Eisen- und Cobaltkomplexe mit Schwefelliganden: Darstellung und Kristallstrukturen von $[\text{Me}_4\text{N}][\text{FeCl}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2\}_2]$, $[\text{Me}_4\text{N}][\text{CoCl}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2\}_2]$, $[\text{Et}_4\text{N}][\text{FeCl}\{\text{S}_2\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_2\}_2]$, $[\text{Et}_4\text{N}][\text{FeCl}\{\text{S}_2\text{PS}(\text{OMe})_2\}_2]$ und $[\text{Fe}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2\}_3]$

Iron and Cobalt Complexes with Sulfur-Containing Ligands: Preparation and Crystal Structures of $[\text{Me}_4\text{N}][\text{FeCl}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2\}_2]$, $[\text{Me}_4\text{N}][\text{CoCl}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2\}_2]$, $[\text{Et}_4\text{N}][\text{FeCl}\{\text{S}_2\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_2\}_2]$, $[\text{Et}_4\text{N}][\text{FeCl}\{\text{S}_2\text{PS}(\text{OMe})_2\}_2]$ and $[\text{Fe}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2\}_3]$

Kristin Kirschbaum, Uta Bönninghausen, Ewald Gesing, Klaus Greiwe, Ulrich Kuhlmann, Henry Strasdeit, Bernt Krebs* und Gerald Henkel*

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität,
Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-4400 Münster, FRG
Fachgebiet Anorganische Chemie/Festkörperchemie der Universität,
Lotharstraße 1, D-4100 Duisburg 1, FRG

Z. Naturforsch. **45b**, 245–257 (1990); eingegangen am 3. Juli 1989

Iron-Sulfur Complexes, Cobalt-Sulfur Complexes, X-Ray Structure Determination

The reaction systems $\text{MCl}_2/\text{K}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2\}$ ($\text{M} = \text{Fe}(\text{II}), \text{Co}(\text{II})$), $\text{FeCl}_2/\text{Na}\{\text{S}_2\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_2\}$, and $\text{FeCl}_2/\text{K}_2\{\text{S}_2\text{PS}(\text{OMe})_2\}$ in methanol afford the mononuclear complexes $[\text{FeCl}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2\}_2]^-$, $[\text{CoCl}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2\}_2]^-$, $[\text{FeCl}\{\text{S}_2\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_2\}_2]^-$, and $[\text{FeCl}\{\text{S}_2\text{PS}(\text{OMe})_2\}_2]^{2-}$, which were isolated as salts $[\text{Me}_4\text{N}][\text{FeCl}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2\}_2]$ (**1**), $[\text{Me}_4\text{N}][\text{CoCl}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2\}_2]$ (**2**), $[\text{Et}_4\text{N}][\text{FeCl}\{\text{S}_2\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_2\}_2]$ (**3**) and $[\text{Et}_4\text{N}][\text{FeCl}\{\text{S}_2\text{PS}(\text{OMe})_2\}_2]$ (**4**), respectively. Crystals of $[\text{Me}_4\text{N}][\text{MCl}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2\}_2]$ are triclinic, space group $\text{P}\bar{1}$ ($Z = 2$): $\text{Fe}(\text{II})$, $a = 7.165(3)$, $b = 8.628(3)$, $c = 16.526(6)$ Å, $\alpha = 83.98(3)^\circ$, $\beta = 85.32(3)^\circ$, $\gamma = 89.80(3)^\circ$; $\text{Co}(\text{II})$, $a = 7.164(2)$, $b = 8.612(2)$, $c = 16.504(4)$ Å, $\alpha = 84.59(2)^\circ$, $\beta = 84.63(2)^\circ$, $\gamma = 89.41(2)^\circ$. The structures of **1** and **2** were refined to R (R_w) = 0.034 (0.043) and 0.028 (0.032), respectively. Compound **3** is monoclinic, space group $\text{C}2/c$, $Z = 4$ with $a = 23.831(5)$, $b = 10.536(3)$, $c = 17.133(4)$ Å, $\beta = 114.43(3)^\circ$. Its structure was refined to R (R_w) = 0.046 (0.052). **4** crystallizes in the orthorhombic space group Pccn with $a = 13.310(2)$, $b = 12.982(2)$, $c = 18.968(3)$ Å, and $Z = 4$. The refinement converged to R (R_w) = 0.042 (0.039). The anions of the compounds **1–4** contain five-coordinated metal centers which reside in distorted trigonal-bipyramidal (**1**, **2**, and **3**) or square pyramidal (**4**) S_4Cl -environments. The neutral complex $[\text{Fe}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2\}_3]$ (**5**) with six-coordinated metal sites was isolated from the reaction system $\text{FeCl}_3/\text{K}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2\}$ in CH_2Cl_2 . **5** is monoclinic, space group $\text{C}2/c$ ($Z = 4$) with $a = 14.211(2)$, $b = 11.115(2)$, $c = 12.823(2)$ Å, $\beta = 97.23(1)^\circ$. The refinement converged to R (R_w) = 0.022 (0.031). The anions of **1**, **2**, and **3** represent the first examples of structurally defined mononuclear $\text{Fe}(\text{II})$ and $\text{Co}(\text{II})$ complexes containing 1,1-dithiolate groups and halide ions simultaneously.

Die Chemie der einkernigen Komplexe des Eisens und Cobalts mit 1,1-Dithioliganden vom Typ der substituierten Dithiocarbamate, Xanthate, Thioxanthate, Dithiophosphate und -phosphinate (dtl^-) ist in den vergangenen Jahren bereits intensiv untersucht worden. Bei den strukturell charakterisierten Verbindungen handelt es sich jedoch fast ausschließlich um Komplexe, in denen Eisen und Cobalt in der Oxidationsstufe +3 vorliegen. Ausnahmen sind die $\text{Fe}(\text{IV})$ -Verbindungen $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNET}_3)_3]\text{I}_5$ [1], $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNC}_4\text{H}_8)_3]\text{ClO}_4$ [2] und $[\text{Ph}_3(\text{PhCH}_2\text{P})][\text{Fe}\{\text{S}_2\text{CC}(\text{COOEt})_2\}_3]$ [3], die

$\text{Fe}(\text{II})$ -Verbindung $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Fe}(\text{S}_2\text{CSEt})_3]$ [4] sowie der $\text{Co}(\text{II})$ -Komplex $[\text{Co}(\text{S}_2\text{PPh}_2)_3]^-$ in Form seiner $[\text{Me}_4\text{N}]^+$ - und $[\text{Et}_4\text{N}]^+$ -Salze [5]. Der von $\text{Fe}(\text{III})$ und $\text{Co}(\text{III})$ bevorzugte Verbindungstyp gehört zur Klasse der neutralen Tris-Chelatkomplexe, bei der die Metallzentren von den sechs Thiolatfunktionen der drei Dithioliganden verzerrt oktaedrisch umgeben sind. Beispiele sind die homoleptischen Dithiocarbamatkomplexe $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3]$ [6] sowie $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3]$ [7]. Nach den Ergebnissen von Röntgenstrukturanalysen sind die Verbindungen $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{COEt})_3]$ [8], $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CSt-Bu})_3]$ [9], $[\text{Co}(\text{S}_2\text{COC}_9\text{H}_{11})_3]$ [10], $[\text{Co}(\text{S}_2\text{COEt})_3]$ [11], $[\text{Co}(\text{S}_2\text{CSEt})_3]$ [12], $[\text{Fe}\{\text{S}_2\text{P}(\text{Oi-Pr})_2\}_3]$ [13] und $[\text{Co}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OR})_2\}_3]$ ($\text{R} = \text{Me}$ [14], $\text{R} = \text{Et}$ [15]) bezüglich der Struktu-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. G. Henkel (Duisburg) oder Prof. Dr. B. Krebs (Münster).

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0932-0776/90/0200-0245/\$ 01.00/0

ren ihrer MS_6 -Koordinationszentren mit den Dithiocarbamatkomplexen $[M(S_2CNR_2)_3]$ sehr nahe verwandt. Dreiwertiges Eisen bildet mit Dithiocarbamatliganden neben diesen homoleptischen Komplexen noch einkernige Komplexe mit gemischten Ligandensphären, bei denen eine bidentate Dithiocarbamatgruppe durch ein Halogenatom (X) ersetzt ist. In den neutralen $[FeX(S_2CNR_2)_2]$ -Molekülen sind die Zentralatome von vier Schwefelatomen umgeben, die die Grundfläche einer verzerrten Pyramide mit dem Halogenatom an der Spitze bilden [16]. Ein Derivat mit NCS^- -Liganden ist ebenfalls bekannt [17].

Wir haben nun in einer Studie zum Reaktionsverhalten des zweiwertigen Eisens und Cobalts gegenüber disubstituierten Dithiophosphinaten und Dithiophosphaten die neuen Komplexanionen $[FeCl\{S_2P(OMe)_2\}_2]^-$, $[CoCl\{S_2P(OMe)_2\}_2]^-$ und $[FeCl\{S_2P(p-C_6H_4Me)_2\}_2]^-$ synthetisiert und mit vollständigen Röntgenstrukturanalysen an den Komplexsalzen $[Me_4N][FeCl\{S_2P(OMe)_2\}_2]$ (**1**), $[Me_4N][CoCl\{S_2P(OMe)_2\}_2]$ (**2**) und $[Et_4N][FeCl\{S_2P(p-C_6H_4Me)_2\}_2]$ (**3**) die ersten Verbindungen des Typs $[M^II X(dt)_2]^-$ ($M = Fe, Co$) strukturell charakterisiert. Bei der Umsetzung von $FeCl_3$ mit Methyltrithiophosphat in methanolischer Lösung entsteht das verwandte, zweifach negativ geladene Komplexanion $[FeCl\{S_2PS(OMe)\}_2]^{2-}$, das dreiwertiges Eisen enthält und mit $[Et_4N]Cl$ als Komplexsalz $[Et_4N]_2[FeCl\{S_2PS(OMe)\}_2]$ (**4**) kristallisiert. Der neutrale Tris-Chelatkomplex $[Fe\{S_2P(OMe)_2\}_3]$ (**5**) des dreiwertigen Eisens wurde zu Vergleichszwecken synthetisiert und strukturell untersucht.

Experimenteller Teil

Darstellung

Sämtliche Arbeiten wurden in Handschuhkästen unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch absolutiert und entgast. $AlCl_3$, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $FeCl_3$, P_4S_{10} , $[Me_4N]Cl$, $[Et_4N]Cl$ und $[Et_4N]Br$ sind Handelsprodukte und wurden wie bezogen eingesetzt. Die Darstellung von $CoCl_2$ erfolgt aus $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ und Thionylchlorid [18], $FeCl_2$ wird durch Reduktion von $FeCl_3$ mit Chlorbenzol erhalten [19]. Die Synthese von $K\{S_2P(OMe)_2\}$ erfolgt nach einer modifizierten Literaturvorschrift, bei der Benzol durch Toluol ersetzt wird [20].

$K_2\{S_2PS(OMe)\}$ wird in Anlehnung an eine allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese von Dialkali-O-alkyltrithiophosphaten [21] gewonnen. $(p-C_6H_4Me)_2PS_2H$ wird nach einer eigenen Arbeitsvorschrift [22] dargestellt: 0,125 mol (55,6 g) P_4S_{10} werden in 270 ml Toluol suspendiert und auf $50^\circ C$ erwärmt. Unter ständigem Rühren wird 1 mol (133,3 g) $AlCl_3$ portionsweise so zugesetzt, daß die Temperatur nicht über $70^\circ C$ ansteigt. Anschließend wird auf $90^\circ C$ erhitzt und *ca.* 5 h unter kräftigem Rühren auf dieser Temperatur gehalten, wobei die gelbe Suspension in eine klare rote Lösung übergeht. Nach dem Abkühlen wird der Kolbeninhalt unter Rühren mit dem Glasstab zur Zersetzung des $AlCl_3$ auf 750 ml zerstoßenes Eis gegossen und anschließend mehrmals mit Toluol ausgeschüttelt. Durch anschließendes Ausschüteln mit verd. HCl befreit man die Verbindung von basischen Verunreinigungen, wäscht sie mit H_2O und trocknet nach dem Abdestillieren über $MgSO_4$. Zur weiteren Reinigung wird das Öl in 10-proz. $NaOH$ gelöst, die wäßrige Phase mehrmals mit Toluol gewaschen, dann mit 10-proz. HCl angesäuert und mit Toluol extrahiert. Die organische Phase wird noch zweimal mit H_2O gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet, und das Lösungsmittel abdestilliert. Das zurückbleibende Öl kristallisiert nach einigen Tagen im Kühlschrank nach Anreiben mit dem Glasstab durch. Eine anschließende Reinigung der Säure erfolgt durch zweimaliges Umkristallisieren aus Isopropanol.

$[Me_4N][FeCl\{S_2P(OMe)_2\}_2]$ (**1**)

40 mmol (7,85 g) $K\{S_2P(OMe)_2\}$ werden in 60 ml Methanol gelöst. Die Lösung wird mit 20 mmol (2,54 g) wasserfreiem $FeCl_2$ versetzt, über Nacht gerührt und filtriert. Das schwach gelbe Filtrat wird mit 20 mmol (2,19 g) $[Me_4N]Cl$ versetzt und auf $-25^\circ C$ abgekühlt. Innerhalb von 2 h fällt das mit KCl verunreinigte Rohprodukt aus, das von der kalten überstehenden Lösung abgetrennt und in 50 ml Acetonitril gelöst wird. Nach Abfiltrieren von unlöslichem KCl zieht man das Lösungsmittel bei R.T. nahezu vollständig ab, wobei ein hellvioletttes Kristallpulver ausfällt, das auf einer Glasfritte isoliert und im Vakuum getrocknet wird. Kristalle, die bei $5^\circ C$ in geringer Ausbeute durch Umkristallisieren aus einem Gemisch von Wasser, Ethanol und Tetrahydrofuran (1:5:1) entstehen, sind für die Röntgenstrukturanalyse geeignet. Ausbeute: 5,5 g (57%).

$C_8H_{24}ClFeNO_4P_2S_4$ (479,8 g/mol)

Ber. C 20,03 H 5,04 N 2,92,
Gef. C 19,96 H 5,11 N 3,07.

$[Me_4N][CoCl\{S_2P(OMe)_2\}_2]$ (**2**)

Die Darstellung erfolgt auf die gleiche Weise wie die Darstellung von **1**, wobei $CoCl_2$ (20 mmol, 2,60 g) anstelle von $FeCl_2$ eingesetzt wird. Das in Methanol unlösliche KCl wird von der tiefblauen Lösung abfiltriert, das Filtrat mit 20 mmol (2,19 g) $[Me_4N]Cl$ versetzt und auf $-25^\circ C$ abgekühlt. Nach *ca.* 3 h fallen mit KCl verunreinigte große blaue Kristalle aus, die aus Acetonitril umkristallisiert werden. Ausbeute: 4,9 g (51%).

$C_8H_{24}ClCoNO_4P_2S_4$ (482,9 g/mol)

Ber. C 19,90 H 5,01 N 2,90,

Gef. C 19,66 H 5,04 N 2,94.

 $[Et_4N][FeCl\{S_2P(p-C_6H_4Me)_2\}_2]$ (**3**)

Zu einer Lösung von 15 mmol (4,18 g) $(p-C_6H_4Me)_2PS_2H$ und 15 mmol (0,81 g) NaOMe in 50 ml Methanol werden unter Rühren 10 mmol (1,99 g) $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ in 50 ml Methanol zuge tropft, wobei sofort ein schwarzer Niederschlag ausfällt. Zur vollständigen Fällung wird noch 12 h gerührt. Nach Filtration wird das gelb-grüne Filtrat mit einer Lösung von 10 mmol (2,1 g) $[Et_4N]Br$ in 50 ml Methanol versetzt. Nach wenigen Minuten bilden sich bei R.T. Kristalle der Zusammensetzung **3**. Ausbeute: 3,46 g (59,4% bezogen auf $(p-C_6H_4Me)_2PS_2H$).

$C_{36}H_{48}ClFeNP_2S_4$ (776,3 g/mol)

Ber. C 55,70 H 6,23 N 1,80,

Gef. C 55,29 H 6,15 N 1,69.

 $[Et_4N]_2[FeCl\{S_2PS(OMe)\}_2]$ (**4**)

Methode A: Zu einer Lösung von 15 mmol (2,43 g) $FeCl_3$ in 30 ml Methanol gibt man 30 mmol (7,09 g) $K_2\{S_2PS(OMe)\}$ und läßt die tiefbraune Reaktionslösung 1–2 h rühren. Die Lösung wird anschließend filtriert und der Filterrückstand mit 5 ml Methanol ausgewaschen und verworfen. Das Filtrat versetzt man mit 30 mmol (4,97 g) $[Et_4N]Cl$ und läßt es einen Tag bei $-25^\circ C$ stehen. Dabei bildet sich ein schwarzer Niederschlag, der von der kalten überstehenden Lösung abgetrennt und in 80 ml Acetonitril weitgehend aufgelöst wird. Den unlöslichen Rückstand filtriert man ab und engt dann das Filtrat bei R.T. ein. Das dabei ausfallende Produkt wird auf einer Glasfritte isoliert, mit Tetrahydrofuran gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält ein schwarzes Pulver von **4**. Ausbeute: 4,9 g (49%).

$C_{18}H_{46}ClFeN_2O_2P_2S_6$ (668,2 g/mol)

Ber. C 32,36 H 6,94 N 4,19,

Gef. C 34,21 H 7,37 N 4,47.

Methode B: Zu 20 mmol (5,41 g) $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ und 5 mmol (2,22 g) P_4S_{10} werden von einer Lösung von 60 mmol (2,40 g) NaOH in 70 ml Methanol 20 ml sofort zugegeben, den Rest läßt man unter Rühren innerhalb von 1/2 h zutropfen. Dabei wird die Reaktionslösung im Eisbad gekühlt. Nach weiterem Rühren (4 h) bei *ca.* $0^\circ C$ filtriert man die Reaktionslösung, versetzt das tiefbraune Filtrat mit 20 mmol (3,31 g) $[Et_4N]Cl$ und läßt es bei $5^\circ C$ stehen. Nach einem Tag sind schwarze, stäbchenförmige Kristalle entstanden, die isoliert und im Vakuum getrocknet werden. Die so erhaltenen Kristalle sind für die Röntgenstrukturanalyse geeignet. Ausbeute [23]: 0,5 g (8% bezogen auf P_4S_{10}).

$C_{18}H_{46}ClFeN_2O_2P_2S_6$ (668,2 g/mol)

Ber. C 32,36 H 6,94 N 4,19,

Gef. C 31,36 H 6,88 N 3,94.

 $[Fe\{S_2P(OMe)_2\}_3]$ (**5**)

Zu einer Suspension von 15 mmol (2,43 g) $FeCl_3$ in 80 ml Dichlormethan werden 45 mmol (8,83 g) feingepulvertes $K\{S_2P(OMe)_2\}$ gegeben. Man läßt die Reaktionslösung 5 h rühren und filtriert. Der Rückstand wird mit Dichlormethan gewaschen und dann verworfen. Das tief rot-violette Filtrat wird anschließend bei R.T. im Vakuum zur Trockne eingedampft. Es entstehen schwarze Kristalle von **5**, die zweimal mit einer geringen Menge Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute: 5,6 g (71%).

$C_6H_{18}FeO_6P_3S_6$ (527,3 g/mol)

Ber. C 13,67 H 3,44,

Gef. C 13,73 H 3,40.

Röntgenstrukturanalyse

Datensammlung und Datenreduktion

Meßkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden direkt aus den Reaktionslösungen entnommen bzw. durch Umkristallisieren erhalten. Sie wurden mit Silikonfett auf der Spitze einer Glaskapillare befestigt und unter Verwendung einer modifizierten Syntex-LT1-Tiefemperaturanlage in einem Strom von kaltem Stickstoff auf 140 K gekühlt. Die Röntgenbeugungsdaten wurden mit einem Syntex-P2₁-Vierkreisdiffraktometer, das mit einer MoK_α -Quelle, einem Graphitmonochromator und einem Szintillationszähler ausgerüstet ist, nach der $\theta-2\theta$ -Methode gesammelt. Die Gitterkonstanten und ihre Standardabweichungen wurden durch Kleinste-Quadrat-Verfeinerungen der Diffraktometerkoordinaten von 15

zentrierten Reflexen im Bereich von $20^\circ < 2\theta < 30^\circ$ erhalten. Die Intensitäten eines Referenzreflexes, der jeweils nach 99 Scans gemessen wurde, zeigten keine signifikanten Veränderungen während der Messung. Die Intensitätsprofile der Reflexe zeigten stabile Meßbedingungen an. Die gemessenen Nettointensitäten I wurden durch Lorentz- und Polarisationsfaktorkorrekturen zu Strukturamplituden $|F_o|$ reduziert. Bei den Verbindungen **2–5** wurden empirische Absorptionskorrekturen (Ψ -Scan) durchgeführt, die bei **1** aufgrund der geringen Effekte nicht erforderlich waren. Der Standardfehler von $|F_o|$ wurde nach $\sigma(F_o) = \sigma(I)/(2|F_o|L_p)$, derjenige von I nach $\sigma(I)^2 = S + (B_1 + B_2)(t_s/t_B)^2$ berechnet. Hierbei bedeuten S , B_1 und B_2 die Zählraten des Scans bzw. der Untergrundmessungen und t_s und t_B sind die Zeiten, in denen S bzw. $(B_1 + B_2)$ gemessen wurden. Weitere Details der Datensammlung und Strukturanalyse sind in Tab. I angegeben. Die endgültigen Atomkoordinaten und die Koeffizienten der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (ohne H-Atome) sind in den Tabellen III, V, VII und IX für die Verbindungen **1–5** zusammengestellt. In den Tabellen IV, VI, VIII und X sind wichtige Abstände und Bindungswinkel aufgeführt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse (Lageparameter und Koeffizienten der isotropen Temperaturfaktoren der H-Atome, Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren, Bindungslängen und -winkel, Strukturfaktorlisten) können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54266, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Lösung und Verfeinerung der Strukturen

$[Me_4N][FeCl\{S_2P(OMe)_2\}_2]$

Unter der gegebenen Laue-Symmetrie ($\bar{1}$) machte die Verteilung der normalisierten Struktur Faktoren das Vorliegen der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ wahrscheinlich. Die erfolgreiche Strukturlösung und Verfeinerung bestätigte diese Annahme. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden (MULTAN [24]). Das erhaltene Startmodell wurde durch wiederholte Verfeinerungszyklen und anschließende Differenz-Fourier-Synthesen zu dem endgültigen Strukturmodell mit anisotropen Temperaturfaktoren der Schweratome (Fe, Cl, S, P, O, N und C) und fixierten isotropen Temperaturfaktoren ($U = 0,05 \text{ \AA}^2$) der H-Atome weiterentwickelt. Hierbei erwies es sich als sinnvoll, die H-Atome der Methylkohlenstoffato-

me C(1), C(2) und C(3) auf ihren ursprünglichen Positionen festzuhalten. Die Lagen aller übrigen H-Atome konnten sinnvoll verfeinert werden.

$[Me_4N][CoCl\{S_2P(OMe)_2\}_2]$

Die Strukturverfeinerung erfolgte auf der Basis der Atomkoordinaten der isotypen Verbindung **1**. In den abschließenden Stadien der Strukturbestimmung wurden die Lageparameter aller Atome zusammen mit den zugehörigen Temperaturfaktoren (isotrop für alle H-Atome, sonst anisotrop) verfeinert.

$[Et_4N][FeCl\{S_2P(p-C_6H_4Me)_2\}_2]$

Unter der gegebenen Laue-Symmetrie (2/m) sind die systematischen Auslöschungen (hkl , $h+k = 2n$, $h0l$, $l = 2n$) charakteristisch für die Raumgruppen C2/c und Cc. Die Struktur wurde mit direkten Methoden (MULTAN [24]) in der Raumgruppe C2/c gelöst. Anschließend Kleinste-Quadrat-Verfeinerungen und Differenz-Fourier-Synthesen ergaben die Positionen aller Schweratome, die bei allen folgenden Rechnungen anisotrop verfeinert wurden. Das $[Et_4N]^+$ -Kation liegt auf einem Inversionszentrum und ist daher fehlgeordnet. Dabei beobachten wir, daß die Methylgruppen beider Formen in der Überlagerung zusammenfallen. Auf eine Bestimmung der H-Atome des Kations wurde aufgrund der Fehlordnung verzichtet. Die H-Atome einer der Methylgruppen des Anions wurden im abschließenden Stadium der Verfeinerung auf idealisierten Positionen (C–H 0,96 Å, C–C–H 109,5°) berechnet. Alle übrigen H-Atome wurden Differenz-Fourier-Synthesen entnommen und mit isotropen Temperaturfaktoren verfeinert.

$[Et_4N]_2[FeCl\{S_2PS(OMe)\}_2]$

Unter der gegebenen Laue-Symmetrie (mmm) sind die systematischen Auslöschungen ($0kl$, $l = 2n$, $h0l$, $l = 2n$ und $hk0$, $h+k = 2n$) charakteristisch für die Raumgruppe Pccn. Die Ermittlung eines (noch unvollständigen) Startmodells für die Verbindung erfolgte mit direkten Methoden (MULTAN [24]). Die fehlenden Atome konnten Differenz-Fourier-Synthesen entnommen werden. In den abschließenden Verfeinerungszyklen wurden die Lageparameter aller Atome mit den zugehörigen Temperaturfaktoren (H-Atome isotrop, alle anderen Atome anisotrop) angepaßt.

$[Fe\{S_2P(OMe)_2\}_3]$

Die Strukturverfeinerung erfolgte auf der Basis der Atomkoordinaten der isotypen Verbindung

[Co{S₂P(OMe)₂}₃] [14]. Die abschließende Verfeinerung wurde mit anisotropen Temperaturfaktoren für die Schweratome und isotropen Temperaturfaktoren für die H-Atome durchgeführt.

Zur Ermittlung der endgültigen Strukturmodelle der Verbindungen **1–5** wurde neben den Lageparametern der Atome sowie den Koeffizienten der Temperaturfaktoren je ein Skalierungsfaktor verfeinert. Die *R*-Werte sind definiert als $R = \Sigma(|F_o| - |F_c|) / \Sigma|F_o|$ und $R_w = [\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2 / \Sigma w F_o^2]^{1/2}$. Minimalisiert wurde die Funktion $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$ mit $w = [\sigma^2(F_o) + (0,01|F_o|)^2]^{-1}$. Atomformfaktoren für sphärische neutrale freie Atome (alle Atome außer H) bzw. gebundene Atome (H) wurden Standardquellen entnommen [25]. In den Rechnungen wurden die Beiträge der anomalen Dispersion für alle Nicht-H-Atome berücksichtigt [25]. Alle Rechnungen wurden mit einem Data-General-Eclipse-S/200-Rechner bzw. einem IBM-PC-kompatiblen Rechner durchgeführt. Neben eigenen Programmen wurden Programme des Syntex-EXTL- [26] und SHELXTL-Systems

[27] sowie das Programm SHELX76 [28] verwendet.

Ergebnisse und Diskussion

Die Kristalle der Verbindungen **1–4** sind aus isolierten Kationen und Anionen aufgebaut. Die Strukturen der Kationen von **1**, **2** und **4** entsprechen den Erwartungen und werden daher nicht näher besprochen. Das Kation von **3** liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum. Kristalle der homoleptischen Verbindung **5** enthalten neutrale Moleküle, zwischen denen van der Waals-Kräfte wirken.

Die für reguläre Fünffach-Koordination möglichen Koordinationspolyeder sind die trigonale Bipyramide (Symmetrie D_{3h}) und die quadratische Pyramide (Symmetrie C_{4v}). In den heteroleptischen Anionen **1–4** liegen gemischte Ligandensphären vor, bei denen die Metallatome jeweils von vier Schwefelatomen (aus zwei bifunktionellen

Tab. I. Kristalldaten, Angaben zur Datensammlung und Strukturlösung.

Verbindung	1	2	3	4	5
Kristalldimensionen [mm]	0,5×0,15×0,15	0,5×0,25×0,1	0,3×0,3×0,2	0,35×0,25×0,2	0,3×0,25×0,2
<i>a</i> [Å]	7,165(3)	7,164(2)	23,831(5)	13,310(2)	14,211(2)
<i>b</i> [Å]	8,628(3)	8,612(2)	10,536(3)	12,982(2)	11,115(2)
<i>c</i> [Å]	16,526(6)	16,504(4)	17,133(4)	18,968(3)	12,823(2)
α [°]	83,98(3)	84,59(2)	—	—	—
β [°]	85,32(3)	84,63(2)	114,43(3)	—	97,23(1)
γ [°]	89,80(3)	89,41(2)	—	—	—
<i>V</i> [Å ³]	1012,6	1009,3	3916,6	3277,5	2009,4
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	C 2/c	Pccn	C 2/c
<i>Z</i>	2	2	4	4	4
<i>D</i> _{ber.} [g/cm ³]	1,574	1,589	1,317	1,354	1,743
μ (MoK α) [cm ⁻¹]	14,39	15,46	7,64	10,24	16,02
Meßgerät	Syntex-P 2 ₁ -Vierkreisdiffraktometer mit modifizierter Syntex-LT 1-Tieftemperaturanlage				
Strahlung	MoK α (λ = 0,71069 Å), Szintillationszähler, Graphitmonochromator				
Meßbereich [°]	4 < 2 θ < 54				
Meßmethode	θ -2 θ -Scan				
Indexbereich	<i>h</i> ± <i>k</i> ± <i>l</i>	<i>h</i> ± <i>k</i> ± <i>l</i>	<i>h</i> <i>k</i> ± <i>l</i>	<i>h</i> <i>k</i> <i>l</i>	<i>h</i> <i>k</i> ± <i>l</i>
Meßgeschwindigkeit [°/min], intensitätsabhängig)	5–30	4–30	5–30	4–30	5–30
Meßtemperatur [K]	140	140	140	140	140
Zahl der unabhängigen Reflexe	4430	4422	4297	3604	2199
davon beobachtet (<i>I</i> > 1,96 σ (<i>I</i>))	4129	3923	3478	2539	2110
Zahl der Variablen	235	286	271	238	137
Absorptionskorrektur	nicht erforderlich	empirisch (Ψ -Scan)	empirisch (Ψ -Scan)	empirisch (Ψ -Scan)	empirisch (Ψ -Scan)
Gewichtsschema	$w^{-1} = \sigma(F_o)^2 + (0,01 \cdot F_o)^2$				
<i>R</i>	0,034	0,028	0,046	0,042	0,022
<i>R</i> _w	0,043	0,032	0,052	0,039	0,031

Thioliganden) und einem Chlor-Atom umgeben sind. Bei einer solchen Ligandierung besitzt die quadratisch-pyramidale Anordnung mit dem Chlor-Atom in axialer Position eine höhere Symmetrie. Nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse weichen die Koordinationspolyeder der Fe- und Co-Verbindungen mehr oder weniger stark von dieser regulären Anordnung ab. Die beobachteten Verzerrungen zeigen, daß der eingenommene Zustand einer Momentaufnahme entspricht, die erhalten werden kann, wenn man die Liganden in Richtung auf eine trigonal-bipyramidale Anordnung mit dem Chlorid-Ion in äquatorialer Position bewegt.

Ein Kriterium zur Beantwortung der Frage, ob die realen Koordinationspolyeder enger mit der trigonalen Bipyramide verwandt sind als mit der quadratischen Pyramide, sind die Unterschiede in den S–M–Cl-Winkeln und den M–S-Abständen. Während die trigonale Bipyramide zwei Sätze von S–M–Cl-Winkeln mit idealen Werten von 90° (S_{ax} –M–Cl) und 120° ($S_{äq}$ –M–Cl) sowie zwei Sätze von M–S-Abständen (M – S_{ax} > M – $S_{äq}$) aufweist, treten in der idealisierten quadratischen Pyramide mit Chlor an der Spitze keine Unterschiede in den S–M–Cl-Winkeln (102°) und den M–S-Abständen auf.

Eine weitere Möglichkeit zur Charakterisierung der Koordinationsgeometrien von Komplexen mit fünffach koordinierten Zentralatomen geben Muetterties und Guggenberger [29] an. Dieses Verfahren basiert auf den sogenannten δ' -Winkeln zwischen den Flächennormalen jeweils zweier Dreiecke, die in der trigonalen Bipyramide an den Äquatorialkanten (e_1 , e_2 , e_3) aneinandergrenzen. Beim Übergang von der trigonalen Bipyramide zur quadratischen Pyramide wird die längs e_3 gefaltete Raute zu einem ebenen Quadrat. Der entsprechende Winkel δ'_{e_3} verändert sich dabei von $53,1^\circ$ auf 0° . Tab. II gibt die drei δ' -Winkel der un-

tersuchten Koordinationspolyeder im Vergleich mit den idealisierten Grenzformen wieder.

Die nach diesen beiden Kriterien erfolgte Beschreibung der untersuchten Komplexe mit fünffach koordiniertem Metallion (**1**–**4**) zeigt eine Abhängigkeit der Koordinationsgeometrie von der Elektronenkonfiguration des Zentralatoms: Während das Anion von **4** mit d^5 -konfiguriertem Zentralatom die annähernd quadratisch-pyramidale Koordination bevorzugt, weisen die Anionen der Verbindungen **1**, **2** und **3** mit d^6 - bzw. d^7 -konfigurierten Zentralatomen mehr oder weniger stark verzerrte trigonale Bipyramiden als Koordinationspolyeder auf (vgl. auch $[FeX(S_2CNR_2)_2]$ mit $X = Hal$ [16], $[Fe(NCS)(S_2CNEt_2)_2]$ [17], $[Co\{S_2P(OMe)_2\}_2(PPh_3)]$ [30], $[Co(S_2PPh_2)_2(NC_9H_7)]$ [31], $[Co(S_2PPh_2)_2]^-$ [5]).

Die Verbindungen **1** und **2** sind isotyp. Die Strukturen der $[MCl\{S_2P(OMe)_2\}_2]^-$ -Komplexanionen ($M = Fe, Co$) mit Schwingungsellipsoiden und Atombezeichnungen gehen aus Abb. 1 hervor. Die $MCl(S_2P)_2$ -Gerüste besitzen in idealisierter Form C_2 -Symmetrie bezüglich einer durch die M–Cl-Bindung führenden Achse.

Das Auftreten zweier verschiedener Sätze von S–M–Cl-Winkeln mit Mittelwerten von $101,9^\circ$ (S_{ax} –Fe–Cl) bzw. $99,3^\circ$ (S_{ax} –Co–Cl) und $112,2^\circ$ ($S_{äq}$ –Fe–Cl) bzw. $113,6^\circ$ ($S_{äq}$ –Co–Cl) zeigt die deutlichere Tendenz des Cobalts, den Übergang von der quadratischen Pyramide zur trigonalen Bipyramide zu vollziehen. Die δ' -Winkel zeigen die gleiche Tendenz an und fügen sich damit nahtlos in das Gesamtbild ein.

Deutlich sind in den Koordinationspolyedern der Anionen in den Verbindungen **1** und **2** unterschiedliche mittlere Bindungsabstände zwischen dem Zentralatom und den axialen bzw. äquatorialen Schwefelatomen zu erkennen. Die Differenz der gemittelten Abstände beträgt $0,148$ (**1**) bzw. $0,286$ Å (**2**). Ein ähnliches Bild wird auch bei der Verbindung $[Co(S_2PPh_2)_3]^-$ beobachtet [5], deren Struktur auf der Basis einer trigonalen Bipyramide diskutiert wird (Mittelwert Co – S_{ax} $2,69$ Å, Co – $S_{äq}$ $2,32$ Å; Differenz $0,37$ Å). In **1** und **2** sind die Dithiophosphatliganden über ein Schwefelatom in axialer und ein Schwefelatom in äquatorialer Stellung gebunden. Die axial koordinierten Schwefelatome sind schwächer gebunden. Dies kommt auch durch die zugehörigen kurzen P–S-Abstände von im Mittel $1,97$ Å (**1**) und $1,96$ Å (**2**) zum Aus-

Tab. II. δ' -Winkel der trigonalen Bipyramide (tby), der quadratischen Pyramide (sqp) und der Koordinationspolyeder in den Komplexsalzen **1**–**4**.

	tby	sqp	1	2	3	4
δ'_{e_1}	$53,1^\circ$	$75,7^\circ$	$63,0^\circ$	$57,9^\circ$	$53,9^\circ$	$72,7^\circ$
δ'_{e_2}	$53,1^\circ$	$75,7^\circ$	$67,7^\circ$	$62,2^\circ$	$53,9^\circ$	$72,7^\circ$
δ'_{e_3}	$53,1^\circ$	$0,0^\circ$	$17,5^\circ$	$22,6^\circ$	$38,3^\circ$	$9,3^\circ$

Abb. 1. $[\text{Me}_4\text{N}][\text{MCl}(\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2)_2]$: Struktur des $[\text{MCl}(\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2)_2]^-$ -Anions im Kristall mit Schwingungsellipsoiden (ohne H-Atome; das Koordinationspolyeder ist gestrichelt dargestellt); a) $\text{M} = \text{Fe}$, b) $\text{M} = \text{Co}$.

druck. Dieser Zustand wird vermutlich nicht durch den Liganden induziert, denn in den Verbindungen $[\text{Co}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2\}_3]$ [14] und $[\text{Fe}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2\}_3]$ (5) sind alle M–S-Bindungen etwa gleich lang.

Nach Merlino [11] lassen sich die π -Bindungsanteile im PS_2 -Gerüst der Dithiophosphatliganden

aus den Bindungslängen ableiten. Unter Verwendung der Paulingschen Beziehung

$$d_x = d_1 - (d_1 - d_2) \frac{3x}{2x+1}$$

(d_x = Bindungslänge mit der π -Bindungsordnung x , d_1 = Einfachbindungslänge, d_2 = Doppelbindungslänge) ergeben sich dabei die Bindungsordnungen für die P– S_{ax} -Bindung zu 1,26 (1) bzw. 1,28 (2) sowie für die P– $\text{S}_{\text{äq}}$ -Bindung zu 1,21 (1) bzw. 1,19 (2). Bei dieser Rechnung wurden P–S-Bindungslängen von 2,10 Å (Einfachbindung) und 1,85 Å (Doppelbindung) zugrunde gelegt [32]. Danach ergibt sich, daß die Grenzform **A** gegenüber **B** geringfügig überwiegt.

Die P–O-Bindungen weisen ebenfalls Doppelbindungsanteile auf. Dies geht aus den relativ kurzen Bindungslängen mit Mittelwerten von 1,586 Å für **1** und 1,587 Å für **2** hervor. Corbridge [33] legt für die P–O-Bindungen Werte von 1,64 Å für die Einfachbindung und von 1,45 Å für die Doppelbindung fest.

Die MS_2P -Chelatringe sind mit Winkelsummen von 359,4 und 358,8 (1) bzw. 359,4 und 359,0° (2) fast eben.

Das Anion von **3** (Abb. 2) liegt auf einer kristallographischen zweizähligen Achse, die mit der Fe–Cl-Bindung zusammenfällt. Die Koordinationssphäre des Eisens läßt sich als trigonale Bipyramide mit den Atomen S(2), S(2') und Cl in der Grundfläche beschreiben ($\text{Fe}-\text{S}_{\text{ax}}$ 2,629(1), $\text{Fe}-\text{S}_{\text{äq}}$ 2,413(1) Å). Mit 97,4(1)° ($\text{S}_{\text{ax}}-\text{Fe}-\text{Cl}$) und 120,9(1)° ($\text{S}_{\text{äq}}-\text{Fe}-\text{Cl}$) weisen auch die S–M–Cl-Winkel auf eine trigonal-bipyramidale Koordination hin. Dem entsprechen auch die δ' -Winkel mit 53,9°, 53,9° und 38,3° (Tab. II). Die Fe–Cl-Bindung in **3** ist mit 2,278(1) Å sogar noch kürzer als die vergleichbare Bindung in **1**.

Wie in **1** und **2** sind die unterschiedlich langen M–S-Bindungen auch hier mit den S–P-Bindungslängen korreliert: der längere M–S-Abstand korrespondiert mit einem verkürzten S–P-Abstand ($\text{S}_{\text{ax}}-\text{P}$ 1,993(1) Å, $\text{S}_{\text{äq}}-\text{P}$ 2,022(1) Å), so daß sich Bindungsordnungen von 1,20 bzw. 1,13 er-

Abb. 2. $[\text{Et}_4\text{N}][\text{FeCl}\{\text{S}_2\text{P}(\text{p}\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_2\}_2]$: Struktur des $[\text{FeCl}\{\text{S}_2\text{P}(\text{p}\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_2\}_2]^{2-}$ -Anions im Kristall mit Schwingungsellipsoiden (ohne H-Atome; das Koordinationspolyeder ist gestrichelt dargestellt).

rechnen. Der größere π -Bindungsanteil des axial gebundenen Schwefel-Atoms (S(1)) wird durch die Koplanarität dieses Atoms mit einem Phenylring (C(8)–C(13)) unterstützt, der dem System Gelegenheit zu einer π -Delokalisierung zwischen diesem Phenylring und S(1) über das zentrale Phosphor-Atom bieten könnte.

Das Anion der Verbindung **4** liegt mit seiner Fe–Cl-Bindung auf einer kristallographischen zweizähligen Achse. Abb. 3 zeigt das $[\text{FeCl}\{\text{S}_2\text{PS}(\text{OMe})\}_2]^{2-}$ -Anion, dessen quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie mäßig stark in Richtung auf eine trigonal-bipyramidale Anordnung mit den Schwefelatomen S(2) und S(2') in axialen Positionen verzerrt ist. Dementsprechend sind die Winkel S(2)–Fe–S(2') ($157,9(1)^\circ$) und S(1)–Fe–S(1') ($148,6(1)^\circ$) sowie die Winkel S(2)–Fe–Cl ($101,0(1)^\circ$) und S(1)–Fe–Cl ($105,7(1)^\circ$) unterschiedlich groß.

Auch die δ' -Winkel weisen das Koordinationspolyeder als verzerrte quadratische Pyramide aus (Tab. II). Die Winkel in der Grundfläche der Pyramide betragen $90,9(1)^\circ$ (S(2)–S(1)–S(2')) und

Abb. 3. $[\text{Et}_4\text{N}][\text{FeCl}\{\text{S}_2\text{PS}(\text{OMe})\}_2]$: Struktur des $[\text{FeCl}\{\text{S}_2\text{PS}(\text{OMe})\}_2]^{2-}$ -Anions im Kristall mit Schwingungsellipsoiden (ohne H-Atome; das Koordinationspolyeder ist gestrichelt dargestellt).

$88,8(1)^\circ$ (S(1)–S(2)–S(1')), die Kanten sind $3,081(1) \text{ \AA}$ (S(1)–S(2)) und $3,228(1) \text{ \AA}$ (S(1)–S(2')) lang. Das Eisenatom liegt $0,530 \text{ \AA}$ oberhalb der besten Ebene durch die Atome, die die Grundfläche definieren (S(1), S(1'), S(2), S(2')). Dieser Wert ist geringer als bei den vergleichbaren Komplexen des Typs $[\text{FeCl}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_2]$ ($R = 1/2 \text{C}_5\text{H}_{10}$: $0,62 \text{ \AA}$ bzw. $0,63 \text{ \AA}$ [16c], $R = i\text{-Pr}$: $0,65 \text{ \AA}$ [16e], $R = \text{Et}$: $0,62$ [16h]).

Die Fe–S-Bindungen im $[\text{FeCl}\{\text{S}_2\text{PS}(\text{OMe})\}_2]^{2-}$ -Anion sind im Rahmen der Standardfehler gleich lang (Fe–S(1) $2,292(1) \text{ \AA}$ und Fe–S(2) $2,290(1) \text{ \AA}$); dies gilt auch für die P–S-Abstände innerhalb der Chelatringe, die nur etwa $0,06 \text{ \AA}$ kürzer als eine P–S-Einfachbindung (Bindungsordnung: 1,09) sind. Die exocyclische P–S-Bindung weist mit einer Länge von $1,947(1) \text{ \AA}$ und einer Bindungsordnung von 1,34 deutlich höhere Doppelbindungsanteile auf. Die P–O-Bindungen sind mit $1,599 \text{ \AA}$ wie in **1** und **2** durch π -Bindungsanteile etwas verkürzt. Eine Besonderheit des (MeO)SPS₂²⁻-Liganden ist sein ungewöhnlich kleiner S–P–S-Chelatwinkel von $97,8(1)^\circ$, der im Zusammenhang mit der geringen Chelatweite von $3,081(1) \text{ \AA}$ zu sehen ist. Dagegen wurden im (MeO)₂PS₂²⁻-Liganden mittlere S–P–S-Winkel von $110,6^\circ$ (**1**), $110,8^\circ$ (**2**) und $107,6^\circ$ (**5**) beobachtet.

Wenn man **1** und **4** miteinander vergleicht, ist wegen der höheren Oxidationsstufe des Eisens in **4** eine Verkürzung der Metall–Ligand-Abstände zu erwarten, die jedoch unter anderem durch Unterschiede in den Elektronenkonfigurationen in ih-

rem Ausmaß beeinflusst und möglicherweise überkompensiert werden kann. Tatsächlich findet man eine verhältnismäßig starke Abnahme der mittleren Fe–S-Bindungslänge um 0,222 Å, während der Fe–Cl-Abstand von 2,287(1) auf 2,308(1) Å ansteigt. Die Ursachen für dieses Verhalten sind unklar. Es kann jedoch festgestellt werden, daß für eine Fünffach-Koordination die Fe(II)–Cl-Bindung in **1** ungewöhnlich kurz und die Fe(III)–Cl-Bindung in **4** länger als in vergleichbaren Komplexen ist. Dies zeigen die folgenden Vergleichswerte für Fe–Cl-Abstände: [Fe^{II}Cl₄]²⁻ 2,29 [34], [Fe^{III}Cl₄]⁻ 2,16 [34], [Fe^{II}(SPh)₃Cl₆]³⁻ 2,275 [35], *trans*-[Fe^{III}Cl₂(DMSO)₄]⁺ 2,34 [34], [Fe^{III}Cl(S₂CNEt₃)₂] 2,26 [16h], [Fe^{III}Cl{S₂CN(*i*-Pr)₂}₂] 2,281 [16e], [Fe^{III}Cl(S₂CNC₅H₁₀)₂] 2,268 [16c], [Fe^{III}Cl1,2-C₂H₄{*o*-C₆H₄(O)CH=N}₂] 2,24 Å [34].

Die Summe der Winkel im MS₂P-Gerüst ergibt sich zu 360,1° und zeigt damit die planare Geometrie dieses Fragments an.

Kristalle von **5** bestehen aus isolierten Neutralkomplexen. Eine Projektion des Moleküls ist in Abb. 4 dargestellt. Das Molekül liegt auf einer zweizähligen Achse und gehört idealisiert zur

Abb. 4. [Fe{S₂P(OMe)₂}₃]: Molekülstruktur im Kristall mit Schwingungsellipsoiden (ohne H-Atome; das Koordinationspolyeder ist gestrichelt dargestellt).

Punktgruppe D₃ mit der Symmetrieachse senkrecht zur Projektionsebene. Einkernige Komplexe mit drei zweizähligen Liganden bevorzugen in aller Regel oktaedrische Koordinationen [36]. Zur genaueren Beschreibung der Koordination dient der

Tab. III. [Me₄N][MCl{S₂P(OMe)₂}₂] (M = Fe, Co). Lageparameter der Atome und Koeffizienten der Temperaturfaktoren (mit Standardfehlern)^a.

[Me ₄ N][FeCl{S ₂ P(OMe) ₂ } ₂]					[Me ₄ N][CoCl{S ₂ P(OMe) ₂ } ₂]				
Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U _{eq}	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U _{eq}	
M	0,25241(5)	0,83329(4)	0,24284(2)	0,01405(9)	0,25111(4)	0,82376(3)	0,24429(2)	0,01745(8)	
S(1)	0,42467(10)	0,67913(8)	0,14741(4)	0,0277(2)	0,41380(8)	0,66424(8)	0,15467(3)	0,0309(2)	
S(2)	-0,01848(9)	0,77108(7)	0,15844(3)	0,0214(2)	-0,02355(8)	0,77684(7)	0,15569(3)	0,0240(2)	
S(3)	0,03885(8)	0,77717(7)	0,36591(3)	0,0178(2)	0,04414(7)	0,76966(6)	0,36310(3)	0,0183(1)	
S(4)	0,49339(8)	0,77692(7)	0,35172(3)	0,0165(2)	0,49946(7)	0,77736(6)	0,35354(3)	0,0183(1)	
P(1)	0,18636(9)	0,67620(7)	0,09355(3)	0,0176(2)	0,18248(8)	0,67158(7)	0,09528(3)	0,0205(2)	
P(2)	0,26577(9)	0,77248(6)	0,42745(3)	0,0136(2)	0,26711(7)	0,76949(6)	0,42712(3)	0,0149(1)	
Cl	0,30124(9)	1,09399(6)	0,20649(4)	0,0228(2)	0,30545(8)	1,08234(6)	0,20830(3)	0,0248(2)	
O(1)	0,2139(3)	0,7544(2)	0,00226(10)	0,0257(6)	0,2278(2)	0,7473(2)	0,00409(9)	0,0288(5)	
C(1)	0,2712(5)	0,9147(3)	-0,0143(2)	0,0402(10)	0,2834(6)	0,9079(4)	-0,0102(2)	0,053(1)	
O(2)	0,1243(3)	0,5068(2)	0,07891(10)	0,0250(5)	0,1182(2)	0,5042(2)	0,07874(9)	0,0273(5)	
C(2)	0,2504(4)	0,4067(3)	0,0350(2)	0,0286(8)	0,2466(4)	0,4001(3)	0,0366(2)	0,0311(8)	
O(3)	0,2607(3)	0,6320(2)	0,49829(9)	0,0189(5)	0,2575(2)	0,6290(2)	0,49767(8)	0,0205(4)	
C(3)	0,2592(4)	0,4740(3)	0,4757(2)	0,0227(7)	0,2595(3)	0,4718(2)	0,4747(1)	0,0251(7)	
O(4)	0,2630(3)	0,9025(2)	0,48915(9)	0,0214(5)	0,2528(2)	0,9006(2)	0,48903(8)	0,0227(5)	
C(4)	0,2655(4)	1,0645(3)	0,4561(2)	0,0269(8)	0,2616(4)	1,0617(3)	0,4565(2)	0,0300(8)	
N	0,2161(3)	0,7079(2)	0,73330(11)	0,0168(6)	0,2146(3)	0,7130(2)	0,73402(10)	0,0183(5)	
C(5)	0,3882(5)	0,6345(4)	0,6965(2)	0,0366(10)	0,3891(4)	0,6441(3)	0,6940(2)	0,0371(8)	
C(6)	0,0458(4)	0,6345(3)	0,7070(2)	0,0304(9)	0,0455(4)	0,6359(3)	0,7106(2)	0,0331(8)	
C(7)	0,2193(4)	0,8776(3)	0,7052(2)	0,0301(9)	0,2114(4)	0,8822(3)	0,7067(2)	0,0334(8)	
C(8)	0,2151(5)	0,6865(4)	0,8238(2)	0,0330(9)	0,2208(4)	0,6922(3)	0,8246(1)	0,0358(8)	

^a U_{eq} ist 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij}-Tensors.

Verdrillungswinkel 2θ zwischen den unter D_3 -Symmetrie gleichseitigen und parallelen Dreiecksflächen des Koordinationspolyeders: im vorliegenden Fall sind dies die Dreiecke S(1'), S(2), S(3') bzw. S(1), S(2'), S(3). Die Flächen dieser Dreiecke sind zueinander um $0,1^\circ$ geneigt, sie sind also fast parallel. Mit Hilfe der von Healy und White angegebenen Formeln [61] (die Gleichung $\cos\theta = \cos(\delta/2)\sin\varphi$ muß richtig lauten: $\cos\theta = \cos(\delta/2)/\sin\varphi$) berechnet man den Verdrillungswinkel zu

Tab. IV. $[\text{Me}_4\text{N}][\text{MCl}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2\}_2]$ (M = Fe, Co): Ausgewählte Abstände und Winkel in den Anionen (mit Standardfehlern).

Abstände [Å]		$[\text{Me}_4\text{N}][\text{CoCl}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2\}_2]$	
$[\text{Me}_4\text{N}][\text{FeCl}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2\}_2]$		$[\text{Me}_4\text{N}][\text{CoCl}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2\}_2]$	
Fe–S(1)	2,427(1)	Co–S(1)	2,337(1)
Fe–S(2)	2,570(1)	Co–S(2)	2,615(1)
Fe–S(3)	2,450(1)	Co–S(3)	2,358(1)
Fe–S(4)	2,603(1)	Co–S(4)	2,651(1)
Fe–Cl	2,287(1)	Co–Cl	2,278(1)
S(1)–P(1)	1,990(1)	S(1)–P(1)	2,000(1)
S(2)–P(1)	1,973(1)	S(2)–P(1)	1,965(1)
S(3)–P(2)	1,985(1)	S(3)–P(2)	1,996(1)
S(4)–P(2)	1,971(1)	S(4)–P(2)	1,964(1)
P(1)–O(1)	1,584(2)	P(1)–O(1)	1,589(1)
P(1)–O(2)	1,577(2)	P(1)–O(2)	1,573(2)
P(2)–O(3)	1,592(2)	P(2)–O(3)	1,596(1)
P(2)–O(4)	1,592(2)	P(2)–O(4)	1,589(2)
Winkel [°]		$[\text{Me}_4\text{N}][\text{CoCl}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2\}_2]$	
$[\text{Me}_4\text{N}][\text{FeCl}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2\}_2]$		$[\text{Me}_4\text{N}][\text{CoCl}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2\}_2]$	
S(1)–Fe–S(2)	81,5(1)	S(1)–Co–S(2)	82,4(1)
S(1)–Fe–S(3)	135,6(1)	S(1)–Co–S(3)	132,8(1)
S(2)–Fe–S(3)	88,1(1)	S(2)–Co–S(3)	89,2(1)
S(1)–Fe–S(4)	92,6(1)	S(1)–Co–S(4)	92,8(1)
S(2)–Fe–S(4)	156,0(1)	S(2)–Co–S(4)	161,3(1)
S(3)–Fe–S(4)	79,9(1)	S(3)–Co–S(4)	80,8(1)
S(1)–Fe–Cl	111,1(1)	S(1)–Co–Cl	112,7(1)
S(2)–Fe–Cl	102,8(1)	S(2)–Co–Cl	100,4(1)
S(3)–Fe–Cl	113,3(1)	S(3)–Co–Cl	114,5(1)
S(4)–Fe–Cl	101,0(1)	S(4)–Co–Cl	98,2(1)
Fe–S(1)–P(1)	85,2(1)	Co–S(1)–P(1)	86,3(1)
Fe–S(2)–P(1)	81,8(1)	Co–S(2)–P(1)	79,6(1)
Fe–S(3)–P(2)	86,2(1)	Co–S(3)–P(2)	87,5(1)
Fe–S(4)–P(2)	82,4(1)	Co–S(4)–P(2)	80,3(1)
S(1)–P(1)–S(2)	110,9(1)	S(1)–P(1)–S(2)	111,1(1)
S(1)–P(1)–O(1)	110,8(1)	S(1)–P(1)–O(1)	110,3(1)
S(2)–P(1)–O(1)	112,9(1)	S(2)–P(1)–O(1)	113,1(1)
S(1)–P(1)–O(2)	112,9(1)	S(1)–P(1)–O(2)	112,0(1)
S(2)–P(1)–O(2)	108,6(1)	S(2)–P(1)–O(2)	109,8(1)
O(1)–P(1)–O(2)	100,3(1)	O(1)–P(1)–O(2)	100,2(1)
S(3)–P(2)–S(4)	110,3(1)	S(3)–P(2)–S(4)	110,4(1)
S(3)–P(2)–O(3)	112,2(1)	S(3)–P(2)–O(3)	111,2(1)
S(4)–P(2)–O(3)	113,5(1)	S(4)–P(2)–O(3)	114,4(1)
S(3)–P(2)–O(4)	112,6(1)	S(3)–P(2)–O(4)	112,0(1)
S(4)–P(2)–O(4)	113,8(1)	S(4)–P(2)–O(4)	114,0(1)
O(3)–P(2)–O(4)	93,6(1)	O(3)–P(2)–O(4)	94,1(1)

$44,2^\circ$ (im unverzerrten Oktaeder: 60° ; im trigonalen Prisma: 0°).

Die mittlere Chelatweite in **5** ist erheblich größer ($3,217\text{ Å}$) als die im vergleichbaren Anion

Tab. V. $[\text{Et}_4\text{N}][\text{FeCl}\{\text{S}_2\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_2\}_2]$: Lageparameter der Atome und Koeffizienten der Temperaturfaktoren (mit Standardfehlern)^a.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Fe	0,0	0,17680(6)	0,25	0,0261(2)
S(1)	0,12012(4)	0,14460(8)	0,32392(5)	0,0276(3)
S(2)	0,00706(3)	0,05915(7)	0,37456(5)	0,0255(3)
Cl	0,0	0,3930(1)	0,25	0,0632(7)
P	0,09879(4)	0,04735(7)	0,40769(5)	0,0225(3)
C(1)	0,1198(1)	–0,1186(3)	0,4073(2)	0,025(1)
C(2)	0,0909(2)	–0,1864(3)	0,3314(2)	0,035(1)
C(3)	0,1050(2)	–0,3124(3)	0,3269(2)	0,037(1)
C(4)	0,1495(2)	–0,3744(3)	0,3981(2)	0,033(1)
C(5)	0,1776(2)	–0,3075(3)	0,4726(2)	0,033(1)
C(6)	0,1632(2)	–0,1796(3)	0,4781(2)	0,031(1)
C(7)	0,1665(2)	–0,5111(3)	0,3919(3)	0,048(2)
C(8)	0,1407(1)	0,1022(3)	0,5173(2)	0,0254(11)
C(9)	0,1842(2)	0,1981(3)	0,5350(2)	0,033(1)
C(10)	0,2152(2)	0,2424(4)	0,6185(2)	0,042(1)
C(11)	0,2041(2)	0,1904(4)	0,6853(2)	0,045(1)
C(12)	0,1601(2)	0,0941(4)	0,6668(2)	0,044(2)
C(13)	0,1283(2)	0,0516(4)	0,5831(2)	0,036(1)
C(14)	0,2387(2)	0,2371(6)	0,7767(3)	0,072(2)
N	0,5	0,0	0,5	0,042(2)
C(15)	0,5120(3)	0,0942(7)	0,4364(4)	0,035(3)*
C(16)	0,5217(4)	–0,1195(7)	0,4957(5)	0,041(3)*
C(17)	0,4824(4)	–0,0706(8)	0,4145(5)	0,045(3)*
C(18)	0,5756(3)	–0,0071(8)	0,5328(5)	0,046(3)*
C(19)	0,4896(3)	0,2227(4)	0,4351(3)	0,068(3)
C(20)	0,4007(3)	–0,0699(7)	0,3743(3)	0,122(3)

^a *U*_{eq} ist 1/3 der Spur des orthogonalisierten *U*_{ij}-Tensors; die mit * versehenen Atomlagen sind zur Hälfte besetzt.

Tab. VI. $[\text{Et}_4\text{N}][\text{FeCl}\{\text{S}_2\text{P}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me})_2\}_2]$: Ausgewählte Abstände und Winkel im Anion (mit Standardfehlern)^a.

Abstände [Å]			
Fe–S(1)	2,629(1)	Fe–S(2)	2,413(1)
Fe–Cl	2,278(1)	P–S(2)	2,022(1)
P–S(1)	1,993(1)	P–C(1)	1,819(3)
P–C(8)	1,818(3)		
Winkel [°]			
S(1)–Fe–S(2)	81,0(1)	S(1)–Fe–Cl	97,4(1)
S(2)–Fe–Cl	120,9(1)	S(1)–Fe–S(1')	165,2(1)
S(2')–Fe–S(1)	91,4(1)	S(2)–Fe–S(2')	118,2(1)
Fe–S(1)–P	82,1(1)	Fe–S(2)–P	87,2(1)
S(1)–P–C(1)	109,8(1)	S(1)–P–C(8)	112,7(1)
C(1)–P–C(8)	106,0(1)	S(1)–P–S(2)	109,5(1)
C(1)–P–S(2)	109,0(1)	C(8)–P–S(2)	109,8(1)

^a Symmetrie-Transformation: $-x, y, 1/2-z$ (').

Tab. VII. $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{FeCl}\{\text{S}_2\text{PS}(\text{OMe})_2\}]$: Lageparameter der Atome und Koeffizienten der Temperaturfaktoren (mit Standardfehlern)^a.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Fe	0,25	0,25	0,04317(4)	0,0168(2)
Cl	0,25	0,25	−0,07850(6)	0,0274(4)
S(1)	0,17323(7)	0,40066(7)	0,07589(5)	0,0238(3)
S(2)	0,09683(6)	0,17710(7)	0,06630(5)	0,0218(3)
S(3)	−0,02001(7)	0,33269(9)	0,18388(5)	0,0326(3)
P	0,04327(7)	0,32000(8)	0,09174(5)	0,0223(3)
O	−0,0394(2)	0,3551(2)	0,0355(1)	0,0326(9)
C(1)	−0,0142(4)	0,3568(4)	−0,0394(2)	0,049(2)
N(1)	0,1786(2)	0,5198(2)	0,3200(1)	0,0209(9)
C(2)	0,2170(3)	0,4267(3)	0,2793(2)	0,023(1)
C(4)	0,2321(3)	0,5253(3)	0,3911(2)	0,024(1)
C(6)	0,2000(3)	0,6191(3)	0,2809(2)	0,027(1)
C(8)	0,0654(3)	0,5095(3)	0,3286(2)	0,025(1)
C(3)	0,3270(3)	0,4295(3)	0,2611(2)	0,039(1)
C(5)	0,1881(3)	0,6022(3)	0,4432(2)	0,034(1)
C(7)	0,1566(4)	0,6256(3)	0,2074(2)	0,035(1)
C(9)	0,0309(3)	0,4204(4)	0,3725(2)	0,032(1)

^a *U*_{eq} ist 1/3 der Spur des orthogonalisierten *U*_{ij}-Tensors.

Tab. VIII. $[\text{Et}_4\text{N}]_2[\text{FeCl}\{\text{S}_2\text{PS}(\text{OMe})_2\}]$: Ausgewählte Abstände und Winkel im Anion (mit Standardfehlern)^a.

Abstände [Å]			
Fe–Cl	2,308(1)	Fe–S(1)	2,292(1)
Fe–S(2)	2,290(1)	S(1)–P	2,044(1)
S(2)–P	2,045(1)	S(3)–P	1,947(1)
P–O	1,599(3)		
Winkel [°]			
Cl–Fe–S(1)	105,7(1)	Cl–Fe–S(2)	101,0(1)
S(1)–Fe–S(2)	84,5(1)	S(2)–Fe–S(2')	157,9(1)
S(1)–Fe–S(1')	148,6(1)	S(2')–Fe–S(1)	89,6(1)
Fe–S(1)–P	88,9(1)	Fe–S(2)–P	88,9(1)
S(1)–P–S(2)	97,8(1)	S(1)–P–S(3)	117,1(1)
S(2)–P–S(3)	116,1(1)	S(1)–P–O	109,8(1)
S(2)–P–O	110,0(1)	S(3)–P–O	106,1(1)

^a Symmetrie-Transformation: 1/2 − *x*, 1/2 − *y*, *z* (').

Tab. IX. $[\text{Fe}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2\}_3]$: Lageparameter der Atome und Koeffizienten der Temperaturfaktoren (mit Standardfehlern)^a.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
Fe	0,0	0,15822(3)	0,25	0,01615(9)
S(1)	0,08720(3)	0,32669(3)	0,18200(3)	0,0216(1)
S(2)	0,09371(3)	0,13532(4)	0,42411(3)	0,0209(1)
S(3)	0,12140(3)	0,01368(4)	0,20188(3)	0,0217(1)
P(1)	0,0	0,43344(5)	0,25	0,0200(2)
P(2)	0,17801(3)	0,02929(3)	0,35139(3)	0,0183(1)
O(1)	0,05298(9)	0,52829(10)	0,32767(9)	0,0279(4)
O(2)	0,28421(8)	0,07328(10)	0,36493(9)	0,0252(3)
O(3)	0,19766(8)	−0,09593(10)	0,40815(9)	0,0266(4)
C(1)	0,1167(2)	0,4858(2)	0,4176(2)	0,0344(6)
C(2)	0,3083(1)	0,1901(2)	0,3262(2)	0,0309(6)
C(3)	0,1186(2)	−0,1716(2)	0,4259(2)	0,0351(6)

^a *U*_{eq} ist 1/3 der Spur des orthogonalisierten *U*_{ij}-Tensors.

Tab. X. $[\text{Fe}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2\}_3]$: Ausgewählte Abstände und Winkel (mit Standardfehlern)^a.

Abstände [Å]			
Fe–S(1)	2,465(1)	Fe–S(2)	2,465(1)
Fe–S(3)	2,491(1)	S(1)–P(1)	1,994(1)
S(2)–P(2)	1,994(1)	S(3)–P(2)	1,991(1)
P(1)–O(1)	1,575(3)	P(2)–O(2)	1,575(1)
P(2)–O(3)	1,579(1)		
Winkel [°]			
S(1)–Fe–S(2)	99,2(1)	S(1)–Fe–S(3)	90,4(1)
S(2)–Fe–S(3)	81,1(1)	S(1)–Fe–S(1')	81,1(1)
S(2)–Fe–S(1')	89,8(1)	S(3)–Fe–S(1')	166,5(1)
S(2)–Fe–S(2')	168,1(1)	S(3)–Fe–S(2')	91,2(1)
S(3)–Fe–S(3')	99,7(1)	Fe–S(1)–P(1)	86,0(1)
Fe–S(2)–P(2)	85,7(1)	Fe–S(3)–P(2)	85,1(1)
S(1)–P(1)–O(1)	113,6(1)	S(1)–P(1)–S(1')	107,0(1)
O(1)–P(1)–S(1')	113,3(1)	O(1)–P(1)–O(1')	96,0(1)
S(2)–P(2)–S(3)	107,9(1)	S(2)–P(2)–O(2)	112,9(1)
S(3)–P(2)–O(2)	113,5(1)	S(2)–P(2)–O(3)	112,8(1)
S(3)–P(2)–O(3)	113,2(1)	O(2)–P(2)–O(3)	96,4(1)

^a Symmetrie-Transformation: −*x*, *y*, 1/2 − *z* (').

$[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CSEt})_3]^-$ (2,92 Å) [4]. Hieraus resultiert in Verbindung mit den längeren Fe–S-Bindungslängen (2,52 Å) in $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CSEt})_3]^-$ ein Unterschied von etwa 10° bei den mittleren S–Fe–S-Winkeln innerhalb der Chelatringe (**5**: 81,1°, $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{CSEt})_3]^-$: 71,0°).

Die P–S-Bindungen in **5** sind mit Längen zwischen 1,991 und 1,994 Å wie auch in $[\text{Co}(\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2)_3]$ [14] (P–S zwischen 1,981 und 1,986 Å) als chemisch gleichwertig anzusehen. Sie weisen signifikante π -Bindungsanteile mit einer

mittleren Bindungsordnung von 1,20 auf. Wie bereits in den Anionen von **1** und **2** kommen auch den P–O-Bindungen in **5** deutliche π -Bindungsanteile zu.

Dieses Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministers für Forschung und Technologie unter dem Förderkennzeichen 05339 GAB/3 gefördert. Wir danken dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung unserer Arbeit.

- [1] C. L. Raston, A. H. White, D. Petridis und D. Taylor, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 1928.
- [2] R. L. Martin, N. M. Rohde, G. B. Robertson und D. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 3647 (1974).
- [3] D. Couvouvannis, F. J. Hollander und R. Pedelty, *Inorg. Chem.* **16**, 2691 (1977); F. J. Hollander, R. Pedelty und D. Couvouvannis, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 4032 (1974).
- [4] G. Henkel, H. Strasdeit, W. Simon und B. Krebs, *Inorg. Chim. Acta* **76**, L207 (1983).
- [5] R. S. Z. Kowalski, N. A. Bailey, R. Mulvaney, H. Adams, D. A. O'Cleirigh und J. A. McCleverty, *Transition Met. Chem.* **6**, 64 (1981).
- [6] a) $R = 1/2C_4H_8O$: K. Ståhl, *Inorg. Chim. Acta* **75**, 85 (1983); K. Ståhl, *Acta Crystallogr.* **B39**, 612 (1983);
 b) $R = C_3H_4N$: J. Albertsson, Å. Oskarsson und K. Ståhl, *Acta Chem. Scand.* **A36**, 783 (1982);
 c) $R = CH_2CH=CH_2$: J. Lokaj, V. Kettmann, F. Pavelčík, V. Vrabel und J. Garaj, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **47**, 2633 (1982);
 d) $R = Et$: J. G. Leipoldt und P. Coppens, *Inorg. Chem.* **12**, 2269 (1973);
 e) $R = CH_2C_6H_5$: J. Albertsson, I. Elding und Å. Oskarsson, *Acta Chem. Scand.* **A33**, 703 (1979);
 f) $R = 1/2C_4H_8$: R. D. Bereman, M. R. Churchill und D. Nalewajek, *Inorg. Chem.* **18**, 3112 (1979);
 g) $R = C_2H_4OH$: J. Albertsson, Å. Oskarsson und M. Nygren, *Acta Crystallogr.* **B35**, 1473 (1979);
 h) $R = 1/2C_4H_8$: S. Mitra, C. L. Raston und A. H. White, *Aust. J. Chem.* **31**, 547 (1978); E. Sinn, *Inorg. Chem.* **15**, 369 (1976); siehe auch Ref. [6l];
 i) $R = Me$: J. Albertsson und Å. Oskarsson, *Acta Crystallogr.* **B33**, 1871 (1977); J. Albertsson, Å. Oskarsson, R. Ståhl, C. Svensson und I. Ymén, *Acta Crystallogr.* **B37**, 50 (1981);
 j) $R = n-Bu$: S. Mitra, C. L. Raston und A. H. White, *Aust. J. Chem.* **29**, 1899 (1976);
 k) $R = 1/2C_4H_8O$: R. J. Butcher und E. Sinn, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5159 (1976); siehe auch Ref. [7c] (R. J. Butcher und E. Sinn); E. J. Cukauskas, B. S. Deaver (Jr.) und E. Sinn, *J. Chem. Phys.* **67**, 1257 (1977); P. C. Healy und E. Sinn, *Inorg. Chem.* **14**, 109 (1975);
 l) $[Fe(S_2CNMePh)_3]$: P. C. Healy und A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1163.
- [7] a) $R = 1/2C_4H_8$: T. C. Woon, M. F. Mackay und M. J. O'Connor, *Inorg. Chim. Acta* **58**, 5 (1982);
 b) $R = Me$: H. Iwasaki und K. Kobayashi, *Acta Crystallogr.* **B36**, 1657 (1980);
 c) $R = 1/2C_4H_8O$: R. J. Butcher und E. Sinn, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2440 (1976); siehe auch Ref. [6k] (P. C. Healy und E. Sinn);
 d) $R = H$: C. L. Raston, A. H. White und A. C. Willis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 2429;
 e) $R = Et$: T. Brennan und I. Bernal, *J. Phys. Chem.* **73**, 443 (1969); S. Merlino, *Acta Crystallogr.* **B24**, 1441 (1968);
 f) $R = 1/2C_4H_8$: G. Kartha und K. V. Krishnamurthy, *Proc. Indian Acad. Sci., Chem. Sci.* **92**, 437 (1983).
- [8] Y. Watanabe und K. Yamahata, *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res.* **64**, 71 (1970); B. F. Hoskins und B. P. Kelly, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 45; B. F. Hoskins und B. P. Kelly, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 1517.
- [9] D. F. Lewis, S. J. Lippard und J. A. Zubieta, *Inorg. Chem.* **11**, 823 (1972).
- [10] H. W. Chen und J. P. Fackler (Jr.), *Inorg. Chem.* **17**, 22 (1978).
- [11] S. Merlino, *Acta Crystallogr.* **B25**, 2270 (1969).
- [12] A. Chiesi Villa, A. G. Manfredotti, C. Guastini und M. Nardelli, *Acta Crystallogr.* **B30**, 2788 (1974); T.-I. Li und S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **13**, 1791 (1974).
- [13] M. G. B. Drew, W. A. Hopkins, P. C. H. Mitchell und T. Colclough, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 351.
- [14] J. F. McConnell und A. Schwartz, *Acta Crystallogr.* **B28**, 1546 (1972).
- [15] Z. Xu, Y. Yu, J. Lin, J. Xu, X. You, C. Lin und S. Liu, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* **9**, 432 (1988).
- [16] a) $X = Br$, $R = i-Pr$: P. C. Christidis, P. J. Rentzeperis, F. Vakoulis und C. A. Tsipis, *Inorg. Chim. Acta* **83**, 87 (1984);
 b) $X = Br$, $R = Et$: S. Decurtins, C. B. Shoemaker und H. H. Wickman, *Acta Crystallogr.* **C39**, 1218 (1983); G. E. Chappis, S. W. McCann, H. H. Wickman und R. C. Sherwood, *J. Chem. Phys.* **60**, 990 (1974);
 c) $X = Cl$, $R = 1/2C_5H_{10}$: V. Kettman, F. Pavelčík und J. Majer, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **46**, 2307 (1981);
 d) $X = I$, $R = 1/2C_4H_8$: D. L. Kepert, C. L. Raston, A. H. White und D. Petridis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 1921;
 e) $X = Cl$, $R = i-Pr$: S. Mitra, B. N. Figgis, C. L. Raston, B. W. Skelton und A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 753;
 f) $X = I$, $R = 1/2C_4H_8O$: J. M. Grow, T. E. Hopkins, G. L. Robbins, W. E. Silverthorn und H. H. Wickman, *J. Chem. Phys.* **67**, 5275 (1977);
 g) $X = I$, $R = Et$: P. C. Healy, A. H. White und B. F. Hoskins, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1369;
 h) $X = Cl$, $R = Et$: B. F. Hoskins und A. H. White, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1668; B. F. Hoskins, R. L. Martin und A. H. White, *Nature* **211**, 627 (1966);
 i) $X = I$, $R = n-Pr$: B. E. A. Abadi, R. A. Palmer und B. W. Fitzsimmons, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **18**, 35 (1988).
- [17] V. Vrabel, J. Lokaj, E. Kello, S. Kudela und J. Garaj, *Proc. Conf. Coord. Chem.* **10**, 487 (1985); C. L. Raston, W. G. Sly und A. H. White, *Aust. J. Chem.* **33**, 221 (1980).
- [18] A. R. Pray, *Inorg. Synth.* **5**, 153 (1957).
- [19] P. Kovacic und N. O. Brace, *Inorg. Synth.* **6**, 172 (1960).
- [20] J. A. A. Ketelaar und H. R. Gersmann, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **77**, 973 (1958).
- [21] B. P. Kotovich, N. I. Zemlyanskii, I. V. Murav'ev und M. P. Voloshin, *Zh. Obshch. Khim.* **38**, 1282 (1968); *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **38**, 1235 (1968).
- [22] G. Henkel, Dissertation, Universität Bielefeld (1976).
- [23] Neben $[FeCl\{S_2PS(OMe)_2\}_2]^{2-}$ entsteht wahrschein-

- lich $[\text{Fe}\{\text{S}_2\text{P}(\text{OMe})_2\}_3]$, möglicherweise wird auch ein Teil des Fe(III) reduziert. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wird daher im Überschuß eingesetzt. Auch die Molverhältnisse der anderen Reaktanden entsprechen nicht den stöchiometrisch berechneten, sondern denjenigen, die sich im Experiment als günstig erwiesen haben.
- [24] G. Germain, P. Main und M. M. Woolfson, *Acta Crystallogr. A* **27**, 368 (1971).
- [25] J. A. Ibers und W. C. Hamilton (Herausg.): *International Tables for X-Ray Crystallography*, Bd. IV, Kynoch Press, Birmingham (1974).
- [26] R. Sparks, *Computational Needs and Resources in Crystallography*, S. 66–75, National Academy of Sciences, Washington, D.C. (1973).
- [27] SHELXTL Program Package, NICOLET XRD Corporation, Madison, WI.
- [28] Crysruer Program Package, C. Rizzoli, V. Sangermano, G. Calestani und G. D. Andreotti, Parma (1986).
- [29] E. L. Muetterties und L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 1748 (1974).
- [30] M. Shimoi, A. Ouchi, S. Sato und Y. Saito, *Chem. Lett.* **1979**, 319.
- [31] A. Chiesi Villa, C. Guastini, P. Porta und A. A. G. Tomlinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 956.
- [32] D. E. Rogers und G. Nickless, in G. Nickless (Herausg.): *Inorganic Sulphur Chemistry*, Kap. 9, Elsevier, Amsterdam (1968).
- [33] D. E. C. Corbridge, *Phosphorus*, S. 26, Elsevier, Amsterdam (1978).
- [34] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford (1984).
- [35] K. S. Hagen und R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5496 (1982).
- [36] D. L. Kepert, *Inorganic Stereochemistry*, Springer-Verlag, Berlin (1982).