der Carboxylatfunktionen O1–C1–O3 und O2–C2–O4 nur um 15 bzw. 2° verdreht.

Experimenteller Teil

Darstellung von $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{acac})_2$, $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ und $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$

$0,1$ g Eisen(III)acetylacetonat [10] und 2 g Benzoesäure werden in einen 100-ml -Einhalskolben gegeben, der über ein gewinkeltes Übergangsstück mit einer Kühlfalle verbunden ist. Die Apparatur wird kurz evakuiert und mit trockenem Stickstoff gefüllt. Anschließend taucht man den Kolben in ein auf 150°C geheiztes Ölbad. Es bildet sich eine rot-

schwarze Schmelze, aus der Acetylaceton abdestilliert. Innerhalb von drei Tagen sublimiert die überschüssige Benzoesäure in das Übergangsstück. Im Kolben wachsen dunkelgrüne, polykristalline Nadeln von $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ in praktisch quantitativer Ausbeute. Daneben entstehen einige wenige rote Kristallnadeln von $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{acac})_2$.

Wird anstelle von Eisen(III)acetylacetonat die entsprechende Cobaltverbindung oder Cobalt(II)-carbonat eingesetzt, so entsteht in quantitativer Ausbeute $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ in Form von millimeterlangen Kristallnadeln.

Analyse für $\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ (298,1)

Ber. C 56,41 H 3,38,

Gef. C 56,09 H 3,60.

Analyse für $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ (301,2)

Ber. C 55,83 H 3,35,

Gef. C 57,50 H 3,74.

Kristalldaten und Strukturbestimmung von $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{acac})_2$

Von den wenigen roten Einkristallen von $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{acac})_2$, die bei der Reaktion von Eisen(III)acetylacetonat mit Benzoesäure entstehen, wurde einer mit der Abmessung $1,5 \times 0,6 \times 0,4$ mm verwendet und bei R.T. auf dem automatischen Einkristalldiffraktometer [6] vermessen. Die Gitterkonstanten (Tab. I) des triklinen Kristalls ergaben sich durch eine Ausgleichsrechnung anhand von 25 genau vermessenen Reflexen. Von den möglichen Raumgruppen $P1$ und $P\bar{1}$ erwies sich im Verlauf der Strukturverfeinerung die zentrosymmetrische Raumgruppe $P\bar{1}$ als richtig. Die Elementarzelle enthält eine Formeleinheit $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{acac})_2$.

Die Intensitätsmessung erfolgte mit monochromatischer CuK_α -Strahlung im Beugungswinkelbereich von $\theta = 3$ bis 65° . Von den 3263 gemessenen Reflexen verblieben nach der Mittelung 2469 Intensitätswerte mit $I > 3\sigma(I)$. Die Lösung der Struktur gelang mit Hilfe der direkten Methoden in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe $P1$ und nachfolgenden Differenzfouriersynthesen [7]. Nach der Verfeinerung mit isotropen Temperaturfaktoren, die einen Gütefaktor von $19,2\%$ ergab, zeigte sich, daß die Raumgruppe $P\bar{1}$ vorliegt. Anschließend wurde am ungemittelten Datensatz eine empirische Absorptionskorrektur [8] angebracht, erneut gemittelt und bis $R = 9,0\%$ verfeinert. Die Einführung anisotroper Temperaturfaktoren verbesserte R auf $6,3\%$. Nun wurden die Lagen der H-Atome berechnet und mit in die Strukturfaktorrechnung einbezogen. Der endgültige Gütefaktor wurde unter Berücksichtigung einer Extinktionskorrektur [9] mit $R = 5,8\%$ er-

Tab. II. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter der Atome in $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{acac})_2$. Die Temperaturparameter (10^4 pm^2) entsprechen dem Ansatz $B_{\text{eq}} = 4/3(a^2B_{11} + b^2B_{22} + c^2B_{33} + ab \cos \gamma B_{12} + ac \cos \beta B_{13} + bc \cos \alpha B_{23})$ (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	x	y	z	B_{eq}
Fe1	0,0000(0)	0,0000(0)	0,0000(0)	2,23(3)
Fe2	0,3313(1)	0,0022(1)	-0,0220(1)	2,35(2)
O11	-0,0477(4)	-0,1967(4)	-0,0605(5)	3,3(1)
O12	0,1617(4)	-0,1936(4)	-0,1006(5)	3,2(1)
O21	0,0919(5)	0,0697(4)	-0,1766(5)	3,9(1)
O22	0,3521(5)	0,1717(4)	-0,1040(5)	4,2(1)
O31	0,2469(4)	0,0515(4)	0,1360(4)	2,67(9)
O32	0,5236(4)	0,0309(4)	0,1412(4)	2,62(9)
C1	0,0198(6)	-0,2568(5)	-0,0995(6)	2,6(1)
C2	0,2224(6)	0,1649(5)	-0,1732(6)	2,9(1)
C3	0,4722(6)	0,1128(6)	0,3398(6)	2,8(1)
C11	-0,0709(6)	-0,4112(5)	-0,1499(6)	2,5(1)
C12	-0,0024(7)	-0,4856(6)	-0,1858(7)	3,4(2)
C13	-0,0852(8)	-0,6282(6)	-0,2255(8)	4,2(2)
C14	-0,2385(8)	-0,7026(7)	-0,2315(8)	4,3(2)
C15	-0,3084(8)	-0,6299(7)	-0,1961(9)	4,9(2)
C16	-0,2253(7)	-0,4858(6)	-0,1547(8)	4,1(2)
C21	0,2338(6)	0,2778(6)	-0,2562(6)	2,8(1)
C22	0,3569(8)	0,4115(7)	-0,2041(8)	4,4(2)
C23	0,3660(9)	0,5178(8)	-0,2780(9)	6,1(2)
C24	0,2529(9)	0,4854(8)	-0,4130(9)	6,2(2)
C25	0,1322(8)	0,3528(8)	-0,4672(8)	5,1(2)
C26	0,1193(7)	0,2480(7)	-0,3886(7)	3,8(2)
C31	0,3278(6)	0,1057(5)	0,2699(6)	2,7(1)
C32	0,5607(6)	0,0769(6)	0,2771(6)	2,8(1)
C33	0,2619(7)	0,1633(7)	0,3592(7)	4,0(2)
C34	0,7111(7)	0,0892(8)	0,3757(8)	4,9(2)

reicht. In Tab. II sind die Ortsparameter und äquivalenten isotropen Temperaturparameter der Atome von $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{acac})_2$ angegeben*.

Kristalldaten und Strukturbestimmung von $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$

Für die röntgenographischen Untersuchungen wurde ein nadelförmiger Einkristall von $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ mit den Abmessungen $3,0 \times 0,4 \times 0,3 \text{ mm}$ ausgewählt. Die Substanz kristallisiert monoklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $C2/c$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die zunächst mit

Tab. III. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter der Atome in $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$. Die Temperaturparameter (10^4 pm^2) entsprechen dem Ansatz $B_{\text{eq}} = 4/3(a^2B_{11} + b^2B_{22} + c^2B_{33} + ac \cos \beta B_{13})$ (Standardabweichungen in Klammern).

Atom	x	y	z	B_{eq}
Co1	0,0000(0)	0,0000(0)	0,0000(0)	2,22(1)
Co2	0,0000(0)	0,1237(1)	0,2500(0)	2,41(1)
O1	-0,0189(1)	0,1341(2)	-0,0574(2)	2,96(5)
O2	-0,0887(1)	0,0071(2)	0,1216(2)	3,19(5)
O3	-0,0348(2)	0,2164(2)	0,1201(2)	3,53(5)
O4	-0,0788(1)	0,0418(2)	0,3269(2)	2,67(4)
C1	-0,0368(2)	0,2078(2)	-0,0020(3)	2,56(6)
C2	-0,1109(2)	-0,0045(2)	0,2309(3)	2,43(6)
C11	-0,0632(2)	0,2928(2)	-0,0773(3)	2,88(6)
C12	-0,0673(3)	0,3797(3)	-0,0194(4)	3,91(8)
C13	-0,0928(3)	0,4584(3)	-0,0895(5)	5,3(1)
C14	-0,1154(3)	0,4494(3)	-0,2199(5)	5,4(1)
C15	-0,1113(3)	0,3642(3)	-0,2775(4)	5,3(1)
C16	-0,0844(3)	0,2850(3)	-0,2096(4)	4,08(9)
C21	-0,1767(2)	-0,0684(2)	0,2451(3)	2,67(6)
C22	-0,2129(2)	-0,1160(3)	0,1394(4)	3,67(8)
C23	-0,2719(3)	-0,1789(3)	0,1545(5)	4,9(1)
C24	-0,2950(3)	-0,1948(3)	0,2746(5)	5,1(1)
C25	-0,2593(2)	-0,1479(3)	0,3784(4)	4,38(9)
C26	-0,2010(2)	-0,0838(3)	0,3656(4)	3,23(7)

Buerger-Präzessionsaufnahmen grob ermittelten Gitterkonstanten wurden auf dem automatischen Einkristalldiffraktometer [6] anhand von 25 Reflexen verfeinert (Tab. I).

Bei der Intensitätsmessung mit MoK_α -Strahlung im Beugungswinkelbereich $\theta = 3$ bis 30° ergaben sich 7221 Intensitätswerte, von denen nach der Mittelung 2367 eine Intensität $I > 3\sigma(I)$ aufwiesen. Die Auswertung einer Pattersonsynthese [7] führte auf die Lage der Schweratome. Anschließend wurde die Struktur durch Differenzfouriersynthesen vervollständigt und mit isotropen Temperaturfaktoren bis auf $R = 13,2\%$ verfeinert. Nach einer empirischen Absorptionskorrektur [8] verbesserte sich R auf $7,1\%$ und mit anisotropen Temperaturfaktoren für alle Atome auf $4,4\%$. Die Berücksichtigung der berechneten Lagen der Phenylprotonen in der Strukturfaktorrechnung sowie die Verfeinerung des Extinktionskoeffizienten [9] führte auf den endgültigen Gütefaktor von $R = 3,8\%$. In Tab. III sind die Ortskoordinaten und äquivalenten isotropen Temperaturparameter der Atome von $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ angegeben*.

Wir danken der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung.

* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 52878, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. IV. Wichtige interatomare Abstände und Winkel in $\text{Fe}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_4(\text{acac})_2$ (Standardabweichungen in Klammern).

Abstände in pm			
Fe1–Fe2	341,9(1)	Fe2–O12	197,2(4)
Fe2–Fe2'	336,3(2)	Fe2–O22	200,4(4)
Fe1–O11	200,5(3)	Fe2–O31	210,8(3)
Fe1–O21	217,1(4)	Fe2–O32	203,4(3)
Fe1–O31	227,7(3)	Fe2–O32'	224,1(3)
C1–O11	125,9(6)	C31–O31	127,0(6)
C1–O12	128,3(6)	C32–O32	127,6(6)
C2–O21	124,3(6)	C3–C31	140,3(7)
C2–O22	127,2(6)	C3–C32	139,2(7)
Winkel in °			
Fe2–Fe1–Fe2	180,0(0)	Fe1–Fe2–Fe2'	169,3(1)
O11–Fe1–O21	93,0(2)	O12–Fe2–O22	127,7(2)
O11–Fe1–O31	91,9(1)	O12–Fe2–O32	115,8(1)
O21–Fe1–O31	92,4(1)	O22–Fe2–O32	115,8(2)
Fe1–O31–Fe2	102,4(1)	Fe2–O32–Fe2'	103,6(1)
Fe1–O11–C1	137,5(3)	O31–Fe2–O32'	165,4(1)
Fe2–O12–C1	131,3(3)	O31–Fe2–O12	97,9(1)
Fe1–O21–C2	130,4(4)	O31–Fe2–O22	91,2(2)
Fe2–O22–C2	114,9(3)	O31–Fe2–O32	89,3(1)
Fe1–O31–C31	132,7(3)	O32'–Fe2–O12	90,8(1)
Fe2–O31–C31	124,7(3)	O32'–Fe2–O22	92,8(2)
Fe2–O32–C32	128,7(3)	O32'–Fe2–O32	76,4(1)
Fe2'–O32–C32	127,0(3)	O31–C31–C3	124,3(5)
O11–C1–O12	124,6(5)	O32–C32–C3	124,9(5)
O21–C2–O22	123,7(5)	C31–C3–C32	128,0(5)

Die Atome Fe2' und O32' werden durch die Symmetrieoperation $1-x, -y, -z$ erzeugt.

Tab. V. Wichtige interatomare Abstände und Winkel in $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$ (Standardabweichungen in Klammern).

Abstände in pm			
Co1–Co1'	522,7(1)	Co1–Co2	314,5(1)
Co1–O1	200,4(2)	Co2–O2	254,0(2)
Co1–O2	210,5(2)	Co2–O3	193,6(2)
Co1'–O4	222,7(2)	Co2–O4	202,6(2)
C1–O1	124,8(3)	C2–O2	125,6(2)
C1–O3	127,8(3)	C2–O4	127,6(3)
Winkel in °			
Co2–Co1–Co2'	180,0(0)	O2–Co2–O2'	99,0(1)
Co1–Co2–Co1'	112,4(1)	O2–Co2–O3	86,8(1)
Co1–O1–C1	133,8(2)	O2–Co2–O3'	159,3(1)
Co1–O2–C2	149,5(2)	O2–Co2–O4	56,0(1)
Co1'–O4–C2	132,9(1)	O2–Co2–O4'	79,5(1)
O1–C1–O3	124,2(2)	O3–Co2–O3'	94,8(1)
O1–Co1–O2	91,6(1)	O3–Co2–O4	119,5(1)
O1–Co1–O4'	93,4(1)	O3–Co2–O4'	106,4(1)
O2–Co1–O4'	94,4(1)	O4–Co2–O4'	110,3(1)
Co2–O2–C2	80,4(1)	Co2–O3–C1	127,4(2)
Co2–O4–C2	103,8(1)	O2–C2–O4	119,7(2)

Die Atome Co1', O2', O3', O4' werden durch die Symmetrieoperation $-x, y, 1/2-z$, das Atom Co2' durch $-x, -y, -z$ erzeugt.

- [1] M. Spohn, J. Strähle und W. Hiller, Z. Naturforsch. **41b**, 541 (1986).
- [2] F. A. Cotton, Chem. Soc. Rev. **4**, 27 (1975).
- [3] F. A. Cotton, Acc. Chem. Res. **2**, 240 (1969).
- [4] J. Drew, M. B. Hursthouse, P. Thornton und A. J. Welch, Chem. Commun. **1973**, 52.
- [5] P. M. de Wolff, Acta Crystallogr. **10**, 590 (1957).
- [6] Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD4, Firma Enraf Nonius, Delft.
- [7] B. A. Frenz (1978). The ENRAF-NONIUS CAD-4 SDP – A Real-Time System for Concurrent X-ray

- Data Collection and Crystal Structure Determination. In Computing in Crystallography, edited by H. Schenck, R. Olthof-Hazekamp, H. von Koningsveld und G. C. Bassi. Delft Univ. Press. SDP-Plus, Version 1.1 (1984) und VAXSDP, Version 2.2 (1985).
- [8] N. Walker und D. Stuart, Acta Crystallogr. **A39**, 158 (1983).
- [9] W. H. Zachariasen, Acta Crystallogr. **16**, 1139 (1963).
- [10] G. A. Barbieri, Atti Reale Acad. Naz. Lincei Rend. **23**, 334 (1914).