

Eine neue bicyclische Zinn-Selen-Verbindung. Synthese und Kristallstruktur von $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_3\text{ClSn}_3\text{Se}_4]$

A New Bicyclic Tin Selenium Compound.
Synthesis and Crystal Structure of
 $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_3\text{ClSn}_3\text{Se}_4]$

Kurt Merzweiler* und Harald Kraus

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Karlsruhe, Engesserstraße, Geb. Nr. 30.45,
D-W-7500 Karlsruhe

Z. Naturforsch. **48b**, 1009–1012 (1993);
eingegangen am 19. März 1993

Tin, Selenium, Crystal Structure

$[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}\text{SnCl}_3]$ reacts with Na_2Se in THF to form the compound $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_3\text{ClSn}_3\text{Se}_4]$ **1**. **1** crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/n$ with 4 formula units per unit cell. The lattice constants are $a = 1435.2(7)$, $b = 1124.4(4)$, $c = 1972.7(12)$ pm, $\beta = 94.59(4)^\circ$. According to the X-ray structure determination **1** contains a bicyclic Sn_3Se_4 framework.

Einleitung

Metallorganisch substituierte Zinnhalogenide reagieren mit silylierten Chalkogenen $\text{E}(\text{SiMe}_3)_2$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) unter Bildung cyclischer und polycyclischer Zinn-Chalkogen-Verbindungen [1–3]. Beispiele dafür sind $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_4\text{Sn}_2\text{E}_2]$, $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_4\text{Sn}_4\text{E}_6]$ ($\text{E} = \text{S}, \text{Se}$) und $[\text{Cp}_4(\text{CO})_7\text{Fe}_4\text{Sn}_3\text{S}_4]$.

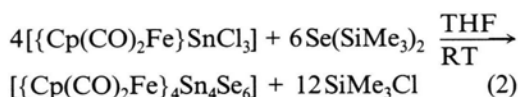
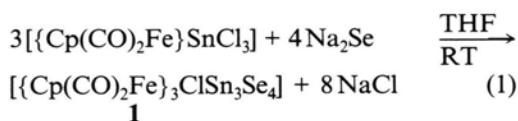
Um zu überprüfen, ob die Synthese von metallorganisch substituierten Zinn-Chalkogen-Verbindungen auch mit Alkalimetallchalkogeniden als Chalkogenüberträgern möglich ist, setzten wir in einem Modellexperiment $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}\text{SnCl}_3]$ mit Na_2Se um.

Ergebnisse und Diskussion

Eine gelb-orange Lösung von $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}\text{SnCl}_3]$ in THF reagiert mit Na_2Se innerhalb von 48 h unter langsamer Dunkelfärbung. Nach dem Abfiltrieren der festen Bestandteile (NaCl und nicht umgesetztes Na_2Se) erhält man eine orangebraune Lösung, die mit *n*-Heptan überschichtet wird. Nach mehreren Tagen bilden sich an der Phasengrenzfläche stäbchen- und rautenförmige Kristal-

le, die aus $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_3\text{ClSn}_3\text{Se}_4]$ **1** bestehen (Gl. (1)). **1** ist in THF mäßig löslich, in unpolaren Kohlenwasserstoffen, z. B. *n*-Hexan, dagegen praktisch unlöslich. Im IR-Spektrum von **1** (KBr-Verreibung) findet man νCO -Schwingungen bei 2001 (st), 1970 (Sch) und 1957 (st) cm^{-1} .

Die Bildung von **1** ist überraschend, da $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}\text{SnCl}_3]$ mit $\text{Se}(\text{SiMe}_3)_2$ in hohen Ausbeuten zu der adamantanartig aufgebauten Verbindung $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_4\text{Sn}_4\text{Se}_6]$ reagiert (Gl. (2)) und bei der Umsetzung mit Na_2Se ein entsprechender Verlauf erwartet wurde.



Kristallstrukturuntersuchung

Zur Klärung des molekularen Aufbaus von **1** führten wir eine Kristallstrukturuntersuchung durch. Die wichtigsten Daten zu der Strukturbestimmung sind in Tab. I zusammengefaßt. Tab. II enthält Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den Tab. III und IV aufgelistet.

Abb. 1 zeigt das Ergebnis der Strukturbestimmung. Danach besteht **1** aus einem gewellten Sn_3Se_3 -Sechsring in Sesselkonformation mit alternierend angeordneten Sn- und Se-Atomen. Zusätzlich sind die Atome Sn(1) und Sn(2) über ein weiteres Se-Atom (Se(4)) miteinander verknüpft. Der Sn_3Se_4 -Bicyclus entspricht damit dem Sn_3S_4 -Teilgerüst, das in der tricyclischen Verbindung $[\{\text{Cp}_4(\text{CO})_7\text{Fe}_4\text{Sn}_3\text{S}_4]$ beobachtet wurde [1].

Die Zinnatome besitzen in **1** eine verzerrt tetraedrische Umgebung. Sn(1) und Sn(2) sind an je drei Se-Atome und ein $\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}$ -Fragment gebunden. Dagegen besteht die Koordinationssphäre von Sn(3) aus zwei Se-Atomen, einem $\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}$ -Fragment und einem Cl-Atom.

Die Sn–Se-Bindungslängen betragen 253,0(2)–257,9(2) pm und entsprechen damit Werten, die in vergleichbaren Molekülen gefunden werden, z. B. $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_4\text{Sn}_2\text{Se}_2]$ (258,2(3)–260,9(3) pm) [1], $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_4\text{Sn}_4\text{Se}_6]$ (252,4(5)–255,4(3) pm) [1], $[\text{Me}_6\text{Sn}_3\text{Se}_3]$ (251,7(5)–254,0(4) pm) [4] und $[\text{tBu}_4\text{Sn}_2\text{Se}_2]$ (254,9(2)–255,3(2) pm) [5]. Ebenso liegen die Sn–Fe-Abstände mit 248,8(2)–249,5(2)

* Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. K. Merzweiler.



	$[(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe})_3\text{ClSn}_3\text{Se}_4]$	
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)	Tab. I. Daten zu der Kristallstrukturanalyse von $[(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe})_3\text{ClSn}_3\text{Se}_4]$ I . Meßgerät: Siemens AEDII, verwendete Rechenprogramme: SHELX [6], SCHAKAL [7].
Meßtemperatur	Raumtemperatur	
Gitterkonstanten		
<i>a</i>	1435,2(7) pm	
<i>b</i>	1124,4(4) pm	
<i>c</i>	1972,7(12) pm	
α	90°	
β	94,59(4)°	
γ	90°	
Zellvolumen <i>V</i>	$3,1731 \cdot 10^9$ pm ³	
Formeleinheiten <i>Z</i>	4	
Dichte (ber.)	2,59 g/cm ³	
Strahlung	MoK α	
Meßbereich (2θ)	3–54°	
Zahl der gemessenen Reflexe	8834	
Zahl der unabhängigen Reflexe	6222	
Zahl der Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$	4977	
Absorptionskoeffizient $\mu(\text{MoK}\alpha)$	80,3 cm ⁻¹	
Strukturlösung	direkte Methoden	
Verfeinerung	Sn, Se, Fe, O, C anisotrop, H isotrop	
Zahl der verfeinerten Parameter	358	
<i>R/R_w</i> -Wert	0,047/0,031	

Tab. II. Lageparameter und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren [$\text{pm}^2 \cdot 10^4$] von $[(\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe})_3\text{ClSn}_3\text{Se}_4]$ **I**. U_{eq} definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	U_{eq}
Sn(1)	0,70182(3)	0,56078(5)	0,01243(3)	0,0362(2)
Sn(2)	0,79581(3)	0,30954(5)	0,08238(3)	0,0367(2)
Sn(3)	0,73654(3)	0,30614(5)	-0,11658(3)	0,0350(2)
Se(1)	0,64796(5)	0,42628(8)	0,10654(4)	0,0461(3)
Se(2)	0,75295(6)	0,16658(7)	-0,01575(4)	0,0519(3)
Se(3)	0,62400(5)	0,47643(7)	-0,09929(4)	0,0421(3)
Se(4)	0,87150(5)	0,48338(7)	0,02330(4)	0,0424(3)
Fe(1)	0,67658(7)	0,7794(1)	0,02212(6)	0,0368(4)
Fe(2)	0,86592(7)	0,1900(1)	0,18001(5)	0,0358(3)
Fe(3)	0,86934(7)	0,3417(1)	-0,18772(6)	0,0469(4)
Cl(1)	0,6285(1)	0,1765(2)	-0,1825(1)	0,0531(7)
O(11)	0,7698(5)	0,7735(7)	0,1586(3)	0,092(3)
O(12)	0,8502(4)	0,8245(7)	-0,0394(4)	0,104(4)
O(21)	0,6756(4)	0,1428(7)	0,2089(4)	0,107(4)
O(22)	0,8945(5)	0,4054(6)	0,2604(4)	0,098(3)
O(31)	0,8854(6)	0,5884(6)	-0,1435(3)	0,099(4)
O(32)	0,7388(5)	0,4003(8)	-0,3034(3)	0,102(4)
C(11)	0,7317(5)	0,7743(8)	0,1040(5)	0,059(4)
C(12)	0,7795(6)	0,8029(7)	-0,0180(5)	0,058(3)
C(13)	0,5329(5)	0,7470(9)	0,0050(6)	0,068(4)
C(14)	0,5671(6)	0,7920(8)	-0,0536(5)	0,061(4)
C(15)	0,6024(6)	0,9061(9)	-0,0382(5)	0,064(4)
C(16)	0,5930(5)	0,9296(8)	0,0295(5)	0,064(4)
C(17)	0,5499(5)	0,831(1)	0,0569(5)	0,070(4)
C(21)	0,7502(6)	0,1645(8)	0,1985(4)	0,057(3)
C(22)	0,8819(6)	0,3230(8)	0,2289(4)	0,058(3)
C(23)	1,0071(5)	0,1559(8)	0,1786(5)	0,060(4)
C(24)	0,9701(6)	0,0898(8)	0,2322(4)	0,056(3)

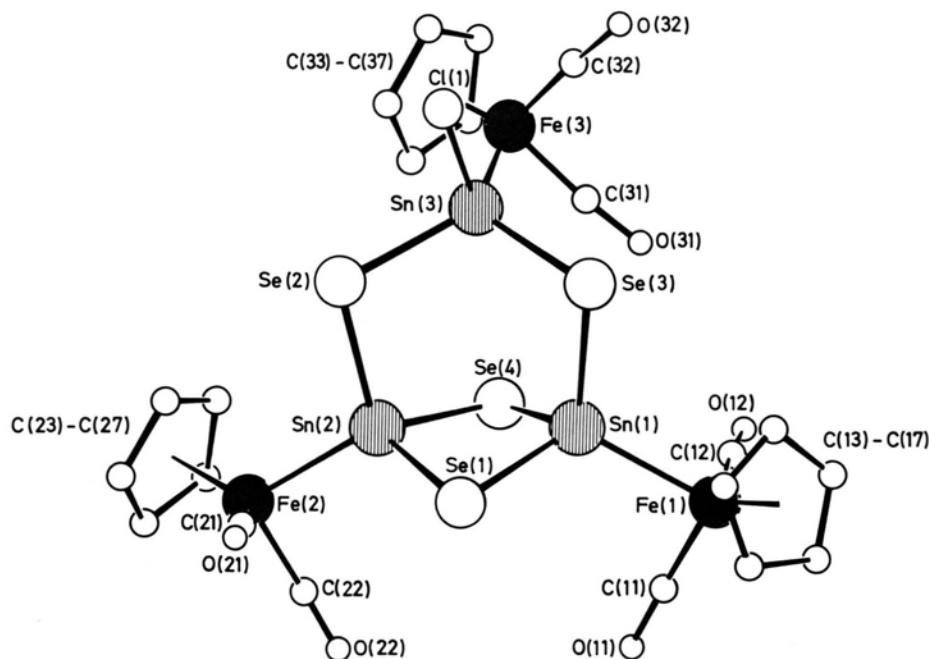
C(25)	0,9027(6)	0,0147(8)	0,2041(5)	0,059(4)
C(26)	0,8958(6)	0,0308(8)	0,1333(5)	0,057(3)
C(27)	0,9619(6)	0,1159(8)	0,1177(5)	0,057(3)
C(31)	0,8794(7)	0,4895(9)	-0,1583(5)	0,065(4)
C(32)	0,7912(6)	0,3734(9)	-0,2576(5)	0,066(4)
C(33)	0,9767(6)	0,277(1)	-0,2413(5)	0,089(5)
C(34)	1,0135(6)	0,318(1)	-0,1767(6)	0,085(5)
C(35)	0,9688(7)	0,250(1)	-0,1271(6)	0,077(5)
C(36)	0,9097(7)	0,171(1)	-0,1629(7)	0,086(5)
C(37)	0,9143(7)	0,185(1)	-0,2327(6)	0,094(5)

Tab. III. Ausgewählte Bindungslängen [pm] in **I**.

Sn(1)–Se(1)	256,1(2)	Sn(1)–Se(3)	257,1(2)
Sn(1)–Se(4)	257,9(2)	Sn(1)–Fe(1)	249,5(2)
Sn(2)–Se(1)	257,2(2)	Sn(2)–Se(2)	255,3(2)
Sn(2)–Se(4)	256,2(2)	Sn(2)–Fe(2)	249,4(2)
Sn(3)–Se(2)	253,0(2)	Sn(3)–Se(3)	254,6(2)
Sn(3)–Fe(3)	248,8(2)	Sn(3)–Cl(1)	242,8(3)
Fe–C(CO)	174(1)–178(1)		
Fe–C(Cp)	205(1)–210(1)		
C–O	112(1)–117(1)		

* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 57362, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Se(1)–Sn(1)–Se(3)	105,5(1)	Se(1)–Sn(1)–Se(4)	94,5(1)
Se(1)–Sn(1)–Fe(1)	118,2(1)	Se(3)–Sn(1)–Se(4)	106,8(1)
Se(3)–Sn(1)–Fe(1)	111,9(1)	Se(4)–Sn(1)–Fe(1)	117,9(1)
Se(1)–Sn(2)–Se(2)	108,0(1)	Se(1)–Sn(2)–Se(4)	94,7(1)
Se(1)–Sn(2)–Fe(2)	114,8(1)	Se(2)–Sn(2)–Se(4)	102,8(1)
Se(2)–Sn(2)–Fe(2)	107,7(1)	Se(4)–Sn(2)–Fe(2)	127,1(1)
Se(2)–Sn(3)–Se(3)	112,4(1)	Se(2)–Sn(3)–Fe(3)	121,1(1)
Se(2)–Sn(3)–Cl(1)	93,7(1)	Se(3)–Sn(3)–Fe(3)	118,5(1)
Se(3)–Sn(3)–Cl(1)	98,0(1)	Fe(3)–Sn(3)–Cl(1)	106,2(1)
Sn(1)–Se(1)–Sn(2)	82,3(1)	Sn(2)–Se(2)–Sn(3)	102,0(1)
Sn(1)–Se(3)–Sn(3)	99,0(1)	Sn(1)–Se(4)–Sn(2)	82,1(1)
Fe–C–O	174(1)–178(1)		

Tab. IV. Ausgewählte Bindungswinkel [°] in **1**.Abb. 1. Molekülstruktur von $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_3\text{ClSn}_3\text{Se}_4]$ **1** im Kristall.

pm und der Sn–Cl-Abstand mit 242,8(3) pm im erwarteten Bereich.

Die Se–Sn–Se-Winkel reichen von 94,5(1)–112,4(1)° und lassen sich in zwei Gruppen aufteilen. In den Sechsringen, die aus den Atomen Sn(1), Se(1) bzw. Se(4), Sn(2), Se(2), Sn(3) und Se(3) gebildet werden, betragen die Se–Sn–Se-Winkel 102,8(1)–112,4(1)° und ähneln damit den Werten in der Adamantanverbindung $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_4\text{Sn}_4\text{Se}_6]$ (107,2(2)–112,3(2)°) [1]. Im Vergleich dazu sind die Se–Sn–Se-Winkel im Vierring Sn(1), Se(1), Sn(2), Se(4) mit 94,5(1) und 94,7(1)° wesentlich kleiner. Diese Werte fallen in einen Bereich, der für Sn_2Se_2 -Heterocyclen, z. B. $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_4\text{Sn}_2\text{Se}_2]$

(93,9(1)–94,4(1)°) [1] und $[\{(\text{CO})_4\text{Co}\}_4\text{Sn}_2\text{Se}_2]$ (95,7(1)°) [3], typisch ist. Im Gegensatz zu den Monocyclen $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_4\text{Sn}_2\text{Se}_2]$ und $[\{(\text{CO})_4\text{Co}\}_4\text{Sn}_2\text{Se}_2]$ ist der Sn_2Se_2 -Vierring in **1** jedoch nicht planar, sondern um 26° entlang der Achse Sn(1)–Sn(2) gefaltet. Ähnlich wie die Se–Sn–Se-Winkel lassen sich auch die Sn–Se–Sn-Winkel in zwei Gruppen aufteilen. So betragen die Sn–Se–Sn-Winkel an Se(2) und Se(3) 102,0(1) und 99,0(1)°, während für Se(1) und Se(4) Beträge von 82,3(1) und 82,1(1)° beobachtet werden.

Wie ein Vergleich der Zinn-Selen-Gerüste von **1** und $[\{\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}\}_4\text{Sn}_4\text{Se}_6]$ in Abb. 2 verdeutlicht, enthalten beide Verbindungen Sn_3Se_3 -Sechsring-

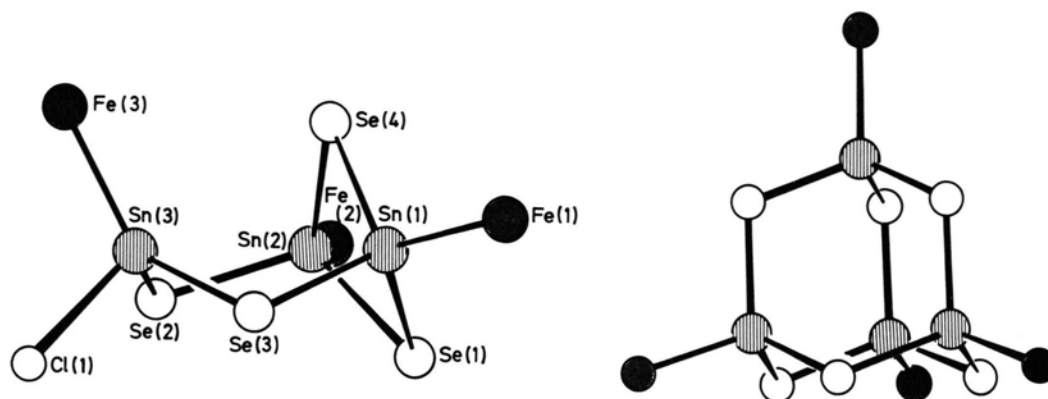


Abb. 2. Sn-Se-Gerüste von **1** und $[\{Cp(CO)_2Fe\}_4Sn_4Se_6]$ (Sn-Atome hell gerastert, Fe-Atome dunkel gerastert).

einheiten. Es erscheint daher plausibel, daß die Synthese von **1** und $[\{Cp(CO)_2Fe\}_4Sn_4Se_6]$ über eine gemeinsame Vorstufe mit Sn_3Se_3 -Sechsringsstruktur verläuft. Versuche zur Isolierung entsprechender Zwischenverbindungen, z. B.

$[\{Cp(CO)_2Fe\}_3Sn_3Se_3Cl_3]$, sind zur Zeit in Arbeit.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter Stickstoffschutzgasatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden vor Gebrauch von Wasser- und Sauerstoffspuren befreit.

$[\{Cp(CO)_2Fe\}SnCl_3]$ [8] und Na_2Se [9] erhielten wir nach bekannten Verfahren.

$[\{Cp(CO)_2Fe\}_3ClSn_3Se_4]$ (**1**)

Zu einer Lösung von 0,76 g $[\{Cp(CO)_2Fe\}SnCl_3]$ (1,91 mmol) in 100 ml THF gibt man 0,36 g Na_2Se (2,87 mmol) und rührt die Reaktionsmischung 48 h bei R.T. Anschließend werden feste Bestandteile abfiltriert und das Filtrat mit 80 ml *n*-Heptan überschichtet. $[\{Cp(CO)_2Fe\}_3ClSn_3Se_4]$ **1** kristallisiert in Form roter Stäbchen und Rauten aus. Ausbeute: 0,5 g (63%).

$C_{21}H_{15}ClFe_3O_6Se_4Sn_3$ (1238,3)

Ber. C 20,37 H 1,22 Fe 13,53%,

Gef. C 20,5 H 1,1 Fe 13,5 %.

IR (KBr), $\nu(CO)$: 2001 (st), 1970 (Sch), 1957 (st).

- [1] K. Merzweiler und L. Weisse, Z. Naturforsch. **45b**, 971 (1990).
- [2] K. Merzweiler und L. Weisse, Z. Naturforsch. **46b**, 695 (1991).
- [3] K. Merzweiler, H. Kraus und L. Weisse, Z. Naturforsch. **48b**, 287 (1993).
- [4] M. Dräger, A. Blecher, H. J. Jacobsen und B. Krebs, J. Organomet. Chem. **161**, 319 (1978).
- [5] H. Puff, G. Bertram, B. Ebeling, M. Franken, R. Gattermayer, R. Hundt, W. Schuh und R. Zimmer, J. Organomet. Chem. **379**, 235 (1989).

- [6] G. M. Sheldrick, SHELX-76, SHELXS-86, Programs for Crystal Structure Determination, Cambridge (1976), Göttingen (1986).
- [7] E. Keller, SCHAKAL, A FORTRAN program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models, Freiburg (1986).
- [8] F. Bonati und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. **A 1964**, 179.
- [9] W. Klemm, H. Sodomann und P. Langmesser, Z. Anorg. Allg. Chem. **241**, 281 (1939).