

(ca. 3 mL), wurde über eine Aluminiumoxidsäule (15 × 3 cm) chromatographiert. Die Elution mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether (1/1, v/v) ergab vier Fraktionen, die nacheinander a)  $[\text{W}(\text{CO})_6]$ , b) einen kleinen Anteil des Komplexes mit dem  $\mu\text{-C}(\text{CNW}(\text{CO})_5)_2$ -Liganden (15 mg), c) 11 und d) das Edukt 2 enthielten. Die dritte Fraktion wurde eingegengt (3 mL) und mit *n*-Pentan überschichtet. Beim Abkühlen auf –20 °C wurden 130 mg (Ausbeute 70%) 11 erhalten.

Eingegangen am 18. Dezember 1990 [Z 4336]

- [1] W. A. Herrmann, *Adv. Organomet. Chem.* 20 (1982) 159; J. Holton, M. F. Lappert, R. Pearce, P. I. W. Yarrow, *Chem. Rev.* 83 (1983) 135.
- [2] L. Busetto, S. Bordoni, V. Zanotti, V.G. Albano, D. Braga, *Gazz. Chim. Ital.* 118 (1988) 667.
- [3] R. B. King, M. S. Saran, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 1811; E. I. Smyslova, E. G. Perevalova, V. P. Dyadchenko, K. I. Grandberg, Yu. L. Slovokhotov, Yu. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* 215 (1981) 269.
- [4] L. Busetto, S. Bordoni, V. Zanotti, V.G. Albano, D. Braga, U. Schubert (Hrsg.): *Advances in Metal Carbene Chemistry*, Kluwer, Dordrecht 1989, S. 141.
- [5] C. P. Casey, M. Crocker, P. C. Vosejpk, P. J. Fagan, S. R. Marder, M. A. Gohdes, *Organometallics* 7 (1988) 670.
- [6] M. A. Gallop, W. R. Roper, *Adv. Organomet. Chem.* 25 (1986) 121.
- [7] V. G. Albano, S. Bordoni, D. Braga, L. Busetto, V. Zanotti, *Coll. Abstr. 12th European Crystallogr. Meet.*, Moskau 1989, S. 191.
- [8] N. C. Schroeder, R. Funchess, R. A. Jacobson, R. J. Angelici, *Organometallics* 8 (1989) 521.
- [9] F. B. McCormick, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 1231; L. Busetto, V. Zanotti, V.G. Albano, D. Braga, M. Monari, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1988, 1067.
- [10] Kristallstrukturanalyse: CAD-4-Diffraktometer, Mo $K\alpha$ -Strahlung, Raumtemperatur,  $\omega/2\theta$ -Scan. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [11] J. H. Davis, Jr., C. M. Lukehart, L. Sacksteder, *Organometallics* 6 (1987) 50; R. D. Adams, D. F. Chodosh, N. M. Golembeski, *J. Organomet. Chem.* 139 (1977) C39.
- [12] J. B. Moffat, *Int. J. Quantum Chem.* 19 (1981) 771.
- [13] G. Beck, W.P. Fehlhammer, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1391; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1344.

## $\text{In}_7\text{Cl}_9$ – eine neue „alte“ Verbindung im System In-Cl\*\*

Von Horst Philipp Beck\* und Doris Wilhelm

Professor Hans Georg von Schnering  
zum 60. Geburtstag gewidmet

Im System In-Cl sind die Verbindungen  $\text{InCl}^{[1,2]}$ ,  $\text{In}_2\text{Cl}_3$  ( $\text{In}_3^{\text{I}}\text{In}^{\text{III}}\text{Cl}_6$ )<sup>[3]</sup>,  $\text{In}_5\text{Cl}_9$  ( $\text{In}_3^{\text{I}}\text{In}_2^{\text{III}}\text{Cl}_9$ )<sup>[4]</sup> und  $\text{InCl}_3^{[5,6]}$  strukturell eindeutig charakterisiert. Das Phasendiagramm des quasi-binären Systems InCl-InCl<sub>3</sub> ist wiederholt mit thermoanalytischen Methoden untersucht worden<sup>[7–10]</sup>. Aus den Ergebnissen wurde geschlossen, daß neben den genannten Verbindungen auch eine der Zusammensetzung  $\text{In}_3\text{Cl}_4$  ( $\text{InCl}_{1.33}$ ) oder  $\text{In}_4\text{Cl}_5$  ( $\text{InCl}_{1.25}$ ) existiert. Eine eindeutige chemische oder gar strukturelle Charakterisierung dieser Phase steht allerdings aus. Bei unseren Untersuchungen des Systems InCl-SnCl<sub>2</sub><sup>[11]</sup> stießen wir auf eine neue binäre gemischvalente Phase des In-Cl-Systems, da hier überraschenderweise die Redoxreaktion zwischen  $\text{In}^{\oplus}$  und  $\text{Sn}^{2\oplus}$  gemäß der Reaktionsgleichung  $\text{In}^{\oplus} + \text{Sn}^{2\oplus} \rightarrow \text{In}^{3\oplus} + \text{Sn}^0$  zur Bildung von dreiwertigem Indium führte. Die Phase der Zusammensetzung  $\text{In}_7\text{Cl}_9$  ( $\text{InCl}_{1.25}$ ) läßt sich auch direkt aus entsprechenden Gemengen von InCl und InCl<sub>3</sub> durch Sin-

[\*] Prof. Dr. H. P. Beck, Dipl.-Chem. D. Wilhelm  
FR 11.4, Anorganische und Analytische Chemie  
und Radiochemie der Universität  
Im Stadtwald, W-6600 Saarbrücken 11

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

tern (14 d, 220–250 °C) oder durch Sublimation aus  $\text{InCl}/\text{In}_2\text{Cl}_3$ -Gemengen darstellen. Wir meinen, daß es sich bei dieser Phase um die früher nur unzureichend charakterisierten Phasen handelt.

Die Struktur von  $\text{In}_7\text{Cl}_9$  ( $\text{In}_3^{\text{I}}\text{In}^{\text{III}}\text{Cl}_9$ )<sup>[12]</sup> läßt sich wie die der Tieftemperaturphase von InCl vom NaCl-Typ ableiten. Beide Male bilden sich durch relativ kleine Verschiebungen aus den Kationenpositionen des Idealtyps Aggregate von ns<sup>2</sup>-konfigurierten Kationen: Dreiecke und Tetraeder im Falle von InCl (mit  $\text{In}^{\text{I}}\text{-In}^{\text{I}}$ -Abständen von 3.61 bis 3.68 Å) und nur Dreiecke im Falle von  $\text{In}_7\text{Cl}_9$  ( $d(\text{In}^{\text{I}}\text{-In}^{\text{I}}) = 3.87$  Å). In InCl werden  $\text{In}_3^{\text{I}}$ -Dreiecke über verbrückende  $\text{In}^{\text{I}}$ -Kationen zu einem komplexen Raumverband verknüpft, in dessen Hohlräume isolierte  $\text{In}_4^{\text{I}}$ -Tetraeder eingelagert sind (Abb. 1 links). Der Übergang von der InCl- zur  $\text{In}_7\text{Cl}_9$ -Struktur geschieht formal dadurch, daß die Position des verbrückenden  $\text{In}^{\text{I}}$ -Kations durch ein  $\text{Cl}^{\ominus}$ -Anion besetzt wird und eine Spitze der Tetraeder durch das höhervalente  $\text{In}^{\text{III}}$ -Kation. Damit löst sich der Verband in einzelne Dreiecke auf, und von den Tetraedern bleibt nach dem Wegrücken der  $\text{In}^{\text{III}}$ -Spitze auch nur die Dreiecksbasis übrig (Abb. 1 rechts).

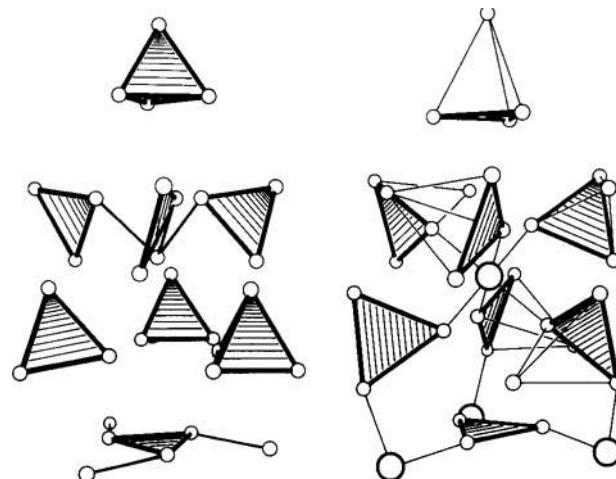


Abb. 1. Links: Kationenstruktur in  $\alpha$ -InCl. Rechts: Teilstruktur von  $\text{In}_7\text{Cl}_9$  (siehe Text). Kleine Kreise:  $\text{In}^{\text{I}}$  und  $\text{In}^{\text{III}}$ , große Kreise:  $\text{Cl}^{\ominus}$ ; die Größe der Abstände ist der Dicke der Verbindungslien umgekehrt proportional.

Im linken und rechten Teil von Abbildung 1 ist dieser Aspekt der Strukturverwandtschaft besonders hervorgehoben, indem ein vergleichbarer Ausschnitt des Kationenteilgitters der beiden Verbindungen gegenübergestellt wird. Zur besseren Übersichtlichkeit sind im Bild der  $\alpha$ -InCl-Struktur nur die Kationen dargestellt und bei  $\text{In}_7\text{Cl}_9$  außer den Kationen nur die  $\text{Cl}^{\ominus}$ -Sorte, die ein In-Ion „substituiert“ (durch größere Kreise). Zur Verdeutlichung des Sachverhalts sind bei  $\text{In}_7\text{Cl}_9$  die  $\text{In}^{\text{III}}$ -Kationen trotz längerer Abstände durch dünne Linien mit  $\text{In}^{\text{I}}$ -Dreiecken verknüpft, um die Verwandtschaft mit den Tetraedern in InCl hervorzuheben. Der Ersatz des  $\text{In}^{\text{I}}$ -Kations durch ein Halogen-Anion führt zu einer Drehung der umgebenden  $\text{In}_3^{\text{I}}$ -Aggregate in  $\text{In}_7\text{Cl}_9$ . Dadurch nähert sich dem  $\text{Cl}^{\ominus}$ -Ion je eines ihrer Kationen (von etwa 3.6 auf 3.2 Å) infolge der Coulomb-Wechselwirkung. Alle  $\text{In}_3^{\text{I}}$ -Dreiecke sind nunmehr symmetrieequivalent.

In InCl sind die In-In-Abstände etwa 10% länger als im In-Metall. Sie sind bei  $\text{In}_7\text{Cl}_9$  deutlich größer, so daß eine Wechselwirkung im Sinne einer Elektronenpaarbindung sicherlich nicht zu diskutieren ist. Durch die besondere Aggregation zu  $\text{In}_3^{\text{I}}$ -Dreiecken wird nach unseren Vorstellungen den sterischen Bedürfnissen eines einsamen Elektronenpaares am Indium am besten Rechnung getragen (vgl. dazu

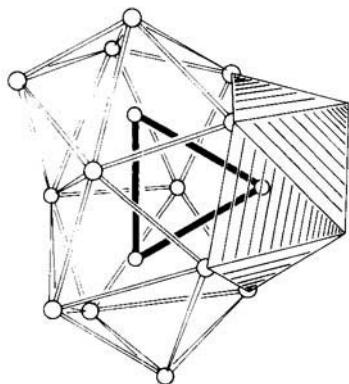


Abb. 2. Koordination der Anionen um eine  $\text{In}_3$ -Gruppe. Die In-Atome sind durch fette schwarze Striche verbunden. Für eines der Anionenpolyeder ist eine Darstellung der Flächen gewählt.

auch<sup>[13]</sup>). Abbildung 2 zeigt die verzerrte Anionenkoordination. Die Anionenpolyeder – eines ist durch Schraffur hervorgehoben – sind in Richtung benachbarter Kationen offen. Die Repulsion zwischen den  $\text{ns}^2$ -Zentren und den edelgaskonfigurierten Anionen wird minimiert (siehe auch<sup>[14], [15]</sup>), indem einsame Elektronenpaare mit starker Exzentrizität<sup>[16]</sup> auf gemeinsame Räume hin orientiert sind. Die Verringerung der Ionizität durch die kleinere Elektronegativität  $\text{ns}^2$ -konfigurierter Kationen<sup>[17]</sup> und die „gegenseitige Abschirmung“ der positiven Ladungszentren durch die  $\text{s}^2$ -Elektronen<sup>[13]</sup> tragen zur Stabilisierung dieser ungewöhnlichen Strukturen bei.

eingegangen am 25. Januar 1991 [Z 4403]

- [1] J. M. van den Berg, *Acta Crystallogr.* **20** (1966) 905.
- [2] C. P. J. M. van der Vorst, G. C. Verschoor, W. J. A. Maaskant, *Acta Crystallogr. Sect. B* **34** (1978) 3333.
- [3] G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **478** (1981) 39.
- [4] G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **445** (1978) 140.
- [5] D. H. Templeton, G. F. Carter: *J. Phys. Chem.* **58** (1954) 940.
- [6] M. A. Seyed Sadjadi, P. Vitse, *J. Appl. Crystallogr.* **11** (1978) 292.
- [7] R. J. Clark, E. Griswold, J. Kleinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 4764.
- [8] A. P. Palkin, N. V. Ostrikova, T. N. Vigutova, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* **8** (1963) 1344.
- [9] P. I. Fedorov, N. S. Malova, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* **13** (1968) 1309.
- [10] G. Meyer, R. Blachnik, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **503** (1983) 126.
- [11] H. P. Beck, D. Wilhelm, A. Hartl-Gunselmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [12] Kristallographische Daten von  $\text{In}_3\text{Cl}_6$ : hellgelbe Kristalle;  $F_p = 250^\circ\text{C}$ , kubisch, Raumgruppe  $Pa3$  (Nr. 205),  $a = 12.218(3)\text{\AA}$ ,  $V = 1823.9\text{\AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 4.09 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069\text{\AA}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 99 \text{ cm}^{-1}$ , 10810 Reflexe bei Raumtemperatur mit einem Huber-Diffraktometer gemessen, davon 546 unabhängig; alle werden als beobachtet angenommen ( $I > 3.0\sigma(I)$ ). Nach Datenreduktion mit CRYSTAN [18] wurde die Struktur mit direkten Methoden gelöst und nach Anwendung einer Absorptionskorrektur (DIFABS [21]) mit der Methode der kleinen Fehlerquadrate (volle Matrix) SHELLX [20] verfeinert.  $R = 0.046$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerorschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55290, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] H. P. Beck, W. Milius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **562** (1988) 105.
- [14] C. P. J. M. van der Vorst, *J. Phys. Chem. Solids* **42** (1981) 655.
- [15] C. P. J. M. van der Vorst, W. J. A. Maaskant, *J. Solid State Chem.* **34** (1980) 301.
- [16] J. Galy, R. Enjalbert, *J. Solid State Chem.* **44** (1982) 1.
- [17] R. T. Sanderson, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 1856.
- [18] H. Burzlaff, R. Böhme, M. Gomm: *CRYSTAN, A Crystallographic Program System for Minicomputers*, Universität Erlangen-Nürnberg 1978.
- [19] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12** (1959) 609.
- [20] G. M. Sheldrick: *SHELX-76. Program for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976; *SHELXS-86, FORTRAN-77 Program for the Solution of Crystal Structures from Diffraction Data*, Göttingen 1986.
- [21] N. Walker, D. Stuart: *DIFABS. A Program for Correcting Diffractometer Data for Absorption Effects*, Chemistry Department, Queen Mary College, London 1983.

## Endohedrale Clusterverbindungen: Einbau von Helium in $\text{C}_{60}^+$ - und $\text{C}_{70}^+$ -Fullerene durch Kollisionsexperimente \*\*

Von Thomas Weiske, Diethard K. Böhme, Jan Hrušák, Wolfgang Krätschmer und Helmut Schwarz\*

Dr. Curt Brunnée gewidmet

Unter allen Kohlenstoff-Clustern  $\text{C}_x^{[1]}$  kommt dem  $\text{C}_{60}^-$ -Fulleren, der „dritten allotropen Form des Kohlenstoffs“<sup>[2]</sup>, derzeit das größte Interesse zu, eröffnet doch die Methode von Krätschmer, Huffman et al.<sup>[3]</sup> einen bequemen Weg zur Herstellung makroskopischer Mengen der begehrten Verbindung. Binnen kürzester Zeit wurden genügend experimentelle Befunde präsentiert<sup>[1–3]</sup>, die den visionären Vorschlag<sup>[4, 5]</sup>, daß es sich bei  $\text{C}_{60}$  um den berühmten Ikosaeder der  $I_h$ -Punktgruppe handelt, bestätigten.

Wie sieht es mit den chemisch-physikalischen Eigenschaften von  $\text{C}_{60}$  aus? Erste Ergebnisse weisen beispielsweise darauf hin, daß dotiertes  $\text{C}_{60}$  als dreidimensionaler organischer Leiter angesehen werden kann<sup>[6]</sup>, ferner gelingt die Birch-Reduktion zu  $\text{C}_{60}\text{H}_{36}$ <sup>[7]</sup>, und kürzlich wurde berichtet<sup>[8]</sup>, daß über die Polyanionen bis zu 24 Methylgruppen in  $\text{C}_{60}$  eingebaut werden können. Gibt es von  $\text{C}_{60}$  oder seinem Radikalkation  $\text{C}_{60}^+$  auch eine „endohedrale“, im Innern des Käfigs stattfindende Chemie? Während die Theorie für  $\text{C}_{60}$  die Existenz diverser Einschlüßverbindungen mit interessanten Eigenschaften postuliert<sup>[9]</sup>, wurden die experimentellen Befunde zur Erzeugung von  $\text{C}_x\text{M}$ -Clustern ( $x \geq 60$ ;  $\text{M} = \text{La}, \text{Cu}, \text{Ba}, \text{Sr}$ ) durch simultane Laserverdampfung einer Salz/Graphit-Mischung unterschiedlich interpretiert: Smalley et al.<sup>[10]</sup> deuten ihre Befunde als Indiz für die Erzeugung eines sphärisch aufgebauten  $\text{C}_x$ -Clusters, in dessen Innenraum sich das Metall befindet; Kalldor et al.<sup>[11]</sup> vertreten hingegen die Ansicht, daß es sich beispielsweise bei  $\text{C}_{60}\text{La}$  um einen leeren  $\text{C}_{60}$ -Cluster handelt, bei dem das Metall an der Außenfläche „haftet“.

Wir berichten hier über ein Molekularstrahlexperiment, bei dem massenselektierte  $\text{C}_{60}^+$ - und  $\text{C}_{70}^+$ -Ionen, erzeugt durch 70eV-Elektronenstoßionisation von  $\text{C}_{60}^-$  bzw.  $\text{C}_{70}^-$ -Fulleren, mit stationären Neutralgasen N kollidieren; hierbei entstehen in Abhängigkeit von der Natur des Stoßgases auch Produkte, die an dem Einbau von N keinen Zweifel lassen<sup>[12]</sup>.

Frühere Experimente haben wohl belegt<sup>[13]</sup>, daß hochbeschleunigte  $\text{C}_{60}^+$ - und  $\text{C}_{70}^+$ -Ionen unimolekular  $\text{C}_2$  und unter Stoßanregung (collisional activation, CA<sup>[14]</sup>) geradzahlige  $\text{C}_n$ -Einheiten verlieren ( $n = 2, 4, 6$  etc.); über den Einbau von N wurde allerdings nicht berichtet. Dies hängt möglicherweise mit dem limitierten Leistungsvermögen der benutzten Massenspektrometer zusammen, die bestimmte Experimente nicht zulassen. In der von uns verwendeten Viersektoren-

\* Prof. Dr. H. Schwarz, Dr. T. Weiske  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, W-1000 Berlin 12

Prof. D. K. Böhme  
Department of Chemistry and  
Centre for Research in Earth and Space Science  
York University  
North York, Ontario M3J 1P3 (Kanada)

Dr. J. Hrušák  
Institut für Makromolekulare Chemie  
Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften  
Heyrovsky-Platz 2, CS-16202 Prag (Tschechoslowakei)  
Dr. W. Krätschmer  
Max-Planck-Institut für Kernphysik  
Postfach 10 39 80, W-6900 Heidelberg

\*\* Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. D. K. B. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für einen Humboldt Senior Award.